

Passiivikeräimien käyttö vesien haitta-aineseurannassa

Heidi Ahkola ja Katri Siimes

Suomen ympäristökeskuksen raportteja 46 / 2022

Passiivikeräimien käyttö vesien haitta-aineseurannassa

Heidi Ahkola ja Katri Siimes



Suomen ympäristökeskuksen raportteja 46 | 2022
Suomen ympäristökeskus
Kulutuksen ja tuotannon keskus

Kirjoittajat: Heidi Ahkola¹⁾, Katri Siimes¹⁾
¹⁾ Suomen ympäristökeskus

Vastaava erikoistoimittaja: Ari Nissinen

Rahoittaja/toimeksiantaja: Ympäristöministeriö ja Suomen ympäristökeskus (Syke)
Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (Syke)
Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Pirkko Väänänen
Kannen kuva: Esa/stock.adobe.com

Julkaisu on saatavana veloituksetta internetistä: www.syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-5533-8 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

Julkaisuvuosi: 2022

Tiivistelmä

Passiivikeräimien käyttö vesien haitta-aineseurannassa

Haitallisten aineiden pitoisuus vesistä määritetään pääsääntöisesti kertavesinäytteestä, joka antaa hetkellisen kuvan tutkittavien yhdisteiden pitoisuudesta tietyllä ajanhetkellä ja tietyssä paikassa. Passiivikeräimien käyttö tulee ajankohtaiseksi yleensä silloin, kun kertavesinäytteenotolla ei havaita tutkittavia yhdisteitä tai pitoisuudet ovat lähellä määritysrajaa. Erilaiset passiivikeräimet keräävät tarkasteltavaa yhdistettä tietyn pituisen ajan jakson, joka voi olla päivistä viikkoihin tai jopa kuukausiin, keräintyyppistä ja altistusolosuhteista riippuen. Tuona aikana kertavesinäytteessä alle määritysrajan jääneet pitoisuudet konsentroituvat mitattavalle tasolle, jolloin voidaan osoittaa yhdisteen esiintyminen näytepaikalla.

Passiivikeräimiä voi altistaa hyvin erilaisissa kohteissa kuten pintavesissä, järvi- ja jokivesissä, meri- ja murtovesissä, jätevesissä ja pohjavesissä. Keräimet keräävät tutkittavan yhdisteen liukoista osaa, jolloin niiden avulla määritettävä pitoisuus ei ole aivan suoraan vertailukelpoinen kertavesinäytteestä määritetyn kokonaispitoisuuden kanssa. Yhdisteiden raja-arvot ja ympäristölaatumormit perustuvat hetkellisen kertavesinäytteenoton tuloksiin, mutta passiivikeräimet voivat tarjota edustavamman kuvan vesistön tilasta ja osoittaa läsnä olevaksi yhdisteitä, joiden pitoisuus kertavesinäytteessä jää määritysrajan alle.

Passiivikeräimet tarjoavat kertavesinäytteenottoon verrattuna erilaisen menetelmä haitallisten aineiden määrittämiseen vesistä. Erot eri näytteenottomenetelmien välillä eivät kuitenkaan ole ylitsepäaseämmättömiä eivätkä menetelmät ole toisiaan poissulkevia. Keräintulosten vertailu riskinarvioinnissa käytettyihin raja-arvoihin vaatii uudenlaisen ajattelu- ja toimintamallin, joka toteutuessaan voi tuoda hyvin paljon lisätietoa haitallisten yhdisteiden ympäristövaikutuksista. Tämä raportti esittelee passiivikeräinmenetelmän periaatteen sekä tavallisimmat passiivikeräintyyppit ja niiden käytössä huomioitavia seikkoja.

Asiasanat: passiivikeräimet, näytteenotto, haitalliset aineet, vesistöt

Sammandrag

Användning av passiva provtagare i övervakningen av skadliga ämnen i vattendrag

Halten av skadliga ämnen i vattendrag bestäms i regel från prov som ger en ögonblicksbild av halterna av de föreningar som undersöks vid en viss tidpunkt och på ett visst ställe. Användningen av passiva provtagare blir vanligtvis aktuell när man med engångsprovtagning av vattenprover inte upptäcker de föreningar som undersöks eller när halterna är nära bestämningsgränsen. Olika slags passiva provtagare samlar in föreningen som granskas under en bestämd tidsperiod, som kan vara från dagar till veckor eller rentav månader, beroende på samlartypen och exponeringsförhållandena. Under denna tid koncentreras halter som i engångsprov ligger under bestämningsgränsen till en mätbar nivå, varvid det går att påvisa förekomsten av föreningen på provtagningsplatsen.

Passiva provtagare kan exponeras i mycket olika objekt, till exempel ytvatten, insjöar och älvar, havsvatten och bräckt vatten, avloppsvatten och grundvatten. Provtagarna samlar upp den lösliga delen av föreningen som undersöks, vilket gör att halten som bestäms med dem inte är direkt jämförbar med den totala halten som bestämts från ett engångsprov. Gränsvärden för olika föreningar och miljö kvalitetsnormer baserar sig på resultaten från momentan engångsprovtagning av vattenprover, men de passiva provtagarna kan erbjuda en mer representativ bild av vattendragets tillstånd och påvisa att det förekommer föreningar, vars halter i ett engångsprov är under bestämningsgränsen.

Jämfört med engångsprov erbjuder de passiva provtagarna en annorlunda metod för bestämning av skadliga ämnen i olika vattendrag. Skillnaderna mellan provtagningsmetoderna är dock inte oöverkomliga och metoderna utesluter inte varandra. Att jämföra resultaten från provtagare med de gränsvärden som används vid riskbedömning kräver en ny tanke- och handlingsmodell, som när det förverkligas kan ge en stor mängd tilläggsinformation om skadliga föreningars miljökonsekvenser. Denna rapport presenterar principen för metoden med passiva provtagare och faktorer som ska beaktas i användningen av dem.

Nyckelord: passiva provtagare, provtagnin, skadliga ämnen, vattendrag

Abstract

Passive sampling in monitoring harmful substances in aquatic environment

Concentrations of harmful substances in water are mainly measured from grab water samples which give an instant chemical concentration at the certain moment of sampling. Passive sampling technique becomes applicable if the concentrations in grab samples remain below the detection limits. Passive samplers are deployed at the sampling site for a time period from days to weeks or even months, depending on the sampler type. During that time the trace concentrations can be enriched to measurable level which enables to indicate the presence of harmful substance at the study site.

Passive samplers can be deployed at different locations, such as surface- and groundwaters, rivers, lakes, sea and brackish waters and waste waters. The samplers collect dissolved fraction of the chemical which differs from the total concentration determined from grab water samples. The environmental quality standards are based on instant grab water sample concentrations, but passive samplers can give more representative picture of the status of watercourse by revealing the presence of harmful substances which remain undetectable in grab water samples.

Passive samplers provide different sampling technique for detecting harmful substances than grab water sampling. However, the differences are feasible, and the use of one sampling techniques does not exclude the other one. Risk assessment based on passive sampling results requires new way of thinking and new mode of action which can bring novel approach on assessing the environmental effects of harmful chemicals. This guideline provides general information about the passive sampling technique and presents most commonly used passive sampler types. Also, the issues considered at the sampler deployment are discussed.

