

Henri Kettunen

SILIKONIKUMISEN PASSIIVISEN
NÄYTTEENOTTIMEN KÄYTTÖ PAH-
YHDISTEIDEN MONITOROINTIIN
POHJAVEDESTÄ

Veden ja ilman monitorointi ympäristön tilan
turvaamiseksi Etelä-Savossa (VIM)

Opinnäytetyö
Ympäristötekniikan ko.


Toukokuu 2016




MAMK

University of Applied Sciences

KUVAILULEHTI

	Opinnäytetyön päivämäärä 25.5.2016
Tekijä Henri Kettunen	Koulutusohjelma ja suuntautuminen Ympäristötekniikan ko.
Nimeke Silikonikumisen passiivisen näytteenottimen käyttö PAH-yhdisteiden monitorointiin pohjavedestä	
Tiivistelmä Passiivisella näytteenotolla, jota on nyt tutkittu yli kolmen vuosikymmenen ajan, on ollut tarvetta suunniteltaessa ympäristön riskinhallintaa. Vesinäytteistä saadaan selville orgaanisten yhdisteiden kokonaispitoisuudet näytematriisissa, kun taas passiivisella näytteenotolla voidaan selvittää orgaanisten yhdisteiden veteen liuennut osuus, joka on riskinhallinnan kannalta paljon oleellisempaa. Tässä opinnäytetyössä selvitettiin silikonikumin käyttöä näytteenottimena PAH-yhdisteiden monitorointiin pohjavedestä. Tiedonhaun perusteella silikonikumia ei ollut ennen tutkittu pohjavesiympäristössä. Passiivisia näytteenottimia ei ole ollut Mamkissa käytössä, joten näytteenotin rakennettiin itse ja selvitettiin sen vaatimat materiaalit. Silikonin käyttöä ja analyysimenetelmää sovellettiin tiedonhaulla löydetyn ohjeistuksen perusteella. Silikonilevystä leikattiin sopivan kokoiset liuskat, joita suojaamaan suunniteltiin pohjaveden havaintoputkeen sopivan kokoinen häkki AISI 316 -teräsverkosta. Näytteenottimia uitettiin vajaan kolmen viikon ajan kentällä kahdessa eri havaintoputkessa, joissa oli ennestään havaittu PAH-yhdisteitä. Kohteista otettiin myös vesinäytteet ennen ja jälkeen näytteenoton. Näiden lisäksi menetelmää kokeiltiin laboratorio-olosuhteissa tunnetuissa pitoisuuksissa PAH-yhdisteitä. Näytteet analysoitiin laadullisesti eli niistä selvitettiin kertyneet yhdisteet, mutta ei niiden pitoisuuksia. Tuloksia verrattiin Hertta-järjestelmän havaintotietoihin ja Ramboll Finland Oy:ltä saatuihin viimeisimpiin PAH-tuloksiin. Tulokset osoittivat, että silikoni toimii tehokkaasti PAH-yhdisteiden kerääjänä pohjavedestä verrattuna vesinäytteisiin ja samaa osoittivat myös laboratoriokokeet. Suunniteltu näytteenotin toimi hyvin ja se oli helppokäyttöinen, mutta sitä voisi vielä jatkokehitellä. Menetelmä vaatii runsaasti reagensseja, jonka takia silikonin käyttö kaipaa edelleen lisätutkimuksia, jotta laboratoriokustannukset ja kertyvän liuotinjätteen määrä saataisiin tulevaisuudessa minimoitua. Passiivinen näytteenotto ei luultavasti tule syrjäyttämään perinteistä näytteenottoa, mutta se olisi erittäin käyttökelpoinen perinteisen menetelmän rinnalle toteamaan pohjaveden orgaanisten aineiden jäännöspitoisuuksia.	
Avainsanat Passiivinen näytteenotto, pohjavesi, polyaromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet), silikonikumi	
Sivumäärä 52 + 29	Kieli suomi
Huomautukset liitteistä Liitteet 3 & 4: © Suomen ympäristökeskus 2016a. Liite 5: © Ramboll Finland Oy.	
Ohjaavien opettajien nimet FT Arto Sormunen & FM Marjatta Lehesvaara	Opinnäytetyön toimeksiantaja Niina Laurila Projektipäällikkö / VIM-hanke Mikkelin ammattikorkeakoulu Oy

DESCRIPTION

 <p style="font-size: 2em; font-weight: bold; margin: 0;">MAMK</p> <p style="margin: 0;">University of Applied Sciences</p>	<p>Date of the bachelor's thesis</p> <p>25.5.2016</p>
<p>Author</p> <p>Henri Kettunen</p>	<p>Degree programme and option</p> <p>Environmental Engineering</p>
<p>Name of the bachelor's thesis</p> <p>Usage of Silicone Rubber as a Passive Sampler for Monitoring PAHs in Groundwater</p>	
<p>Abstract</p> <p>There has been need for passive sampling, which has now been studied for more than three decades, for planning of the environmental risk assessments. The total concentrations of organic compounds can be measured from water sample, but with passive sampling it is possible to measure the freely dissolved portion, which is more relevant for risk assessments.</p> <p>Usability of silicone rubber (SR) sheets as a passive sampler for monitoring PAHs in groundwater was studied in this thesis. Based on the information retrieval silicone rubber had not been applied in groundwater sampling before. As there was no previous experience of using passive samplers in MAMK, one was made oneself and need for its materials were examined. The use and analysis methods of silicone rubber were applied by one guideline document found during the information retrieval. Silicone sheets were cut into more suitable ones and for their protection a small enough steel cage made of AISI 316 was designed to fit into groundwater's observation pipe.</p> <p>The samplers were applied for close to three weeks in the field in two observation pipes, in which some PAHs had been measured before. Water samples were also taken from these pipes before and after passive sampling period. SR sheets were also tested in laboratory in known concentrations of water spiked with selected PAHs. Afterwards sheets and samples were analysed qualitatively. The results were compared to the ones found from Hertta-database and the latest PAH-data gathered from Ramboll Finland Oy in selected pipes. In the results it was found that the SRs served great in sampling PAHs in groundwater and the same was found in lab scale results.</p> <p>The designed sampler worked as it should and was easy to use, but it still has potential for development. The method also requires a lot of laboratory reagents, so it still needs some research so that the laboratory costs and resulted amount of solvent waste could be minimized in the future. Passive sampling probably won't displace the more traditional sampling of water with pumps, but it could be very useful besides the traditional sampling to ease the observation of trace amounts of organic compounds.</p>	
<p>Keywords</p> <p>Passive sampling, groundwater, polyaromatic hydrocarbons (PAHs), silicone rubber</p>	
<p>Pages</p> <p>52 + 29</p>	<p>Language</p> <p>Finnish</p>
<p>Notes on appendices</p> <p>Appendices 3 & 4: © Suomen ympäristökeskus 2016a. Appendix 5: © Ramboll Finland Oy.</p>	
<p>Tutors</p> <p>PhD Arto Sormunen & M.Sc. Marjatta Lehesvaara</p>	<p>Bachelor's thesis assigned by</p> <p>Niina Laurila Project manager / VIM-project Mikkeli University of Applied Sciences</p>

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö lienee ensimmäisiä suomenkielisiä julkaisuja, jotka perehdyttävät lukijan passiiviseen näytteenottoon vesiympäristössä. Koska joillekin työssä mainittaville termeille ei löytynyt virallisia suomennoksia kirjallisuudesta, kehitin sellaisia itse. Voi siis olla, että tulevaisuudessa aiheeseen liittyvissä julkaisuissa termit ovat jo erilaisia. Mielenkiintoni aiheeseen heräsi ollessani työharjoittelussa Mamkin VIM-hankkeessa, jonka projektipäällikkö Niina Laurila ehdotti aiheeseen liittyvää opinnäytetyötä. Työn onnistuminen ei suinkaan ollut yksin minun ansiotani, vaan siihen osallistui moni taho, joita tahtoisin aluksi muistaa.

Ensinnäkin kiitän Niinaa työn aiheesta sekä avusta koko prosessin ajan, oli ilo työskennellä osana hanketta. Kiitos myös ohjaajilleni yliopettaja Arto Sormuselle ja lehtori Marjatta Lehesvaaralle tärkeistä neuvoista ja kommentteista työn eri vaiheissa. Samoin kiitos tutkija Kimmo Mäenpäälle Itä-Suomen yliopistolta, jolta sain työn alussa tietoja ja kehotuksia tutkimuksen suunnitteluun liittyen. Mamkin ympäristölaboratorion henkilökuntaa ja muiden hankkeiden työntekijöitä haluaisin kiittää iloisesta ja rennosta työilmapiiristä. Erityisesti kiitän laboratorioinsinööri Sari Seppäläistä laboratoriotyöskentelyssä opastamisesta sekä tutkimusinsinööri Tuija Ranta-Korhosta, jolta sain jo ennen työn aloitusta luettavakseni mielenkiintoisia artikkeleita aiheeseen liittyen.

Kiitän Etelä-Savon ELY-keskuksen pohjavesiasiantuntija Anne Petäjä-Ronkaista, jolta sain hyödyllisiä tietoja Setrimäen havintoputkista sekä vinkkejä näytteenottohäkin suunnitteluun. Suuri kiitos Ramboll Finland Oy:n ympäristötekniikan projektipäällikkö Iiro Kiukkaalle, joka käytti aikaansa osallistuakseen näytteenottokäynteihin ja jakoi asiantuntemustaan sekä havaintotietoja kohteesta. Kiitos myös opiskelutovereilleni Niko Räsäselle ja Janne Tynkkyselle, jotka osallistuivat näytteenottokäynneille apureinani.

Loputtomasta tuesta ja kannustuksesta haluaisin kiittää vanhempiani sekä etenkin isovanhempiani. Lopuksi vielä erityisen suuret kiitokset monille ystäville (tiedätte keitä olette!), en tiedä mitä tekisin ilman teitä!

Mikkelissä 25.5.2016

Henri Kettunen

LYHENTEET

AP	alkyylifenolit (alkylphenols)
C	konsentraatio eli pitoisuus, yksikkö g/l
EQS	ympäristölaatumormi (environmental quality standard)
GC/MS	kaasukromatografi-massaspektrometri (gas chromatography-mass spectrometry)
HOC	hydrofobiset orgaaniset yhdisteet (hydrophobic organic compounds)
k_e	päästöastevakio (release rate constant), yksikkö l/d
KK	kenttäkontrolli
K_{ow}	vesi-oktanoli-jakautumiskerroin, kuvaa rasvaliukoisuutta
k_p	kiehumispiste, yksikkö °C
K_{pw}	polymeeri-vesi-jakautumiskerroin (polymer-water partition coefficient)
K_{sw}	näytteenotin-vesi-jakautumiskerroin (sampler-water partition coefficient)
LDPE	pienitiheksinen polyeteeni (low-density polyethylene)
LLE	neste-nesteuutto (liquid-liquid extraction)
M	moolimassa, yksikkö g/mol
NLS	epälineaarinen pienimmän neliösumman menetelmä (non-linear least squares)
NPD	alkyloidut naftaleenit, fenantreenit ja dibentsotiofeenit (alkylated naphthalenes, phenanthrenes and dibenzothiophenes)
PAH	polyaromaattiset hiilivedyt (polyaromatic hydrocarbons)
PCB	polyklooratut bifenyylit (polychlorinated biphenyls)
PDB	polyeteeninen diffuusio pussi (polyethene diffusion bag)
PDMS	polydimetyylisiloksaani
PE	polyeteeni tai polyetyleni
POCIS	polaarinen orgaanisten yhdisteiden integroiva näytteenotin (polar organic chemical integrative sampler)
POM	polyoksimeteeni tai polyasetaali (polyoxymethylene)

PRC	suoritusreferenssiyhdiste (performance reference compound)
PTFE	polytetrafluoroeteeni eli teflon
PVC	polyvinyylikloridi
R_s	näytteenottoaste (sampling rate), yksikkö l/d
SIM	valittujen massaionien seuranta GC/MS-ajossa (selected ion monitoring)
<i>sp</i>	sulamispiste, yksikkö °C
SPE	kiinteäfaasiuutto (solid-phase extraction)
SPMD	puoliläpäisevä membraanilaite (semi-permeable membrane device)
VOC	haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compounds)
v/v	tilavuussuhde

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	1
2	POHJAVESI	2
2.1	Yleistietoa ja käsitteistöä	2
2.2	Pohjaveden fysikaalis-kemiallinen laatu ja ihmistoiminnan vaikutukset.....	3
2.3	Pohjavesien suojele Suomessa	5
3	POLYAROMAATTISET HIILIVEDYT	7
3.1	Yhdisteiden alkuperä	7
3.2	Yhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet	8
3.3	Yhdisteiden ympäristö- ja terveysvaikutukset.....	9
3.4	Raja-arvoja.....	10
4	NÄYTTEENOTTO POHJAVEDESTÄ	11
4.1	Miksi pohjavedestä otetaan näytteitä?	11
4.2	Perinteinen näytteenottotapa.....	12
4.3	Passiivisen näytteenoton kehityshistoriaa.....	14
4.4	Passiivisen näytteenoton määrittely ja laitteiden kalibrointi	16
4.5	Veteen liuenneen pitoisuuden määrittäminen PRC-yhdisteillä	17
4.6	Passiiviset näytteenottotavat pohjavedestä ja niiden toiminnan teoriaa	18
4.7	Kaupallisesti saatavilla olevia passiivisia näytteenottimia.....	22
4.8	Passiivisella näytteenotolla toteutettuja tutkimuksia	27
5	TUTKIMUKSEN NÄYTTEENOTTOKOHDE.....	29
5.1	Kohteen historiaa	30
5.2	Kohteen nykytila ja -toiminta	31
6	TUTKIMUSMATERIAALIT JA -MENETELMÄT	32
6.1	Silikonikuminen passiivinen näytteenotin	32
6.1.1	Silikoniliuskojen valmistelu.....	32
6.1.2	Suojahäkki ja sen ripustus.....	35
6.1.3	Näytteenottimen käyttö	37
6.1.4	Analysointi	39
6.2	Perinteinen näytteenottotapa.....	40
6.2.1	Näytepullojen valmistelu ja näytteenotto.....	40
6.2.2	Analysointi	41

7	TULOKSET	43
8	JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO.....	44
8.1	Johtopäätökset näytteistä	44
8.2	Menetelmän toimivuus	46
	LÄHTEET	49

LIITTEET

- 1 PAH-tulokset GC/MS-ajoista
- 2 Näytteiden kaasukromatogrammit
- 3 Putken 61R tiedot Hertasta
- 4 Putken 62R tiedot Hertasta
- 5 PAH-tulokset Ramboll Finland Oy:ltä

1 JOHDANTO

Passiivisten näytteenottimien käyttö maailmalla ja etenkin Suomessa on vielä hyvin vähäistä, mutta siihen voi olla tulossa muutos lähitulevaisuudessa monestakin syystä. Moni tutkimus on osoittanut passiivisen näytteenoton, jossa tutkittavat yhdisteet kertyvät ajan myötä näytteenottimeen, olevan toistaiseksi ainoa näytteenottotekniikka, jota käyttämällä joitain ympäristölle ja ihmisille haitallisia yhdisteitä voidaan kerryttää havaittavia määriä. Tämä johtuu siitä, että jotkin yhdisteet esiintyvät yleensä niin pieninä pitoisuuksina, ettei niitä voida löytää hetkellistä ajankohtaa kuvaavasta yksittäisestä näytteestä. Lisäksi passiivinen näytteenotto on todettu kustannuksiltaan halvemmaksi kuin perinteiset näytteenottotavat. Aihe kaipaa kuitenkin edelleen lisätutkimuksia eri yhdisteiden käyttäytymisistä eri näytteenottimissa ja niiden tehokkaista analyysimenetelmistä.

Tässä opinnäytetyössä selvitettiin passiivisen näytteenottimen soveltuvuutta pohjavesinäytteenottoon polyaromaattisten hiilivetyjen eli PAH-yhdisteiden osalta itserakennetulla silikonikumisella näytteenottimella. Silikonikumia tutkittiin näytteenoton aikana myös laboratorioissa uittamalla sitä vedessä, johon oli liuotettu tunnetut määrät tiettyjä PAH-yhdisteitä. Tutkimus oli luonteeltaan kvalitatiivinen, eli selvitettiin laadullisesti, mitä yhdisteitä näytteenottimet kerryttivät näytteenoton aikana kiinnittämättä huomiota pitoisuuksiin. Lisäksi tutkittavista kohteista otettiin perinteiset vesinäytteet pohjavesipumpulla ja vertailtiin passiivisella näytteenotolla saatuja tuloksia niihin.

Pohjavesitutkimus asettaa näytteenottovälineistölle erityisiä haasteita, sillä pohjavettä tutkitaan lähes aina ahtaista havaintoputkista, joten itse suunniteltavan näytteenottimen dimensiot täytyy ottaa erityishuomioon. Samoin haaste voi olla se, miltä syvyydeltä tutkimus tulee missäkin tilanteessa teettää. Lisäksi tulee huomioida tutkittavan yhdisteen tai yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia kuten vesi- ja rasvaliukoisuus. Passiivisilla näytteenottimilla voidaan hyvin todeta pohjaveden ja sen sisältämien yhdisteiden kerrostuneisuutta, koska ne eivät aiheuta veden turbulentsuutta samalla tavalla kuin perinteiset menetelmät. Tutkittavan yhdisteryhmän perusteella täytyy tehdä oikeat materiaalivalinnat näytteenottimelle.

Opinnäytetyö toteutettiin Mikkelin ammattikorkeakoulun VIM-hankkeelle ympäristölaboratorion tiloissa. Veden ja ilman monitorointi ympäristön tilan turvaamiseksi Etelä-Savossa eli VIM-hankkeen tavoitteena on tuoda tietoa alueen ilma- ja vesipäästöjen määrästä ja niiden vaikutuksista. Taajaman ympäristöterveyden tilaa tutkitaan mittaamalla ja analysoimalla liikenteen ja energiantuotannon päästöjä. Tuloksina saadaan uutta mittaustietoa ja menetelmäosaamista, joilla edistetään ympäristöriskien ennakoimista ja niiden vähentämistä. (Mikkelin ammattikorkeakoulu Oy 2016.)

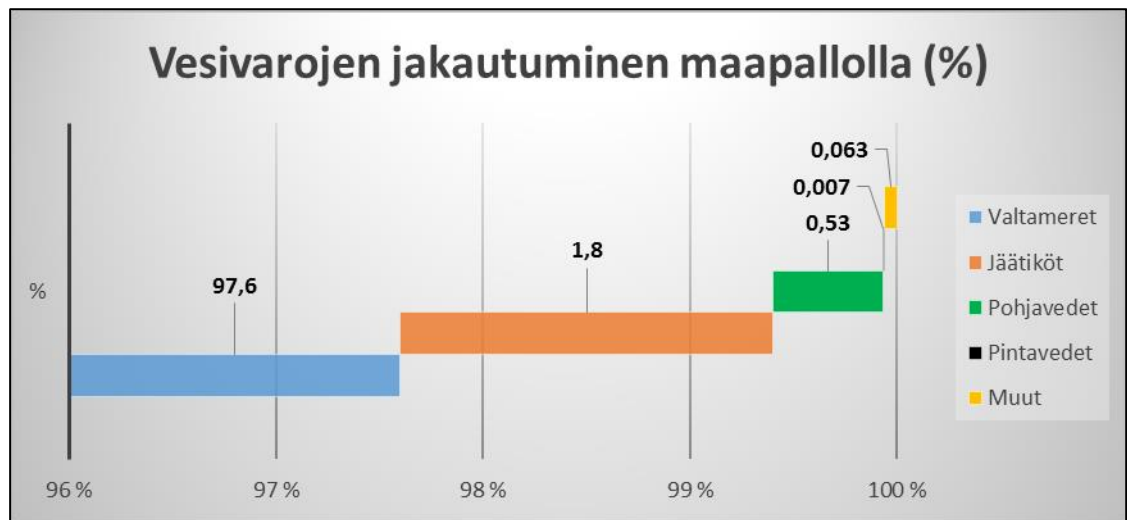
VIM-hanketta rahoittavat Etelä-Savon maakuntaliitto Euroopan unionin aluekehitysrahastosta (EAKR Kestävää kasvua ja työtä 2014–2020 Suomi) ja Etelä-Savon Energia Oy, Metsäsairila Oy sekä Mikkelin Vesilaitos (Laurila 2016). Lisäksi opinnäytetyössä oli mukana Etelä-Savon elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, jonka pohjavesiasiantuntija Anne Petäjä-Ronkainen avusti selvittämään tutkittavien pohjavesiputkien sijainnit ja niiden käyttöluvan tutkimusta varten. Konsultointiapua passiivisen näytteenoton osalta saatiin Itä-Suomen yliopiston tutkijalta FT Kimmo Mäenpäältä. Tutkimuskohteeseen tutustuttiin ja siellä toimitettiin Ramboll Finland Oy:n Mikkelin toimiston ympäristötekniikan projektipäällikkö Iiro Kiukkaan avustamana.

Tutkimuksen tavoitteena oli siis selvittää soveltuuko silikonikuminen näytteenotin pohjaveden PAH-yhdisteiden tutkimiseen.

2 POHJAVESI

2.1 Yleistietoa ja käsitteistöä

Pohjavesi on maa- ja kallioperään suotautuvaa ja varastoituvaa sade- ja lumensulamivettä. Pohjavesimuodostuma eli akviferi on pohjavedellä kyllästynyt, hyvin vettä johtava maa- tai kallioperän vyöhyke, josta on mahdollista pumpata sellaisia määriä vettä, joita voidaan käyttää taloudellisesti hyväksi. Pohjavesialue, joka on tutkimuksen ja vedenhankinnan kehityksen myötä tullut käsite, on alue, jossa arvioidaan olevan pohjavesivaroja, jotka soveltuvat yhteiskäyttöön. (Geologian tutkimuskeskus 2016; Mälkki 1999, 102.)



KUVA 1. Maapallon vesivarojen jakautuminen (mukaillen Mälkki 1999, 20)

Maapallon vesivarojen jakautumisesta eri ryhmiin on olemassa useita erilaisia arvioita, joiden vaihtelu johtuu lähinnä pohjavesivarojen määrän vaihtelevista arvioista, jotka vaihtelevat huomattavasti, jopa kymmenkertaisesti, toisistaan. Suurin osa maapallon vesivaroista on valtamerissä: noin 97,6 %. Jäätiköissä vettä on noin 1,8 %. Pohjaveden osuus on noin 0,53 % ja pintavesien osuus 0,007 % kaikesta vedestä. Lisäksi ilmakehä ja maanpinnan alaiset vedellä kyllästymättömät vyöhykkeet sisältävät vettä. Kuvassa 1 on hahmoteltu vesivarojen jakautumista kumulatiivisesti. Maapallon koko vesivarannon arvellaan olevan noin 1430 miljoonaa kuutiokilometriä, eli mainitun arvion mukaan pohjavettä on maapallolla noin 7,6 miljoonaa kuutiokilometriä. Pohjavesi on siis maapallon merkittävin makean veden reservi, sillä mikäli jäätiköitä ei oteta mukaan laskuihin, se sisältää 98 % makean veden osuudesta. Joki- ja järvidesiin verraten pohjavettä on 75-kertainen määrä. (Mälkki 1999, 20.)

2.2 Pohjaveden fysikaalis-kemiallinen laatu ja ihmistoiminnan vaikutukset

On sanottu, että sadevesi suotautuu hyvänlaatuisiksi pohjavedeksi. Sadevedessä on pieni, mutta lukuisa määrä hiukkasia ja liuenneita aineita, mutta sitä voi jo juoda. Sade tuo veteen mukanaan hiilidioksidin (CO₂) lisäksi myös tärkeää happea (O₂) sekä lukuisan määrän eri yhdisteitä ilmasta. Maahan imeytyessään veden laatu alkaa kuitenkin olennaisesti muuttua; siihen liukenee mineraaliainesta ja sen pH nousee. Maaperässä tulee vastaan biologisesti aktiivisia vyöhykkeitä, jotka kuluttavat happea, mutta sitovat samalla muita yhdisteitä. Vesi saa pohjavedelle tunnusomaisen raikkaan maun vajottuaan pohjavesivyöhykkeelle ja siellä virrattuaan. (Mälkki 1999, 111–112.)

Suomen pohjavedet ovat yleisiltä piirteitään lievästi happamia, hyvin pehmeitä, vähäsuolaisia ja useimmiten lievästi metalliputkistoja syövyttäviä. Orgaanisten aineiden pitoisuudet ja rauta- ja mangaanipitoisuudet ovat yleensä pieniä. Suomen rannikoilla, joilla hydrologisen kierron vaikutukset ovat alkaneet keskimaata myöhemmin, havaitaan yleensä korkeampia elektrolyyttimääriä ja rauta- ja mangaanipitoisuudetkin ovat korkeammat. Lisäksi rannikoilla havaitaan maan keskiosia enemmän pelkistyneitä typpiyhdisteitä (nitriitti- ja ammoniumyhdisteet). Kalliopohjavesissä taas havaitaan harjumaihin verraten enemmän liuenneita aineita ja niiden pH-arvot ovat korkeammat. Moreenimaiden pohjavesissä, joissa sijaitsee maaperän tärkeimmät pienet vesiesiintymät, laadunvaihtelu on usein runsaampaa; ne vaihtelevat hyvistä käyttövesistä runsaasti elektrolyyttejä sekä rautaa ja mangaania sisältäviin vesiin, mutta pääosin ne ovat talousvedeksi kelpaavia, jos kriteereinä käytetään fysikaalis-kemiallisia laatuparametreja. Etenkin rapakivialueiden pohjavesissä on havaittu korkeita fluoridipitoisuuksia. (Mälkki 1999, 115–117.)

Pohjaveden koostumus kullakin pohjavesialueella ei ole täysin stabiili, vaan se vaihtelee vuodenaikojen mukaan. Vaikka alueen olosuhteita muutettaisiin ihmistoimin, voi pohjaveden laatu tasapaino pienine luonnollisine vaihteluineen säilyä pitkään. Kuitenkin tasapainon muuttuessa sen ennalleen palauttaminen on vaikeaa. Tasapainoa voivat muuttaa muun muassa muodostuman viereisen vesistön vedenpinnan muutos, ojitukset sekä muodostumisalueen peittyminen rakentamisesta johtuen. Yleisin syy tasapainon muutokseen on kuitenkin vedenotto. (Mälkki 1999, 115–117.)

Ihmistoiminnan vaikutus pohjavesissä voi näkyä sekä määrällisinä että laadullisina muutoksina. Määrällisiä muutoksia voivat aiheuttaa muun muassa maankuivatus sekä jo edellä mainitut vesistöjen vedenpintojen muutokset ja liiallinen vedenotto. Määrällinen heikkeneminen voi aiheuttaa esimerkiksi pienten talousvesikaivojen kuivumista, sillä ne toimivat yleensä hyvin rajallisen vesikerroksen varassa, jolloin pienikin vajaus pohjavesiolosuhteissa voi aiheuttaa veden puutetta. Määrälliset muutokset voivat heijastua myös pohjaveden laatuun. Esimerkiksi hapetus-pelkistysolosuhteiden muutos voi johtaa rauta- ja mangaanipitoisuuksien kasvuun. Usein maanotto paljastaa pohjavedenpinnan tai poistaa ainakin osittain sen päältä sitä suojaavia kerroksia, mikä altistaa pohjaveden herkästi muuttumiselle ja

likaantumiselle. Vakavimmat pohjavedenlaadun muutokset aiheutuvat kuitenkin suoraan likaavasta toiminnasta. Likaavien kohteiden ja aineiden määrää ei voida oikeastaan käytännössä mitata. Likaantumista aiheuttavat muun muassa kaatopaikat, puunkyllästämöt, turkistarhat, liikenne, vuotavat viemärit sekä huuhtoutumiselle alttiit kemikaali- ja polttoainevarastot. Pohjaa likaantumisille on luonut tiedon puute ja välinpitämättömyys. Likaantumista on yhä tapahtunut jo 1970-luvulla tärkeiksi määritellyillä pohjavesialueilla. Tapauksia on tuhatlukuinen määrä, joista osa voi vielä olla tiedostamattomia. Osassa tapauksia suoritetaan ehkä toivottomalta tuntuvaa puhdistustyötä. Vaikeuksia on käsiteltäessä suuria pohjavesivarastoja sekä myös pienempiä varastoja, jotka sijaitsevat alueilla, joilla on huono hydrologinen johtavuus. (Mälkki 1999, 122–123.)

Vesivarojen kartoitukset ja luokittelut auttavat osoittamaan eniten suojelustoimenpiteitä vaativat alueet. Näillä alueilla suojelun kehittämisen ja toteuttamisen onnistumisesta riippuu tulevaisuuden juomaveden saanti. Ihminen voi toimia myös likaamatta pohjavettä; osa ihmistoiminnoista ei aiheuta ollenkaan likaavaa kuormitusta ja likaamista voitaisiin vähentää valistuksella. Osan kuormituksesta luonto pystyy itse torjumaan. Olisi tärkeää oppia tuntemaan se kuormitusraja, jossa mennään luonnon vastavoimien yli. Lisäksi pohjavesiarvojen kannalta merkityksellisimmillä alueilla pitäisi pystyä torjumaan kokonaan pohjavesiä uhkaavien toimintojen vaikutukset. Toisaalta osa pohjavesistä on geologisten olosuhteiden takia täysin hyödyntämiskelvottomia, joten ne eivät ansaitse samaa huolenpitoa kuin hyödyntämiskelvolliset alueet, pitäen mielessä niiden rooli haitta-aineiden kuljettajina. Nämä tiedot ovat tärkeitä lähtökohtia pohjavesien suojelusuunnitelmia laadittaessa. (Mälkki 1999, 123–124.)

2.3 Pohjavesien suojelu Suomessa

Pohjavesivarat Suomessa ovat suuret. Pohjavesialueita on 6350 kappaletta ja niillä muodostuu yhteensä 5,4 miljoonaa kuutiota pohjavettä yhden vuorokauden aikana. Siltikin vain 10 % tästä määrästä on käytössä. Suomessa on 1600 vesilaitosta ja useita vesiosuuskuntia, joiden lisäksi noin 10 % väestöstä saa talousvetensä omasta kaivosta. Vesilaitosten jakamasta talousvedestä noin 60 % on pohjavettä ja loput pintavettä. Pohjaveden osalta Suomi on täysin omavarainen ja sillä olisi runsaasti vientikapasiteettia. (Geologian tutkimuskeskus 2016.)

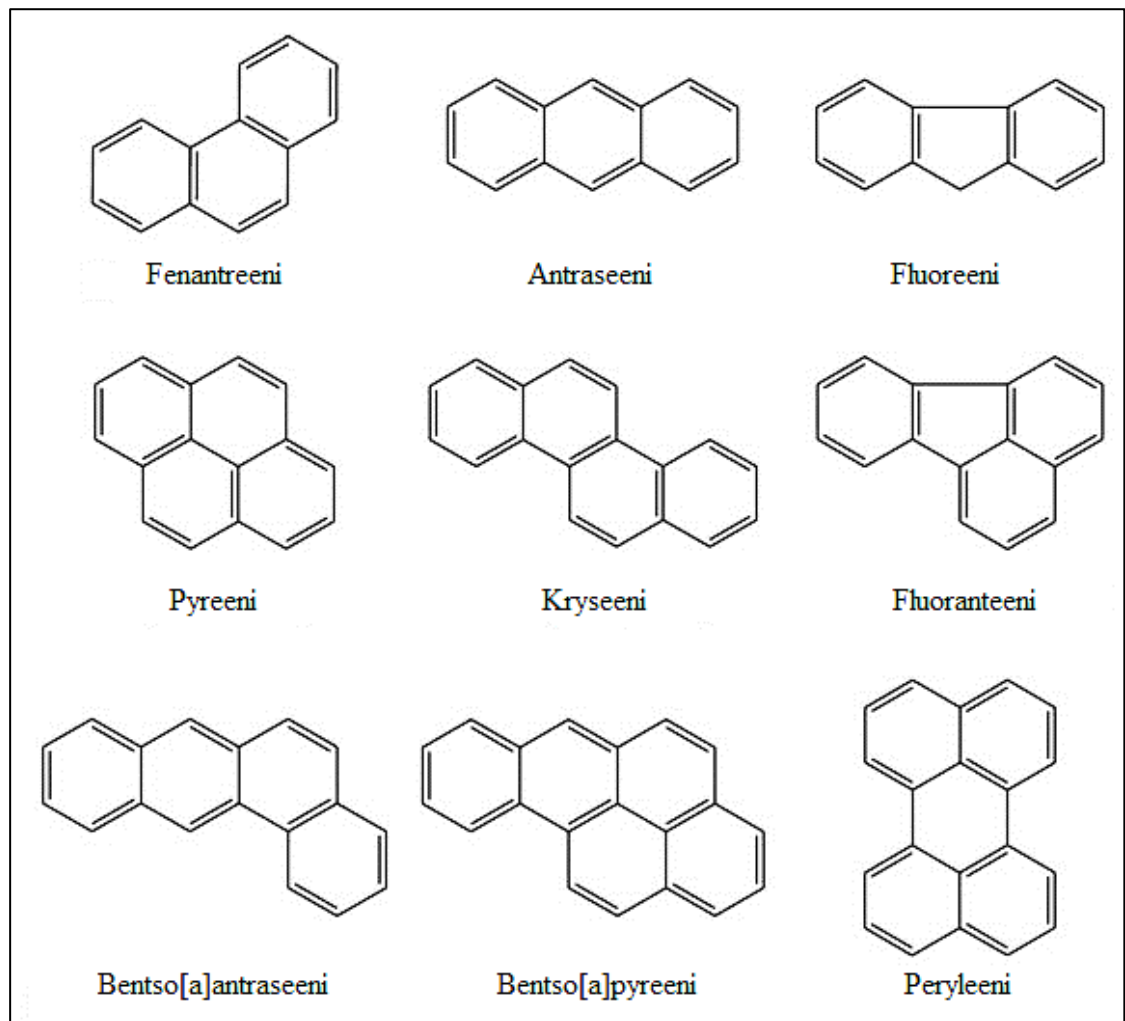
Pohjavesien suojelun tavoitteena on säilyttää luonnontilaiset pohjavedet entisellään sekä torjua ihmistoiminnan vaikutuksia pohjaveden laatuun. Suomen pohjavedet ovat suurimmaksi osin hyvänlaatuisia ja niitä voidaan käyttää talousvetenä sellaisenaan ilman vedenkäsittelyä. Yksittäiset pohjavesimuodostumat ovat kuitenkin melko pieniä ja niitä suojaava maakerros on ohut ja hyvin vettä läpäisevä, joten ne ovat herkkiä likaantumaan. Pohjaveden suojelu muodostuu oman lähiympäristön, omien ja naapurien kaivojen sekä lähivesistöjen suojelusta. Suojelutarve on kasvanut pohjaveden lisääntyneen käytön sekä riskitekijöitä koskevan tutkimustiedon myötä. Pohjaveden suojelua ohjaavia säädöksiä sisältyy vesienhoidon ja merenhoidon järjestämistä koskevan lain (1299/2004) lisäksi ympäristönsuojelulakiin (527/2014) ja vesilakiin (587/2011). (Ympäristöhallinto 2016a.)

Vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä annetun lain (1299/2004) mukaan säädetään pohjavesien suojelusuunnitelmat sekä pohjavesialueiden rajaus ja luokittelu. Kyseisen lain viimeisin muutos tuli voimaan 1.2.2015. Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus hoitaa pohjavesialueiden luokittelun vedenhankintakäyttöön soveltuvuuden ja suojelutarpeen perusteella. 1-luokkaan kuuluvat vedenhankinnan kannalta tärkeät pohjavesialueet, joita on tarkoitus käyttää tai käytetään yhdiskunnan vedenhankintaan tai talousvetenä yli 10 kuutiometriä vuorokaudessa tai yli 50 ihmisen tarpeisiin. 2-luokkaan kuuluvat muuhun vedenhankintakäyttöön soveltuvat pohjavesialueet, jotka kuitenkin antoisuutensa tai muiden ominaisuuksien perusteella soveltuisivat 1-luokkaan. Lisäksi E-luokkaan luokitellaan sellaiset pohjavesialueet, joiden pohjavesi vaikuttaa suoraan pintavesi- tai maaekosysteemin toimintaan. Aiemmin pohjavesialueet jaettiin I-, II- ja III-luokkiin (I = vedenhankintaa varten tärkeä alue, II = vedenhankintaan soveltuva alue, III = muu alue), jotka ovat toistaiseksi voimassa rinnakkain uusien luokittelujen kanssa, kunnes pohjavesialueiden tarkistukset valmistuvat. (Ympäristöhallinto 2016b.)

3 POLYAROMAATTISET HIILIVEDYT

3.1 Yhdisteiden alkuperä

Polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä tai lyhyemmin polyaromaattisia hiilivetyjä eli PAH-yhdisteitä (kuva 2) on kaikkialla ympäristössämme pienissä määrissä. Pääosin ne muodostuvat kolmesta tai useammasta yhteen sulautuneesta bentseenirenkaasta, joihin ei ole kiinnittynyt hiilen ja vedyn lisäksi muita yhdisteitä tai alkuaineita. PAH-yhdisteitä muodostuu orgaanisten aineiden epätäydellisen palamisen seurauksena sekä korkeita paineolosuhteita vaativissa prosesseissa. Yhdisteitä esiintyy esimerkiksi noessa, tervassa, tupakansavussa ja pakokaasuissa. Merkittävimmin niille altistuvat tupakoitsijat sekä erityisesti kivihiilipohjaisten tuotteiden valmistuksen ja käytön parissa työskentelevät. Työympäristöissä niitä tavataan eniten koksamoilla, puutavaran kreosoottikyllästämöillä ja kreosotilla kyllästettyjen pylväiden asennuksessa. Vaikka suurin osa PAH-yhdisteistä on peräisin ihmistoiminnasta, voi niitä muodostua myös luonnollisesti tulivuorenpurkauksissa ja metsäpaloissa. (Työterveyslaitos 2010, 2; Pyy & Hakala 1991, 12; ATSDR 2009, 10–12).



KUVA 2. Muutamien PAH-yhdisteiden rakennekaavoja (Pozdnyakova 2012)

3.2 Yhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

Taulukossa 1 on esitetty tärkeimpien PAH-yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia, joista jokainen kuuluu US EPA:n (United States Environmental Protection Agency) kuudentoista priorisoidun PAH-yhdisteen joukkoon (Työterveyslaitos 2010). Kuten taulukosta nähdään, kaikki PAH-yhdisteet esiintyvät huoneenlämmössä kiinteinä ja ne ovat heikosti haihtuvia lukuun ottamatta naftaleenia. Heikon haihtuvuuden takia PAH-yhdisteet esiintyvät yleensä ilmassa hiukkasiin ja pölyihin sitoutuneina. Niiden kaikkien $\log K_{ow} > 3$, joka tarkoittaa niiden olevan rasvaliukoisia. Rasvaliukoisina yhdisteinä ne ovat siis hydrofobisia ja liukenevat erittäin niukasti veteen. Rasvahakuisuus kuitenkin aiheuttaa sen, että ne ovat myös biokertyviä. Koska PAH-yhdisteet muodostuvat vain hiilivetyketjuista, joiden välille ei muodostu huomattavia elektronegatiivisuuseroja, ne ovat myös poolittomia eli ne liukenevat poolittomiin liuottimiin.

TAULUKKO 1. 16 priorisoidun PAH-yhdisteen fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (mukailten Työterveyslaitos 2010, 4)

Yhdiste	Kaava	<i>M</i> (g/mol)	<i>sp</i> (°C)	<i>kp</i> (°C)	log <i>K_{ow}</i>
Naftaleeni	C ₁₀ H ₈	128	81	218	3,4
Asenaftyleeni	C ₁₂ H ₈	152	92	-	4,0
Asenaftteeni	C ₁₂ H ₁₀	154	95	279	3,9
Fluoreeni	C ₁₃ H ₁₀	166	115	295	4,2
Fenantreeni	C ₁₄ H ₁₀	178	101	340	4,6
Antraseeni	C ₁₄ H ₁₀	178	216	342	4,5
Fluoranteeni	C ₁₆ H ₁₀	202	109	375	5,2
Pyreeni	C ₁₆ H ₁₀	202	150	393	5,2
Bentso[a]antraseeni	C ₁₈ H ₁₂	228	161	400	5,6
Kryseeni	C ₁₈ H ₁₂	228	253	448	5,9
Bentso[b]fluoranteeni	C ₂₀ H ₁₂	252	168	481	6,1
Bentso[k]fluoranteeni	C ₂₀ H ₁₂	252	215	480	6,8
Bentso[a]pyreeni	C ₂₀ H ₁₂	252	178	496	6,5
Bentso[g,h,i]peryleeni	C ₂₂ H ₁₂	276	278	545	7,1
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	C ₂₂ H ₁₂	276	164	536	6,9
Dibentso[a,h]antraseeni	C ₂₂ H ₁₄	278	267	524	6,5

3.3 Yhdisteiden ympäristö- ja terveystvaikutukset

Ilmakehään päästessään tietyn PAH-yhdisteen ympäristökohtalon määrää sen paino. Raskaammat eli yli neljä bentseenirengasta sisältävät yhdisteet adsorboituvat herkästi hiukkasten pinnoille, kun taas kevyemmät yhdisteet jäävät kaasumaisina ilmaan, kunnes ne huuhtoutuvat sateen mukana maahan. Yhdisteiden heikon vesiliukoisuuden (noin 100 ng/l) takia ne kertyvät sedimentteihin ja organismeihin. Kasveilla on kyky absorboida PAH-yhdisteitä, jolloin ne kertyvät maaperään. (ATSDR 2009, 12.)

PAH-yhdisteet ovat karsinogeneeneja eli ne aiheuttavat syöpää. Altistumekanismista riippuen kyseessä on yleensä keuhko- tai ihosyöpä. Ensimmäinen työperäiseksi luokiteltu syöpä oli nuohoojilla havaittu, luultavasti PAH-yhdisteiden aiheuttama, kivespussin syöpä 1700-luvulla. PAH-yhdisteet itse eivät ole syövän aiheuttajia, vaan

niiden metabolia- eli aineenvaihduntatuotteet niiden joutuessa elimistöön. Valtaosan metaboliaprosesseista aiheuttavat maksan CYP-entsyymit, jotka muuttavat PAH:t ensin epoksideiksi ja niistä divetydiolijohdannaisiksi ja fenoleiksi. Maksan ja munuaisten lisäksi PAH-yhdisteiden metaboliaa tapahtuu myös kehon eri rauhasissa, keuhkoissa, iholla ja ohutsuolessa riippuen yhdisteen lipofiilisistä ominaisuuksista. Rasvaliukoisina PAH:t myös kertyvät äidinmaitoon ja rasvakudokseen. PAH-yhdisteillä ei juuri ole akuuttia toksisuutta ihmisiin. Kroonisen altistumisen jälkeen ei-karsinogeenisiin vaikutuksiin kuuluvat hengitys- ja ruoansulatusongelmat sekä maksavauriot. Muista PAH-yhdisteistä poiketen naftaleenin terveysvaikutuksia tarkastellaan eri perusteilla sen haihtuvuuden vuoksi; se aiheuttaa muun muassa silmien kirvelyä, päänsärkyä ja pahoinvointia, kuten hiilivedyt yleensä. (Pyy & Hakala 1991, 8–9; ATSDR 2009, 28, 34.)

Ei-työperäisistä altistumisista noin 70 % PAH-yhdisteiden saannista ei-tupakoiville ihmisille aiheutuu ruoan kautta. PAH-yhdisteiden pitoisuudet ruoissa vaihtelevat lähinnä valmistustavasta riippuen; grillaaminen ja tulenpäällä valmistaminen lisäävät PAH-yhdisteiden määrää ruoassa. Esimerkiksi hiillostamalla valmistetut lihat voivat sisältää PAH:eja jopa 10–20 µg/kg. Myös esimerkiksi teet, kahvit, paahdetut pähkinät, jalostetut kasviöljyt, murot ja pinaatti sisältävät PAH:eja. (ATSDR 2009, 16.)

3.4 Raja-arvoja

Valtioneuvoston asetuksessa (1022/2006) PAH-yhdisteet yksilöidään ryhmänä vesiympäristölle haitallisiksi ja vaarallisiksi aineiksi. Yhdisteryhmälle ei anneta raja-arvoja, vaan asetuksen sivuhuomautuksessa ohjataan käyttämään bentso[a]pyreenin pitoisuutta muiden PAH-yhdisteiden indikaattorina. Asetuksen liitteessä C2 viitataan vesipuitedirektiivin ympäristölaatuunormeihin (EQS, environmental quality standard), jossa bentso[a]pyreenin sallituksi enimmäispitoisuudeksi on annettu sisämaan pintavesissä 0,27 µg/l ja merivesissä ja muissa pintavesissä 0,027 µg/l sekä eliöitä tarkasteltaessa nilviäisissä 5 mg/kg tuorepainoa kohden.

Sosiaali- ja terveysministeriön (2014, 21) julkaisemassa työpaikan ilman epäpuhtauksien haitallisiksi tunnettuja pitoisuuksia käsittelevässä julkaisussa ”HTP-arvot 2014” PAH-yhdisteiden indikaattorina käytetään myös bentso[a]pyreeniä. Sille

annettu sallittu altistumisarvo 8 h työpäivän aikana on $0,01 \text{ mg/m}^3$ ihoaltistus huomioiden. Tämä vastaa arvoa $0,01 \text{ } \mu\text{g/l}$ eli 10 ng/l .

4 NÄYTTEENOTTO POHJAVEDESTÄ

4.1 Miksi pohjavedestä otetaan näytteitä?

Pohjavesi, jota käytetään juoma- ja talousvetenä, ei saa aiheuttaa haittaa terveydelle ja sen täytyy olla hajultaan, maultaan ja ulkonäöltään hyvänlaatuista. Se ei myöskään saa vahingoittaa vesihuoltolaitteita tai -putkistoja. Pohjaveden laadun tutkimiseksi edellytetään edustavaa näytteenottoa. Jotta näyte olisi edustava, täytyy pohjavesinäyte ottaa oikeasta paikasta, oikeilla välineillä ja menetelmillä, huolellisesti toimien. Otettu näyte täytyy käsitellä analyysien vaatimalla tavalla ja säilyttää oikein kuljetusten ajan. Pohjavesinäytteenottoon sisältyy monta eri vaihetta, joka tarkoittaa monta eri epävarmuustekijää. Näytteenoton ja analysoinnin virheet tai epävarmuudet voivat johtaa tulosten vääriin tulkintoihin sekä virheellisiin johtopäätöksiin, joilla voi olla suuria taloudellisia seurauksia. (Rintala & Suokko 2008, 7–8.)

Pääasiassa pohjavesinäytteitä otetaan vedenhankintatutkimuksissa, viranomaisten asettamissa pohjavesien velvoitetarkkailussa sekä maaperän ja pohjaveden likaantumistapauksia tutkittaessa. Suomessa otetaan vuosittain tuhansia pohjavesinäytteitä ja pohjaveden pinnankorkeutta mitataan useita kymmeniä tuhansia kertoja. Tutkimuksia tekevät organisaatiot voivat olla ympäristö- ja terveysviranomaisia, vesilaitoksia, tutkimuslaitoksia tai konsulttitoimistoja. Näytteitä ottavat sertifioidut tai pitkän kokemuksen omaavat näytteenottajat sekä joskus myös satunnaiset näytteenottajat. Näytteenoton epävarmuustekijöiden vähentämiseksi tulisi näytteenotto suorittaa annettujen ohjeiden ja SFS-, EN- ja ISO-standardien mukaisesti, jotka ovat asiakirjoja, jotka on tarkoitettu yleiseen käyttöön ja joita viranomaiset voivat edellyttää noudatettavan antaessaan päätöksiä. Pohjavesinäytteenoton laatu on viime vuosina parantunut kehittyneempien näytteenottokaluston, pohjaveden laadun ja korkeuden mitta- ja seurantalaitteiden, näytteenottajien koulutuksen sekä tietojärjestelmien ansiosta. (Rintala & Suokko 2008, 7–8.)

4.2 Perinteinen näytteenottotapa

Perinteisessä pohjavesinäytteenotossa otetaan vesinäyte käyttäen tapaukseen soveltuvia näytteenottolaitteita. Näytteenottotapaan ja käytettävään välineistöön vaikuttavat pohjavesiputken rakenne ja antoisuus, syvyys sekä näytteestä suoritettavat analyysit. Pohjavesinäytteenotossa keskeisin työkalu on luotettavasti toimiva ja puhdas pumppu (kuva 3). (Suomen geoteknillinen yhdistys ry 2002, 35.)



KUVA 3. Näytteenotossa käytettävä uppopumppuvälineistö (Kettunen 2016)

Pumput voivat olla käsikäyttöisiä tai esimerkiksi aggregaatin tuottamalla sähköllä toimivia. Erilaisia pumppuja ovat mm. imupumput, uppopumput, painepumput, kalvopumput sekä hydrolift-pumput. Rintalan & Suokon (2008, 20) mukaan näytteenotossa käytettävät pumput voidaan jakaa kevyisiin ja raskaisiin pumppuihin, joiden pumppaustehoraja on 600 l/min. Näytteenotossa käytetään ensisijaisesti kevyitä pumppuja, kun taas raskaampia diesel- ja sähkökäyttöisiä pumppuja hyödynnetään lähinnä pitkäkestoisissa koepumppauksissa. Lisäksi näytteenotossa voidaan käyttää noutimia, näytteenottoruiskuja tai ottaa näyte suoraan näyteastiaan tai konsentrintiputkeen. Näytteenottovälineistön tulisi olla helppokäyttöistä ja helposti puhdistettavissa eikä niistä saa aiheutua kontaminaatiota eli näytteen likaantumista. Esimerkiksi käytettäessä pumppuja on suositeltavaa vaihtaa pumpun letku havaintoputkelta toiselle siirryttäessä kontaminaation välttämiseksi. (Suomen geoteknillinen yhdistys ry 2002, 35–36.)

Ennen näytteenottoa on tärkeää tietää putkien tiedot (tunnus, koordinaatit, halkaisija, asennuspäivämäärä, maanpinnan korkeus merenpinnasta, putken pään korkeus ja putken syvyys, siiviläosan pituus ja reikien koko) ja samoin selvittää, mistä materiaalista ne on valmistettu, sillä havaintoputkista ei saa irrota tutkimusta haittaavia aineita. Nämä tiedot ovat luettavissa jokaiselle havaintoputkelle luodusta putkikortista. Näytteenottimen valinnalle voi aiheutua rajoituksia havaintoputkien koon tai pohjaveden pinnankorkeuden takia. Jos pohjaveden pinta on seitsemää metriä syvemmällä, joudutaan näyte ottamaan noutimella tai käyttämällä oppopumppuja tai erittäin syvissä tapauksissa painepumppuja. Usein tällaiset välineet eivät kuitenkaan mahdu putkiin, joiden sisähalkaisija on alle 50 mm. (Suomen geoteknillinen yhdistys ry 2002, 35–36.)

Ennen näytteenottoa tulee myös selvittää, miltä syvyydeltä näyte tulee kerätä. Tämä riippuu tutkittavien haitta-aineiden ominaisuuksista, kuten ovatko ne vettä kevyempiä vai raskaampia ja kuinka ne kulkeutuvat ja liukenevat veteen. Lisäksi työturvallisuus tulee pitää mielessä huomioiden, että jotkin aineet voivat olla ihmiselle vaarallisia jo hyvinkin pieninä pitoisuuksina. Tutkittaessa helposti haihtuvia yhdisteitä tulee varmistua, ettei aineita pääse haihtumaan näytteenoton aikana. Esipumppaus on usein suoritettava ennen näytteenottoa, jotta saataisiin edustava näyte. Pumppausaika riippuu putken kunnosta ja pohjaveden virtaamasta. Tapauksesta riippuen pumpattava vesimäärä voi olla 3–10 kertaa havaintoputken vesitilavuus. Mikäli putki on vähäantoinen, voidaan esipumppaus suorittaa edellisenä päivänä tai mikäli putki on erittäin vähäantoinen, ei esipumppausta edes voida suorittaa ja näytteen joudutaan ottamaan esimerkiksi noutimella. Noutimien käyttö on lisääntynyt viime aikoina etenkin likaisten alueiden näytteenotossa vaikka niidenkin käyttöä pidetäänkin lähinnä suuntaa-antavina, sillä niitä käytettäessä vesi sekoittuu putkessa. Noutimet voivat olla uudelleen käytettäviä tai kertakäyttöisiä. Noutimia ovat esimerkiksi Ruttner, Limnos ja Bailer-putkinoudin. (Suomen geoteknillinen yhdistys ry 2002, 35; Rintala & Suokko 2008, 22.)

Käytettävät näyteastiat valitaan tarvittavien analyysien ja niiden tarkkuusvaatimusten perusteella. Yleensä laboratorio antaa ohjeet tarvittavista näyteastioista ja -määristä. Näytemäärä voi vaihdella laboratoriosta riippuen, mutta näytettä kannattaa mieluummin ottaa liian reilusti kuin liian vähän. Käsiteltäessä näytteitä täytyy varoa niiden kontaminoitumista, joka voi johtua näytteenottimesta, säilytysastiasta tai

esimerkiksi näytteen kestäväintiin käytettävistä reagensseista. Näytteet tulee toimittaa analyysit suorittavaan laboratorioon mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Ennen tätä näytteet kestäväidään, pakataan ja säilytetään laboratorion ohjeiden mukaisesti, riippuen tutkittavasta haitta-aineesta. Yleensä käytetään kylmälaukkuja, joissa näytteet ovat viileässä ja suojassa valolta, mutta eivät kuitenkaan pääse jäätymään. Puhtaat ja likaiset näytteet tulee säilyttää erillään. (Suomen geoteknillinen yhdistys ry 2002, 37–38.)

4.3 Passiivisen näytteenoton kehityshistoriaa

Kaupallisesti tuotettavia kemikaaleja on kymmeniä tuhansia ympäri maailman ja niiden lukumäärä nousee jatkuvasti. Merkittävä osa näistä ihmisten tuottamista kemikaaleista päästetään maaperän tai vesistön ekosysteemeihin. Kyseisistä kemikaaleista suurin osa on orgaanisia yhdisteitä. Näiden yhdisteiden levittäytyminen ja ympäristökohtalo riippuu kolmesta tekijästä: 1) kemikaalin fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista, 2) ympäristöstä (esim. hydrodynamikasta, pH:sta ja Auringon valon määrästä) ja abioottisten ympäristötekijöiden fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista (esim. maaperän tai sedimentin orgaanisen aineen määrästä) ja 3) altistuneen ekosysteemin sisältämien eläinlajien koostumuksesta, määrästä, fysiologisista sekä anatomisista ja käyttäytymiselle tunnusomaisista tekijöistä. (Huckins ym. 2006, 1.)

Ympäristön sisältämien yhdisteiden pitoisuuden määrittämiseen valittavat analyysimenetelmät vaikuttavat selkeästi ympäristönmonitorointidatan laatuun ja relevanssiin, jotka taas vaikuttavat riskinarviointiin ympäristöstä. Vaikka menetelmien tarkkuus on tärkeää, tulisi myös muita tekijöitä ottaa huomioon. On olennaista pystyä erottelemaan kemikaalin relevantti (biosaatavilla oleva) osuus kemikaalin kokonaismäärästä ympäristössä. Lisäksi, mikäli kemikaali on biokertyvä ja sen pitoisuus ympäristössä vaihtelee, saadaan aikapainotetulla pitoisuuskeskiarvolla parempi kokonaiskuva organismien altistumisesta kemikaalille kuin ottamalla yksi tai muutamia noudinnäytteitä. (Huckins ym. 2006, 3.)

Perinteistä pohjavesinäytteenottoa voitaisiin periaatteessa kutsua ”aktiiviseksi näytteenotoksi”. Huckins ym. (2006) määrittelevät aktiivisen näytteenoton sellaiseksi menetelmäksi, joka vaatii fyysistä välitysvoimaa tai ulkoista energianlähdettä näytteen keräämiseksi tai jäännösainesten uuttamiseksi tai sieppaamiseksi. Tällöin näyte usein

”leikataan” tai poistetaan väliaineestaan, jonka jälkeen kemikaalijäännökset uutetaan. Perinteisesti tällaiset näytteet uutetaan orgaanisilla liuottimilla eli puhutaan LLE-uuttomenetelmästä. Kyseisellä menetelmällä tuotettu data osoittaa kokonaispitoisuuksia eli se sisältää mikro-organismien ja levien, hiilen partikkeli- ja veteen liunneen osuuden sekä liukenemattoman osuuden. Täten kemikaalin veteen liuennut eli biosaatavuuden kannalta oleellisin osuus jää muiden osuuksien varjoon. Orgaanisten liuottimien käytön vähentämiseksi ja aineiden veteen liunneiden pitoisuuksien tarkempaan selvittämiseen kehitettiin SPE-uuttomenetelmä, jossa tutkittavaa väliainetta pumpataan sorbenttimateriaalia sisältävien kolonnien eli putkien läpi. Vaikka tällainen menetelmä nähdään edelleen aktiiviseksi, se liittyy keskeisesti passiivisiin menetelmiin sorbenttivaikutuksensa johdosta. Perinteisen näytteenoton ongelmia ovat mm. näytteen säilyvyys (esim. haihtuvuus), sorptio näyteastian pinnoille sekä kemiallinen heikentyminen. Joitain ongelmia pystytään estämään kestäväimmällä näyte sopivilla kemikaaleilla. (Huckins ym. 2006, 3–4.)

Pohjavesinäytteenottoa, jossa ei käytetä pumppuja, on tutkittu runsaasti reilun kymmenen vuoden ajan. Eräät tutkimukset ovat osoittaneet, että edustavan näytteen saamiseksi ei ole ollut tarpeellista pumpata vettä, sillä pohjavesi voi läpäistä kaivon siiviläosan sekoittumatta ylempiin tai alempiin vesikerroksiin. Pohjaveden virtaus on usein horisontaalista ja laminaaria, eli kaivossa oleva vesi osoittaa pohjaveden laadun kaivon ympäriltä tietyllä syvyydellä. Tällöin passiivisella näytteenotolla voidaan saada kvantitatiivista dataa akviferin tietyltä syvyydeltä, mikä on suuri etu verrattuna perinteiseen näytteenottoon. Joskus virtaus voi olla myös jossain määrin vertikaalista, etenkin jos siiviläosa on yli kolmea metriä pidempi. Tällöin ympäröivien kerrosten pitoisuudet sekoittuvat ja homogenisoituvat eikä näytteenottosyvyydellä ole niin suurta merkitystä passiivista näytteenotinta käytettäessä. Passiivisen näytteenoton ei kuitenkaan uskota täysin syrjäyttävän perinteistä tapaa, sillä esimerkiksi juomavedeksi otettavan pohjaveden jatkoanalyysit vaativat edelleen pumpattua vesinäytettä. (CityChlor 2013, 14–15.)