Keywords: Passive sampling technique, harmful substances, water, deployment

Esipuhe

Passiivikeräinten käyttö haitallisten aineiden tutkimisessa on lisääntynyt viime vuosina, ja kiinnostus keräimiä kohtaan on kasvanut. Passiivikeräimiä koskevaa tietoa on paljon saatavilla tieteellisten artikkelien ja erilaisten ohjeistusten muodossa, mutta tieto on hyvin hajanaista ja pääosin englanninkielistä. Tästä heräsi ajatus tehdä passiivikeräinten käytöstä helppolukuinen suomenkielinen raportti, joka mataltaisi kynnystä keräinten käyttöönottoon. ”Ohjeistus erilaisten passiivikeräinmenetelmien käyttöön haitta-aineseurannassa (OPAALI)” hanke toteutettiin ympäristöministeriön ja Suomen ympäristökeskuksen (Syke) rahoituksella vuosina 2021–2022. Hankkeen puitteissa tehdyssä raportissa kuvataan passiivikeräinmenetelmän periaatteita ja keräinten käytettävyyttä sekä esitellään erilaisia passiivikeräimiä menemättä kuitenkaan liian tarkasti yksityiskohtiin. Tavoitteena on, että perustietoa keräimistä on helpposti saatavilla, mikä mahdollisesti inspiroi uusia käyttäjiä keräinmenetelmän pariin.

Kirjoittajat haluavat kiittää erikoistutkija Janne Juntusta ja erikoissuunnittelija Jukka Mehtosta raporttiluonnoksen kommentoinnista.

Jyväskylässä ja Helsingissä marraskuussa 2022

Heidi Ahkola ja Katri Siimes

Sisällys

Tiivistelmä	3
Sammandrag	4
Abstract	5
Esipuhe	7
1 Johdanto	10
2 Yleistä keräimien käytöstä.....	11
2.1 Integroiva vai tasapainokeräin?	11
2.2 Keräimien altistus	11
2.3 Biolikaantuminen.....	15
2.4 Utto ja analysointi	15
2.5 Tulosten luotettavuus ja keräinten käytön rajoitukset	16
2.5.1 Kenttärinnakkaisten välinen vaihtelu.....	16
2.5.2 Keräintulosten vertailu vesinäytteisiin ja biotatuloksiin.....	16
2.6 Keräinten käyttö tarkkailussa ja viranomaisseurannassa ja tulosten tallentaminen ympäristöhallinnon kertymärekisteriin (KERTY).....	17
2.7 Kerääntymisnopeuden R_S määrittäminen laboratoriotuloksella	18
2.7.1 Kerääntymisnopeuden laskeminen, Chemcatcher-keräin	19
2.7.2 Kerääntymisnopeuden laskeminen, POCIS-keräin.....	19
2.8 PRC-yhdisteiden käyttö kerääntymisnopeuden määrittämisessä.....	19
2.9 Kerääntymisnopeuteen vaikuttavia tekijöitä.....	20
2.10 Jakaantumiskertoimen määrittäminen.....	21
2.11 Keräimien uutoksen käyttö biotesteissä.....	22
3 Erilaisia passiivikeräimiä	23
3.1 Chemcatcher	23
3.1.1 Käsittely ja altistus	24
3.1.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen.....	25
3.1.3 Huomioitavaa	26
3.2 POCIS	26
3.2.1 Käsittely ja altistus	26
3.2.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen.....	27
3.2.3 Huomioitavaa	27
3.3 DGT	27
3.3.1 Käsittely ja altistus	28
3.3.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen.....	29
3.3.3 Huomioitavaa	30
3.4 SorbiCell	30
3.4.1 Käsittely ja altistus	30
3.4.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen.....	33
3.4.3 Huomioitavaa	33

3.5 PDMS.....	33
3.5.1 Käsittely ja altistus	34
3.5.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen.....	35
3.5.3 Huomioitavaa	36
3.6 SPMD.....	36
3.6.1 Vastaanottava faasi.....	36
3.6.2 Käsittely ja altistus	36
3.6.3 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen.....	37
3.7 iFlux.....	37
3.7.1 Käsittely ja altistus	38
3.7.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen.....	39
3.7.3 Huomioita.....	39
4 Yhteenveto	40
Sanasto	41
Lähteet	43
Liitteet	45

1 Johdanto

Ympäristössä esiintyvien kemikaalien pitoisuuksista tarvitaan mittaustietoa, jotta haitallisten aineiden aiheuttamaa riskiä voidaan arvioida ja pitoisuuksien muutoksia seurata. Pitoisuuksia on perinteisesti seurattu vesinäytteiden, biotinäytteiden ja sedimenttinäytteiden avulla. Passiivikeräimet tarjoavat hyvän vaihtoehdon seurantaan ja niiden avulla voidaan tarkastella aineen esiintymistä liukoisessa muodossa tietyn altistusajan aikana. Keräimien avulla tehtävällä seurannalla on monia etuja ja niiden avulla voidaan korvata tai täydentää muilla menetelmillä kerättyä tietoa.

Vesinäytteet antavat kuvaa tutkittavien yhdisteiden pitoisuuksista tietyllä ajanhetkellä ja tietyssä paikassa. Haitta-aineiden pitoisuus voi virtaavassa vedessä vaihdella, jolloin kertavesinäytteenoton ajoituksella on suuri vaikutus saatavaan pitoisuustulokseen. Näytteenotto voi sattua pitoisuuspiikin kohdalle, pitoisuuden keskivaiheelle tai jäädä määritysrajaa pienemmäksi. Kertavesinäytteestä määritetty haitta-aineen hetkellinen pitoisuus ei siten välttämättä kuvaa yhdisteen vallitsevaa pitoisuutta ympäröivässä vedessä. Lisäksi haitallisten aineiden pitoisuuden jääminen määritysrajaa pienemmäksi ei automaattisesti tarkoita sitä, että yhdistettä ei olisi läsnä. Jotta vesinäytteessä päästäisiin määritysrajan ylittäviin pitoisuuksiin, näytilavuuden täytyy joissakin tapauksissa olla jopa useita litroja. Kertavesinäytteenotto on kuitenkin ensisijaisesti käytetty näytteenottomenetelmä mm. sen vuoksi, että määritettyjä haitta-ainepitoisuuksia voidaan suoraan verrata yhdisteiden raja-arvoihin ja ympäristöolautunormeihin.

Passiivikeräimien käyttö tulee ajankohtaiseksi yleisesti ottaen silloin, kun kertavesinäytteenotolla ei havaita tutkittavia yhdisteitä tai pitoisuudet ovat lähellä määritysrajaa. Keräimien avulla voidaan havaita yhdiste, jonka pitoisuus kertavesinäytteessä jää alle määritysrajan ja näin ollen osoittaa yhdisteen esiintyminen tutkimuskohteessa. Tutkittavien yhdisteiden ja altistuspaikan perusteella valitaan sopiva keräintyyppi. Erilaiset passiivikeräimet keräävät tarkasteltavaa yhdistettä tietyn pituisen ajan jakson, joka voi olla päivistä viikkoihin tai jopa kuukausiin, keräintyyppistä ja altistusolosuhteista riippuen. Passiivikeräimien toiminta perustuu siihen, että altistuksen alussa yhdisteen pitoisuus keräimessä on pienempi kuin ympäröivässä vedessä. Näin ollen yhdiste pyrkii saavuttamaan tasapainon keräimessä ja ympäröivässä vedessä vallitsevien haitta-ainepitoisuuksien kesken. Passiivikeräimet keräävät keräintyyppistä riippuen useita eri yhdisteitä, ja uutto- ja analyysimenetelmää vaihtamalla voidaan valita keräimestä määritettävät yhdisteet. Altistuksen jälkeen keräimestä uutetaan ja analysoidaan tutkittavat yhdisteet ja tulokseksi saadaan keräimeen kertynyt haitta-aineen määrä altistusaikana. Kertynyt määrä voidaan muuntaa tutkittavan yhdisteen aikakeskiarvoiseksi pitoisuudeksi kerääntymisnopeuden (luvut 2.7 ja 2.8) tai yhdisteen jakaantumiskertoimen (luku 2.10) avulla. Passiivikeräimet keräävät yhdisteen liukoista osiota, kun taas kertavesinäyte sisältää liunneen osion lisäksi myös partikkelisidonnaisen osion. Näin ollen kertavesinäyte ja passiivikeräin mittaavat eri asioita, ja pitoisuuksia vertailtaessa tämä täytyy ottaa huomioon. Liennut kemikaaliosio on eliöille partikkelisidonnaista haitallisempi, sillä se voi tunkeutua soluseinämän läpi ja aiheuttaa ei-toivottuja vaikutuksia.

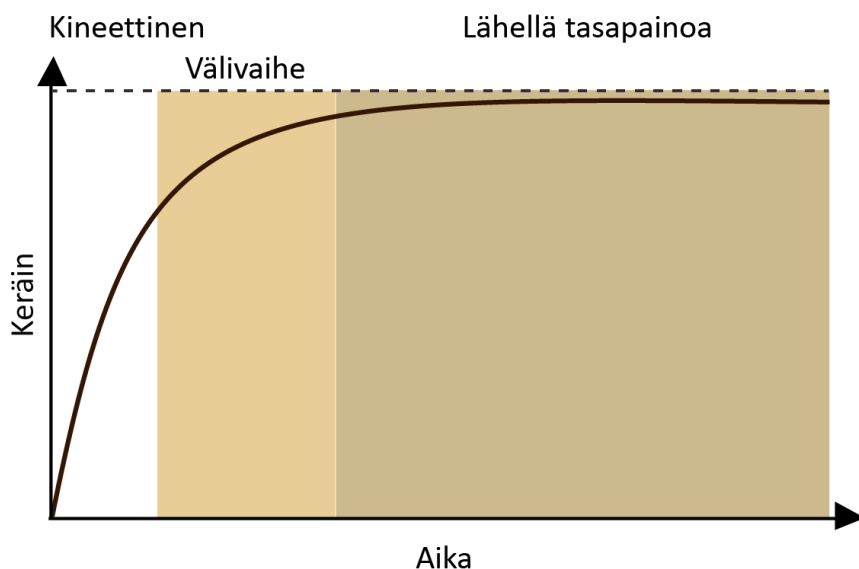
Tämä raportti esittelee passiivikeräinmenetelmän periaatteen sekä tavallisimmat passiivikeräintyyppit ja niiden käytössä huomioitavia asioita.

2 Yleistä keräimien käytöstä

2.1 Integroiva vai tasapainokeräin?

Passiivikeräimiä on toimintaperiaatteeltaan kahdenlaisia, eli integroivia/kineettisiä keräimiä ja tasapainokeräimiä. Kineettisiä keräimiä altistetaan muutamista päivistä muutamaan viikkoon, kun taas tasapainokeräimiä voi altistaa jopa kuukausien ajan. Kineettisiä keräimiä altistetaan vesistössä niin kauan, että tutkittavan yhdisteen kerääntyminen säilyy lineaarisella alueella ja että keräin ei mene tasapainoon ympäröivässä vesistössä olevien haitallisten aineiden pitoisuuksien kanssa (kuva 1). Keräimeen kertynyt pitoisuus (ng/keräin) voidaan kerääntymisnopeuden R_S avulla muuntaa haitta-aineen vedessä olevaksi pitoisuudeksi (ng/l) (luku 2.7). Tasapainokeräimiä sen sijaan altistetaan niin kauan, että keräimessä oleva pitoisuus on saavuttanut tasapainon ympäröivässä vedessä olevan haitta-ainepitoisuuden kanssa. Tällöin tutkitun yhdisteen keräimessä olevan pitoisuuden ja keräintä ympäröivässä vedessä olevan pitoisuuden suhde on yhdisteen jakaantumiskerroin $K_{\text{keräin,vesi}} = C_{\text{keräin}}/C_{\text{vesi}}$ (luku 2.10).

Kerääntymisnopeus ja jakaantumiskerroin ovat yhdisteelle ja keräintyypille ominaisia ja molemmat määritetään laboratoriokokeella. Myös kirjallisuudesta löytyy kerääntymisnopeuden ja jakaantumiskertoimen arvoja, joita voi käyttää vedessä olevan haitta-aineen pitoisuuden (ng/l) laskemiseen. Kirjallisuudesta otettuja arvoja käytettäessä tulee varmistaa, että määrittäessä käytetty keräin on samanlainen kuin altistettu keräin, jolle pitoisuutta lasketaan.



Kuva 1. Yhdisteen kerääntyminen passiivikeräimeen. Muokattu lähteestä Mayer ym. 2003.

2.2 Keräimien altistus

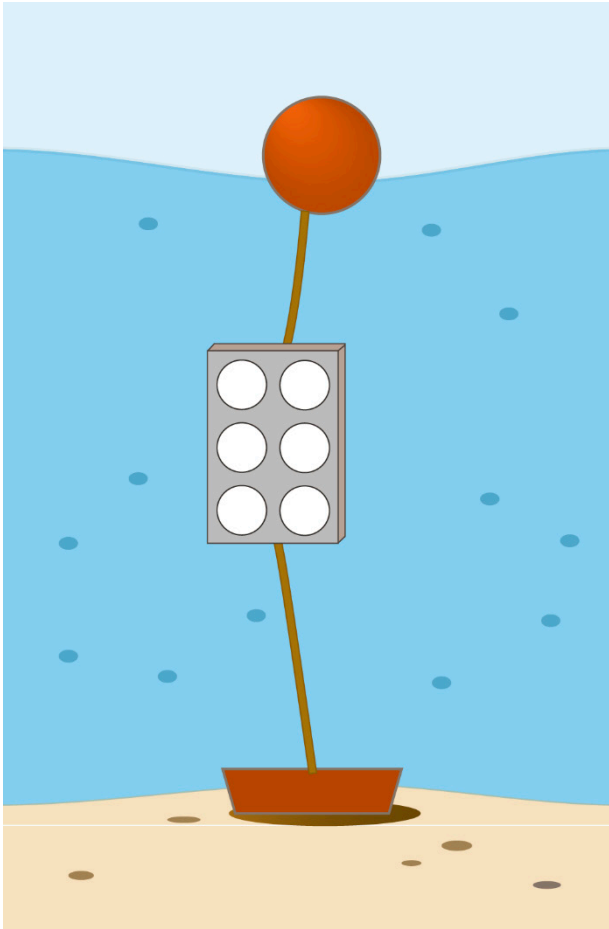
Passiivikeräimiä voi altistaa hyvin erilaisilla tutkimuspaikoilla kuten pintavesissä, järvi- ja jokivesissä, meri- ja murtovesissä, jätevesissä ja pohjavesissä. Muun muassa veden virtausnopeus ja lämpötila vaikuttavat yhdisteen kerääntymiseen, mutta pitoisuseroja eri ajankohtien tai paikkojen välillä voi keräinten avulla selvittää, etenkin jos altistusolosuhteet ovat samankaltaiset. Altistus esimerkiksi jätevedenpuhdistamon tai muun kuormittajan päästöputken ylä- ja alapuolisella näytepaikalla antaa viitteitä kuormittajan haitta-ainepäästöistä ja niiden mahdollisista vaikutuksista.