Yksittäisestä noudinnäytteestä ja muista aktiivisella näytteenotolla suoritetuista näytteistä saatava data edustaa vain yksittäistä hetkeä tai melko lyhyttä aikaväliä, jolla ei saada selville hetkellistä vaihtelua tutkimuskohteessa. Tämän takia organismien altistusarviointia varten täytyy suorittaa useita näytteenottoja, joka tarkoittaa suurta työmäärää. Yleensä kerätty vesinäyttemäärä jää alle viiden litran johtuen

käsittelyvaikeuksista, kuljetuksista, prosessoinnista ja suuren näyttemäärän uuttamisesta. Tämän johdosta määritysrajat eivät usein ole riittävän alhaisia, jotta pystyttäisiin tunnistamaan HOC-yhdisteiden jäännöspitoisuuksia (trace, $\mu\text{g/l}$) tai ultrapieniä pitoisuuksia (ultra-trace, ng/l). Näiden pitoisuuksien kvantitatiivisia määritysrajoja tarvitaan selvittämään ympäristön kannalta merkitystä aiheuttaville yhdisteille, jotka biokonsentroituvat (kertyminen vedestä hengittämällä tai ihon kautta absorboitumalla) tai bioakkumuloituvat (kertyminen ihon kautta absorboitumalla, hengittämällä tai ravintoketjun kautta) sekä muutamille muille erittäin myrkyllisille orgaanisille yhdisteille. (Huckins ym. 2006, 4–5.)

4.4 Passiivisen näytteenoton määritelmä ja laitteiden kalibrointi

Puhuttaessa passiivisesta näytteenottimesta tarkoitetaan ihmisen tekemää laitetta, jossa näytteen kerryttäminen ja jäännöksen uuttaminen tapahtuu yhtäaikaaisesti ja täysin passiivisesti eli ilman ulkoista voimanlähdettä. Näytteenotto- tai konsentrintiprosessi tapahtuu diffuusion vaikutuksesta; aine kertyy suuripitoisesta näytematriisista pienemmän pitoisuuden omaavaan sorbenttiin. (Huckins ym. 2006, 7.)

Jotta voitaisiin kunnolla päätellä yhdisteiden ympäristössä oleva pitoisuus siitä pitoisuudesta, joka näytteenottimeen kertyy, täytyy kolmen vaatimuksen täytyä; 1) näytteenottimeen kertyvien pitoisuuksien täytyy olla verrannollisia ympäröiviin pitoisuuksiin ja kemiallisten vaihtumisastevakioiden ja jakautumiskertoimien täytyy olla riippumattomia analyttien ympäröivistä pitoisuuksista, 2) kohdeyhdisteille täytyy olla olemassa kalibrointidataa (kertymisvakiot ja jakautumiskertoimet), joka soveltuu tutkimuskohteen olosuhteille, sekä 3) näytteenottoprosessi ei saa huomattavasti vaikuttaa tutkittavien analyttien pitoisuuksiin tutkittavassa väliaineessa. Mikäli laitteet on kalibroitu laboratoriossa tai matemaattisten mallien avulla, tulee tämä ottaa huomioon kohdespesifisissä *in situ*-altistusolosuhteissa kentällä, jotka ovat varmasti erilaiset kuin olosuhteet laboratoriokalibroinnin aikana. (Huckins ym. 2006, 7.)

Käytännössä passiivisten näytteenottimien kalibrointi tarkoittaa niiden yhdistekohtaisten näytteenotin-vesi-jakautumiskertoimien (K_{pw} tai K_{sw}) sekä näytteenottoasteiden (R_s) määrittämistä tietyissä olosuhteissa. Tämä voidaan suorittaa lisäämällä näytteenottiin niin sanottuja PRC-yhdisteitä, jotka osoittavat yhdisteiden

käyttäytymisen näytematriisissa. PRC-yhdisteiden tulee olla samankaltaisia tutkittavien yhdisteiden fysikaalis-kemiallisilta ominaisuuksiltaan, mutta niitä ei saa löytyä tutkittavasta ympäristöstä. Esimerkiksi deuteroidut yhdisteet voivat toimia PRC-yhdisteinä. Kun tiedetään PRC-yhdisteiden määrät näytteenotimmessa ennen ja jälkeen näytteenoton, voidaan laskea tietyn yhdisteen päästöastevakio (k_e), jota käytetään näytteenotin-vesi-jakautumiskertoimien kanssa laskemaan näytteenottoaste, jota lopulta käytetään tietyn yhdisteen veteen liuenneen pitoisuuden laskemiseen. (Huckins ym. 2006, 50–51.) Esimerkiksi lähteessä Smedes ym. (2009) esitetään kokeellisesti saadut laskukaavat näytteenotin-vesi-jakautumiskertoimen määrittämiseksi silikonikumin osalta PAH-yhdisteille.

4.5 Veteen liuenneen pitoisuuden määrittäminen PRC-yhdisteillä

Huckins ym. (2006, 50–51) mainitsevat SPMD-näytteenotimmelle (kts. luku 4.7) seuraavaksi esitettävät kaavat tietyn yhdisteen veteen liuenneen pitoisuuden määrittämiseksi PRC-yhdisteitä käyttäen. Samat laskukaavat pätevät periaatteessa myös muihin samankaltaisiin näytteenottimiin.

Ensin määritetään päästöastevakio PRC-yhdisteiden häviämisen perusteella:

$$\boxed{k_e = -\frac{\ln(N/N_0)}{t}}, \text{ missä} \quad (1)$$

k_e = päästöastevakio [1/d]

N = PRC:n massa näytteenoton jälkeen [ng]

N_0 = PRC:n massa ennen näytteenottoa (nollanäyte) [ng]

t = näytteenottoaika [d]

Seuraavaksi määritetään tietyn yhdisteen näytteenottoaste:

$$\boxed{R_s = V_s K_{sw} k_e}, \text{ missä} \quad (2)$$

R_s = yhdisteen näytteenottoaste [1/d]

V_s = näytteenottimen tilavuus [l]

K_{sw} = näytteenotin-vesi-jakautumiskerroin

k_e = päästöastevakio [1/d]

Lopulta voidaan määrittää tietyn yhdisteen veteen liuennut osuus:

$$\boxed{C_w = \frac{N}{V_s K_{sw} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_s t}{V_s K_{sw}}\right) \right]}}, \text{ missä} \quad (3)$$

C_w = yhdisteen veteen liuennut pitoisuus [ng/l]

N = yhdisteen näytteenottimeen kertynyt massa [ng]

V_s = näytteenottimen tilavuus [l]

K_{sw} = yhdisteen näytteenotin-vesi-jakautumiskerroin

R_s = yhdisteen näytteenottoaste [1/d]

t = näytteenottoaika [d]

4.6 Passiiviset näytteenottotavat pohjavedestä ja niiden toiminnan teoriaa

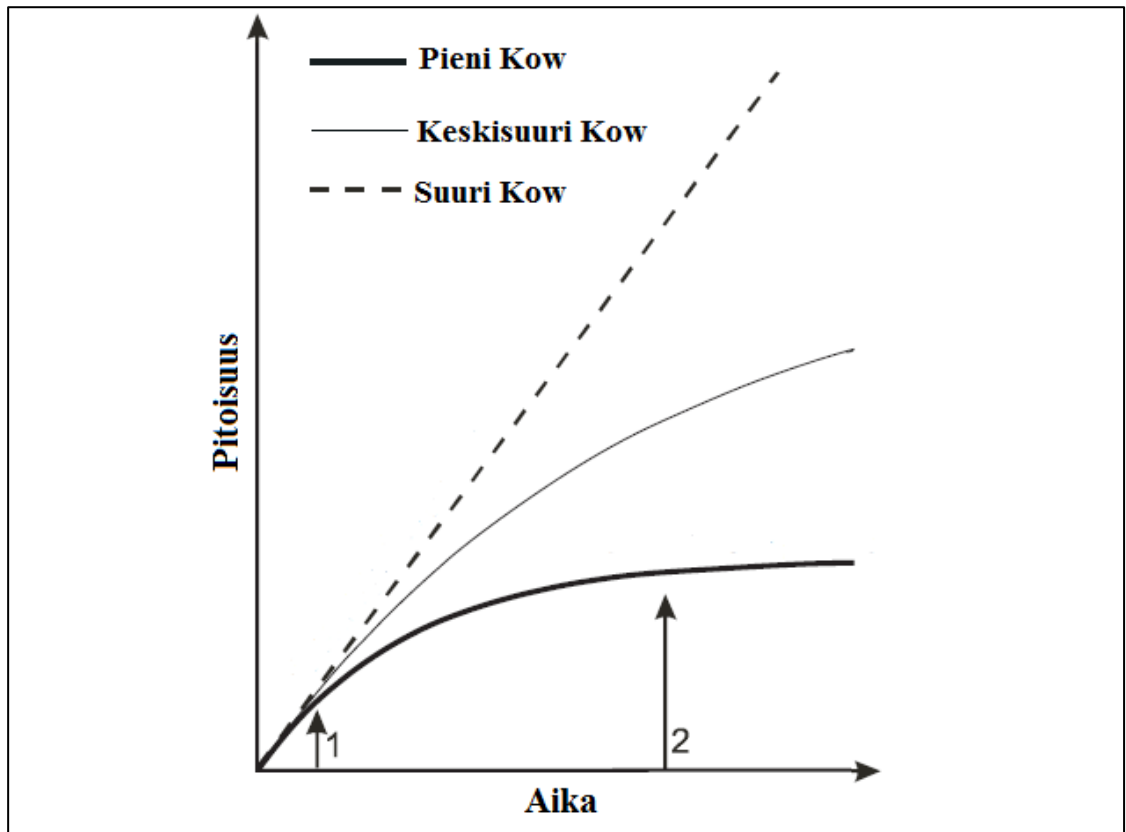
Passiiviset näytteenottimet voidaan periaatteessa jakaa kolmeen alakategoriaan; noutimiin, diffuusioon pohjautuviin tasapainonäytteenottimiin ja integroituviin näytteenottimiin (CityChlor 2013, 19). Näytteenottimet voidaan jakaa myös muilla tavoin; ne voidaan jakaa keräämiensä yhdisteiden perusteella esimerkiksi poolisiin ja poolittomiin näytteenottimiin tai rakenteensa mukaan esimerkiksi yksi- tai kaksifaasiin näytteenottimiin (Seethapathy ym. 2007, 8; Rusina 2012, 37).

Yleensä passiivinen näytteenotin muodostuu vastaanottavasta faasista ja tätä suojaavasta rajapinnasta. Rajapinta voi olla esimerkiksi tietystä materiaalista hyvin ohueksi valmistettu läpäisevä tai puoliläpäisevä membraani. Vastaanottavan faasin materiaalivalinta ja geometria riippuvat tutkittavasta analytyttistä ja tutkimuksen

tarkoituksesta, ja se voi olla esimerkiksi liuotin, kemiallinen reagenssi tai huokoinen adsorbentti. Faasi vangitsee tutkittavia kontaminantteja ja se toimii kahdella eri alueella: kineettisellä (kinetic sampling) ja/tai tasapainoalueella (equilibrium sampling). (CityChlor 2013, 19–20.)

Tasapainoalueella toimivan näytteenottimen näytteenottoaika täytyy olla niin pitkä, että vastaanottavan faasin ja ympäröivän väliaineen välille muodostuu termodynaaminen tasapainotila, jolloin näytteenottimessa havaittava tutkittavan yhdisteen pitoisuus on yhtä suuri kuin ympäröivässä väliaineessa. Pitoisuus voidaan laskea, mikäli tiedetään yhdisteen jakautumiskerroin näiden kahden väliaineen kesken, joka on hankittu kokeellisesti laboratoriakalibroinneilla. Kineettisellä alueella toimivan faasin massamuunnosnopeuden oletetaan olevan lineaarisesti riippuvainen faasin ja ympäröivän väliaineen (veden) välisen yhdisteen kemiallisen aktiivisuuden erosta. Näytteenottoon kertynyt pitoisuus riippuu väliaineen sisältämän yhdisteen pitoisuudesta ja näytteenottoajasta. Lähteessä ITRC (2006, 75) puhutaan tällaisesta näytteenottimesta termillä ”infinite sink” eli vapaasti suomennettuna loputon nielu. Jos näytteenottimen näytteenottoaste tiedetään, voidaan lopulta laskea väliaineen sisältämän kontaminantin aikapainotettu keskiarvopitoisuus. Näytteenottoasteen täytyy kuitenkin olla muuttumaton koko näytteenottoajan eikä näytteenottimesta saa irrota tutkittavia molekyylejä vaikka väliaineen pitoisuus pienenesi. (CityChlor 2013, 19–20.)

Kuvassa 4 on esitetty pitoisuuskuvaajat ajan funktiona samassa näytteenottimessa yhdisteille, joilla on eri oktanoli-vesi-jakautumiskertoimet (K_{ow}). Kerroin kuvaa yhdisteen rasvaliukoisuutta ja se vaikuttaa yhdisteen kertymiseen näytteenottoon. Kuvan kohdassa 1 eli pian näytteenoton aloittamisen jälkeen kaikki yhdisteet ovat kineettisellä alueella, kun taas kohdassa 2 yksi yhdiste on saavuttanut tasapainon, toinen lähestyy sitä ja kolmas on edelleen kineettisessä kertymisvaiheessa. Jotkin passiiviset näytteenottimet voivat siis materiaalivalinnoista riippuen toimia sekä kineettisellä että tasapainoalueella. (Booij ym. 2000, 1.)

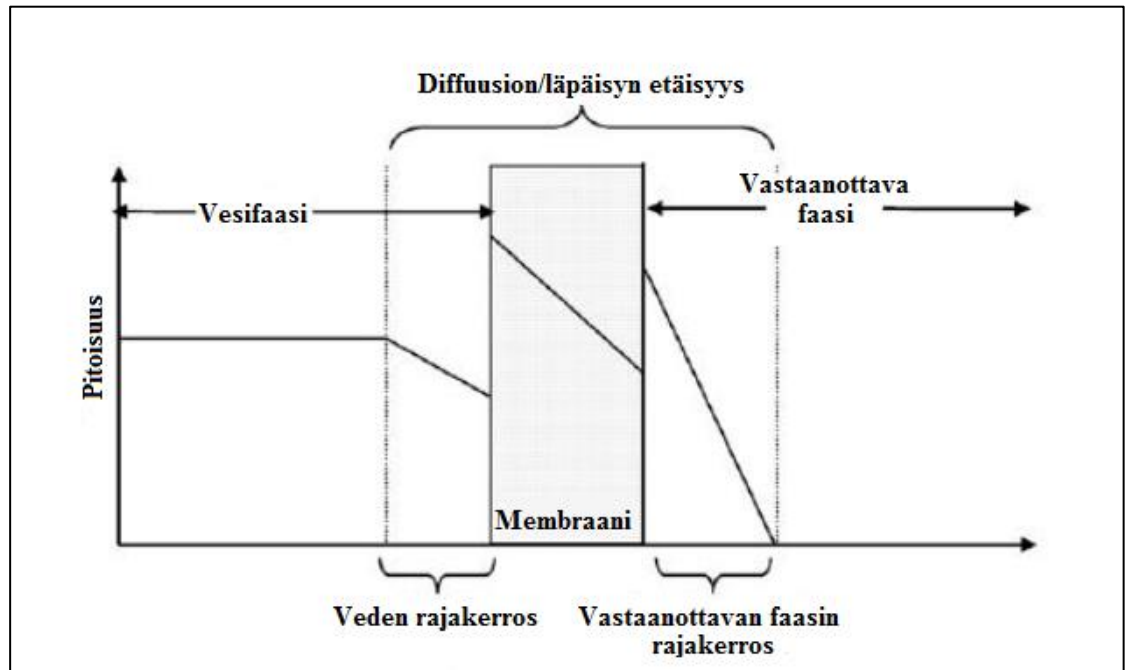


KUVA 4. Kolmen eri yhdisteen kertymiskuvaaajat ajan funktiona samassa näytteenottimessa (mukailten Booij ym. 2000, 1)

Rajapinnan sisällä konvektiovaikutus molekyylien siirtymiselle on estetty, joten siirtyminen tapahtuu ainoastaan Fickin diffuusiolakiin perustuen ja rajapinnat voivat olla kahta eri tyyppiä. Diffuusiotyypin rajapinnoissa näyte diffundoituu näytteenotinta ympäröivän staattisen vesikerroksen läpi. Läpäisyvaikutukseen perustuvissa rajapinnoissa näyte läpäisee membraanin kolmessa eri vaiheessa: Ensin analyytti adsorboituu membraanin pinnalle, josta se liukenee ja diffundoituu membraaniin ja lopulta desorptoituu membraanin sisäpinnalta. Väliaineen ollessa vesi käytetään rajapintamateriaaleina usein erilaisia polymeerejä, kuten esimerkiksi PE:tä, PDMS:ää, polysulfonia, regeneroitua selluloosaa, silikoni-polykarbonaatteja, selluloosa-asetaattia, PTFE:tä, nailonia tai PVC:tä. Myös huokoisia materiaaleja voidaan käyttää rajapintamateriaalina, jolloin molekyylien kulkeutuminen tapahtuu materiaalin mikroskooppisiin koloihin jääneen ilman tai veden välityksellä. (CityChlor 2013, 21.)

Kuitenkaan rajapintamateriaali ei ole ainoa näytteenottoastetta määrittävä elementti. Näytteenottimen ja tutkittavan veden välille muodostuu veden rajakerros ja vastaanottavan faasin ja membraanin välille faasin rajakerros. Näiden välistä pitoisuusmuutosta näytteenottimen eri osissa esitetään näytteenottimen profiilina

kuvassa 5 (periaatteessa kuvaan voisi vielä sisältyä veden ja membraanin välille muodostuva biofilmi). Veden virtausnopeuden ollessa pieni näillä rajakerroksilla voi olla suuri rooli analyytin kulkeutumisessa ja sen myötä näytteenottoasteessa. Näytteenottimen näytteenottoaste on pääasiassa riippuvainen siitä prosessista, joka on hitaampi; membraanin läpäisy tai diffuusio staattisen rajapinnan läpi. (CityChlor 2013, 21.)



KUVA 5. Erään näytteenottimen pitoisuusprofiili (mukailten CityChlor 2013, 21)

Taulukossa 2 on esitetty yhteenveto perinteisen ja passiivisen näytteenottotavan pääasiallisista eroavaisuuksista pohjavesinäytteenotossa. Taulukosta nähdään, kuinka passiivisten näytteenottimien käyttö ei vaikuta havaintoputken tai kaivon luonnolliseen tilaan juuri lainkaan verrattuna perinteiseen pumppausmenetelmään ja kuinka näytteenottosyvyys on spesifimpi kuin perinteisessä menetelmässä.

TAULUKKO 2. Passiivisen näytteenoton edut (mukailten CityChlor 2013, 15)

Perinteinen näytteenotto	Passiivinen näytteenotto
<ul style="list-style-type: none"> • Vesi sekoittuu tyhjentämisestä johtuen • Vesi on peräisin näytteenottoalueen ylä- ja alapuolelta • Tuloksena käynnissä olevan muutostilan painottama keskiarvopitoisuus • Perustuu tiettyyn esipumppausmäärään tai tietyn parametrin stabiloitumiseen • Kaasut vaihtuvat ja sekoittuvat • Voi aiheuttaa suurta pyörteisyyttä • Kolloidit ja veteen liukenemattomat nesteet lähtevät liikkeelle 	<ul style="list-style-type: none"> • Ei veden pakotettua sekoittumista • Näyte saadaan tietyltä syvyydeltä • Kaivolle aiheutuva häiriö ja sekoittuminen vähäistä • Edustaa luonnollista tilaa • Mahdollistaa keskiarvopitoisuuksien määrittämisen riippuen altistusajasta

4.7 Kaupallisesti saatavilla olevia passiivisia näytteenottimia

Tässä luvussa esitetään muutamia eniten tutkittuja ja kaupallisesti saatavilla olevia näytteenottimia sekä perustellaan työn kokeellisessa osuudessa kokeillun omavalmisteinen silikonikumin valintaa näytteenottimeksi. Näytteenottimien rakenne ja toimintaperiaate kuvataan lyhyesti sekä se, mihin tarkoitukseen niitä käytetään. Kuvassa 6 esitetään tässä luvussa esitellyt kaupalliset näytteenottimet. Suomen geoteknillinen yhdistys ry (2002, 36) on todennut, että Suomessa orgaanisen aineksen pienten pitoisuuksien tutkimiseen soveltuvia näytteenottovälineitä on hyvin niukasti saatavilla.



KUVA 6. Esiteltävät passiiviset näytteenottimet (kuvasuhteet eivät täsmää), vasemmalta oikealle: PDB, SPMD, Chemcatcher, POCIS ja Ceramic Dosimeter

PDB (Polyethene Diffusion Bag)

PDB-näytteenotin (suom. polyeteeninen diffuusiopussi) on haihtuvien orgaanisten yhdisteiden eli VOC-yhdisteiden seurantaan tarkoitettu passiivinen näytteenotin, jota on käytetty erityisesti pohjaveden havaintoputkissa. Näytteenotin muodostuu putkimaisesta, noin neljän millin paksuisesta LDPE-kalvosta, joka toimii puoliläpäisevänä membraanina. Putken sisäosa täytetään ionivaihdetulla vedellä, joka toimii näytteenä, ja putki suljetaan. Näytteenottimia on saatavilla sekä tyhjinä että valmiiksi täytettyinä. Näytteenottimia on saatavilla erikokoisina, yleisimmin ne ovat pituudeltaan 18”–24” (45–60 cm) ja halkaisijaltaan 1,25”–1,75” (3,1–4,4 cm). Tämän kokoiisiin näytteenottimiin mahtuu 200–350 ml näytevettä. Näytteenottimiin on myös saatavilla ulkoisia suojaverkkoja ja metallikehikoita esimerkiksi sedimenttitutkimuksia varten. Näytteenottimia on mahdollista ripustaa sarjaan, jolloin saadaan kerralla tutkittua eri syvyyksien yhdistepitoisuuksia. (ITRC 2004, 44–55.)

PDB:n toimintaperiaate perustuu molekyylien diffuusion LDPE-kalvon läpi. Eniten näytteenottimella on tutkittu poolittomia VOC-yhdisteitä, joiden molekyylikoko on alle 10 Å. Kuitenkaan esimerkiksi metallit ja muut epäorgaaniset yhdisteet eivät diffundoidu membraanin läpi. VOC-yhdisteet läpäisevät LDPE-kalvon diffuusion sekä luonnollisen virtauksen seurauksena. Näytteenoton alkuhetkellä ionivaihdetussa näytevedessä ei ole ollenkaan orgaanisia yhdisteitä, joten se kerää niitä ympäröivästä

näytematriisista, kunnes se saavuttaa tasapainon ympäristön kanssa. Lopulta näyteveden pitoisuus muuttuu sitä mukaan, kun ympäröivän veden pitoisuus muuttuu, eli tuloksena saadaan näytteenottimen poistohetken aikainen pitoisuus. Suositeltu vähimmäisnäytteenottoaika on kaksi viikkoa. Kun haluttu näytteenottoaika on saavutettu, näytteenotin poistetaan näytematriisista ja sen sisältämä vesi valutetaan näytepulloon mahdollisimman pian varoen haihtuvien yhdisteiden katoamista. (ITRC 2004, 46–48.)

SPMD (Semipermeable Membrane Device)

SPMD-näytteenotin (suom. puoliläpäisevä membraanilaite) on pintavesien vapaasti liuenneiden kemikaalipitoisuuksien seuraamiseen tarkoitettu integroiva näytteenotin, jonka toimintaperiaate matkii rasvakudoksen biokonsentroitumista. Lisäksi SPMD:tä on tutkittu pohjavesi- ja ilmanäytteenottimena. Näytteenotin muodostuu litteästä (paksuus 50–100 µm) LDPE-kalvosta, jonka sisäosa täytetään neutraalilla ja suurimolekyylipainoisella (>600 Da) lipidifilmillä (yleensä trioliinillä), joka ei pääse poistumaan näytteenottimesta. Näytteenottimia on saatavilla erikokoisina, yleisimmän ollessa leveydeltään 2,5 cm ja pituudeltaan 91,4 cm. Tämän kokoinen näytteenotin sisältää yhden millilitran trioliiniä ja on massaltaan 4,4–4,6 g. Näytteenottimiin on saatavilla etenkin pintavesinäytteenottoon suojaksi metallisia ”spider”-kehikoita, joiden sisälle voi kierittää maksimissaan viisi yksittäistä SPMD:tä. (ITRC 4, 57–58; Huckins ym. 2006, 89.)

SPMD-näytteenottimissa voidaan soveltaa PRC-yhdisteiden käyttöä (kts. luvut 4.4 ja 4.5), jolloin niiden käytössä tulee huomioida tutkimusympäristöön soveltuvien referenssiyhdisteiden käyttö. Valitut yhdisteet lisätään näytteenottimessa suoraan lipidin joukkoon. SPMD:llä voidaan tutkia poolittomia orgaanisia yhdisteitä lähes missä vain ympäristössä. Onnistuneisiin tutkimuksiin kuuluvat PCB- ja PAH-yhdisteet, organoklooriset pestisidit, dioksiinit ja furaanit, eräät organofosfaatit sekä pyretroidiset pestisidit. Koska SPMD on integroiva näytteenotin, sen kerryttämä pitoisuus on ajasta riippuvainen; esimerkiksi 30 päivän ajan näytettä kerännyt näytteenotin, jonka näytteenottoasteeksi on määritetty 5 l/d, on kerryttänyt näytettä 150 l määrästä tutkittavaa näytematriisia. Kun näyte on kerätty ja SPMD on toimitettu laboratorioon, siihen kertyneet kemikaalit uutetaan esimerkiksi heksaanilla, jota

jatkokäsitellään tarpeen mukaan ja lopulta analysoidaan. Näytteenotin on kertakäyttöinen. (ITRC 2004, 58–60.)

Chemcatcher

Chemcatcher-näytteenotin on yksi monipuolisimmista passiivisista näytteenottimista. Sillä voidaan tutkia vesimatriisista esimerkiksi jäännösmetalleja, PAH-yhdisteitä, pestisidejä ja lääkeaineiden jäämiä riippuen membraani- ja faasivalinnoista. Näytteenotinta on käytetty pääasiassa integroivana, mutta sen käyttö tasapainotilaan saakka on myös mahdollista. Chemcatcherista on sen keksimisen jälkeen vuonna 2000 tehty kolme erilaista mallia, joista viimeisin muodostuu kahden PTFE-levyn väliin kiinnitettävästä faasilevystä ja vaihtoehtoisesti jostain tietystä membraanista näiden välillä. Näytteenottopinta-ala on uusimmassa mallissa 14,5–17,5 cm². Faasimateriaalina käytetään Empore-levyjä (C₁₈, SDB-RPS, SDB-XC ja kelatiinilevy) riippuen siitä, mitä yhdisteitä halutaan tutkia. Valitsemalla näytteenottimeen lisäksi jokin membraani, voidaan näytteenotosta tehdä selektiivisempää. Yleisiä membraanimateriaaleja ovat selluloosa-asetaatti, LDPE, polysulfoni ja polyeetterisulfoni. Membraanin voi jättää pois esimerkiksi silloin, kun halutaan tutkia integroivasti kohteen lyhytaikaista konsentraatiovaihtelua. Esimerkiksi PAH-yhdisteiden tutkimiseksi parhaiksi materiaalivalinnoiksi on todettu C₁₈-faasi LDPE-membraanilla päällystettynä. Näytteenottimet voidaan kalibroida laboratoriossa hallituissa olosuhteissa, mutta niissä on myös sovellettu PRC-yhdisteiden käyttöä *in situ*-olosuhteiden selvittämiseksi (kts. luvut 4.4 ja 4.5). (Charriau ym. 2015, 1–7.)

POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

POCIS-näytteenotin (suom. polaaristen orgaanisten yhdisteiden integroiva näytteenotin) on suunniteltu veteen liukenevien poolisten tai hydrofiilisten orgaanisten yhdisteiden seurantaan vesiympäristössä. Koska POCIS kerryttää hydrofiilisten eli vesiliukoisten kemikaalien veteen liuennutta osuutta, se siis matkii vesiorganismien hengittämällä tapahtuvaa altistumista. POCIS koostuu kiinteästä sorbenttimateriaalista, joka on kiinnitetty kahden huokoisen polyeetterisulfonimembraanin väliin. Membraanit päästävät veden ja siihen lienneiden kemikaalien kulkemaan sorbentin läpi, johon tietyt kemikaalit jäävät vangeiksi. Membraanit pysyvät paikoillaan ruostumattomasta teräksestä tai jollain muulla

inertistä materiaalista valmistetuilla tukilevyillä. Tyypillisen näytteenottimen sorbentti-massasuhde on noin $180 \text{ cm}^2/\text{g}$ ja sorbenttimateriaalin pinta-ala on noin 41 cm^2 . Tukitankoon pystytään kiinnittämään useampi kuin yksi näytteenotin samanaikaisesti. Näytteenottimelle on olemassa myös vaihtoehtoinen suojaava kanisteri, joka estää roskien pääsyn näytteenottimien pinnalle. (ITRC 2004, 70.)

POCIS-näytteenottimet pystyvät kerryttämään esimerkiksi pestisidejä, lääkeaineita, kuluttajien hygieniatuotteisiin liittyviä kemikaaleja, teollisuus- ja kotitaloustuotteiden kemikaaleja ja näiden hajoamistuotteita. Näytteenottimien avulla on tutkittu noin 120 erilaista kemikaalia ja periaatteessa ne kerryttävät mitä tahansa kemikaalia, jonka $\log K_{ow} < 3,0$. Näytteenoton jälkeen sorbenttimateriaali uutetaan sopivaan orgaaniseen liuottimeen, jota jatkokäsitellään tarpeen mukaan ja joka lopulta analysoidaan. Tuloksena saadaan tutkitun kemikaalin aikaintegroitu keskiarvo tutkimusajanjaksolta. (ITRC 2004, 71–72, 74.)