Yhdisteet kertyvät keräimessä olevaan vastaanottavaan faasimateriaalin. Keräimiä käsiteltäessä käytetään aina suojakäsineitä ja vastaanottavan faasin pintaan koskemista tulee välttää. Keräimet

nimetään ja keräinten altistusaika kirjataan ylös ja merkitään keräimen sisältävän pussin tai muun säilytysastian kylkeen. Tiedot kirjataan muistiin myös erilliselle paperille. Altistuspaikan tulee olla suojaisa ilkvallan välttämiseksi. Myös altistusta suorassa auringonpaisteessa tulee välttää. Keräimet kuljetetaan altistuspaikalle kylmälaukussa. Keräinten asentaminen näytepaikalle tehdään mahdollisimman nopeasti, jotta keräimet eivät kuivu tai kerää ilmasta haitta-aineita. Yleensä keräimet kiinnitetään häkkiin (kuvat 3 ja 4) tai SorbiCell-keräimien tapauksessa vesisäiliöön (kuvat 5 ja 6), joka asennetaan näytepaikalle painon ja kohon avulla (kuva 2). Häkin tai vesisäiliön voi myös kiinnittää laituriiin, siltaan tai muuhun kiinteään rakennelmaan. Häkin materiaali voi olla metallia tai muovia, riippuen siitä tutkitaanko keräimillä orgaanisia yhdisteitä vai metalleja. Altistushäkkejä voi ostaa keräintoimittajilta, mutta niitä voi tehdä myös itse esimerkiksi kanaverkosta tai muoviverkosta. Kaupallisesti saatavilla on ollut myös erilaisia perunanpesimiä (kuva 3), olutkatiskoja ja rapumertoja (kuva 4), jotka soveltuvat keräinten altistukseen. Rapumerran nielut suljetaan nippusiteillä, jotta mertaan ei päädy rapuja tai kaloja vaan keräimet pysyvät suojassa. Materiaalit ja häkit puhdistetaan ennen altistusta huolellisesti kontaminaation välttämiseksi. Häkkiin kiinnitetään altistuksesta vastaavan henkilön yhteystiedot, ja maininta että kyseessä on tutkimusväline. Keräimiä altistetaan halutussa syvyydessä, ja altistussyvyys kirjataan muistiin. Usein järvien ja meren haitta-aineseurannassa altistussyvyys on noin metri pinnasta, keskisyvyys ja/tai metri pohjasta. Syvässä virtavesissä keräimiä altistetaan noin metrin syvyydessä, matalammissa arvioidussa keskivirtaaman kohdassa ja aina niin että keräimet ovat koko altistuksen ajan veden pinnan alapuolella

Näytepaikalta otetaan valokuvia ja myös muut mahdolliset havainnot näytepaikasta kirjataan ylös. Keräinten kuljetuskannet, suojaputkilot tai säilytysastiat on otettava mukaan, kun keräimiä haetaan pois altistuspaikalta. Keräimet kiinnitetään altistushäkkiin nippusiteillä, joten sivuleikkurit, sakset narujen katkaisemiseen, muistiinpanovälineet, vedenpitävä tussi ja kylmälaukku otetaan mukaan poisottoon. SorbiCell keräinten poisottoon tulee myös ottaa mukaan mittalasi, jotta altistussäiliöön kertynyt vesimäärä saadaan mitattua.

Pohjavesissä tapahtuvaa passiivikeräin-altistusta suunniteltaessa on huomioitava pohjavesiputken halkaisija, joka Suomessa tyypillisesti on 52 mm. Kun passiivikeräimiä altistetaan pohjavesissä, pohjavesiputkesta ei sitä ennen pumpata vettä, kuten kertavesinäytettä otettaessa. Vettä pumpattaessa, vesi virtaa nopeammin suurelta alueelta niistä vesikerroksista, joista se helpoiten pääsee, eli missä vedenjohdavuus on suurin, ei välttämättä siitä mistä se luonnollisesti virtaisi. Passiivikeräin ei häiritse veden virtaamaa vaan kerää haitta-aineita luonnollisesti virtaavasta pohjavedestä.



Kuva 2. Passiivikeräimien altistus



Kuva 3. POCIS keräimet perunanpesimessä. Kuva: Heidi Ahkola, Syke.



Kuva 4. Chemcatcher-keräimiä rapumerrassa. Kuva: Heidi Ahkola, Syke.



Kuva 5. SorbiCell -keräimen pintavesialtistussäiliö. Kuva: Heidi Ahkola, Syke.



Kuva 6. SorbiCell-keräimen pohjavesialtistussäiliö. Kuva: Heidi Ahkola, Syke.

2.3 Biolikaantuminen

Altistuksen aikana keräimen vastaanottavan faasin pinnalle saattaa kerääntyä likaa tai biologista kasvustoa. Mikäli kasvustoa on paljon, se vaikuttaa yhdisteiden kerääntymiseen muodostamalla kerroksen, jonka läpi yhdisteiden täytyy kulkeutua. Likaa voi varovasti pyyhkiä pois keräimen pinnalta nukkaamattomalla paperilla ja niin, että vastaanottava faasi ei vahingoitu. Puhdistukseen ei kannata käyttää vettä, jotta yhdisteet eivät liukene faasista takaisin veteen.

2.4 Utto ja analysointi

Ennen keräinten altistamista on olennaista selvittää analyysit tekevä laboratorio. Keräinnäytteiden saapumisen ajankohta arvioidaan, jotta keräimiä ei tarvitsisi säilyttää pitkiä aikoja ennen analysointia. Säilytys voi aiheuttaa helposti hajoavien yhdisteiden pilkkoutumista ja vaikuttaa näin ollen tuloksiin. Näytteitä säilytetään aina viileässä (+4 °C) analysointiin asti.

Keräimiä käsiteltäessä käytetään aina suojakäsineitä. Uutossa, altistuksessa ja analysoinnissa käytetään puhtaita astioita, reagensseja ja tarvikkeita. Tutkittavat yhdisteet uutetaan keräimestä ja uutosto käsitellään analysoivan laboratorion käytäntöjen mukaisesti. Mahdollisesti käytettävät puhdistustekniikat ovat laboratorioden omien menetelmien mukaisia. Yhdisteiden analytiikka uuton ja puhdistuksen jälkeen on samankaltainen kuin vesinäytteistä analysoitujen vastaavien yhdisteiden. Eräissä tapauksissa analyysimenetelmän vaatima esikäsittely ja keräimen uutamisessa käytetty liuos eivät kuitenkaan sovi yhteen. Esimerkiksi kasvinsuojeluaikoina käytettyjen pyretroidien herkän analyysimenetelmän käyttö ei onnistu passiivikeräin uutteesta. Laboratorion kanssa tuleekin siis aina selvittää etukäteen kunkin analyysin soveltuvuus passiivikeräimen kanssa.