Ceramic Dosimeter

Ceramic Dosimeter -näytteenotin (suom. keraaminen dosimetri) on ulkomuodoltaan viisi senttiä pitkä keraaminen putki, joka on halkaisijaltaan yhden sentin. Putkessa on noin viiden nanometrin kokoisia huokosia. Putken sisään asetetaan kiinteä sorbenttimateriaali, jota voidaan vaihdella tutkittavista yhdisteistä riippuen. Putken molempiin päihin kiinnitetään PTFE-tulpat pitämään sorbenttimateriaali putken sisällä. Näytteenottimeen voidaan asentaa teräksinen suojakehys, jotta välttyttäisiin näytteenoton aikaisilta kolhuilta. (CityChlor 2013, 34.)

Ceramic Dosimeteriä käytetään integroivana näytteenottimena ja sillä tutkitaan haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Tutkimuksia on suoritettu etenkin pohjavesistä. Kontaminantit diffundoituvat näytteenottimen keraamisen ”membraanin” läpi ja adsorboituvat putken sisällä olevaan sorbenttiin. Halutun näytteenottoajan jälkeen näytteenottimesta poistetaan sorbenttimateriaali ja siitä uutetaan tutkittavat yhdisteet. CityChlor-raportti (2013, 35) esittää taulukoituna miniminäytteenottoaikoja muutamille yhdisteille, jotta niiden määrittäminen voidaan saavuttaa; esimerkiksi naftaleenin vesipitoisuus $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ vaatii 330 vuorokauden näytteenoton, kun taas $10 \mu\text{g}/\text{l}$ pitoisuuteen riittäisi kolmen päivän näytteenotto. Usein näytteenotinta siis käytetään useiden kuukausien ajan. (CityChlor 2013, 34–35.)

Silikonikumi ja muut yksifaasiset polymeerinäytteenottimet

Silikonikumista ei varsinaisesti ole julkaistu kaupallista versiota, mutta sellainen on mahdollista valmistaa omatoimisesti pienin kustannuksin, kuten tässä opinnäytetyössä tehtiin. Silikonikumia näytteenottomateriaalina on tutkittu runsaasti muutaman vuoden ajan ja sille on kehitelty laboratoriokokeiden avulla kalibrointi-arvoja ja laskukaavoja eräiden yhdisteiden vapaasti liuenneiden pitoisuuksien määrittämiseen.

Silikonikumista, kuten muistakin pelkästä polymeeristä koostuvista näytteenottimista tekee kätevän se, että ne ovat yksifaasisia. Esimerkiksi tässä luvussa edellä mainittu SPMD on kaksifaasinen, koska siinä on sekä membraani että vastaanottava lipidi. Yksifaasisissa näytteenottimissa materiaali hoitaa membraanin ja vastaanottavan faasin tehtävät yhtä aikaa, niitä on helppo käsitellä ja niistä tuloksien määrittäminen on yksinkertaisempaa, koska niissä tarvitsee huomioida vain yksi jakautumiskerroin. Lisäksi silikonia on mahdollista käyttää useaan kertaan, kun sen puhdistaa ja esikäsittelee uudelleen. (Rusina 2012, 7.) Tarkemmin silikonikumin käytöstä näytteenottimena kerrotaan työn kokeellisessa osuudessa luvussa 6.1.

4.8 Passiivisella näytteenotolla toteutettuja tutkimuksia

Tässä luvussa esitetään muutamia tutkimuksia, joissa on sovellettu erilaisten passiivisten näytteenottimien käyttöä. Erilaisia tutkimuksia löytyy internet-hauilla ympäri maailman tuhansittain ja uusia näytteenottotekniikoita kehitetään koko ajan.

Silikonikumin käyttö Belgian satamissa

Monteyne ym. (2013) ovat julkaisseet tutkimuksen silikonikumisten näytteenottimien sovellutuksista Belgian satamissa. Tutkimus koski PAH- ja PCB-yhdisteiden veteen liuenneita pitoisuuksia ja se kesti neljä vuotta. Silikoniliuskoja uitettiin meressä aina kuusi viikkoa kerralla. Kirjallisuuden mukaan näytteenottimien näytteenottoasteen (R_s , sampling rate) mallintamiseksi on olemassa useita keinoja, joista sopivimmaksi todettiin epälineaarinen pienimmän neliösumman menetelmä (NLS, non-linear least squares, samaa menetelmää sovelletaan Smedes & Booij 2012). Tästä menetelmästä käytettiin kahta eri mallia, joiden välillä todettiin jopa 30 %:n pitoisuuseroja.

Tarkemmaksi tavaksi todettiin malli, joka ottaa huomioon näytteenottoasteen pienenemisen yhdisteen molekyylikoon kasvaessa. R_s vaihteli eri yhdisteiden välillä 0,9–34,8 l/d. Mittausasemasta riippuen viidentoista eri PAH-yhdisteen summa vaihteli välillä 3,9–170 ng/l ja neljäntoista eri PCB-yhdisteen summa välillä 0,03–3,1 ng/l. Suurimpia pitoisuuksia todettiin rannikon tuntumassa. Viiden mailin (~8 km) päässä rannikosta pitoisuudet olivat selkeästi pienemmät. Vertailussa vesinäytteisiin PAH-yhdisteiden pitoisuudet passiivisissa näytteenottimissa eivät korreloineet keskenään. Vesinäytteiden pitoisuudet myös vaihtelivat suuresti, luultavasti johtuen meriveden vaihtelevasta virtauksesta. PCB-pitoisuuksia ei vesinäytteistä edes pystytty määrittämään, koska pitoisuudet olivat alle määrittäysrajan.

POCIS- ja SPMD-näytteenottimien käyttö Norjan rannikolla

Harman ym. (2009) arvioivat Norjan rannikolla öljyteollisuuden käyttämien prosessivesien ympäristövaikutuksia meriveteen käyttämällä kaupallisia POCIS- ja SPMD-näytteenottimia. Näytteitä kerättiin 44 päivän ajan. Tutkimuksen kohteena olivat AP- ja PAH-yhdisteet. Pitoisuudet määritettiin käyttäen empiiristä kerääntymämallia, PRC-yhdisteitä ja laboratoriossa määriteltäviä näytteenottoasteita (R_s). Tuloksissa todettiin lyhytketjuisten AP- ja NPD-yhdisteiden pitoisuuksien olevan selvästi mitattavissa noin kahden kilometrin etäisyydellä prosessivesien laskupaikalta, mutta ne eivät olleet niin korkeat, että niistä olisi biologista uhkaa. Yhdisteiden pitkäaikaisvaikutukset kaipaavat kuitenkin lisätutkimuksia. Mainittujen näytteenottimien käyttö todettiin hyödylliseksi riskinarvioinnin kannalta, sillä niitä käyttämällä pystyttiin toteamaan vedessä jopa pikogramman (10^{-12} g) suuruisia pitoisuuksia. Lisäksi POCIS-näytteenotin saattaa olla tämän hetken ainoa menetelmä, jolla voidaan havaita liuenneita alkyylifenoleita mainitussa pitoisuusluokassa. Naftaleenin ja alkaalinaftaleenin jäännöspitoisuuksien mittaaminen SPMD:llä todettiin kuitenkin hankalaksi taustakontaminoitumisen takia.

Passiivisen näytteenottimen ja eliöstön vertailu

Mäenpää ym. (2015) tutkivat PCB-yhdisteiden jakautumista Kernaalanjärvellä järviekosysteemissä ja sen purkureitillä passiivisten näytteenottimien avulla. Tasapainoon perustuvilla passiivisilla näytteenottimilla, jotka oli valmistettu silikonikumista ja PE-muovista, mitattiin veden ja sedimentin sisältämiä vapaasti

liuennetta PCB-pitoisuuksia sekä kemiallista aktiivisuutta, joiden lisäksi analysoitiin myös alueen eliöstöä. PCB-yhdisteille laskettiin myös tasapainopitoisuudet ja kemialliset aktiivisuudet mallilipideissä.

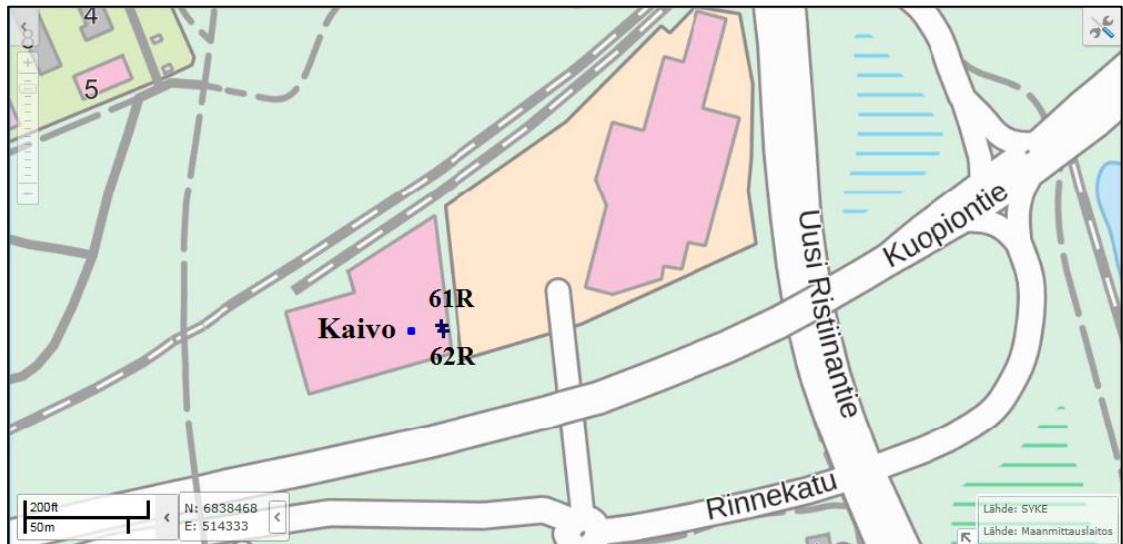
Edellä mainitun tutkimuksen tuloksissa todettiin kohteen ekosysteemin olevan epätasapainossa tutkittujen näytematriisien (sedimentti, vesi ja eliöstö) välillä. PCB-yhdisteiden kemiallinen aktiivisuus oli sedimentissä korkeampi kuin vedessä, josta pääteltiin sedimentin toimivan yhdisteiden lähteenä ja että nettodiffuusio tapahtuu sedimentistä veteen. Mitatut ja lipidinormalisoidut PCB-pitoisuudet eliöstössä olivat pääosin tasapainopitoisuuksien alapuolella suhteessa lipidi-sedimentti ($C_{Lip->Sed}$) ja lipidi-vesi ($C_{Lip->W}$), mikä viittasi organismeissa havaittavien PCB-tasojen olevan alle maksimijakautumistasojen. Tutkimus todettiin hyväksi esimerkiksi passiivisten näytteenottimien monikäyttöisyydestä kentällä. Niiden käytön todettiin myös helpottavan PCB-yhdisteille altistumisen ja niiden kohtalon ymmärtämistä niillä saastuneessa järvessä ja sen purkureitillä. Lisäksi todettiin, että passiivinen näytteenotto voitaisiin sisällyttää EU:n vesipuitedirektiivin toimeenpanoon, sillä siten saatavat tiedot voisivat täydentää säädettyjä altistusarvioita vedessä ja sedimenteissä.

5 TUTKIMUKSEN NÄYTTEENOTTOKOHDE

Työn kokeellisessa osuudessa testattiin itserakennetun passiivisen näytteenottimen toimintaa niin kentällä (*in situ*) kuin laboratoriossa tunnetuissa pitoisuuksissa. Tutkimuskohteen valinnassa hyödynnettiin Suomen ympäristökeskuksen (2016a) Hertta-tietokannan tietoja sekä konsultoitiin Etelä-Savon elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen (ESELY) pohjavesiasiantuntijaa Anne Petäjä-Ronkaista. Näytteenottimia haluttiin kokeilla mahdollisimman suurissa pitoisuuksissa, mutta näytteenotto ei kuitenkaan saanut häiritä vesienhoidon seuranta tutkimuksia, joita tietyissä pohjavesiputkissa tehtiin.

Näytteenottokohteena kentäkokeissa oli Mikkelin Pursialan pohjavesialue, tarkemmin nykyisen Tokmannin alue Setrimäellä, jossa on ennen sijainnut Valtion Rautateiden omistama kreosoottikyllästämö. Alueelta valittiin Hertta-tietokannan perusteella kaksi pohjavesiputkea (kuva 7), joissa on jo ennen todettu mitattavissa olevia PAH-pitoisuuksia. Putket pyrittiin valitsemaan siten, että niissä havaitut pitoisuudet olisivat

mahdollisimman suuria, jotta varmistuttaisiin näytteenottimen kyvystä kerätä PAH-yhdisteitä. Työn edetessä kuitenkin havaittiin, että putki 61R on luultavasti roudan takia vioittunut, joten siitä ei pystytty suorittamaan näytteenottoa. Tämän takia toiseksi näytteenottokohteeksi valittiin putkien kanssa samassa kellaritilassa sijainnut kaivo (sijainnin approksimaatio kuvassa), joka oli noin viiden metrin etäisyydellä putkesta 61R.



KUVA 7. Karttakuva näytteenottokohteesta (Suomen ympäristökeskus 2016b)

5.1 Kohteen historiaa

Tutkimusalueella toimi vuosina 1905–1985 kreosoottikyllästämö, jonka pinta-ala oli noin 8 hehtaaria. Kyllästystoiminnan jätteet johdettiin alueella olleeseen suohon, josta ne ovat aikojen saatossa imeytyneet maaperään ja päässeet pohjavedenpinnan alle aina peruskallioon asti. (Ramboll Finland Oy 2012.)

Pursialan pohjavesialue on Mikkelille tärkeä, sillä kaupungin päävedenottamo sijaitsee kyseisellä alueella. Kyllästämöltä vedenottamolle on matkaa noin 1,5 km. Vedenottamo otettiin käyttöön 1959 ja sen pohjavedessä todettiin löytyneen fenoleita jo vuonna 1960. Alueen maaperää on puhdistettu useaan otteeseen, jo 60- ja 80-luvuilla, mutta näistä ei ole jäljellä dokumentteja. Vuonna 2002 puhdistettiin nykyisen Lidlin alueen maaperä. Kreosoottikyllästämön alueella suoritettiin vuonna 2008 massanvaihto pohjaveden pintaan asti, jossa alueelta poistettiin noin 80 000 tonnia PAH-pitoista maata ja rakennusjätettä. Vuonna 2009 aloitettiin pohjaveden käsittely entisen kyllästämön kohdalla. Vuoden 2012 syyskuuhun mennessä pohjavettä oli

pumpattu noin 25 000 m³ ja siitä on poistettu yli 120 kg erilaisia hiilivety-yhdisteitä (josta 24 kg PAH-yhdisteitä). Tähän aikaan kyllästämöalueen pohjavedessä mitattiin 1000–1500 µg/l PAH-yhdisteitä ja kreosootin todettiin muodostaneen faasin kalliopintaan. Pitoisuudet kuitenkin laimenivat reilusti alavirtaan ja vedenottamon alueella ne olivat enää 0–0,8 µg/l. (Ramboll Finland Oy 2012.)

5.2 Kohteen nykytila ja -toiminta

Kreosootikyllästämön paikalla sijaitsee nykyään Tokmannin tavaratalo ja sen parkkipaikka. Samalla maa-alueella toimii myös kauppakeskus Setri. Suomen ympäristökeskuksen (2016a) Hertta-tietokannan mukaan viimeisimmät PAH-yhdisteiden mittaukset alueella on suoritettu vuonna 2012, mutta Rambollilta saadut viimeisimmät tulokset ovat vuoden 2014 alusta. Tokmannin vierellä on vielä nykyäänkin (kevät 2016) kontit, joissa jatketaan suoja-pumppausta kreosootin kulkeutumisen estämiseksi kohti vedenottamoita. Puhdistusprosessi on kolmeosainen: ensin pohjavesi pumpataan kahteen kertaan painovoimaiseen erotukseen, jossa veden sisältämä rauta saostetaan, jonka jälkeen seuraa käsittely aktiivihieillä ja vetyperoksidilla. Käsittelyä jatketaan määrittelemättömän ajan, mutta alue tuskin koskaan tulee puhdistumaan täysin kreosootin vaikutuksesta, vaikka käsittely on todettu puhdistuskyvyltään erittäin tehokkaaksi (Kiukas 2016).

Suomen ympäristökeskuksen (2016a) Hertta-järjestelmästä löytyvän Pursialan pohjavesialueen luokittelun mukaan Pursialan pohjavesialue luokitellaan I-luokkaan eli se on vedenhankintaa varten tärkeä pohjavesialue, lisäksi se on luokiteltu riskialueeksi. Alueen määrällinen tila on hyvä, mutta kemiallinen tila huono. Luontaisesti alueella muodostuu alle 2000 m³/d pohjavettä, kun Pursialan ottamolta otetaan noin 7600 m³/d sisältäen tekopohjaveden muodostamisen ja rantaimetyymisen. Syitä huonoon kemialliseen tilaan ovat suolan ja muiden aineiden kulkeutuminen pohjaveteen, yhden tai useamman laatu-normin ylittyminen, talousvedeksi otettavan veden laadun heikkeneminen, käyttömahdollisuuksien merkittävä heikkeneminen sekä muodostumassa esiintyvien pilaavien aineiden laajuus ja niiden aiheuttama merkittävä ympäristöriski. Merkityksellisimmät pohjaveden tilaa heikentävät aineet ovat entisen kyllästämön kreosoottiöljy sekä entisen Pursialassa sijainneen sahan kloorifenolit. Näiden lisäksi on havaittu typpeä, torjunta-aineita,

metalleja, liuottimia ja kloridia yli suosituspitoisuuksien. Vedenoton puhdistusmenetelmiä on näiden johdosta tehostettu.

Näytteenottokohteeseen käytiin tutustumassa noin viikkoa ennen varsinaista näytteenottimien vientiä ja samalla putkille suoritettiin ympäristölaboratorion pohjavesipumpulla (kuva 3) puhdistuspumppaus. Putken 61R pumppaus ei kuitenkaan onnistunut, sillä pumppu ei mennyt putkeen paria metriä syvemmälle, eli putki oli luultavasti vioittunut roudan vaikutuksesta. Putkelle 62R saatiin kuitenkin suoritettua puhdistuspumppausta noin 100 litran verran. Pumpattu vesi oli ulkonäöltään kirkasta ja väritöntä, mutta siinä oli omituinen haju.

6 TUTKIMUSMATERIAALIT JA -MENETELMÄT

6.1 Silikonikuminen passiivinen näytteenotin

Työssä valmistettiin passiivinen näytteenotin silikonikumiliuskoista, jotka asetettiin pohjaveden havaintoputkiin metallisessa suojahäkissä. Näytteenottimen materiaalit päätettiin kirjallisuudesta hankitun tiedon perusteella siten, että ne kestäisivät pohjaveden korroosiovaikutuksen. Lisäksi liuskoja testattiin laboratoriomittakaavassa tunnetuissa pitoisuuksissa PAH-yhdisteitä. Liuskojen käsittelyssä ja näytteenoton suunnittelussa sovellettiin Smedes & Booij (2012) antamia ohjeistuksia julkaisussa ”Guidelines for passive sampling of hydrophobic organic compounds in water using silicone rubber samplers”.

6.1.1 Silikoniliuskojen valmistelu

Silikonilevyjä tilattiin Isosta-Britanniasta Altec-valmistajalta, jonka elintarvikekäyttöön tarkoitettuja AlteSil Laboratory Sheet-silikoneja on käytetty monessa muussa tutkimuksessa. Rusina ym. (2012) vertailivat 13:n eri polymeerin ominaisuuksia (mm. oligomeerien määrä, turpoaminen liuottimissa ja polymeeri-vesi-jakautumiskerroin eräille yhdisteille) keskenään, joista kymmenen oli silikoneja ja kolme muuta Exact-, LDPE- ja POM-polymeerejä. Tutkimuksessa todettiin silikonien olevan vartenotettava vaihtoehto jo olemassa olevalle SPMD-näytteenottimelle ja että Altecin valmistama silikoni oli kokonaisvaltaisesti soveltuvin materiaali. Lisäksi

Smedes ym. (2009) vertailivat kuuden eri valmistajan silikonilevyjä keskenään, ja totesivat Altecin silikonilevyjen olevan ominaisuuksiltaan parhaimpia esimerkiksi PAH- ja PCB-yhdisteiden tutkimista ajatellen.



KUVA 8. Silikonilevy myyntipakkauksessaan (Kettunen 2016)

Tätä työtä varten hankitut silikonilevyt olivat leveydeltään 30 cm x 30 cm ja paksuudeltaan 0,5 mm (kuva 8). Silikonien valmistelu aloitettiin leikkaamalla silikonilevyt sopivan kokoisiksi liuskoiksi. Näytteenotinhäkkiin oli suunniteltu asetettavan kolme kappaletta silikoniliuskoja. Smedes & Booij (2012, 4) mukaan yhden näytteenottimen kokonaispinta-alan tulisi olla 300–600 cm², sillä tätä pienemmissä pinta-aloissa menetelmän herkkyys kärsii. Koska pohjavesien havaintoputket ovat ahtaita, suunniteltiin silikoniliuskat minimivaatimuksen mukaan, joten yhden liuskan pinta-alaksi tuli siis 100 cm² (eli 50 cm² per puoli). Liuskat leikattiin levystä noin 2 cm x 25 cm kokosiin paloihin paperileikkuria käyttäen. Liuskojen molempiin päihin tehtiin rei'ittimellä reiät häkkiin ripustamista varten.

Muotoon leikkaamisen jälkeen liuskat huuhdeltiin irtoliasta hanavedellä ja kuivattiin ripustamalla. Varsinainen puhdistus ja oligomeerien poisto (exhaustive removal) tehtiin uuttamalla liuskoja soxhlet-laitteistolla (kuva 9) käyttäen uuttoliuottimena etyyliasetaattia. Silikoni on polymeeri, ja kuten muutkin polymeerit se sisältää oligomeerejä, eli pieniä, polymeereistä lyhyempiä hiiliketjuja, jotka voivat aiheuttaa analyysivaiheessa haittaa kaasukromatografian herkälle laitteistolle. Kolme kappaletta

liuskoja aseteltiin kaksin kerroin taiteltuina 150 ml:n tai 100 ml:n soxhlet-laitteeseen. Kolveina käytettiin 500 ml:n tai 250 ml:n kolveja ja niihin lisättiin etyyliasetaattia noin 230 ml tai 170 ml soxhlet-laitteen koosta riippuen, lopuksi kolveihin lisättiin spaattelilla muutamia kiehumakiviä. Liuotinta kannattaa käyttää reilusti, sillä silikoni imee sitä ja tämän johdosta turpoo hieman. Lisäksi tulee huomioida liuottimen haihtuminen uuton aikana. Soxhlet-laitteen yläosaan kiinnitettiin vesikierteinen jäähdyn ja kolvia lämmitettiin lämpöhauteessa (etyyliasetaatin kiehumispiste 77,1 °C). Smedes ja Booij (2012, 4) mukaan uuttoa tulisi tehdä noin 100 h ajan. Tässä työssä liuskoja uutettiin yhteensä viiden vuorokauden ajan (eli noin 120 h), mutta laitteistoa pystyttiin pitämään päällä vain työaikana turvallisuussyistä. Liuskat jätettiin yön ajaksi aina siten, että ne ovat mahdollisimman peittyneet etyyliasetaatilla.



KUVA 9. Kaksi soxhlet-laitteistoa toiminnassa (Kettunen 2016)

Soxhlet-puhdistuksen jälkeen liuskojen käsittelyyn tuli kiinnittää tarkasti huomiota kontaminaatiovaaran vuoksi, joten niitä pyrittiin käsittelemään ainoastaan puhtailla pinseteillä ja käsittelyalustana käytettiin alumiinifoliota (kuva 10). Soxhlet-uutossa liuskat turposivat lähes kaksinkertaisiksi, mutta seuraava metanolikäsittely poisti niihin imeytyneen etyyliasetaatin ja liuskat palautuvat alkuperäisen kokoisiksi. Soxhlet-uuton jälkeen jäähtyneet liuskat siirrettiin metanolilla pestyihin lasipurkkeihin ja niihin lisättiin silmämääräisesti 20 ml metanolia. Purkkeja ravisteltiin 8 h ajan, minkä jälkeen metanoli vaihdettiin tuoreeseen ja purkkeja ravisteltiin vielä yön yli.

Tämän jälkeen märät liuskat siirrettiin metanolilla pestyihin ja kuivattuihin autoklaavipulloihin ja ne pakastettiin säilytystä varten.

Varsinaisten näyteliuskojen lisäksi oli valmistettu erä kontrolliliuskoja sekä nollaliuskoja (ja yhdet varaliuskat). Kontrollit ja nollat oli käsitelty täysin samaan tapaan kuin muutkin liuskat. Nollia ei otettu missään vaiheessa pois pakkasesta säilytyspurkista, vaan ne analysoitiin ”puhtaina”. Kontrollien käytöstä kerrotaan luvuissa 6.1.2 ja 6.1.3.



KUVA 10. Silikoniliuskat työskentelyalustalla (Kettunen 2016)

6.1.2 Suojahäkki ja sen ripustus

Silikoniliuskoja suojaamaan täytyi suunnitella suojahäkki (kuva 11), joka myös toimisi samalla painona, jotta näytteenotin saadaan laskettua halutulle syvyydelle havaintoputkessa ja jotta se pysyisi siellä paikallaan. Häkki valmistettiin metalliverkosta, jotta sen käsittely olisi yksinkertaista ja sen saisi helposti käsin muotoiltua halutunlaiseksi. Häkkiä suunniteltaessa tuli huomioida myös se, kuinka silikoniliuskat saadaan kiinnitettyä siihen, mikä olisi verkkoa käytettäessä helppoa. Verkko myös päästää veden virtaamaan lävitseen ja kosketuksiin silikoniliuskojen kanssa, joten tällöin näytteenkerryttämisenopeus saadaan maksimoitua. Petäjä-Ronkaisen (2016) mukaan alueen pohjavesi on suhteellisen aggressiivista, joten metalliverkon materiaaliksi täytyi valita erittäin korroosionkestävä materiaali, josta ei

irtoa pohjaveteen mitään ylimääräistä ainetta ja joka ei toisaalta vaikuta itse näytteenottoon. Materiaaliksi valittiin haponkestävä teräs AISI 316. Hapotetusta teräsverkosta ostettiin tarvittava pala Rautarantala Oy:ltä. Verkko oli kudottu 1 mm paksuisella langalla ja silmäkooltaan se oli 5,0 mm x 5,0 mm.

Verkosta leikattiin sopivan kokoiset palat, jotka väännettiin sylinterin muotoon reilun 20 mm:n halkaisijalla. Suomen ympäristökeskuksen (2016a) Hertta-tietokannan mukaan tutkimuksessa käytettävät putket olisivat halkaisijoiltaan 60 mm, mutta näytteenotin haluttiin tehdä varman päälle pieneksi, jotta se varmasti mahtuisi putkeen ja mahdollisesti sen takertuessa putkeen sitä mahtuisi heiluttelemaan hieman. Lisäksi yleensä pohjavesiputket ovat pienempiä kuin 60 mm, yleisimmän ollessa 52 mm, joten menetelmän yleistystä mietittäessä oli järkevää suunnitella näytteenotin jo tässä tapauksessa tarpeeksi pieneksi. Häkin pituus oli valmiina noin 35 cm. Häkin leikkauksesta jääneet terävät langanpäät väännettiin pihdeillä mahdollisimman sisäänpäin, jotta nekään eivät edesauttaisi häkin takertumista putkeen, samoin ne estivät uloimpien kudottujen lankakerrosten purkautumisen. Häkin hienomuotoilemisessa mahdollisimman sileäksi kevyt vasarointi oli hyväksi todettu menetelmä, sillä 1 mm paksu teräslankaverkko on jo melko haastava käsin taivutettavaksi.



KUVA 11. Häkki silikoniliuskoineen työskentelyalustalla (Kettunen 2016)

Häkkiin kiinnitettiin PE-muovista valmistettu naru, jolla se saatiin laskettua havaintoputkessa paikoilleen. Materiaalina käytettiin PE-muovia siksi, koska pohjavesiputket on myös valmistettu kyseisestä materiaalista. Tällä tavoin saatiin minimoitua eri materiaaleista johtuva tulosväärentymä. PE-kiinnitys naru solmittiin näytteenottohäkin toiseen päähän merimiessolmun tapaan siten, että narut läpäisivät häkin halkaisijan. Sekä solmujen että häkin vetolujuus varmistettiin tiukkaamalla ja vetämällä narua häkistä kiinni pitäen ja liitos varmistettiin vielä rautalangalla. Näytteenottosyvyydet, jotka oli määritelty etukäteen, laskettiin häkkien puolivälistä ja ne merkittiin kuhunkin naruun teipillä. Naru kieritettiin puupalikan ympärille.