Uuton saantoa ei suoraan voida arvioida, sillä kertynyttä todellista yhdistemäärää ei tiedetä. Mikäli keräimiin lisätään laboratoriossa tunnettua haitta-ainestandardia, se ei sitoudu vastaanottavaan faasiin samoin kuin luonnonvedessä tapahtuvassa kerääntymisessä, jolloin uuton tehokkuudessa voi olla eroja ja saantokokeiden luotettavuus on kyseenalaista. Saman altistuksen keräimet kannattaa uuttaa samalla menetelmällä samassa laboratoriossa. Tällöin uuton saanto voidaan olettaa samaksi ja eri altistuspaikoista keräämien avulla määritettyjen pitoisuuksien vertailu on mielekkäämpää. Jotta keräimet otettaisiin kattavasti seurannan työkaluiksi, tarvitaan vertailukokeita eri laboratorioiden välillä, laboratorioiden menetelmien välisten erojen minimoimiseksi.

2.5 Tulosten luotettavuus ja keräinten käytön rajoitukset

2.5.1 Kenttärinnakkaisten välinen vaihtelu

Ympäristönäytteistä määritetyissä haitta-ainapitoisuuksissa on lähes aina vaihtelua. Pintavesinäytteiden kohdalla kenttärinnakkaiset otetaan vedestä eri ”nostoilla”, joten vesinäytteissä pitoisuustulosten kenttärinnakkainen oikeastaan kuvaa pitoisuuden vaihtelua hyvin lyhyellä ajanjaksolla. Vastaavasti myös samalla kertaa altistettujen passiivikeräinten ympäristöolot saattavat erota toisistaan. Rinnakkaisten keräinten altistamisen mahdollisuus ja tarpeellisuus riippuu useista tekijöistä. Esimerkiksi pohjavesiputkissa altistettavien SorbiCell ja iFlux-keräinten rinnakkainen keräin olisi 30-100 cm alempana. Näin ollen pohjaveden virtauksista riippuen eri syvyydellä altistetut keräimet eivät olisi samoissa olosuhteissa, jolloin eri syvyydellä toteutettu altistus ei ole rinnakkainen. Pintavesissä keräinten asennolla suhteessa virtaukseen ei kuitenkaan ole havaittu olevan merkitystä havaittuun pitoisuuteen ainakaan koeolosuhteissa (Ahkola ym. 2015).

Kasvinsuojeluaikojen seurannassa rinnakkaisten (sama altistushäkki) Chemcatcher-keräimien pitoisuudet ovat yleensä eronneet toisistaan vähemmän kuin kemian analyysien mittausepävarmuuden verran. Esimerkiksi kesinä 2016 ja 2017 testatuilla keräimillä rinnakkaiset erosivat toisistaan 4–48 % (mediaani 17 %) (Ahkola ja Siimes 2019). Kesällä 2021 kuuden yleisimmin havaitun aineen kohdalla kahdessatoista altistuksessa, jossa oli mukana kaksi tai kolme rinnakkaista keräintä kussakin, mediaani oli 9 % (julkaisematon aineisto). Havaittu vaihtelu on linjassa vesinäytteiden kenttärinnakkaisten vaihtelun kanssa. Suurimmat suhteelliset erot rinnakkaisten välillä ovat silloin, kun ympäristöpitoisuus on pieni ja lähellä määrittämissä rajoja.

Laadunvarmistusnäytteiden ja kenttärinnakkaisten tarve on suurin uusissa kartoituksissa ja tarve vähenee seurannan jatkuessa. Kertavesinäytteiden kohdalla on suosituksena että 5–10 % näytteistä olisi kenttärinnakkaisia tai muita laadunvarmistusnäytteitä, mutta uusissa kartoituksissa tarvitaan vesinäytteillekin enemmän rinnakkaisia. Vastaavasti passiivikeräinseuranta aloitettaessa rinnakkaisia kannattaa altistaa, jos se on teknisesti mahdollista. Ellei erityistä syytä ilmene, voidaan rinnakkaisten määrää vähentää, kun seuranta vakiintuu. On myös mahdollista altistaa rinnakkaiset ja pakastaa ne – ja analysoida myöhemmin vaikka vain poikkeuksellisten tulosten rinnakkaisnäytteet.

2.5.2 Keräintulosten vertailu vesinäytteisiin ja biotatuloksiin

Haitallisten aineiden tarkkailua toteutetaan kertavesinäytteenotolla määritettyjen pitoisuuksien avulla, joten siirtyminen passiivikeräinmenetelmän käyttöön vaatii eri näytteenottomenetelmien vertailua. Kertavesinäytteen antama hetkellinen haitta-ainepitoisuus on tarkka ja oikea tulos, mutta pitoisuuksien vaihdellessa näytteenoton ajoitus vaikuttaa saatuun tulokseen.

Jos keräintuloksia haluttaisiin verrata vesinäytteiden tuloksiin tarkasti, vertailukohtana pitäisi olla hyvin tiheä aikasarja vesinäytteitä keräimen altistusajalta. Lisäksi vesinäytteet tulisi suodattaa ennen analyysijä ja niistä tulisi laskea keskiarvo. Vastaavasti keräinten pitoisuudet pitäisi laskennallisilla keinoilla

muuttaa pitoisuuksiksi vedessä. Tätä ei käsittäksemme ole Suomessa tehty menestyksellisesti. Passiivikeräimiä on kuitenkin kalibroitu kenttäaineiston perusteella ainakin yksittäisissä tutkimuksissa muualla (Garnier ym. 2020)

Kesällä 2016 Savijoen mittapadolla altistettiin Chemcatcher keräimiä kaksi viikkoa kerrallaan ja altistusajan aikana otettiin automaattisella näytteenottimella tunnin välein vedestä kokoomanäytteen osanäytteitä, jotka säilytettiin jääkaapissa. Lisäksi keräimiä vaihdettaessa otettiin kertavesinäyte kahden viikon välein. Keräimillä havaittiin kesän aikana 31 yhdistettä, automaattisella näytteenottimella 29 ja kertavesinäytteillä 29 (Ahkola ja Siimes 2019). Keräimien määritysrajat olivat pienemmät ja kvantifioitujen näytteiden osuus suurempi kuin vesinäytteissä. Kokoomavesinäytteiden tulokset olivat hyvin lähellä keräimien tuloksia liukoisina kulkeutuvien aineiden osalta. Toisaalta esimerkiksi glyfosaatin (Ahkola ja Siimes 2018) passiivikeräintulosten ja kertavesinäytetulosten seurannassa havaittiin, että keräintuloksista lasketut vastaavat pitoisuudet vedessä olivat noin kymmenen kertaa pienempiä kuin vesinäytteissä. Tästä pääteltiin, että vain noin 10 % glyfosaatista oli kulkenut liukoisessa muodossa ja loput partikkeleihin sitoutuneena. Jos vesinäytteistä olisi määritetty sekä liukoinen että suodatettu glyfosaattipitoisuus, olisi hyvinkin voitu päätyä vastaavaan arvoon, sillä glyfosaatti sitoutuu erittäin vahvasti savipartikkeleihin (ja erityisesti niiden rauta- ja alumiinioksidiin).