Smedes ja Booij (2012, 6–7) ohjeistuksessa silikoniliuskat tuodaan kentälle säilytyspurkissa ja ne kiinnitetään näytteenottoimeen vasta kohteessa. Tässä työssä silikoniliuskat päätettiin kuitenkin kiinnittää häkkeihin jo laboratoriossa (vetokaapissa), koska hankittu teräsverkko osoittautui melko haastavaksi paljain käsin muotoiltavaksi. Liuskojen kiinnittämisessä käytettiin apuna teräsverkon langasta valmistettua koukkua, jolla silikoniliuskat saatiin vedettyä muotoillun häkin sisälle. Liuskat kiinnitettiin häkkiin verkosta otetulla teräslangalla liuskojen molemmista päistä ja siten, että ne olisivat hieman kireällä ja että ne koskisivat toisiinsa mahdollisimman vähän. Liuskojen kiinnittämisen ajaksi otettiin kolme kontrolliliuskaa käsittelypaikalle folion päälle toimimaan kontrolleina, jotka tulevat analyysissä osoittamaan yhden näytteenottimen valmisteluajana (10–15 min) tapahtuvan kontaminaation ilmasta. Näytteenottimen valmistelun jälkeen kontrolliliuskat siirrettiin takaisin autoklaavipulloon ja pakkaseen. Liuskojen kiinnittämisen jälkeen häkit valmisteltiin säilytyskuuntoon ja odottamaan näytteenottoa. Häkit kiedottiin ensin alumiinifoliolla ja laitettiin vielä ilmatiiviisti salpapusseihin, jonka jälkeen niitä säilöttiin pakastimessa ilmasta johtuvan kontaminaation estämiseksi.

6.1.3 Näytteenottimen käyttö

Näytteenottimen käsittely kentällä on hyvin yksinkertaista. Tärkeintä on muistaa, että silikoni imee herkästi ilmastakin erilaisia rasvaliukoisia yhdisteitä, joten sen maksimaalinen suojassa pitäminen on kannattavaa. Laboratoriossa ilmatiiviisiin pusseihin pakatut häkit kuljetettiin kohteeseen kylmälaukussa. Kontrolliliuskat, joita käytettiin jo luvussa 6.1.2, otettiin mukaan kentälle ja altistettiin näytteenottimen

asettelun aikana (noin 10 min) kohteen ilmalle, jotta saataisiin selville mahdollinen näytteenottimien laskun aikana tapahtuva ilmasta johtuva kontaminaatio.

Valituille putkille suoritettiin ensin huuhtelupumppaukset ja niistä otettiin vesinäytteet ennen passiivisten näytteenottimien asettelua. Häkit otettiin pois suojafolioistaan ja laskettiin hitaasti havaintoputkiin narujensa varassa. Putkessa 62R häkki laskettiin noin 15 metrin syvyyteen ja kaivossa noin kolmen metrin syvyyteen. Putken 62R naru kiedottiin putken varteen ilmastointiteipillä ja kaivon tapauksessa narun päälle asetettiin kaivon kansi.

Vajaan kolmen viikon (19 vuorokauden) kuluttua näytteenottimet noudettiin pois. Aiemmin mainitut kontrolliliuskat otettiin jälleen mukaan ja niitä altistettiin kohteen ilmalle ensimmäisen häkin nostamisen ajan (noin 5 min). Häkkien ulkonäkö tarkistettiin nopeasti ja niistä ravisteltiin ylimääräinen vesi pois, jonka jälkeen ne peitettiin folioilla ja laitettiin salpapusseissa kylmälaukkuun. Laboratoriossa silikoniliuskat irrotettiin häkeistä (vetokaapissa) ja niistä kuivattiin viimeisetkin vedet sekä pyyhittiin irtolika pois varovasti paperipyyhkeillä. Tänä aikana kontrolliliuskat altistettiin vielä kerran laboratorioilmalle (noin 5 min). Kuivauksen jälkeen liuskat laitettiin pinseteillä omiin autoklaavipulloihinsa ja pakkaseen säilytykseen. Liuskojen käsittely jatkui tästä analyysivaiheeseen, kuten luvussa 6.1.4 kerrotaan.

Laboratoriokokeessa näytteenottimia ei laitettu häkkeihin, vaan liuskat säilytettiin ennen käyttöä ainoastaan ilmatiiviissä autoklaavipulloissa pakkasessa. Kokeen alussa kolmeen isoon dekanterilasiin lisättiin litra hanavettä, joihin lisättiin tunnetut pitoisuudet kaupallista PAH-seosta (Restek SV Calibration Mix #5/610 PAH Mix). Pitoisuuksiksi oli valittu 10 µg/l, 1 µg ja 10 ng/l. Pienintä pitoisuutta varten esivalmistetusta PAH-seoksesta täytyi tehdä dikloorimetaanilla laimeampi liuos. Lasketut määrät kutakin liuosta pipetoitiin dekanterilaseihin veden joukkoon. Liuoksia sekoitettiin vajaa kaksi tuntia magneettisekoittajalla, minkä jälkeen kuhunkin astiaan upotettiin kolme silikoniliuskaa ja ne peitettiin folioilla valon pääsyn estämiseksi. Silikonien annettiin olla liuoksissa saman aikaa kuin kenttäkokeessa, jonka jälkeen ne otettiin pinseteillä autoklaavipulloihin säilytettäväksi ja laitettiin pakkaseen.

6.1.4 Analysointi

Liuskojen analysointi alkoi uuttamalla. Smedes & Booij (2012, 9) mukaan uuttaminen voidaan suorittaa joko soxhletissa metanolin ja asetonitriilin seoksessa (1:2 v/v) tai kylmäuuttona metanolissa. Tässä työssä päätettiin käyttää kylmäuuttomenetelmää.

Yhden näytteenottimen liuskat asetettiin pinseteillä 250 ml hioskorkilliseen erlenmeyeriin ja siihen lisättiin 100 ml metanolia. Astia peitettiin foliolla ja sitä ravisteltiin työpäivän (7 h) ajan, jonka jälkeen metanoli otettiin talteen ja liuskojen sekaan lisättiin vielä toisen kerran 100 ml metanolia. Ravistelua jatkettiin vielä yön yli, minkä jälkeen metanoli yhdistettiin aiemmin talteen otetun metanolin kanssa. Tämän jälkeen metanolin joukkoon pipetoitiin deuteroituja PAH-yhdisteitä sisältävää seosta (Restek SV Internal Standard Mix) siten, että yhdisteiden määrä näytteessä oli 5 µg. Deuteroidut PAH-yhdisteet toimivat näytteissä sisäisinä standardeina ja ne parantavat kvalitatiivisen analyysin tarkkuutta. Lisäyksen jälkeen metanoli konsentroidtiin pyöröhaihduttimella (Heidolph VV2000) noin 2 ml tilavuuteen. Työn kaikissa konsentroitivaiheissa tulee välttää uutoksen kuivumista, koska näyteyhdisteitä sitova matriisiasia (orgaaninen aines) on määrältään liian pieni sitomaan ne.

Konsentroinnin jälkeen uutokselle suoritettiin liuottimen vaihdos metanolista n-hekseeniin. Heksaania lisättiin metanolin joukkoon 10 ml/1 ml metanolia, eli tässä tapauksessa yhteensä 20 ml. Seos haihdutettiin jälleen noin 2 ml:n tilavuuteen. Jos havaittiin kaksi eri faasia, niin edellinen vaihe toistettiin. Mikäli tämänkin jälkeen erottui kaksi eri faasia, oli toinen niistä luultavasti vettä, joten uutosta sentrifugoitiin minuutin ajan nopeudella 4000 RPM. Konsentroidu heksaani pipetoitiin kaasukromatografian näyteviaaliin, joka peitettiin foliolla ja laitettiin kylmiöön odottamaan GC/MS-ajoa.

Kaasukromatografi-massaspektrometri-laitteistolla (Agilent Technologies 7890A GC System & 5975C VL MSD with Triple-Axis Detector) ajettiin ensin jokaisesta näytteestä scan-ajo ja sen jälkeen SIM-ajo (selected ion monitoring) parhaan erottelevuuden saavuttamiseksi. Tuloksena saadusta kromatogrammista (liite 2) suoritettiin massaspektrin perusteella näytteen sisältämien yhdisteiden tunnistus.

6.2 Perinteinen näytteenottotapa

Perinteiset pohjavesinäytteet otettiin kohdeputkista työn aikana kahdesti: vietäessä passiiviset näytteenottimet ja haettaessa ne pois. Näin passiivisen näytteenoton tuloksia pystytään vertailemaan suuremmalla varmuudella vesinäytteestä tehtäviin analyysituloksiin ja samoin jo olemassa oleviin havaintotietoihin, jotka on kerätty Hertasta sekä saatu Rambollilta.

6.2.1 Näytepullojen valmistelu ja näytteenotto

Näytepulloina vesinäytteitä varten käytettiin 250 ml:n kokoisia tummennettuja autoklaavipulloja, joissa käytettiin ilmatiivistä PTFE-korkkia. Pullojen täytyy olla tummia, jotta PAH-yhdisteisiin vaikuttava valon määrä pysyisi minimaalisena säilytyksen ajan. Lasi ja PTFE ovat PAH-yhdisteiden tutkimiseen soveltuvia materiaaleja, sillä ne eivät kerry niihin. Kuitenkin suositeltu analyysiaika näytteenotosta on yksi vuorokausi. Ennen näytteenottoa puhtaille pulloille suoritettiin liuotinpesu metanolissa vuorokauden ajan ja ne huuhdottiin vielä kolmesti ionivaihdetulla vedellä. Pullot merkittiin valmiiksi ennen kohteeseen menoa.



KUVA 12. Näytteenotto havaintoputkesta 62R (Kettunen 2016)

Näytteenottopumppuna käytettiin ympäristölaboratorion ProActive SS Monsoon - uoppopumppua, joka oli kytketty Low Flow With Power Booster 2 "LCD" Controller -

virransäätimeen, joka se taas oli kytketty akkuun. Pumppuun oli liitetty tarpeeksi pitkä silikoniletku. Ensimmäisellä kerralla pumppaus suoritettiin ensin putkesta 62R (kuva 12). Toisella kerralla otettiin kuitenkin ensin kaivon näyte, koska sen vesi todettiin kirkaammaksi.

Putken 62R syvyys on Suomen ympäristökeskuksen (2016a) mukaan 17,28 metriä ja näytteenottosyvyydeksi valittiin 15 metriä. Näyte haluttiin mahdollisimman syvältä, koska PAH-yhdisteet ovat tiheämpiä kuin vesi ja hyvin niukkaliukoisia veteen, joten niitä pääteltiin löytyvät putken pohjalta suuremmalla varmuudella. Näytettä ei kuitenkaan haluttu ottaa aivan pohjalta, ettei mahdollista kalliopinnalle kertynyttä kreosoottifaasia nousisi suurissa määrin veden mukana. Ensimmäisellä näytteenottokerralla pumppua laskettaessa huomattiin, ettei se uponnut noin 16 metriä syvemmälle. Kiukkaan (2016) mukaan tämä voi johtua siitä, että kiintoaine on pakkautunut putken alaosaan ajan myötä. Tämän johdosta pumppua nostettiin maksimisyvyydestä metrin verran, eli pumppaus suoritettiin noin 15 metristä ja huuhtelua suoritettiin noin 100 litran verran (eli noin kolme kertaa putken tilavuus), minkä jälkeen vesinäytteet otettiin letkusta tulevasta vedestä siten, ettei pulloihin jäänyt ilmatilaa. PE-pulloon otetusta näytteestä määritettiin lämpötila heti näytteenoton jälkeen digitaalisella lämpömittarilla.

Koska putkesta 61R ei saatu vesinäytettä otettua, päätettiin toiseksi näytteenottokohteeksi valita kohteessa sijainnut kaivo. Kaivon syvyydestä ei ollut tietoa, joten näytteenotto päätettiin tehdä melko korkealta, jo kolmen metrin syvyydeltä kaivon yläpäästä, jossa pohjaveden pinta kuitenkin oli jo selvästi tullut vastaan. Myöhemmin saatiin kuitenkin tietää kaivon ulottuvan kalliopintaan saakka. Huuhtelupumppauksen alusta lähtien pumpattu vesi oli kirkasta, joten huuhtelupumppausta suoritettiin vähemmän kuin putkelle 62R, noin 60 litran verran. Tämän jälkeen vesinäytteet otettiin siten kuin edellisessä kappaleessa on kerrottu. Haettaessa häkit pois pohjaveden pinnan todettiin alentuneen ja pumppaus suoritettiin viiden metrin syvyydeltä.

6.2.2 Analysointi

Vesinäytteet analysoitiin laadullisesti siten, että niistä eroteltiin PAH-jakeet SPE-uuttopatruunoilla. SPE-uutosta saatu eluaatti analysoitiin kaasukromatografilla.

Menetelmän työohjeena käytettiin Kukkohovin (2015) opinnäytetyötä, jossa hän oli tehnyt Mamkin ympäristölaboratoriolle ohjeet PAH-yhdisteiden eristämiseen vesinäytteestä.

SPE- eli kiinteäfaasiuuttolaitteistoon kuuluu vakuumpumppu, vakuumityhjiö kannella sekä SPE-patruunat eli kolonnit (kuva 13). Pumpun ja tyhjiön välille kytkettiin lasiastia estämään reagenssien päätyminen pumppuun sekä paineensäätöä varten. PAH-yhdisteiden eristämiseen soveltuvat Supelclean ENVI-18 -käänteisfaasikolonnit, jotka ovat 3 ml suuruisia ja sisältävät 500 mg sorbenttimateriaalia. Menetelmässä tarvittavia reagensseja ovat metanoli sekä tolueeni ja metanolin 10:1-liuos (v/v). Lisäksi tarvitaan ionivaihdettua vettä.



KUVA 13. Työssä käytetty imulaitteisto ja SPE-kolonnit (Kettunen 2016)

Uutto aloitettiin kunnostamalla kolonnin sorbenttimateriaali. Työohjeen mukaisesti sorbentti kunnostettiin pipetoimalla ensin 4 x 3 ml tolueeni:metanoli (10:1 v/v)-liuosta, 2 x 3 ml metanolia ja 2 x 3 ml ionivaihdettua vettä. Pipetoinnin välillä kolonnin hanoja säädettiin kiinni, ettei sorbenttimateriaali kuivuisi vakuumin imusta. Kunnostamisen jälkeen kolonniin syötettiin vesinäyte käyttäen imulaitteistoa, jossa adapteripää liitettiin kolonniin ja PTFE-letkun pää näytepullon pohjalle. Näytteensyöttämisen nopeus saa olla maksimissaan 10 ml/min, joten vakuumia säädettiin tarvittaessa sopivaksi. Kun näyte oli mennyt kolonnin läpi, sitä kuivattiin 10 minuutin ajan pitämällä vakuumi päällä. Lopuksi näyte eluoiitiin eli pestiin pieneen

lasiseen koeputkeen pipetoimalla kolonniin 2 x 1 ml tolueeni:metanoli-liuosta. Eluoinnin jälkeen koeputkeen lisättiin spaattelilla natriumsulfaattia (Na_2SO_4) veden sitomiseksi. Koeputki asetettiin sentrifugiin (Eppendorf Centrifuge 5804), jonka nopeus oli säädetty 4000 RPM:ään kahdeksi minuutiksi. Näytteestä erottunut orgaaninen faasi pipetoitiin lasipipetillä tiiviiseen säilytyslasipulloon, johon lisättiin vielä hieman natriumsulfaattia lopun veden sitomiseksi. Säilytyspullot peitettiin foliolla ja laitettiin kylmiöön odottamaan GC/MS-ajoa. Ennen ajoa liuos siirrettiin kaasukromatografain näyteväiliin ja siihen lisättiin deuterioitua PAH-liuosta. GC/MS-ajoa suoritettiin kuten luvussa 6.1.4 on mainittu.

PE-pulloihin otetuista vesinäytteistä mitattiin näytteenottopäivänä laboratoriossa pH (MeterLab PHM210), johtokyky (WTW Cond 304i) ja sameus (Oakton Turbidimeter T-100). Sameus mitattiin kolmeen kertaan ja tuloksissa (luku 6, taulukko 3) on esitetty mittauksen keskiarvo. Laitteet kalibroitiin ennen käyttöä käyttöohjeiden mukaisesti.

7 TULOKSET

Kaivossa uitettu häkki oli pinnaltaan kostea, mutta ei varsinaisesti märkä. On mahdollista, että näytteenoton aikana tapahtunut pumppaustoiminta on laskenut alueen pohjaveden pintaa sen verran, että näytteenotin on lopulta jäänyt ilmaan roikkumaan. Kaivossa olleet silikoniliuskat olivat samoin pinnaltaan kosteita, mutta eivät märkiä. Värjäytymistä ei ollut tapahtunut. Putken 62R häkki oli selvästi märkä ja sen pinnalla oli kreosoottifaasia. Putkessa 62R olleet silikoniliuskat olivat hieman tummentuneet ja värjäytyneet paikoin rusehtaviksi. Laboratoriokokeessa kaikki liuskat olivat säilyneet samannäköisinä kuin ennen koetta eikä niissä ollut aistillisesti havaittavaa eroa keskenään.

Liitteessä 1 on esitetty taulukoituna silikoniliuskoista ja vesinäytteistä havaitut PAH-yhdisteet (yhdisteet kuuluvat US EPA:n 16 priorisoituihin PAH-yhdisteisiin). Mielenkiintoisimmat kromatogrammit GC/MS-ajoista on esitetty liitteessä 2. Liitteessä 2.5 on esitetty laboratoriokokeen 10 $\mu\text{g/l}$ tulokset silikonin osalta, josta ilmenee kunkin tutkitun yhdisteen retentioajat. Liitteen 1 taulukossa on myös esitetty PAH-tulokset putkesta 62R Hertasta ja Rambollilta; Hertasta tulokset on esitetty kaikkien sinne kirjattujen näytteenottotulosten maksimeina ja Rambollilta

viimeisimmän näytteenoton tulokset 10.1.2014. Tulokset ovat yksikössä µg/l. Täydellisemmät vertailutulokset Hertasta ja Rambollilta on esitetty liitteissä 3, 4 ja 5.

Taulukossa 3 on esitetty vesinäytteistä tehdyt muut kuin PAH-analyysitulokset molemmilla näytteenottokerroilla.

TAULUKKO 3. Vesinäytteiden muut tulokset

Näyte	Lämpötila (°C)	pH	Johtokyky (µS/cm)	Sameus (NTU)	Syvyys (m)
Kaivo.1	6,8	6,3	389	0,99	3
Kaivo.2	8,2	6,2	416	0,30	5
62R.1	6,5	6,1	534	2,03	15
62R.2	7,8	6,4	528	0,83	15
L10n	21,1	8,1	251	0,33	-
L1µ	21,1	8,1	238	0,39	-
L10µ	21,1	7,9	241	0,34	-

Sanallisia kommentteja vesinäytteistä:

- Näyte Kaivo.1: kirkasta alusta alkaen, lievästi kellertävää, muovimainen haju
- Näyte Kaivo.2: kirkas, lievästi kellertävä, haju muovi/kumi, ei kalvoa
- Näyte 62R.1: aluksi tummaa ja ruskeaa, ehkä lievästi vihertävää, selkeä faasi, haju bensiinimäinen, ei kirkastu täysin huuhtelun aikana
- Näyte 62R.2: aluksi sakeaa, harmaata, haju kumi/muovi, pintaan muodostuu kalvo
- Laboratorionäytteet: kaikki kirkkaita ja hajuttomia

8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

8.1 Johtopäätökset näytteistä

Ensimmäisellä näytteenottokerralla näytteenotto suoritettiin ensin putkesta 62R, joka kuitenkin osoittautui selvästi likaisemmaksi kuin kohteen kaivo. Tämä virhearvio voi näkyä kontaminaationa kaivosta otetun vesinäytteen tuloksissa. Toisella näytteenottokerralla vesinäytteet kuitenkin otettiin ensin kaivosta, joten toisen vesinäytteenoton tulokset ovat luotettavampia. Samoin putken 62R

näytteenottosyvyys oli virheellisesti arvioitu siinä mielessä, että silläkin syvyydellä näytti olevan jonkin verran kreosoottifaasia, vaikka syvyys oli pari metriä kalliopinnan yläpuolella. Tästä johtuen silikoniliuskat kerryttivät itseensä eri yhdisteitä myös faasista, eivätkä pelkästään pohjavedestä, mikä olisi ollut näytteenoton tarkoitus.

Vesinäytteiden pH, johtokyky ja sameus olivat melko lähellä toisiaan molemmissa näytteenotoissa. Pienet muutokset voivat johtua näytteenoton välillä tapahtuneesta pumppaustoiminnasta. Toisella näytteenottokerralla lämpömittarina käytettiin eri laitetta (perinteinen elohopeamittari) kuin ensimmäisellä kerralla, mistä voi aiheutua pientä eroavaisuutta lämpötilan osalta. Putkessa 62R ensimmäisellä kerralla havaittu suurempi sameustulos voi johtua siitä, ettei putkea ole tiedettävästi pumpattu vuoden 2014 jälkeen ennen tämän työn näytteenottoja. Näitä analyysejä käytettiin lähinnä vertailemaan kenttä- ja laboratoriokokeiden olosuhde-eroja ja niiden vaikutusta PAH-yhdisteiden havaitsemiseen. Olosuhteilla ei juuri tuntunut olevan merkitystä tässä työssä.

Silikoniliuskat toimivat PAH-yhdisteiden näytteenottoon erinomaisesti ainakin laadullisessa analyysissä. Jokaisesta silikoninäytteestä löytyi PAH-yhdisteet naftaleenista pyreeniin scan-ajossa ja loput SIM-ajossa retentioaikojen perusteella. Laboratoriokokeessa pitoisuuksissa 10 ng/l ja 1 µg/l naftaleeni ja fenantreeni jäivät kyseenalaisiksi tunnistuksiksi, sillä niiden piikit olivat hyvin lähellä muiden yhdisteiden piikkejä, joten varmuudella niitä ei voida sanoa löytyneen. Samoin kenttäkokeessa kaivon osalta bentso[a]antraseeni ja kryseeni saattoivat jäädä muiden yhdisteiden varjoon. Putken 62R tuloksissa niitäkin kuitenkin löytyi. Putken 62R tuloksista ei kuitenkaan varmuudella saatu erotettua kaikkia deuteroituja PAH-yhdisteitä, koska näytteestä löytyi todella paljon eri yhdisteitä niiden retentioaikoja vastaavilla alueilla, joten tässäkin tapauksessa piikit sekoittuivat keskenään. Kenttäkokeessa silikonin nollanäyte oli PAH-yhdisteistä puhdas, mutta kenttäkontrollista (KK) löytyi SIM-ajossa jäämiä asenaftenista, fluoreenista ja bentso[g,h,i]peryleenistä. PAH-yhdisteiden lisäksi silikoniliuskoista löytyi runsaasti muun muassa erilaisia ftalaatteja, siloksaaneja sekä kofeiinia.

Vesinäytteissä havaittiin selvästi heikommin PAH-yhdisteitä kuin silikoneissa. Laboratoriokokeissa suurimmassa pitoisuudessa eli 10 µg/l löydettiin yhdisteet

naftaleenista pyreeniin sekä bentso[k]fluoranteeni. Bentso[a]antraseeni ja kryseeni jäivät epävarmoiksi havainnoiksi. Pienemmissä pitoisuuksissa havaintojen lukumäärä väheni eivätkä fenantreeni ja antraseeni olleet enää varmoja havaintoja pitoisuudessa 10 ng/l. Yhdessäkään vesinäytteessä ei havaittu bentso[g,h,i]peryleeniä, indeno[1,2,3-cd]pyreeniä, eikä dibentso[a,h]antraseenia edes SIM-ajossa. Deuteroidut PAH-yhdisteet löytyivät jokaisesta näytteestä kuten oli tarkoitus.

Kentältä otettujen vesinäytteiden osalta nähdään yhdenpitävyys Hertan ja Rambollin parin vuoden takaisiin tuloksiin; PAH:t, joita oli ennestään todettu olevan <0,1 µg/l löytyi melko huonosti vesinäytteistä. Etenkin suurimolekyyliset yhdisteet, jotka olivat myös eniten rasvaliukoisia, jäivät taustasignaalin varjoon. Silikoniliuskoista niitä sen sijaan löytyi, vaikka niiden tulospiekit olivatkin todella pieniä. On vaikea sanoa pystyttäisiinkö niiden perusteella vielä määrittämään tarkasti yhdisteiden pitoisuuksia, mutta ne ovat todiste näytteenottimen toiminnasta. Mikäli näytteenottoa olisi jatkettu pidemmän aikaa, olisivat silikonit saattaneet kerryttää vielä enemmän yhdisteitä, jolloin yhdisteiden tunnistaminen olisi voinut olla vielä selkeämpää. Deuteroitujen PAH-yhdisteiden määrät näytteissä olivat ehkä hieman liian suuret, mistä johtuen niiden läheiset PAH-yhdisteet jäävät pienemmän määränsä takia näkymättä kromatogrammeissa.

Erityistä huomiota kenttätuloksissa herätti asenafteni, jota löytyi jokaisesta kentältä otetusta niin vesi- kuin silikoninäytteestä todella isona piikkinä. Verraten Hertan ja Rambollin tietoihin asenafteni on todettu niissäkin pitoisuudeltaan suurimmaksi 16 PAH-yhdisteestä (200–215 µg/l). Toisaalta asenafteni ilmeni PAH-standardiliuoksissakin huomattavan korkeana piikkinä, joten voi myös olla mahdollista, että detektorin antama vaste sattuu vain olemaan suuri kyseisen aineen kohdalla.

8.2 Menetelmän toimivuus

Työssä suunniteltu näytteenottohäkki oli kentällä helppokäyttöinen, nopea asetella näytteenottosyvyyteen ja toimi niin kuin piti, mutta sen jatkokehittämissä olisi vielä runsaasti varaa. Parhaassa tapauksessa häkki olisi esimerkiksi saranoitu ja siihen pystyisi nopeasti kiinnittämään liuskat ja irrottamaan ne siitä kentällä, mikä vähentäisi silikonin altistusaikaa ilmalle ja täten pienentäisi ilmasta johtuvaa kontaminaatiota.

Narun käsittelyn helpottamiseksi sen voisi kiinnittää kelaan, joka nopeuttaisi häkin asettelua ja noutamista entisestään. Näytteenottosyvyyden merkitsemistä naruun tulisi kehittää huomioiden silikonin herkkyuden aiheuttamat materiaalivalinnat; merkitsemiseen ei voida käyttää esimerkiksi tussia, koska se luultavasti näkyisi analyysituloksissa kontaminaationa. Yksi vaihtoehto olisi tehdä naruun solmuja tietyin välein.

Silikoniliuskoja käytettäessä vaaditaan runsaasti liuottimia, mikä lienee menetelmän suurin heikkous. Tässä työssä näytepisteitä oli periaatteessa viisi kappaletta (putki 62R, kaivo ja kolme eri laboratoriokoetta), joiden lisäksi valmistettiin erät kontrolli- ja nollaliuskoja sekä yksi erä varalle eli yhteensä kahdeksan erää liuskoja. Näiden liuskojen käytössä kului eri kemikaaleja suunnilleen seuraavat määrät: etyyliasettaattia 1,6 l, metanolia 2,6 l ja heksaania 0,2 l. Metanolia käytettiin myös astioiden liuotinpesuun. Lisäksi, etenkin jos halutaan laskea näytteenottimiin kertynyt pitoisuus, tarvitaan myös kalliimpia PAH-standardireagensseja ja näytteenottimen kalibrointiin PRC-yhdisteitä. Eri reagensseja kuluu siis yhtä näytteenotinerää kohti melkoinen määrä, mistä selkeästi aiheutuu näytteenoton suurimmat tarvekustannukset verrattuna näytteenotinmateriaaleihin.

Reagenssien uudelleenkäyttö on myös hieman kyseenalaista etenkin etyyliasettaatin osalta oligomeerijäämien takia, joten ne menevät kaikki periaatteessa jätteiksi, kun taas eri tutkimusten mukaan näytteenottimina käytetyt silikoniliuskat ovat monikäyttöisiä uudelleenpuhdistettuina. Tämän takia menetelmän soveltaminen kaipaa vielä lisätutkimuksia, joiden avulla tarvittavien reagenssien määrää saataisiin mahdollisimman pieneksi. Olisi myös mielenkiintoista nähdä varsinaisia hinta- sekä hiilijalanjälkivertailututkimuksia eri näytteenottomenetelmien käytöstä samoja yhdisteitä tutkittaessa.

Lisäksi tutkimusta kaipaa PRC-yhdisteiden käyttö havaintoputkissa. Niitä on käytetty onnistuneesti pintavesissä, joissa on huomattavasti suuremmat vesimassat sekä virtaukset, jotka vievät yhdisteet mukanaan. Havaintoputkissa tilanne on staattisempi, joten voi olla mahdollista, että yhdisteet eivät kunnolla lähde putkesta liikkeelle tai peräti kertyvät putken pinnalle. Tämä voi haitata jos ei kyseistä näytteenottoa, niin ainakin seuraavia, jos niissä käytetään samoja yhdisteitä.

Näytteenottajan näkökulmasta passiivinen näytteenotto silikoniliuskoilla todettiin helpoksi ja nopeaksi vähäisen kenttätoiminnan tarpeen takia verrattuna perinteiseen pumppausmenetelmään. Yhdellä havaintoputkella näytteenottimen käsittelyssä menee laskuvaiheessa noin viisi minuuttia ja sama aika otettaessa näytteenotin ylös putkesta. Pumppauksessa sen sijaan meni vähintään puoli tuntia low flow-pumpulla, johon sisältyi puhdistuspumppaus. Passiivinen näytteenotto siis säästää selvästi näytteenottoon kuluvaan aikaan. Silikonien laboratoriovalmisteluissa kuitenkin kului runsaasti aikaa, mutta toiminta oli pääasiassa passiivista, joten käsittelyjä suorittava laborantti pystyy tekemään muita tehtäviä samanaikaisesti.

Passiivinen näytteenotto tuskin tulee syrjäyttämään perinteistä näytteenottoa täysin, mutta se on selvästi tutkimuksen ja valjastamisen arvoinen näytteenottotekniikka tulevaisuuden kiristyviä päästöraja-arvoja ajatellen perinteisen menetelmän rinnalle.

LÄHTEET

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2009. Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). PDF-dokumentti. <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf>. Päivitetty 1.7.2009. Luettu 18.4.2016.
- Booij, Kees, van Weerlee, Evaline M., Fischer, Coen V. & Hoedemaker, José 2000. Passive sampling of organic contaminants in the water phase: Final report. Netherlands Institute for Sea Research. PDF-julkaisu. www.vliz.be/imisdocs/publications/48/269448.pdf. Ei päivitystietoa. Luettu 24.3.2016.
- Charriau, Adeline, Lissalde, Sophie, Poulhier, Gaëlle, Mazella, Nicolas, Buzier, Rémy & Guibaud, Gilles 2015. Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments. Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. PDF-julkaisu. http://ac.els-cdn.com/S0039914015301041/1-s2.0-S0039914015301041-main.pdf?_tid=65188ea6-150a-11e6-a0c2-00000aab0f02&acdnat=1462704687_6982ff529bd0e81f739ba0f6d919f093. Päivitetty 13.7.2015. Luettu 4.5.2016.
- CityChlor 2013. Groundwater quality measurement with passive samplers – Code of best practices. PDF-julkaisu. http://rwsenvironment.eu/publish/pages/97222/groundwater_quality_measurement_with_passive_samplers.pdf. Päivitetty 11.4.2013. Luettu 2.2.2016.
- Geologian tutkimuslaitos 2016. Pohjavesi. WWW-sivusto. <http://www.gtk.fi/geologia/luonnonvarat/pohjavesi/>. Ei päivitystietoa. Luettu 7.4.2016.
- Harman, Cristopher, Thomas, Kevin V., Tollefsen, Knut Erik, Meier, Sonnich, Boyum, Olav & Grung, Merete 2009. Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin* 58 (2009) 1671-1679. PDF-artikkeli. http://ac.els-cdn.com/S0025326X09002768/1-s2.0-S0025326X09002768-main.pdf?_tid=d56b4590-150a-11e6-bfff-00000aab0f27&acdnat=1462704875_cc9c464b739e33f09bb7b1ea14fce3e4. Ei päivitystietoa. Luettu 10.2.2016.
- Huckins, James N., Petty, Jim D., Booij, Kees 2006. *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Yhdysvallat: Springer.
- Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) 2006. Technology overview of passive sampler technologies. PDF-julkaisu. http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/DSP_4.pdf. Päivitetty 3.2006. Luettu 3.2.2016.
- Kettunen, Henri 2016. Kuvia opinnäytetyön tekemisen ajalta 2.2.–13.5.2016.
- Kiukas, Iiro 2016. Henkilökohtainen tiedonanto 4.4.–2.5.2016. Projektipäällikkö. Ramboll Finland Oy.
- Kukkohovi, Markus 2015. SPE-menetelmän käyttöönotto PAH-yhdisteiden eristämiseen vesinäytteistä ja määrittämiseen GC-MS-laitteella. Oulun

ammattikorkeakoulu. Laboratorioalan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. PDF-dokumentti. <https://www.theseus.fi/handle/10024/89856>. Ei päivitystietoa. Luettu 8.3.2016.

Laurila, Niina 2016. Henkilökohtainen tiedonanto 2.2.–13.5.2016 Projektipäällikkö. Mikkelin ammattikorkeakoulu Oy.

Mikkelin ammattikorkeakoulu 2016. VIM. WWW-dokumentti. http://www.mamk.fi/tutkimus_ja_kehitys/materiaalit_ja_ymparistoturvallisuus/kaynnissa_olevat_hankkeet/vim. Ei päivitystietoa. Luettu 2.2.2016.

Monteyne, Els, Roose, Patrick & Janssen, Colin R. 2013. Application of a silicone rubber passive sampling technique for monitoring PAHs and PCBs at three Belgian coastal harbours. *Chemosphere* 91 (2013) 390–398. PDF-julkaisu. http://ac.els-cdn.com/S0045653512014816/1-s2.0-S0045653512014816-main.pdf?_tid=6f232eaa-150b-11e6-a5b0-00000aab0f02&acdnat=1462705133_01234a63c836596503a85147d057de38. Ei päivitystietoa. Luettu 10.2.2016.

Mäenpää, Kimmo, Leppänen, Matti T., Figueiredo, Kaisa, Mayer, Philipp, Gilbert, Dorothea, Jahnke, Annika, Gil-Allué, Carmen, Akkanen, Jarkko, Nybom, Inna & Herve, Sirpa 2015. Fate of polychlorinated biphenyls in a contaminated lake ecosystem: Combining equilibrium passive sampling of sediment and water with total concentration measurements of biota. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 34, No. 11. PDF-artikkeli. Luettu 23.3.2016.

Mälkki, Esko 1999. Pohjavesi ja pohjaveden ympäristö. Helsinki: Kustannusosakeyhtiö Tammi.

Petäjä-Ronkainen, Anne 2016. Sähköpostikeskustelu 26.2.–9.3.2016. Pohjavesiasiantuntija. Etelä-Savon elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus.

Pozdnyakova, Natalia N. 2012. Involvement of the Lignolytic System of White-Rot and Litter-Decomposing Fungi in the Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Biotechnology Research International*, vol. 2012. WWW-artikkeli. <http://www.hindawi.com/journals/btri/2012/243217.fig.001.jpg>. Ei päivitystietoa. Luettu 24.3.2016.

Pyy, Lauri & Hakala, Erkki 1991. Altisteet työssä: 19. Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH). Helsinki: Työterveyslaitos.

Ramboll Finland Oy 2012. Pilaantuneen maaperän ja pohjaveden kunnostus Mikkelin Pursialassa. PowerPoint-esitys. <http://docplayer.fi/6567388-Pilaantuneen-maaperan-ja-pohjaveden-kunnostus-mikkelin-pursialassa-timo-massinen.html>. Päivitetty 21.9.2012. Luettu 2.3.2016.

Rintala, Jari & Suokko, Tuulikki 2008. Pohjavesinäytteenotto: Nykytila ja kehitystarpeet. PDF-opas. <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/38376>. Päivitetty 2008. Luettu 21.3.2016.

Rusina, Tatsiana P. 2009. New methods of sampling and sample pre-concentration of hydrophobic compounds in aquatic ecosystems: Magnifying passive sampling aspects. Masaryk University. Faculty of Science. RECETOX - Research Centre for Environ-

mental Chemistry and Ecotoxicology. Brno, Tšekki. Väitöskirja. PDF-julkaisu. http://is.muni.cz/th/133621/prif_d/Thesis-Rusina.pdf. Päivitetty 2009. Luettu 10.2.2016.

Seethapathy, Suresh, Górecki, Tadeusz & Li, Xiaojing 2007. Review: Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184 (2008) 234–253. PDF-julkaisu. http://ac.els-cdn.com/S0021967307013271/1-s2.0-S0021967307013271-main.pdf?_tid=0fa8d578-150c-11e6-8b6e-00000aab0f27&acdnt=1462705402_dd6573ae3f14d2ec2d63135ad802af52. Päivitetty 1.8.2007. Luettu 19.4.2016.

Smedes, Foppe, Geertsma, Rinze W., van der Sande, Ton & Booij, Kees 2009. *Environmental Science & Technology*, Vol. 43, No. 18, 2009. Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation. PDF-artikkeli. Ei saatavilla. Luettu 10.2.2016.

Smedes, Foppe & Booij, Kees 2012. International Council for the Exploration of the Sea (ICES). Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. PDF-julkaisu. [http://www.ices.dk/sites/pub/Publication%20Reports/Techniques%20in%20Marine%20Environmental%20Science%20\(TIMES\)/times52/120621%20TIMES%2052%20Final.pdf](http://www.ices.dk/sites/pub/Publication%20Reports/Techniques%20in%20Marine%20Environmental%20Science%20(TIMES)/times52/120621%20TIMES%2052%20Final.pdf). Päivitetty 6.2.2012. Luettu 4.2.2016.

Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö 2014. HTP-pitoisuudet 2014. PDF-dokumentti. http://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/116148/URN_ISBN_978-952-00-3479-5.pdf?sequence=1. Päivitetty 26.3.2014. Luettu 18.4.2016.

Suomen geoteknillinen yhdistys ry 2002. Ympäristögeotekninen näytteenotto-opas: Maa-, huokoskaasu- ja pohjavesinäytteet. PDF-julkaisu. www.getunderground.fi/getfile.ashx?cid=72843&cc=3&refid=4. Päivitetty 22.5.2002. Luettu 17.3.2016.

Suomen ympäristökeskus 2016a. Ympäristötiedon hallintajärjestelmä Hertta 5.7. WWW-sivusto. <https://wwwp2.ymparisto.fi/scripts/hearts/welcome.asp>.

Suomen ympäristökeskus 2016b. Ympäristökarttapalvelu Karpalo 2.1. WWW-sivusto. <https://wwwp2.ymparisto.fi/Karpalo/SilverlightViewer.aspx>.

Työterveyslaitos 2010. PAH-yhdisteiden tavoitetasoperustelumistio. PDF-julkaisu. http://www.ttl.fi/fi/tyoturvaluus_ja_riskien_hallinta/riskien_hallinta/Documents/PAH_tavoitetasot.pdf. Päivitetty 1.6.2010. Luettu 8.4.2016.

Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista (1022/2006). WWW-dokumentti. <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20061022>. Päivitetty 22.12.2015. Luettu 19.4.2016.

Vrana, Bratislav, Mills, Graham A., Allan, Ian J., Dominiak, Ewa, Sensson, Katarina, Knutsson, Jesper, Morrison, Gregory & Greenwood, Richard 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 10. PDF-artikkeli. https://www.researchgate.net/profile/Graham_Mills/publication/222046309_Passive_Sampling_Techniques_for_Monitoring_Pollutants_in_Water/links/53e29bc10cf275a5fdda34d6.pdf. Ei päivitystietoa. Luettu 20.3.2016.

Ympäristöhallinto 2016a. Pohjaveden suojelu. WWW-dokumentti.
http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Pohjaveden_suojelu/Pohjaveden_suojelu%2817760%29.
Päivitetty 3.2.2016. Luettu 18.4.2016.

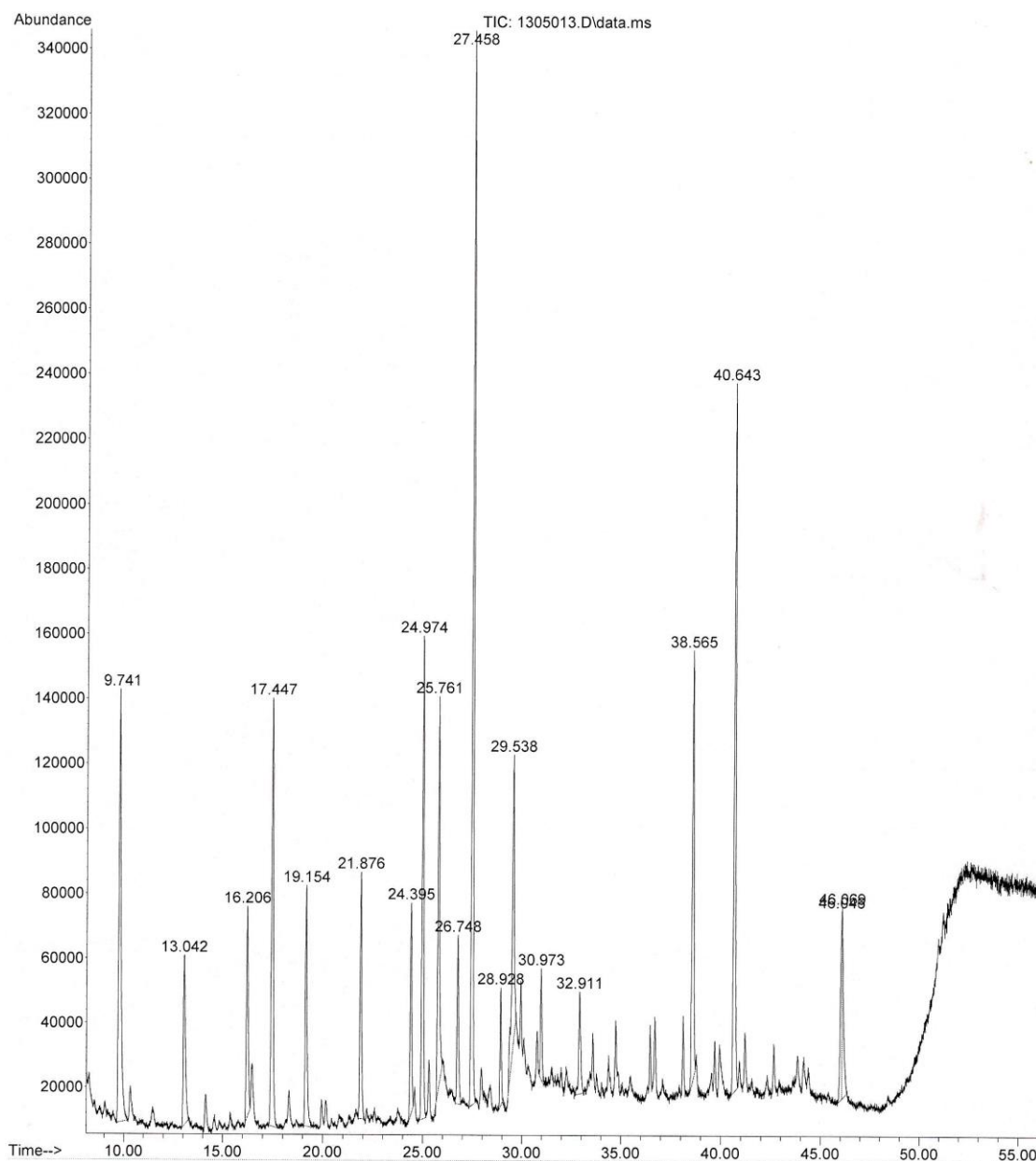
Ympäristöhallinto 2016b. Pohjavesialueet. WWW-dokumentti.
http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Pohjaveden_suojelu/Pohjavesialueet/Pohjavesialueet%2826765%29.
Päivitetty 3.2.2016. Luettu 18.4.2016.

PAH-tulokset GC/MS-ajoista

Yhdiste	Silikoniliuskat							Vesinäytteet						Putki 62R	
	Kaivo	62R	KK	0	L10n	L1μ	L10μ	Kaivo	62R	0	L10n	L1μ	L10μ	Hertta	Ramboll
Naftaleeni	X	X	-	-	(?)	X	X	X	X	-	X	X	X	38	47
Asenaftyleeni	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	5,7	6,3
Asenafteeni	X	X	X	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	215	200
Fluoreeni	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	119	100
Fenantreeni	X	X	-	-	(?)	(?)	X	X	X	-	(?)	(?)	X	131	130
Antraseeni	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	(?)	X	X	9,1	5,7
Fluoranteeni	X	X	X	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	25	18
Pyreeni	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	13	8,2
Bentso[a]antraseeni	(?)	X	-	-	X	X	X	(?)	X	-	(?)	(?)	(?)	1,4	0,4
Kryseeni	(?)	X	-	-	X	X	X	(?)	(?)	-	(?)	(?)	(?)	1	0,2
Bentso[b]fluoranteeni	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	-	-	-	0,7	<0,1
Bentso[k]fluoranteeni	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	-	X	X	<0,1	<0,1
Bentso[a]pyreeni	X	X	-	-	X	X	X	X	X	-	-	-	-	0,29	<0,1
Bentso[g,h,i]peryleeni	X	X	X	-	X	X	X	-	-	-	-	-	-	<0,1	<0,1
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	X	X	-	-	X	X	X	-	-	-	-	-	-	<0,1	<0,1
Dibentso[a,h]antraseeni	X	X	-	-	X	X	X	-	-	-	-	-	-	<0,1	<0,1
Sisäiset standardit	-----							-----							
Naftaleeni-d8	X	(?)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Asenafteeni-d10	X	(?)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Fenantreeni-d10	X	(?)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Kryseeni-d12	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Peryleeni-d12	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		

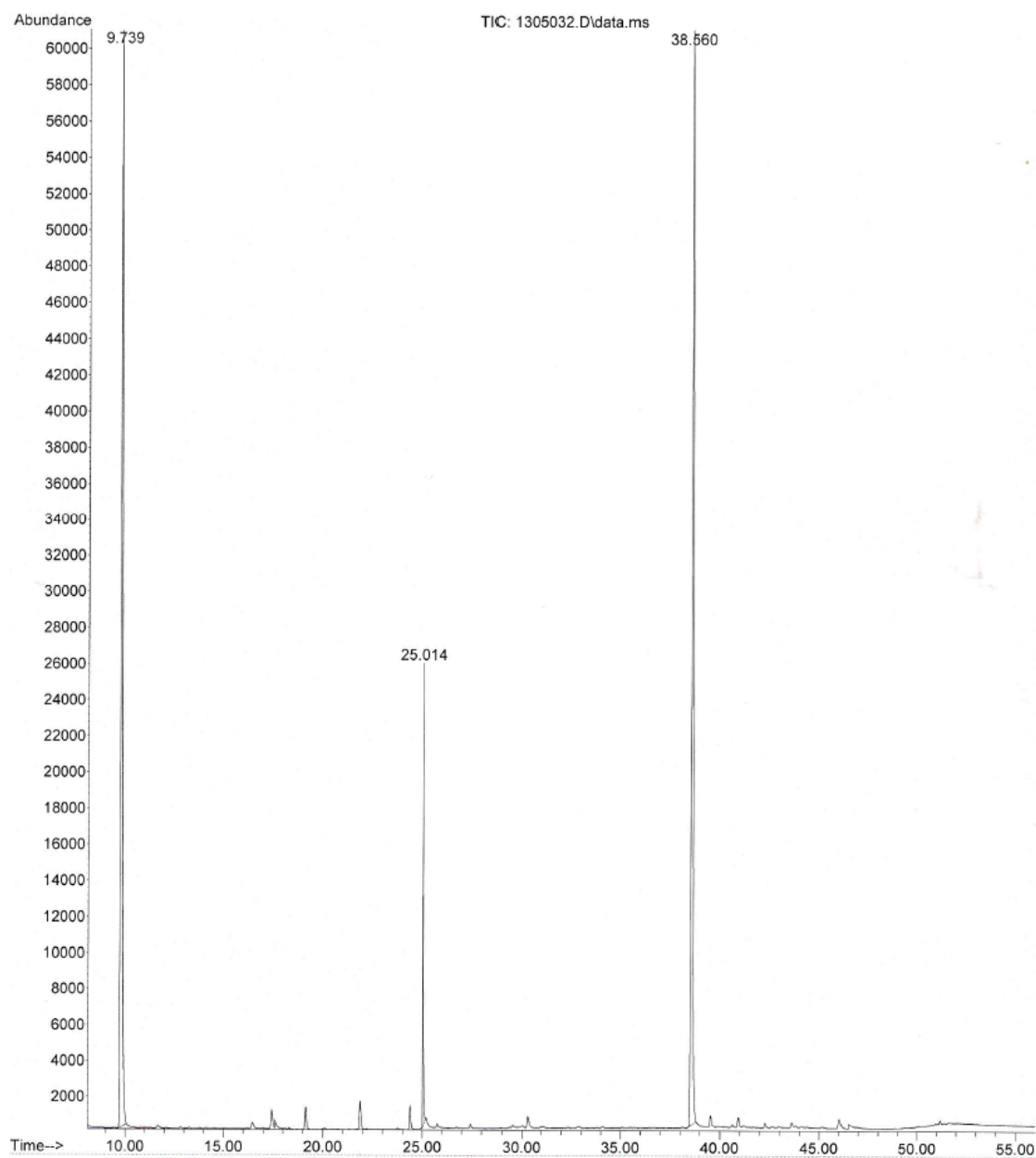
X = yhdistettä havaittu // - = ei havaittu // (?) = mahdollinen havainto, esim. piikit voivat olla päällekkäin