Simpukoista tehdyistä PAH-yhdisteiden kartoituksessa rannikkovesillä altistettiin muualta sukellettuja sinisimpukoita ja polydimetyylisiloksaani (PDMS) -passiivikeräimiä samoissa keräinhäkeissä ja analysoitiin niistä PAH- ja organotinayhdisteitä (Lastumäki ym. 2019). Tulokset paikkojen ja aineiden osalta olivat hyvin samansuuntaisia.

2.6 Keräinten käyttö tarkkailussa ja viranomaisseurannassa ja tulosten tallentaminen ympäristöhallinnon kertymärekiin (KERTY)

Toiminnanharjoittajien ympäristöluvan mukaisissa velvoitetarkkailuissa ja viranomaisseurannassa on usein tarkoitus verrata ympäristössä esiintyvää pitoisuutta ympäristölaatumnormiin tai muuhun raja-arvoon, jonka perusteella voi arvioida, onko pitoisuus hyväksyttävällä tasolla.

Passiivikeräinten tulokset saadaan yleensä massana keräintä kohden (ng/keräin) ja tuloksen muuttaminen ympäristöpitoisuudeksi (ng/l) vaatii laskentaa ja sisältää epävarmuutta.

Passiivikeräimien käyttö on kuitenkin monella tapaa hyödyllistä. Keräimien avulla voidaan luotettavasti todeta, esiintyykö ainetta ympäristössä, vaikka tarkan ympäristöpitoisuuden määrittäminen ei onnistuisikaan. Tapauskohtaisesti voidaan määrittää, millaiset keräinaltistukset olisivat hyödyllisiä haitallisten aineiden seurannan kannalta. Keräimien ja perinteisten vesi- ja eliöstönäytteenottojen yhdistelmällä voidaan saada kustannustehokkaasti lisää luotettavuutta seurantaan. Esimerkiksi torjunta-aineiden pintavesiseurannassa passiivikeräimiä käytetään nykyään jo melko rutiininomaisesti ja Chemcatcher-keräimiä altistetaan kesäkuulta syyskuulle vesinäytteenottojen välisinä aikoina. Vaikka passiivikeräimiä ei toistaiseksi ole erikseen säädöksissä mainittu, on esimerkiksi eräillä EU:n prioriteettiaineilla niin tiukat määritysrajavaatimukset, että niihin ei vesinäytteiden analyyseillä ole toistaiseksi mahdollista päästä (esimerkiksi sypermetriini). Yleisenä suosituksena on esitetty, että menetelmiä tulee kehittää ja apuna voi käyttää esimerkiksi passiivikeräimiä (Euroopan komissio 2013).

Tulevaisuudessa keräimien käyttöä tarkkailuissa ja seurannassa voidaan edistää sopimalla esimerkiksi yhtenäisistä keräinmenetelmien käytöstä velvoitetarkkailuissa (keräintyyppi, sopiva altistusaika jne.). Keräimille tulisi järjestää laboratorioden välisiä vertailutestejä ja näin kehittää vertailulaboratoriotointaa. Lisäksi joissain erityistilanteissa voitaisiin luoda keräintuloksille suoraan raja-arvoja. Ympäristöluvan mukaiset ympäristötarkkailutiedot ja viranomaisten seurantatiedot tulee ympäristönsuojelulain mukaan tallentaa ympäristöhallinnon tietorekisteriin. Passiivikeräimien tulokset kuuluvat Kertymärekiin (KERTY) silloin kun tulos on muunnettavissa massaksi keräimen massaa kohden (ng/g). KERTYyn voi tallentaa myös muita kuin lakisääteisiä selvityksiä ja tutkimuksia, mikäli tulokset ovat julkisia. Jos taas keräimen tulos annetaan laboratorion suoraan pitoisuutena vedessä (ng/l,

esimerkiksi SorbiCell-keräin), tuloksen tallennuksesta kannattaa keskustella etukäteen analysoivan laboratorion ja mahdollisesti vedenlaatu järjestelmän pääkäyttäjän kanssa.

KERTYn etusivulta löytyvästä tallentajan oppaasta löytyy yksityiskohtainen ohjeistus tietojen tallentamisesta. Passiivikeräimet ovat ”näyteryhmä” ja keräintyyppi ”laji”. KERTYä varten tulokset muutetaan muodosta [haitta-aineen massa keräintä kohden ng/g] muotoon [haitta-aineen massa/keräinkalvon massa]. Siksi keräimet tulee punnita laboratoriossa. KERTYyn voi lisätä myös keräintulokseen liittyvän julkaisun viitteen.

Passiivikeräintulosten tallennusmahdollisuus on uusi ominaisuus ympäristöhallinnon tietojärjestelmissä. Kun järjestelmästä puuttuu tarvittavia keräintyyppisiä tai muuta altistukseen liittyvää tietoa, tallentajan kannattaa ottaa yhteyttä järjestelmän pääkäyttäjään, joka voi lisätä tarvittavia vaihtoehtoja. Pääkäyttäjän yhteystiedot löytyvät järjestelmän etusivulta. Tallennusoikeudet haetaan Suomen ympäristökeskukselta (Syke).

2.7 Keräntymisnopeuden R_s määrittäminen laboratorionkokeella

Keräntymisnopeuden R_s (l/vrk) avulla keräimiin kertynyt määrä (ng/keräin) voidaan muuntaa tutkittavan haitta-aineen keskimääräiseksi pitoisuudeksi altistusajana (ng/l). Keräntymisnopeus määritetään kineettisille passiivikeräimille kuten Chemcatcher ja POCIS ja se on riippuvainen vallitsevista ympäristöolosuhteista. Keräntymisnopeuden määrittäminen kutsutaan myös keräinten kalibroinniksi. Keräntymisnopeus tulisi määrittää altistusta vastaavissa olosuhteissa, mikä kuitenkin on harvoin mahdollista. Keräntymisnopeus voidaan samanaikaisesti määrittää usealle yhdisteelle eikä se riipu kokeessa käytettävästä tutkittavan yhdisteen pitoisuudesta. Altistuksen aikana keräimiä ympäröivän veden pitoisuus pidetään mahdollisuuksien mukaan vakiona ja systeemiä sekoitetaan. Keräntymisnopeuden määrittäminen tehdään yleensä laboratoriossa, jossa keräimiä altistetaan tutkittavalle yhdisteelle esim. 3, 6, 9, 12 ja 14 vuorokautta tietyssä lämpötilassa ja tietyissä virtausolosuhteissa, minkä jälkeen tutkittavien yhdisteiden pitoisuus keräimessä mitataan. Yhdisteiden pitoisuus määritetään myös vesinäytteistä kokeen alussa, lopussa sekä keräimiä poistettaessa. Yleisesti ottaen altistusajaa kohti on vähintään kaksi rinnakkaisista keräintä. Kokeessa käytetään yleensä ultrapuhdasta vettä, johon on lisätty tutkittavan yhdisteen standardiliuosta, mutta kokeen voi tehdä myös tutkittavia yhdisteitä sisältävällä luonnonvedellä. Luonnonvettä käytettäessä tulee minimoida yhdisteiden kiinnittyminen vesikanisterin sisäpintaan esimerkiksi pitämällä kanisteria hetki ultraäänihäuteessä. Luonnonvedessä tutkittavat yhdisteet voivat sitoutua myös partikkeleihin, jolloin ne eivät ole keräimille saatavilla. Kokeessa syntyvä jätevesi käsitellään haitta-aineiden poistamiseksi esimerkiksi suodattamalla se aktiivihiekin läpi.