Silikoni - 0 - SCAN

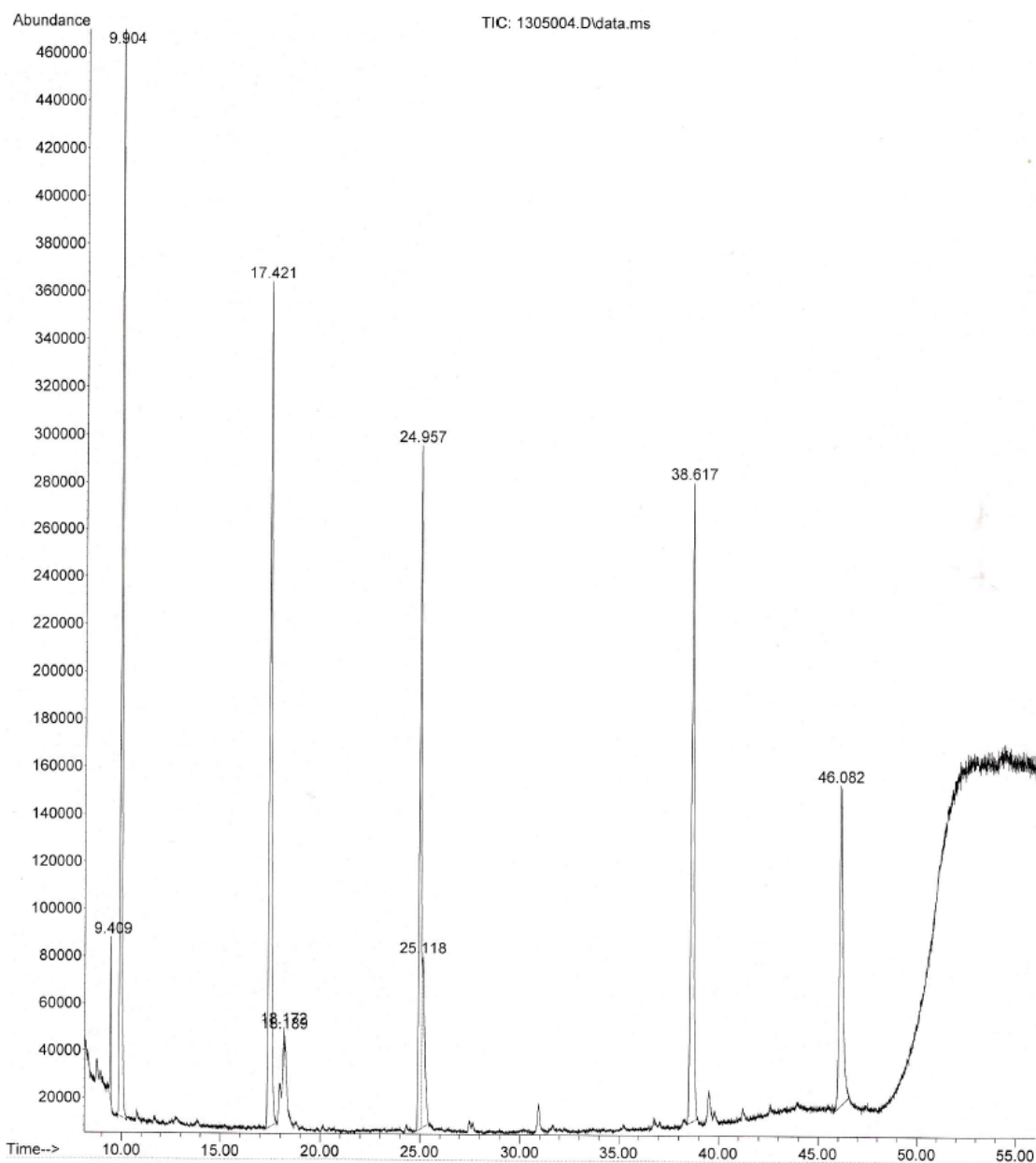


Näytteiden kromatogrammit

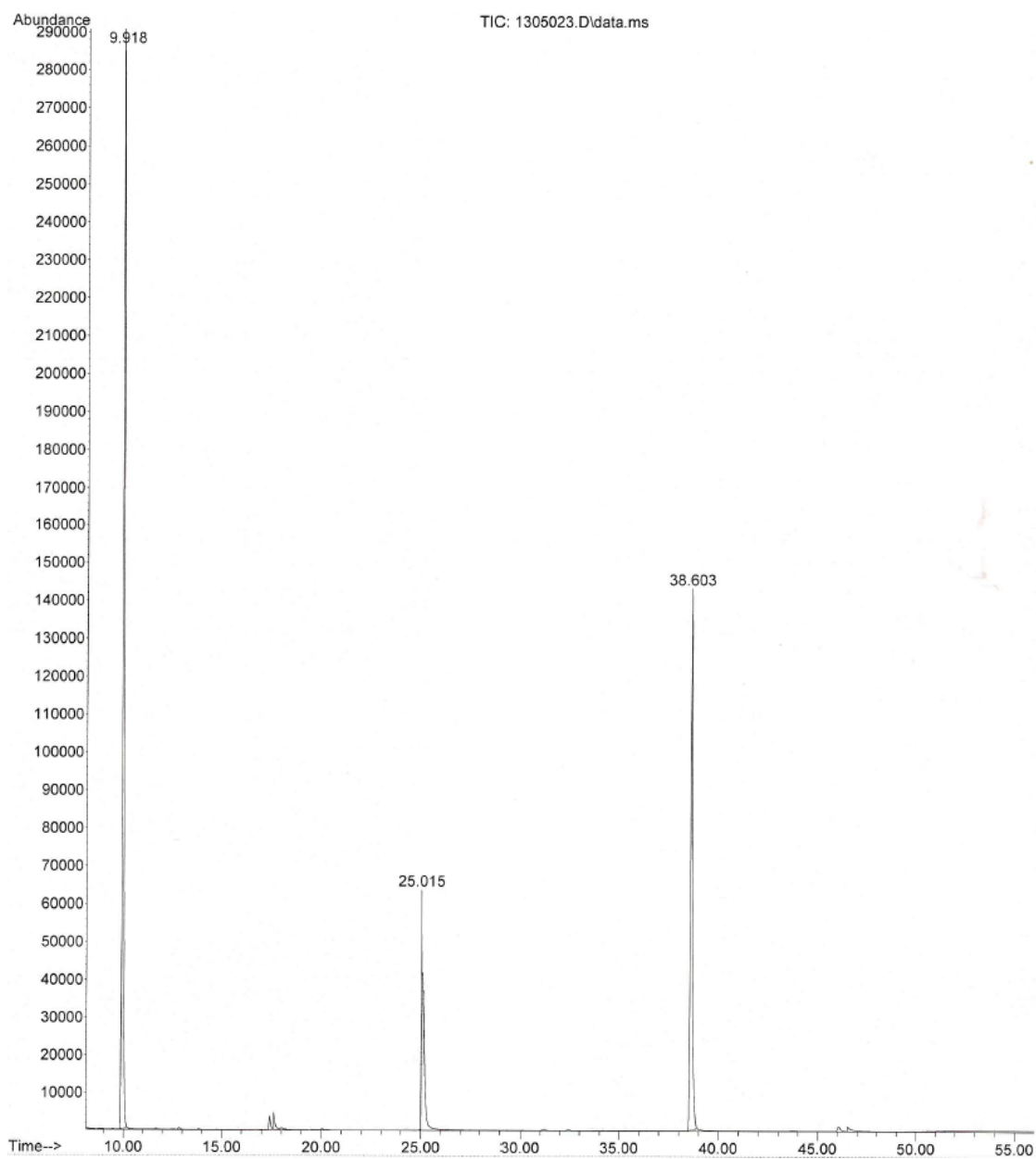
Silikoni - 0 - SIM



Vesinäyte - 0 - SCAN

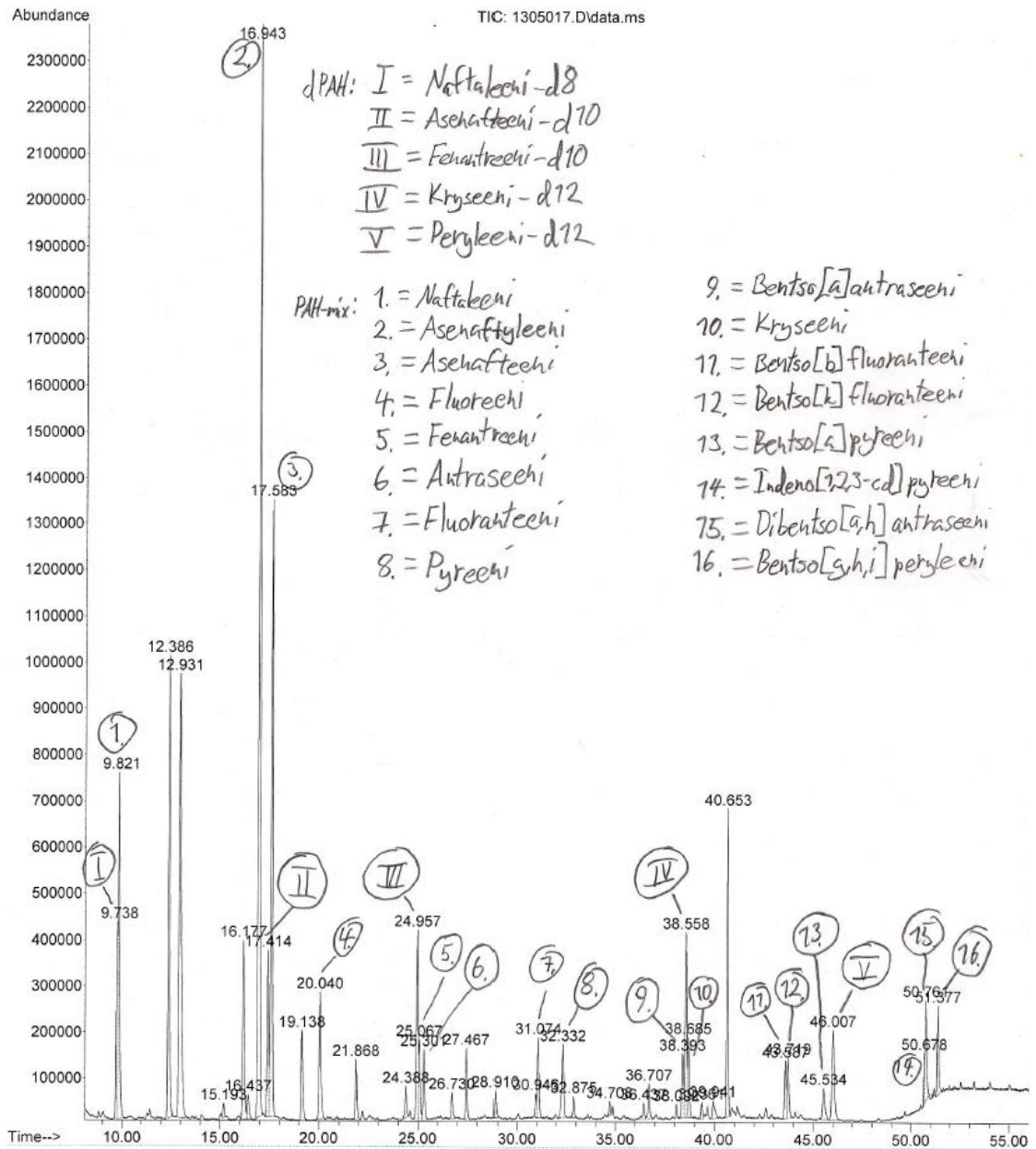


Vesinäyte - 0 - SIM



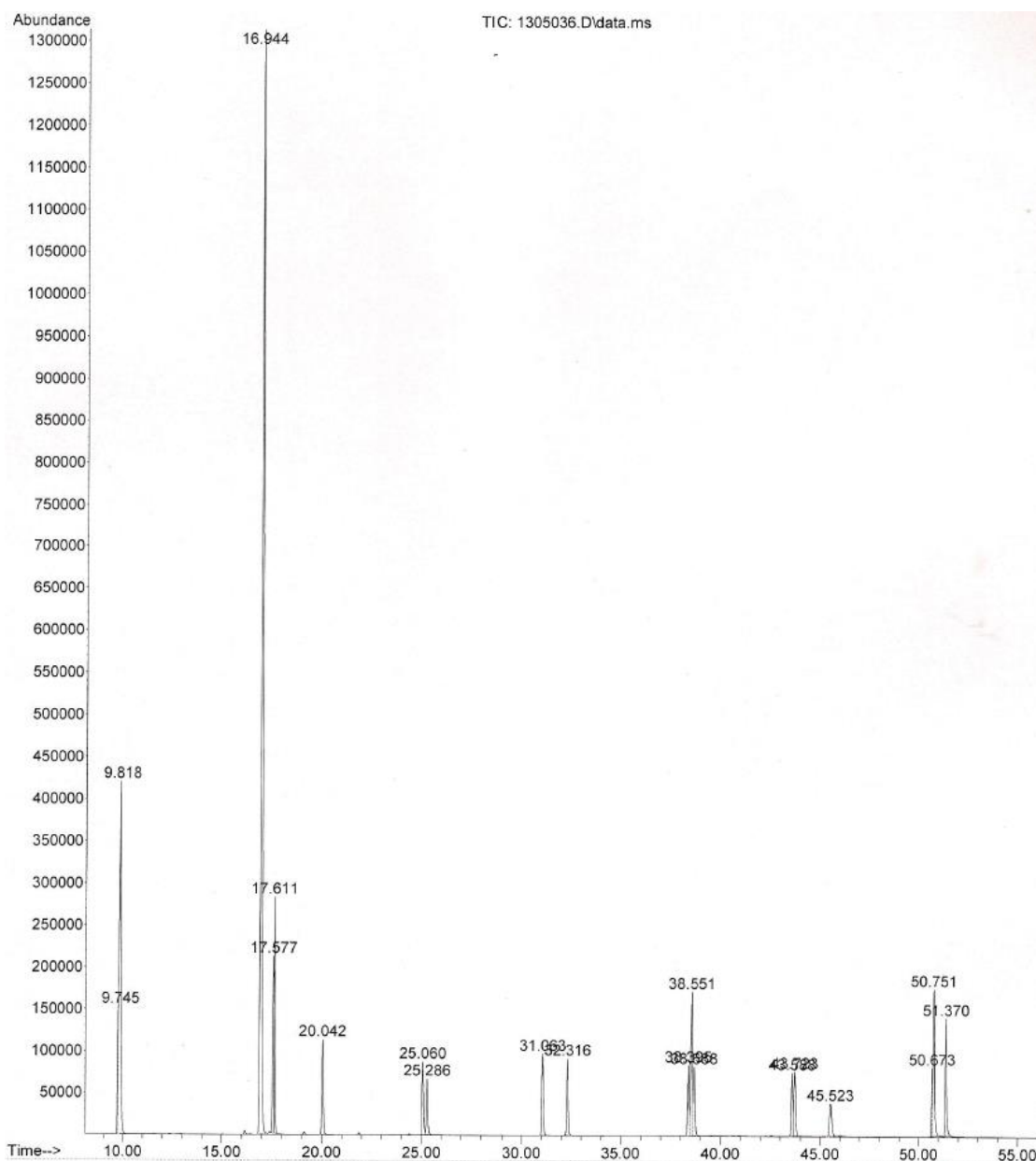
Näytteiden kromatogrammit

Silikoni - L10 µg/l - SCAN

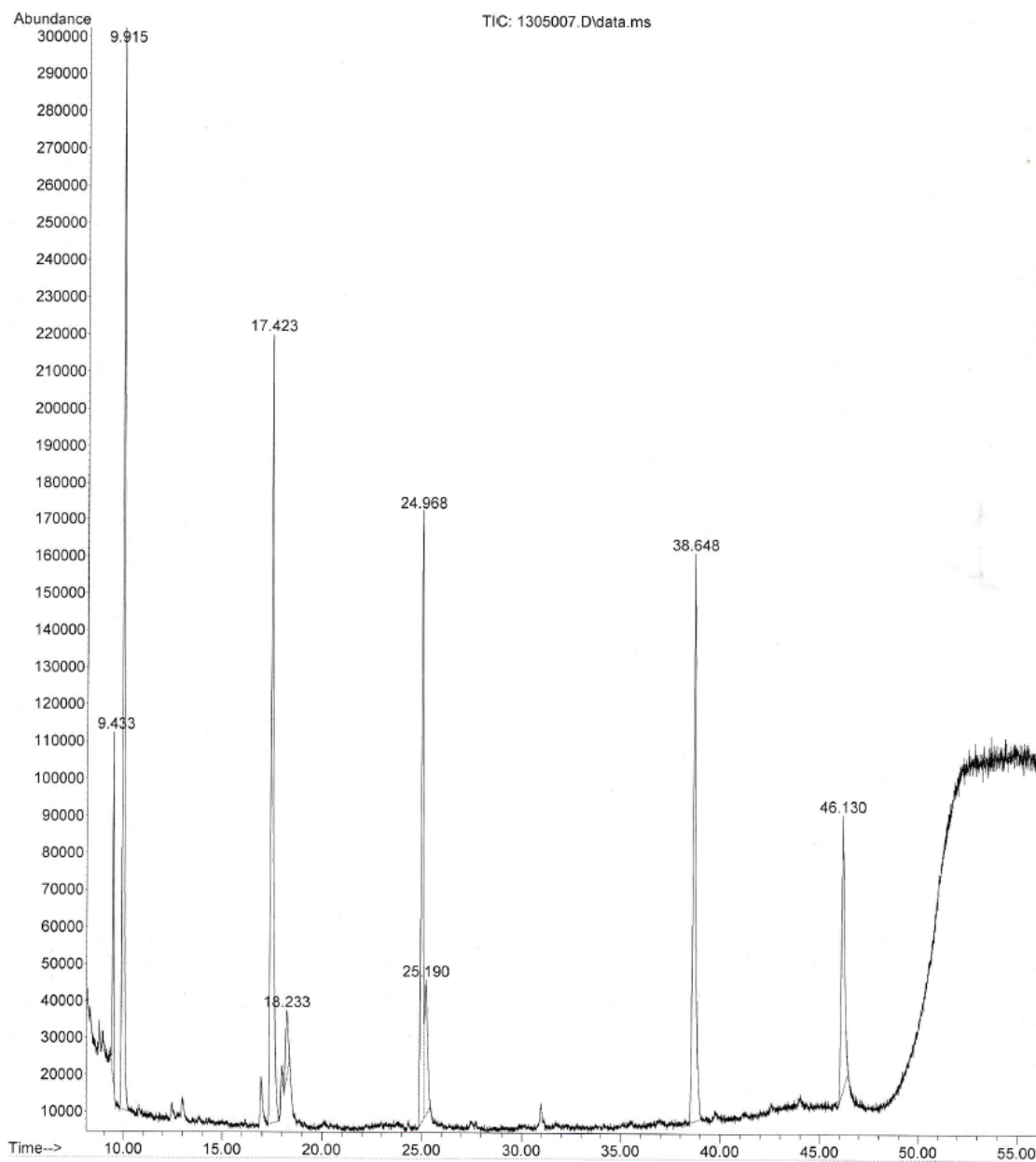


Näytteiden kromatogrammit

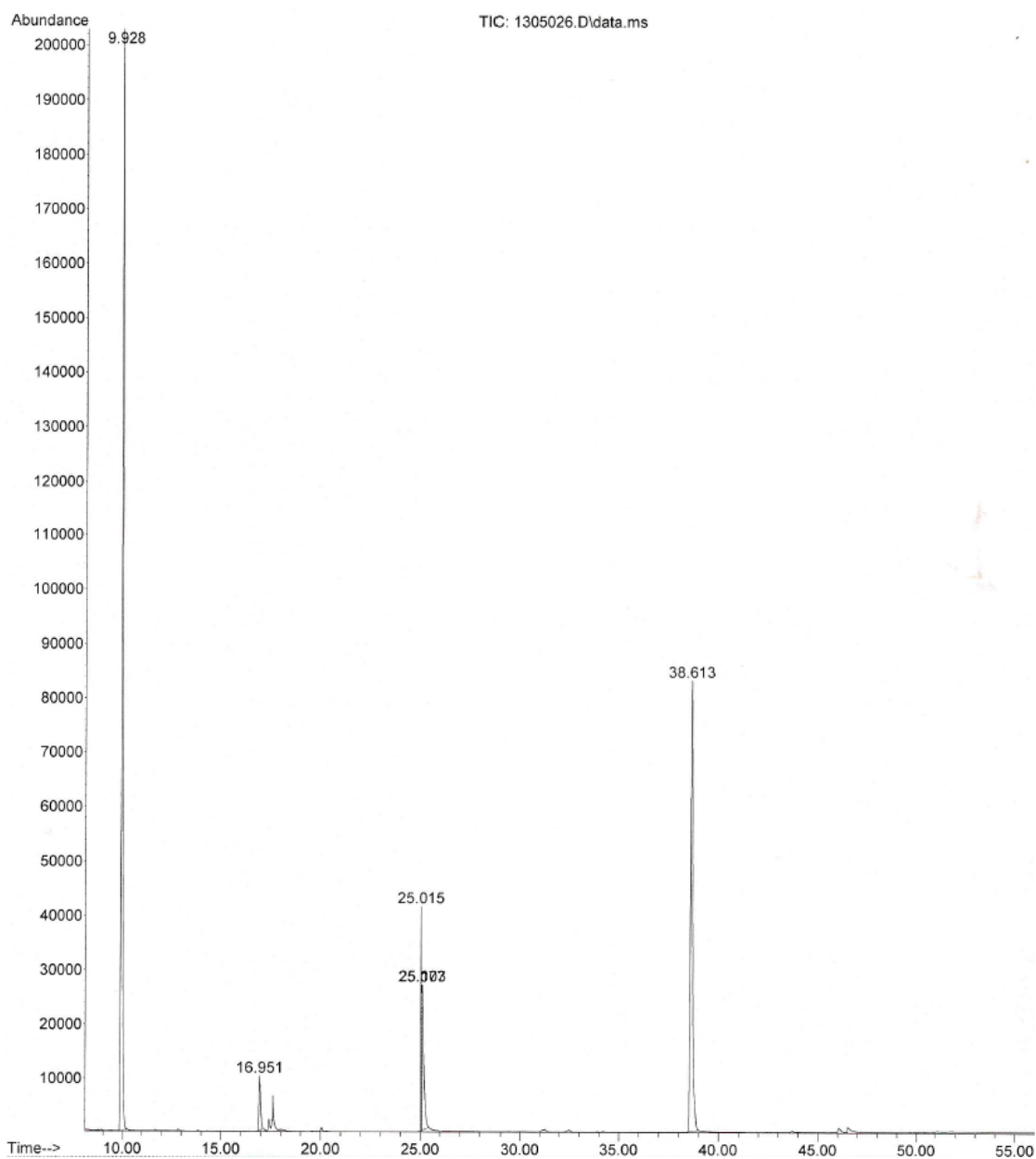
Silikoni - L10 µg/l - SIM



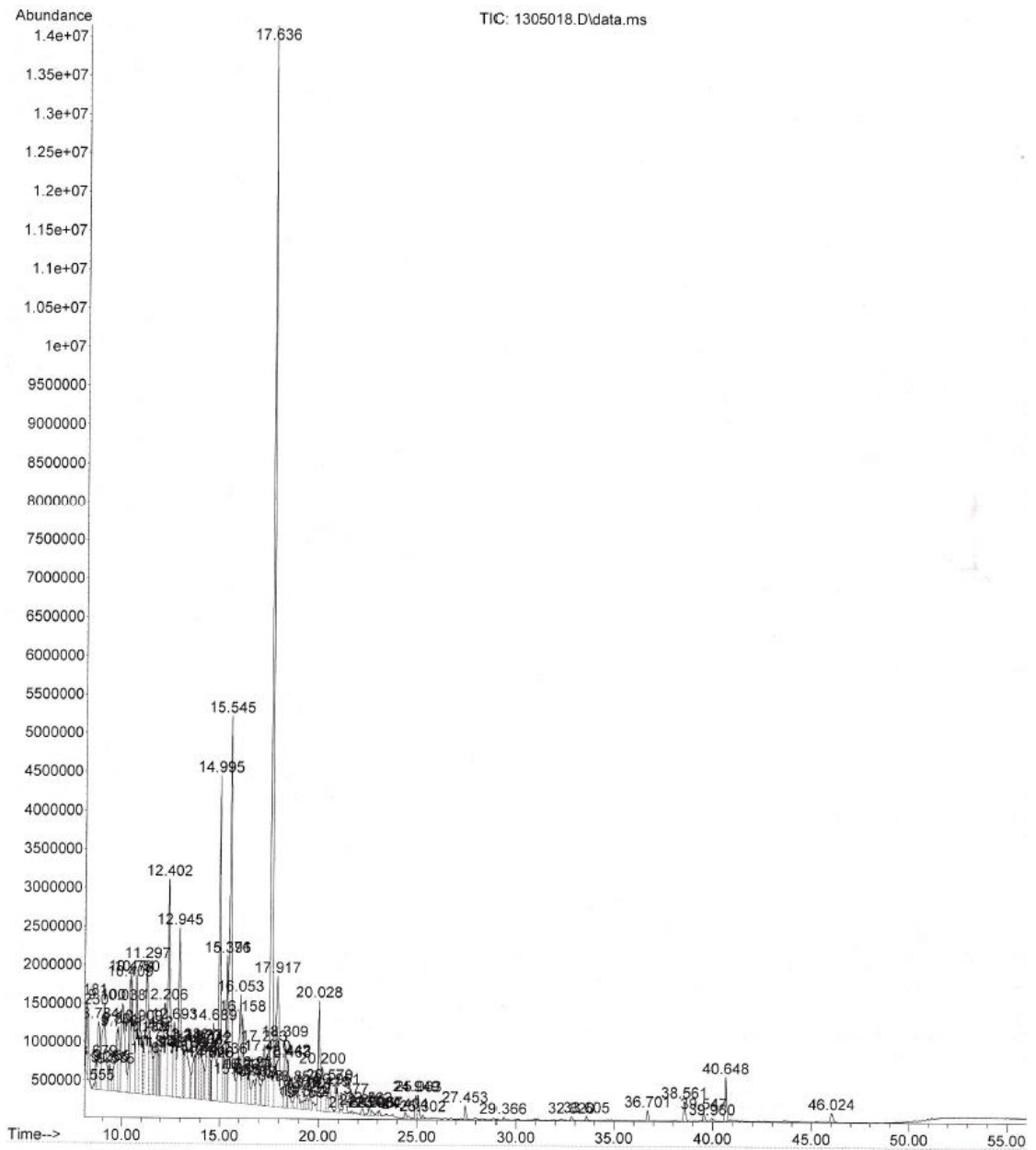
Vesinäyte - L10 µg/l - SCAN



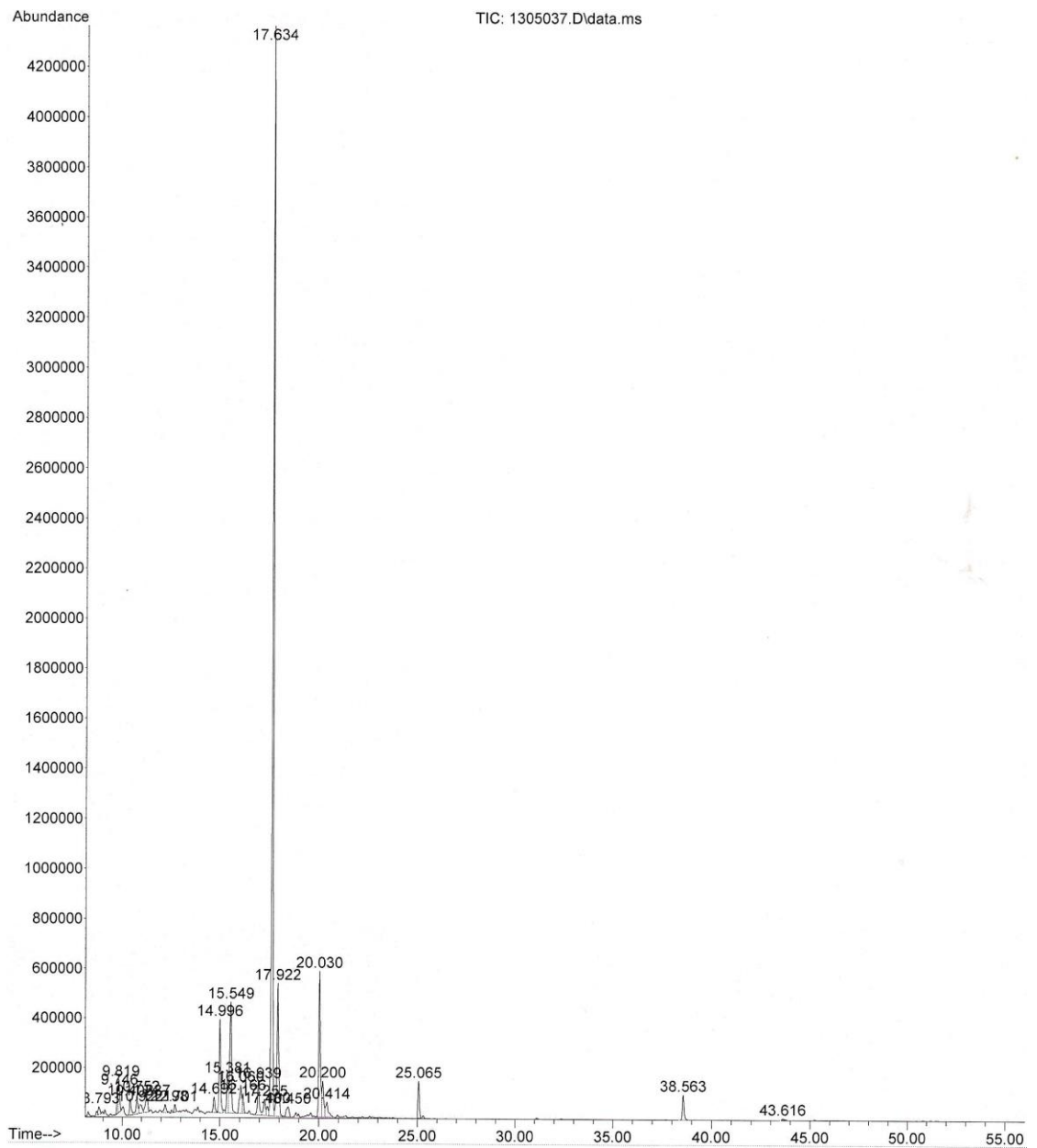
Vesinäyte - L 10 µg/l - SIM



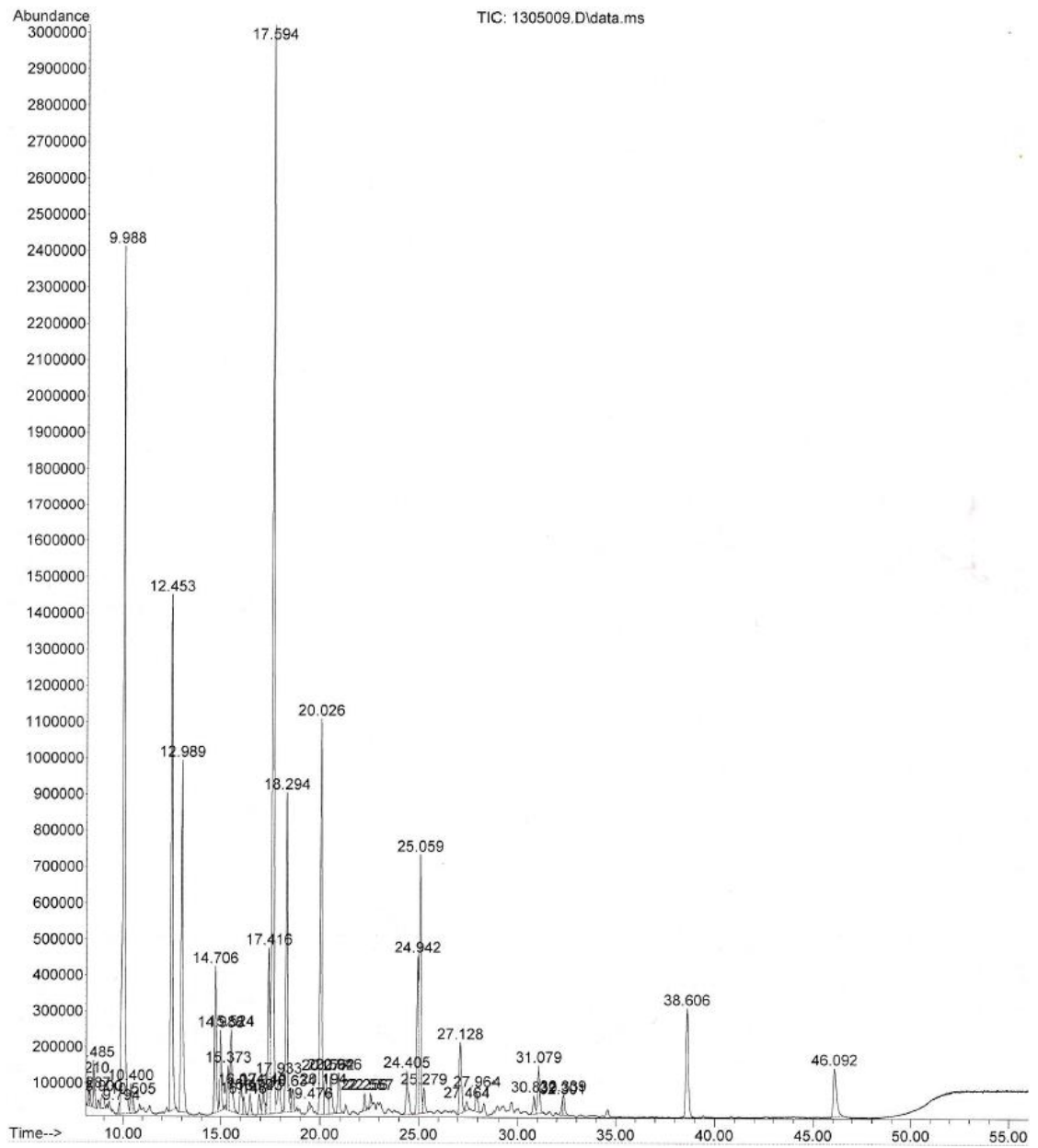
Silikoni - Kaivo - SCAN



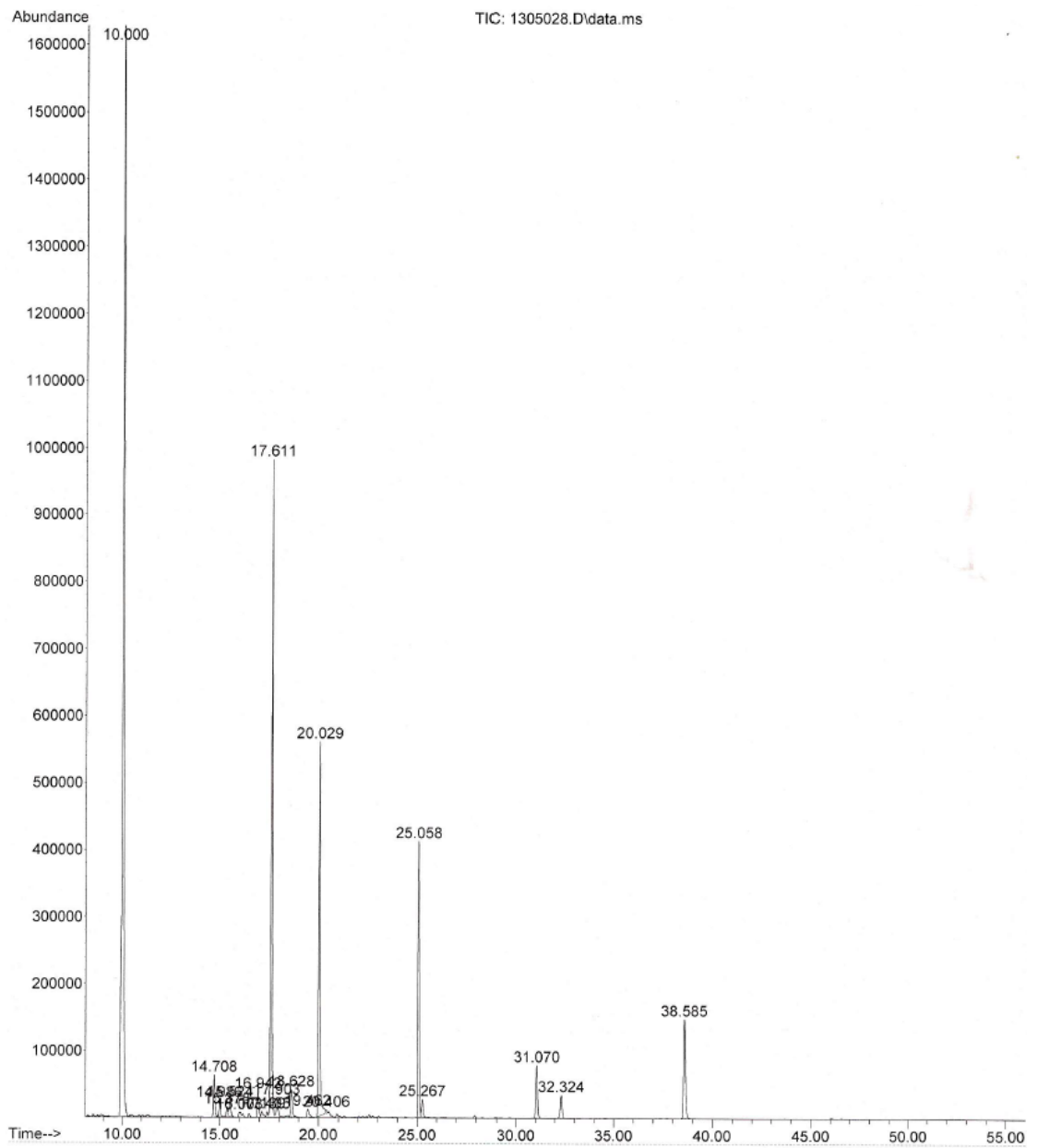
Silikoni - Kaivo - SIM



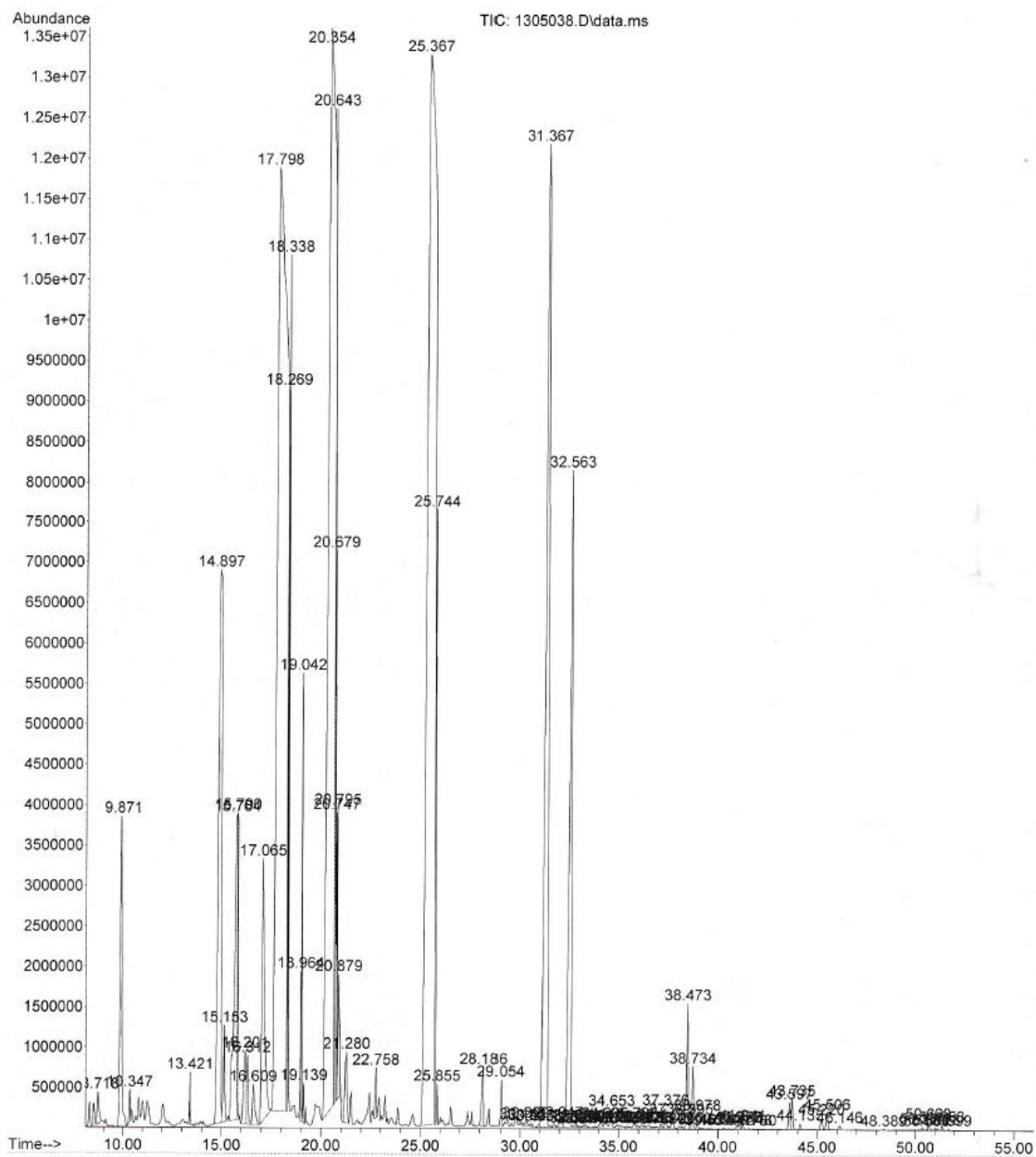
Vesinäyte - Kaivo.2 - SCAN



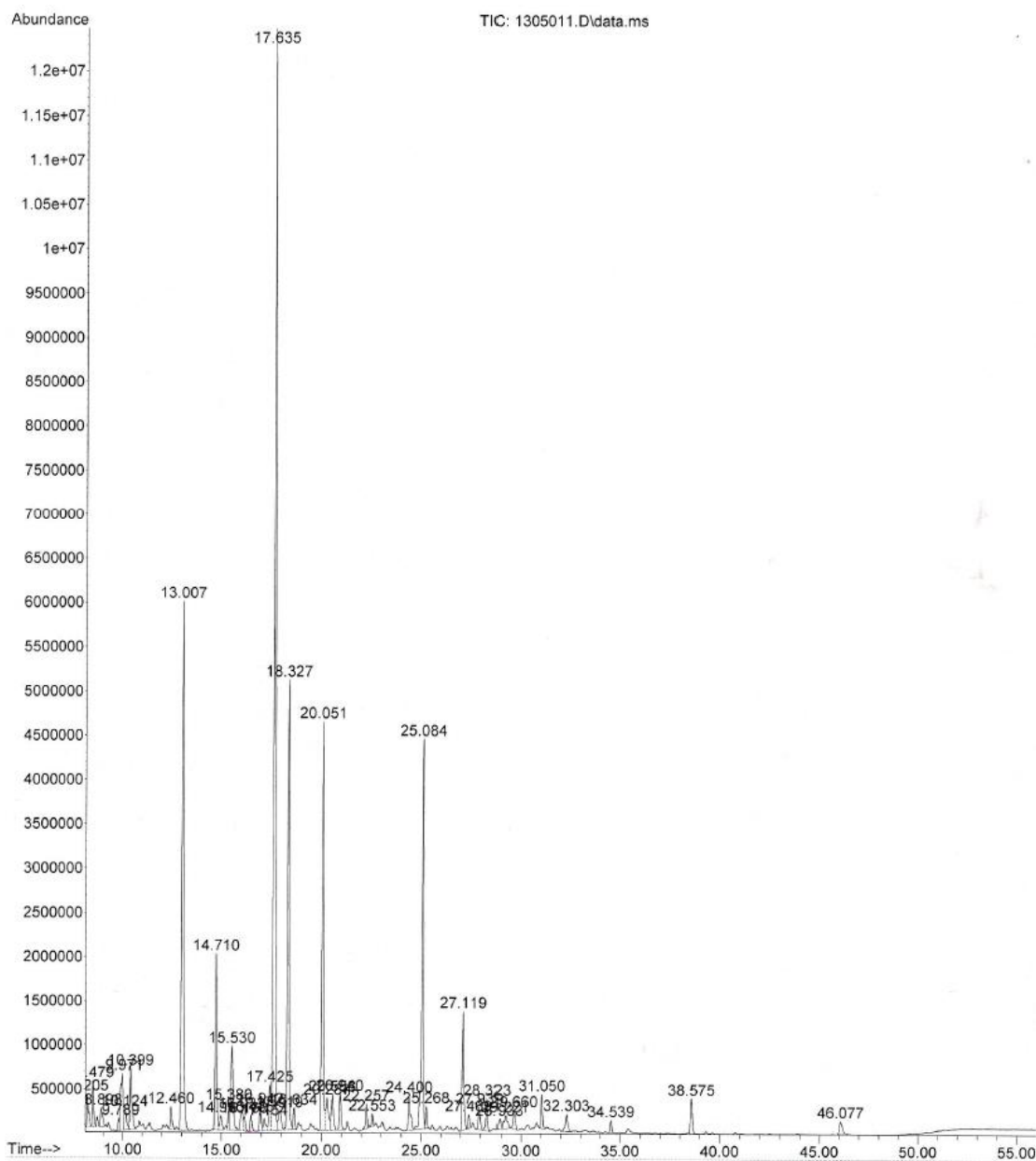
Vesinäyte - Kaivo.2 - SIM



Silikoni - 62R - SIM

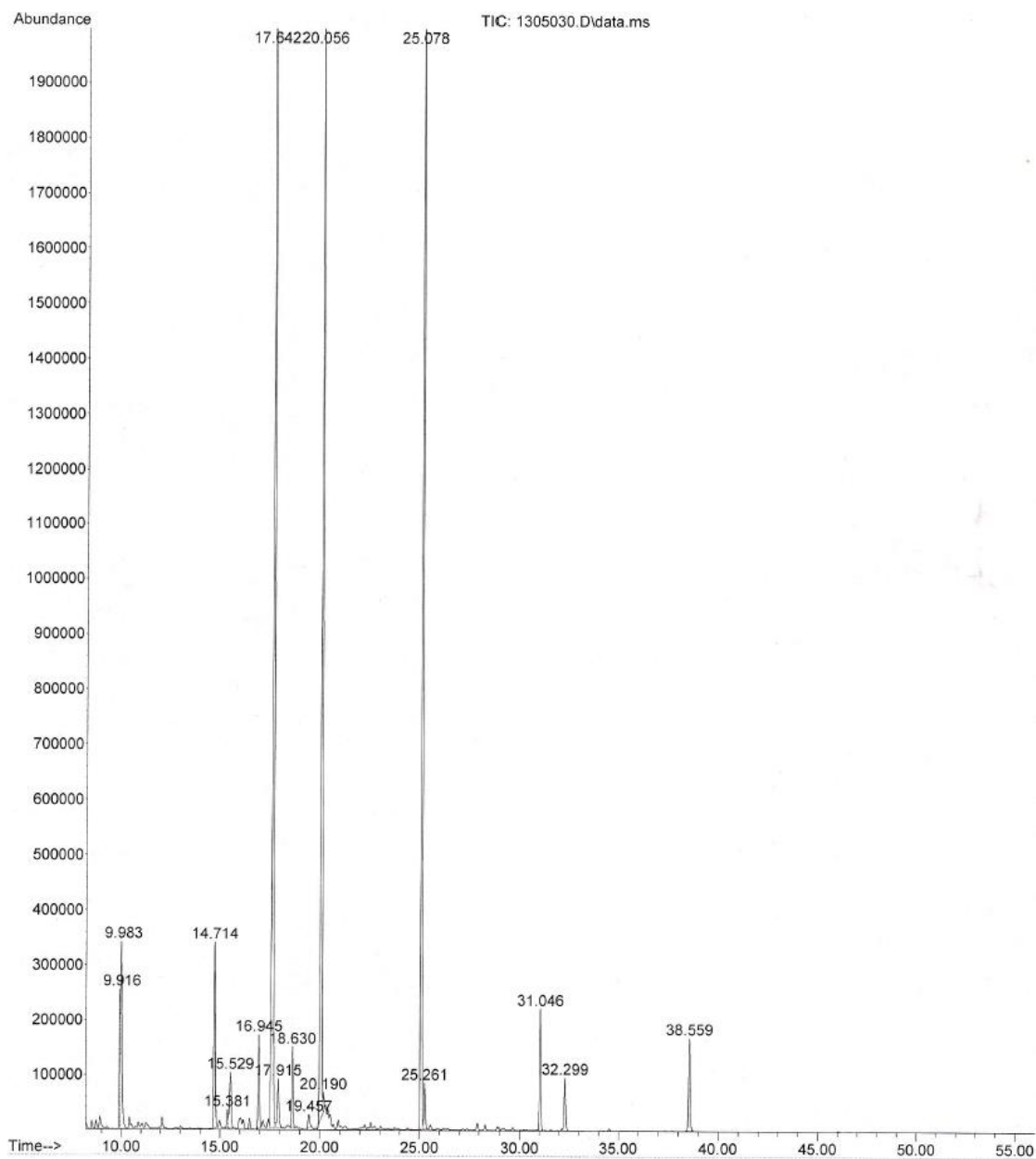


Vesinäyte - 62R.2 - SCAN



Näytteiden kromatogrammit

Vesinäyte - 62R.2 - SIM



Havaintopaikan tiedot**Perustiedot:**

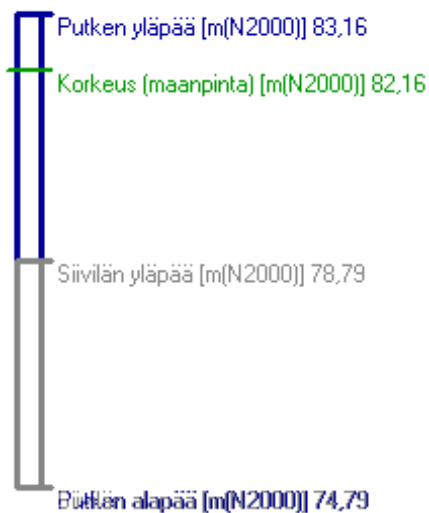
Tunnus	61R
Nimi	Pursiala
Paikan id	52454
Tyyppi	Havaintoputki
Paikkaryhmä	Julkinen
Kunta	Mikkeli
Ympäristö-ELY	Etelä-Savon ELY ympäristö ja luonnonvarat
Pohjavesialue	0649151 Pursiala
Seuranta-asema	
Koordinaatit (YK)	6841451 - 3514376
ETRS-TM35FIN	6838583 - 514200
EUREF-FIN/WGS84	61.68019 - 27.26830
Koordinaattien tarkkuus	7
Korkeustiedot N2000 tasossa	26.11.2013
Poistettu käytöstä	Ei
Karttalehti	314205
TM35 karttalehtijako 1:25000	
Vesistöalue	04.151
Vesienhoitoalue	1 Vuoksen vesienhoitoalue
Ylläpitävä organisaatio	ESA
Lisätieto	Asentaja Destia, 2.2.2009/T.Vornanen. Kairakone 283730. Lukkoon käy Rambolin avain.
Automaattinen mittauslaite	Ei

Tekniset tiedot**Havaittavat suureet ja niihin liittyvät tiedot**

Putken 61R tiedot Hertasta

Tyyppikohtaiset tiedot:

Materiaali	Muovi,P EH
Halkaisija	60 mm
Siivilän rakojen halkaisija [mm]	0.30 mm
Putken yläpää	83.16 m (N2000) 82.90 m (N60)
Korkeus (maanpinta)	82.16 m (N2000) 81.90 m (N60)
Siivilän yläpää	78.79 m (N2000)
Siivilän alapää	74.79 m (N2000)
Putken alapää	74.79 m (N2000)



Kallion pinnan korkeus

Viimeisin vaaituspvm

Havainnot			
Vedenkorkeus [m]		Vedenlaatu	
Ensimmäinen	2.2.2009	Ensimmäinen	17.2.2009
Viimeinen	1.4.2010	Viimeinen	30.7.2009 10:00:00
Lukumäärä	22	Lukumäärä	8

Putken 61R tiedot Hertasta

Suure	Raja-arvo	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Näytteenotto ens.	Näytteenotto viim.
1,1,1,2-tetrakloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1,1-trikloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1,2,2-tetrakloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1,2-trikloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1-dikloorietaani µg/l	1,5	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1-dikloorieteeni µg/l	25	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1-diklooripropeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,2,3-triklooribentseeni µg/l	2,5	2	2	2	17.2.2009	20.7.2009
1,2,3-triklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,2,4-triklooribentseeni µg/l	2,5	2	2	2	17.2.2009	20.7.2009
1,2,4-Trimetyylibentseeni µg/l		2,5	5,5	3,65	17.2.2009	20.7.2009
1,2-Dibromi-3-klooripropaani µg/l		2	2,1	2,05	17.2.2009	20.7.2009
1,2-diklooribentseeni µg/l	0,3	0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
1,2-Dikloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,2-Diklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,3,5-trimetyylibentseeni µg/l		2,2	4,8	3,15	17.2.2009	20.7.2009
1,3-diklooribentseeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
1,3-diklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,4-diklooribentseeni µg/l	0,1	0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
2,2-diklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
2-Klooritolueeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
4-Klooritolueeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
Antraseeni µg/l	60	6,9	8,5	7,675	17.2.2009	30.7.2009
Asenaftteeni µg/l		0,1	470	311,775	17.2.2009	30.7.2009
Asenaftyleeni µg/l		12	15	14	17.2.2009	30.7.2009
Bentseeni µg/l	0,5	0,2	0,5	0,325	17.2.2009	20.7.2009
Bentso(a)antraseeni µg/l		0,96	2,8	1,765	17.2.2009	30.7.2009
Bentso(a)pyreeni µg/l	0,005	0,26	1,5	0,718	17.2.2009	30.7.2009
Bentso(b)fluoranteeni µg/l	0,05	0,55	3,3	1,615	17.2.2009	30.7.2009
Bentso(ghi)peryleeni µg/l	0,05	0,1	0,24	0,135	17.2.2009	30.7.2009
Bentso(k)fluoranteeni µg/l	0,05	0,1	0,88	0,378	17.2.2009	30.7.2009
Bromibentseeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009

Putken 61R tiedot Hertasta

Bromidikloorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Bromikloorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Bromimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Bromoformi µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Butyylibentseeni µg/l		0,7	3,8	1,875	17.2.2009	20.7.2009
cis-1,2-dikloorieteeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
cis-1,3-diklooripropeeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Dibentso(a,h)antraseeni µg/l		0,1	0,13	0,108	17.2.2009	30.7.2009
Dibromimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Diklooridifluorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Dikloorimetaani µg/l	10	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Etyylibentseeni µg/l	1	0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Etyylikloridi µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Etyylitertbutyylietteri µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Fenantreeni µg/l		91	136	113,25	17.2.2009	30.7.2009
Fluoranteeni µg/l		20	37	29	17.2.2009	30.7.2009
Fluoreeni µg/l		106	155	137,25	17.2.2009	30.7.2009
Hiilitetrakloridi µg/l	2	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni µg/l	0,05	0,1	0,21	0,16	17.2.2009	30.7.2009
Isopropylibentseeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Klooribentseeni µg/l	3	0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
Kloroformi µg/l	100	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Kryseeni µg/l		0,81	2,8	1,578	17.2.2009	30.7.2009
m/p-Ksyleenit µg/l		0,4	0,4	0,4	17.2.2009	20.7.2009
Metyyli- tert.butyylietteri µg/l	7,5	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Metyylikloridi µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Mineraaliöljy, C10 - C21 µg/l	50	1500	3300	2600	17.2.2009	30.7.2009
Mineraaliöljy, suurempi kuin C21 - C40 µg/l	50	30	1300	347,5	17.2.2009	30.7.2009
n-Propyylibentseeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Naftaleeni µg/l	1,3	329	610	452,5	17.2.2009	30.7.2009
o-Ksyleeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
p-Isopropyylitolueeni µg/l		0,3	1,4	0,875	17.2.2009	20.7.2009
pH		5,9	6,3	6,1	17.2.2009	20.7.2009
Pyreeni µg/l		9,9	19	14,725	17.2.2009	30.7.2009
sec-Butyylibentseeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Styreeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Sähkönjohtavuus mS/m		45,4	59,4	50,85	17.2.2009	20.7.2009

Putken 61R tiedot Hertasta

tert-butyylibentseeni µg/l		0,1	0,3	0,175	17.2.2009	20.7.2009
Tert.amyylimetyylietteri µg/l	60	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Tetrakloorietyleeni µg/l	5	1	1,4	1,175	17.2.2009	20.7.2009
Tolueeni µg/l	12	0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
trans-1,2-dikloorieteeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
trans-1,3-Diklooripropeeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Trikloorietyleeni µg/l	5	1	1,3	1,075	17.2.2009	20.7.2009
Trikloorifluorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Vinyylikloridi µg/l	0,15	0,5	0,6	0,55	17.2.2009	20.7.2009

Havaintopaikan tiedot**Perustiedot:**

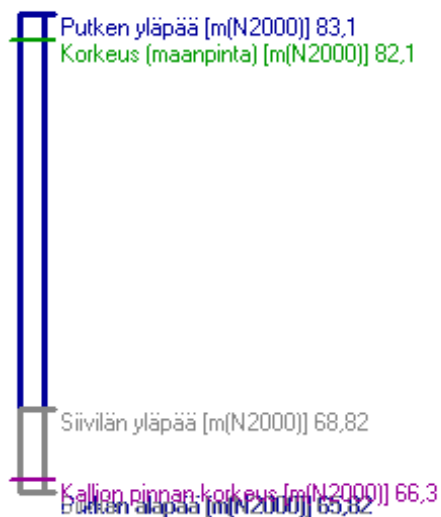
Tunnus	62R
Nimi	Pursiala
Paikan id	52455
Tyyppi	Havaintoputki
Paikkaryhmä	Julkinen
Kunta	Mikkeli
Ympäristö-ELY	Etelä-Savon ELY ympäristö ja luonnonvarat
Pohjavesialue	0649151 Pursiala
Seuranta-asema	
Koordinaatit (YK)	6841448 - 3514377
ETRS-TM35FIN	6838580 - 514201
EUREF-FIN/WGS84	61.68016 - 27.26832
Koordinaattien tarkkuus	7
Korkeustiedot N2000 tasossa	26.11.2013
Poistettu käytöstä	Ei
Karttalehti	314205
TM35 karttalehtijako 1:25000	