Keräntymisnopeuden määrittämiseen laboratoriossa on eri tapoja:

1) Läpivirtaussysteemi, jossa vettä pumpataan altaaseen ja altaasta pois ja systeemiä sekoitetaan koko kokeen ajan. Altaaseen on aluksi laitettu puhdasta vettä ja lisätty haluttu pitoisuus tutkittavan yhdisteen standardiliuosta. Puhdasta vettä pumpataan altaaseen esim. nopeudella 30 ml/min ja tutkittavien yhdisteiden standardiliuosta (pitoisuus 100 µg/l) esim. 0.3 ml/min. Tällöin altaan vesi uusiutuu sen tilavuudesta riippuen muutaman päivän välein ja yhdisteiden pitoisuus altaassa on kokeen ajan noin 1000 ng/l. Altaan vedestä määritetään tutkittavien yhdisteiden pitoisuus niinä päivinä, kun keräimiä poistetaan. Läpivirtaussysteemiä käytettäessä jäteveden määrä on suuri.

2) Säännöllisessä veden uusimisessa altistusaltaan veteen lisätään kokeen alussa tutkittavia yhdisteitä halutun pitoisuuden, esimerkiksi 1000 ng/l, saavuttamiseksi. Keräimiä altistetaan vedessä 2-3 päivää, jonka jälkeen vesi korvataan uudella vastaavalla ja altistusta jatketaan. Tätä toistetaan kokeen loppuun asti. Altaan tilavuuden tulee olla riittävän suuri, jotta tutkittavan yhdisteen pitoisuus ei 2-3 päivässä merkittävästi laske ja keräimille on koko altistuksen ajan saatavilla riittävästi tutkittavia yhdisteitä. Yhdisteiden pitoisuus määritetään poistetusta ja uudesta vedestä ja pitoisuuksien perusteella laskeaan kokeen aikana keräimiä altistettaessa altaassa ollut pitoisuus.

3) Ei veden uudistamista. Altistusaltaan veteen lisätään tutkittavia yhdisteitä halutun pitoisuuden, esimerkiksi 1000 ng/l, saavuttamiseksi. Allasveden tilavuuden on oltava niin suuri, että keräinten keräämä yhdistemäärä ei merkittävästi laske tutkittavien yhdisteiden pitoisuutta allasvedessä kokeen aikana, vaan että keräimille on riittävästi yhdisteitä saatavilla koko altistuksen ajan.

Mikäli kerääntymisnopeutta ei tiedetä eikä sitä määritetä, voi luonnonvesissä altistettujen keräinten tulokset ilmaista keräimeen kerääntyneenä määränä (ng/keräin). Tulos on tällöin kvalitatiivinen ja keräin onko yhdistettä tutkimuspaikalla läsnä vai ei. Myös eri näytepaikkojen välisiä pitoisuuseroja, esimerkiksi kuormittajan ylä- ja alapuolella, voidaan näin arvioida.

2.7.1 Kerääntymisnopeuden laskeminen, Chemcatcher-keräin

Chemcatcher-keräimen vastaanottavana faasina on levy, jonka massa oletetaan vakioksi. Tosiasiassa eri faasimateriaalia olevien levyjen massojen välillä on eroja, mutta mikäli kokeessa ja luonnonvesialtistuksessa käytetään samaa faasimateriaalia, keräinten massat voidaan olettaa samaksi. Kerääntymisnopeuden R_S (l/vrk) määrittäminen tehdään samalle keräintyypille, jolla luonnonvesialtistus tehdään. Tulosten perusteella kerääntymisnopeus R_S (l/vrk) voidaan laskea yhtälöstä (Vrana ym. 2005):

$$R_S = \frac{M_{\text{Chemcatcher}}}{C_{\text{vesi}} \times t} \quad [1]$$

missä $M_{\text{Chemcatcher}}$ on keräimeen kerääntyneen tutkittavan yhdisteen määrä ng/keräin (kahden keräimen keskiarvo), C_{vesi} tutkittavan yhdisteen keskimääräinen pitoisuus altistuksen aikana ja t keräimien altistusaika. Kerääntymisnopeuden laskentataulukko on tämän raportin liitteenä (Liite 4).

2.7.2 Kerääntymisnopeuden laskeminen, POCIS-keräin

POCIS-keräimen vastaanottava faasimateriaali on rakeinen sorbentti kahden polyeetterisulfonikalvon (PES) välissä ja altistuksen aikana faasimateriaalia saattaa valua pois. Näin ollen altistuksen jälkeen keräimessä olevan sorbentin massa tulee huomioida kerääntymisnopeutta laskettaessa. Keräimeen kerääntyneestä tutkittavan yhdisteen määrästä (ng/keräin), voidaan laskea yhdisteen kerääntymisnopeus R_S (l/vrk) yhtälöstä (Alvarez ym. 2004):

$$R_S = \frac{C_{\text{POCIS}} M_{\text{POCIS}}}{C_{\text{vesi}} \times t} \quad [2]$$

missä C_{POCIS} on altistusaikana keräimeen kertynyt pitoisuus eli kerääntyneen yhdisteen määrä jaettuna valmistajan ilmoittaman vastaanottavan faasin massalla (ng/g), C_{vesi} on tutkittavan yhdisteen keskimääräinen pitoisuus vedessä kokeen aikana (ng/l), M_{POCIS} sorbentin määrä altistuksen jälkeen (ng) ja t keräimen altistusaika (vrk). Kerääntymisnopeuden laskentataulukko on tämän raportin liitteenä (Liite 4).

2.8 PRC-yhdisteiden käyttö kerääntymisnopeuden määrittämisessä

PRC-yhdisteet (performance reference compound) ovat isotooppileimattuja yhdisteitä, jossa tutkittavan yhdisteen yksi tai useampi vety- tai hiiliatomi on korvattu sen luonnossa esiintymättömällä isotoopilla, deuteriumilla (^2H) tai hiili 13:lla (^{13}C). Isotooppileimatuilla yhdisteillä on samat ominaisuudet ja ne käyttäytyvät samoin kuin alkuperäiset, ei-isotooppileimatut, yhdisteet. Menetelmä perustuu siihen, että isotooppileimattujen ja ei-isotooppileimattujen yhdisteiden kerääntyminen keräimeen tapahtuu samoin kuin yhdisteiden irtoaminen keräimestä. PRC-yhdisteiden avulla kerääntymisnopeus R_S (l/vrk) määritetään siten, että PRC-yhdisteitä lisätään keräimen vastaanottavaan faasiin ennen altistusta. Keräintä altistetaan luonnonvedessä tietyn pituinen ajanjakso, jonka aikana PRC yhdisteet vapautuvat

vastaanottavasta faasista sillä niiden pitoisuus keräintä ympäröivässä vedessä pyrkii tasapainottumaan. Yhdisteiden irtoaminen, samoin kuin ei-isotooppileimattujen yhdisteiden kerääntyminen riippuu vallitsevista olosuhteista, kuten veden virtausnopeudesta. Altistuksen jälkeen keräimessä jäljellä olevan PRC-yhdisteen pitoisuus määritetään. Ideaalein tilanne on, että PRC-yhdisteenä toimii tutkittavan yhdisteen isotooppileimattu yhdiste, mutta tämä ei käytännössä ole mahdollista isotooppilaimettujen yhdisteiden rajoitetun saatavuuden ja korkean hinnan vuoksi. PRC-yhdisteiden fysikaaliskemialliset ominaisuudet voivat kuitenkin poiketa kohdeyhdisteen ominaisuuksista. Vaatimuksena on, että yhdiste on pysyvä eikä hajoa altistusaikana. Yleensä PRC yhdisteeksi valitaan yksi yhdiste, jonka avulla kerääntymisnopeus määritetään useammalle, vaikkakin erityyppiselle yhdisteelle kuten PAH-yhdisteet, lääkkeaineet tai kasvinsuojeluaineet.