Vesistöalue	04.151
Vesienhoitoalue	1 Vuoksen vesienhoitoalue
Ylläpitävä organisaatio	ESA
Lisätieto	Asentaja Destia, 28.1.2009/T.Vornanen. Kairakone 283730. Lukkoon käy Rambolin avain.
Automaattinen mittauslaite	Ei

Tekniset tiedot**Havaittavat suureet ja niihin liittyvät tiedot**

Putken 62R tiedot Hertasta

Tyyppikohtaiset tiedot:

Materiaali	Muovi,P EH
Halkaisija	60 mm
Siivilän rakojen halkaisija [mm]	0.30 mm
Putken yläpää	83.10 m (N2000) 82.84 m (N60)
Korkeus (maanpinta)	82.10 m (N2000) 81.84 m (N60)
Siivilän yläpää	68.82 m (N2000)
Siivilän alapää	65.82 m (N2000)
Putken alapää	65.82 m (N2000)
Kallion pinnan korkeus	66.30 m (N2000)



Viimeisin vaaituspvm

Havainnot			
Vedenkorkeus [m]		Vedenlaatu	
Ensimmäinen	28.1.2009	Ensimmäinen	17.2.2009
Viimeinen	8.4.2010	Viimeinen	20.7.2009
Lukumäärä	13	Lukumäärä	8

LIITE 4(3).

Putken 62R tiedot Hertasta

Suure	Raja-arvo	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Näytteenotto ens.	Näytteenotto viim.
1,1,1,2-tetrakloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1,1-trikloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1,2,2-tetrakloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1,2-trikloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1-dikloorietaani µg/l	1,5	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1-dikloorieteeni µg/l	25	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,1-diklooripropeeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,2,3-triklooribentseeni µg/l	2,5	2	2	2	17.2.2009	20.7.2009
1,2,3-triklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,2,4-triklooribentseeni µg/l	2,5	2	2	2	17.2.2009	20.7.2009
1,2,4-Trimetyylibentseeni µg/l		2,1	2,9	2,525	17.2.2009	20.7.2009
1,2-Dibromi-3-klooripropaani µg/l		2	2,1	2,05	17.2.2009	20.7.2009
1,2-diklooribentseeni µg/l	0,3	0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
1,2-Dikloorietaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,2-Diklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,3,5-trimetyylibentseeni µg/l		0,3	0,7	0,525	17.2.2009	20.7.2009
1,3-diklooribentseeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
1,3-diklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
1,4-diklooribentseeni µg/l	0,1	0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
2,2-diklooripropaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
2-Klooritolueeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
4-Klooritolueeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
Antraseeni µg/l	60	4,8	9,1	6,25	17.2.2009	20.7.2009
Asenafteeni µg/l		174	215	188,25	17.2.2009	20.7.2009
Asenaftyleeni µg/l		4	5,7	5,05	17.2.2009	20.7.2009
Bentseeni µg/l	0,5	0,2	0,5	0,275	17.2.2009	20.7.2009
Bentso(a)antraseeni µg/l		0,25	1,4	0,63	17.2.2009	20.7.2009
Bentso(a)pyreeni µg/l	0,005	0,1	0,29	0,148	17.2.2009	20.7.2009
Bentso(b)fluoranteeni µg/l	0,05	0,1	0,7	0,25	17.2.2009	20.7.2009
Bentso(ghi)peryleeni µg/l	0,05	0,1	0,1	0,1	17.2.2009	20.7.2009
Bentso(k)fluoranteeni µg/l	0,05	0,1	0,1	0,1	17.2.2009	20.7.2009
Bromibentseeni µg/l		0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
Bromidikloorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Bromikloorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Bromimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Bromoformi µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Butyylibentseeni µg/l		0,2	3,2	1	17.2.2009	20.7.2009
cis-1,2-dikloorieteeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
cis-1,3-diklooripropeeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009

LIITE 4(4).

Putken 62R tiedot Hertasta

Dibentso(a,h)antraseeni µg/l		0,1	0,1	0,1	17.2.2009	20.7.2009
Dibromimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Diklooridifluorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Dikloorimetaani µg/l	10	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Etyylibentseeni µg/l	1	0,3	0,4	0,325	17.2.2009	20.7.2009
Etyylikloridi µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Etyylitertbutyylietteri µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Fenantreeni µg/l		111	131	119,75	17.2.2009	20.7.2009
Fluoranteeni µg/l		19	25	21,5	17.2.2009	20.7.2009
Fluoreeni µg/l		89	119	104,25	17.2.2009	20.7.2009
Hiilitetrakloridi µg/l	2	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni µg/l	0,05	0,1	0,1	0,1	17.2.2009	20.7.2009
Isopropyylibentseeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Klooribentseeni µg/l	3	0,5	0,5	0,5	17.2.2009	20.7.2009
Kloroformi µg/l	100	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Kryseeni µg/l		0,15	1	0,41	17.2.2009	20.7.2009
m/p-Ksyleenit µg/l		0,4	0,6	0,5	17.2.2009	20.7.2009
Metyyli-tert.butyylietteri µg/l	7,5	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Metyylikloridi µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Mineraaliöljy, C10 - C21 µg/l	50	540	1400	1085	17.2.2009	20.7.2009
Mineraaliöljy, suurempi kuin C21 - C40 µg/l	50	30	30	30	17.2.2009	20.7.2009
n-Propyylibentseeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Naftaleeni µg/l	1,3	14	38	22,75	17.2.2009	20.7.2009
o-Ksyleeni µg/l		0,3	0,4	0,35	17.2.2009	20.7.2009
p-Isopropyylitolueeni µg/l		0,3	0,5	0,4	17.2.2009	20.7.2009
pH		6,3	6,5	6,375	17.2.2009	20.7.2009
Pyreeni µg/l		8,7	13	10,6	17.2.2009	20.7.2009
sec-Butyylibentseeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Styreeni µg/l		0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
Sähkönjohtavuus mS/m		51,4	61,1	56,15	17.2.2009	20.7.2009
tert-butyylibentseeni µg/l		0,2	0,4	0,25	17.2.2009	20.7.2009
Tert.amyylimetyylietteri µg/l	60	1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Tetrakloorietyyleeni µg/l	5	2,4	4,2	2,975	17.2.2009	20.7.2009
Tolueeni µg/l	12	0,2	0,2	0,2	17.2.2009	20.7.2009
trans-1,2-dikloorieteeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
trans-1,3-Diklooripropeeni µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Trikloorietyyleeni µg/l	5	1	1,3	1,075	17.2.2009	20.7.2009
Trikloorifluorimetaani µg/l		1	1	1	17.2.2009	20.7.2009
Vinyylikloridi µg/l	0,15	0,5	0,6	0,55	17.2.2009	20.7.2009

PAH-tulokset Ramboll Finland Oy:ltä

			laaja	suppea	laaja	suppea
		PAH	17.2.2009	2.3.2009	4.5.2009	20.7.2009
62R		naftaleeni	38	23	16	14
62R		asenaftyleeni	5,7	5,2	4	5,3
62R		asenafteeni	176	215	188	174
62R		fluoreeni	108	119	89	101
62R		fenantreeni	124	131	111	113
62R		antraseeni	6	5,1	4,8	9,1
62R		fluoranteeni	23	19	19	25
62R		pyreeni	11	8,7	8,7	13
62R		bentso(a)antraseeni	0,59	0,25	0,28	1,4
62R		kryseeni	0,32	0,15	0,17	1
62R		bentso(b)fluoranteeni	<0,1	<0,1	<0,1	0,7
62R		bentso(k)fluoranteeni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
62R		bentso(a)pyreeni	<0,1	<0,1	<0,1	0,29
62R		indeno(1,2,3-cd)pyreeni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
62R		dibentso(a,h)antraseeni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
62R		bentso(g,h,i)peryleeni	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
62R		SUMMA (16 yhdistettä):	494	525	441	457
			KA	Min	Max	
			479,25	441	525	
			laaja	suppea	laaja	suppea
			17.2.2009	2.3.2009	4.5.2009	20.7.2009
62R		pH	6,3	6,3	6,4	6,5
62R		Sähkönjohtavuus [mS/m]	61,1	58,3	53,8	51,4
62R		Happi [%]	1,1			0,8
62R		Happi [mg/l]	0,15			0,11
62R		Lämpötila	6,9			6,8

PAH-tulokset Ramboll Finland Oy:ltä

			laaja	suppea	laaja	suppea
		PAH	17.2.2009	2.3.2009	4.5.2009	20.7.2009
61R		naftaleeni	436	435	610	329
61R		asenaftyleeni	14	15	12	15
61R		asenafteeni	372	470	<0,1	405
61R		fluoreeni	106	155	147	141
61R		fenantreeni	91	136	130	96
61R		antraseeni	8,3	6,9	7	8,5
61R		fluoranteeni	37	25	34	20
61R		pyreeni	19	12	18	9,9
61R		bentso(a)antraseeni	2,3	1	2,8	0,96
61R		kryseeni	1,8	0,9	2,8	0,81
61R		bentso(b)fluoranteeni	2	0,55	3,3	0,61
61R		bentso(k)fluoranteeni	0,88	0,43	<0,1	<0,1
61R		bentso(a)pyreeni	0,76	0,35	1,5	0,26
61R		indeno(1,2,3-cd)pyreeni	0,17	0,16	0,21	<0,1
61R		dibentso(a,h)antraseeni	<0,1	<0,1	0,13	<0,1
61R		bentso(g,h,i)peryleeni	<0,1	<0,1	0,24	<0,1
61R		SUMMA (16 yhdistettä):	1091	1258	968	1026
			KA	Min	Max	
			1085,75	968	1258	
			laaja	suppea	laaja	suppea
			17.2.2009	2.3.2009	4.5.2009	20.7.2009
61R		pH	6,1	6,1	5,9	6,3
61R		Sähkönjohtavuus [mS/m]	45,4	45,7	52,9	59,4
61R		Happi [%]	3,8			1,6
61R		Happi [mg/l]	0,48			0,19
61R		Lämpötila	6,6			6,5