PRC-yhdisteitä käytettäessä kannattaa olla yhteydessä analysoivaan laboratorioon, sillä joissain tapauksissa analytiikassa käytetään sisäisenä standardina samoja yhdisteitä kuin PRC-yhdisteinä. Tällöin analytiikassa käytettyjä isotooppileimattuja yhdisteitä ei voi käyttää keräimessä PRC-yhdisteinä.

Menetelmä, jolla PRC yhdisteet lisätään keräimen vastaanottavaan faasiin, voi myös vaikuttaa niiden irtoamiseen altistuksen aikana. Jos yhdisteet lisätään metanolissa ja altistus eli PRC yhdisteen poistuminen tapahtuu vedessä, vesi ei välttämättä pysty tunkeutumaan niin syvälle vastaanottavaan faasiin kuin metanoli. Tällöin PRC yhdisteet irtoavat vedessä hitaammin kuin siinä tapauksessa, jos ne olisi uutettu keräimen vastaanottavaan faasiin vesiliuoksessa. PRC-yhdisteet saattavat myös kiinnittyä keräimen vastaanottavaan faasiin niin tiukasti, että vapautuminen on kerääntymistä hitaampaa, mikä johtaa virheelliseen kerääntymisnopeuteen. Tätä on havaittu etenkin hydrofobisten yhdisteiden tapauksessa, jolloin pitoisuutta ei voi luotettavasti arvioida. Esimerkiksi deuteroidun diklofenaakki-d ja ibuprofeeni-d₃ yhdisteet eivät antaneet riittävän hyvää tulosta, kun niitä käytettiin keräimessä PRC-yhdisteinä. Sen sijaan deisopropyliatratsiini-d₅ ja 4-metyylibentsotriatsoli-d₃ vapautuivat keräimestä ja soveltuivat näin ollen kerääntymisnopeuden määrittämiseen (Godlewska ym. 2021).

Isotooppileimatut PRC-yhdisteet irtoavat keräimestä ja päätyvät luontoon, mikä rajoittaa niiden käyttöä esimerkiksi pohjavesisissä tai vedenottamoilla siitä huolimatta, että vapautuvien PRC-yhdisteiden pitoisuudet ovat pieniä.

2.9 Kerääntymisnopeuteen vaikuttavia tekijöitä

Kun tutkittava yhdiste kerääntyy keräimeen, se 1) siirtyy ensin liuoksesta veden rajapintakerrokseen (water boundary layer). Sen jälkeen 2) yhdiste kulkeutuu mahdollisen kalvon eli diffuusiokerroksen läpi, ja lopuksi 3) kerääntyy vastaanottavaan faasiin. Diffuusiokerroksen läpi kulkeutuminen jää pois, mikäli keräimessä ei ole käytetty diffuusiokalvoa vastaanottavan faasin pinnalla. Aikakeskiarvoista pitoisuutta arvioitaessa kaksi ensimmäistä vaihetta ovat hitaampia kuin kolmas, joka oletetaan niin nopeaksi, että siihen kuluva aika voidaan jättää huomiotta. (Gong et al. 2018)

Veden ja keräimen rajapinnassa olevan kerroksen paksuus vaikuttaa yhdisteiden kerääntymiseen (Valenzuela et al. 2020). Rajapinnan paksuuteen vaikuttavat muun muassa virtausnopeus, lämpötila, viskositeetti ja suolapitoisuus. Voimakas biolikaantuminen muodostaa keräimen pinnalle uuden kerroksen, mikä myös vaikuttaa yhdisteiden kerääntymiseen. Korkeampi virtausnopeus ohentaa rajapintakerrosta ja kasvattaa kerääntymisnopeutta, tämä tapahtuu joko veden virratessa tai systeemiä sekoitettaessa. Chemcatcher ja POCIS-passiivikeräinten kerääntymisnopeus R_s on yleensä määritetty tietyissä laboratorio-olosuhteissa, jotka voivat erota luonnonvesialistuksessa vallitsevista olosuhteista. Kun laboratorio-olosuhteita käytetään tutkittavan yhdisteen keskiarvopitoisuuden laskemiseen luonnonvesialistuksen aikana, voidaan tulokseksi saada hieman korkeampi tai matalampi pitoisuus, altistusolosuhteiden eroista riippuen. Joka tapauksessa haitta-aineen keskiarvopitoisuus altistusajalta on arvio, eikä näin ollen niin tarkka kuin hetkellisen kertavesinäytteen antama hetkellinen pitoisuus. Virtausnopeus kannattaa huomioida tulosten tulkinnassa erityisesti niissä tapauksissa, kun keräimiä altistetaan erilaisissa ääriolosuhteissa kuten jätevesissä, joissa virtausnopeus on suuri.

Veden virtausnopeuden ja pyörteisyyden kasvu vaikuttaa keräimen vastaanottavan faasin ja veden välisen rajapintakerroksen ohenemiseen, mikä vaikuttaa haitta-aineiden siirtymiseen keräimeen ja kerääntymisnopeus nousee.

Saliniteetti ei juurikaan vaikuta happamien yhdisteiden kerääntymiseen, mutta emäksisten yhdisteiden kerääntymisnopeus voi laskea saliniteetin kasvaessa. (Gong et al. 2018) Suolapitoisuus voi vaikuttaa yhdisteiden kerääntymisnopeuteen merialtistuksessa. Myös keräinsäiliöiden metallisten osien mahdollinen ruostuminen voi olla ongelma. (Godlewska et al. 2021) Koska suolaisuus Suomen sisävesissä ei merkittävästi vaihtelee, voidaan sen vaikutus kerääntymisnopeuteen sisävesialtistuksissa jättää huomioimatta.

Liennut orgaaninen aines voi muodostaa komplekseja tutkittavien yhdisteiden kanssa ja näin ollen vähentää liunneena olevien yhdisteiden pitoisuutta, tai sitoutua vastaanottavaan faasiin ja vähentää tutkittavien yhdisteiden sitoutumispaikkoja, häiritä kerääntymistä tai vaikuttaa näytteenkäsittelyyn.

Veden pH voi vaikuttaa yhdisteiden kerääntymiseen, mikäli yhdisteissä on ionisoituvia funktionaalisia ryhmiä, kuten lääkeaineissa ja hormoneissa. Happamuuden (pH) muutos voi vaikuttaa yhdisteiden hydrofobisuuteen ja liukoisuuteen. Suomessa luonnonvesissä pH ei kuitenkaan merkittävästi vaihtelee, joten sen vaikutus kerääntymisnopeuteen voidaan ääriolosuhteita lukuun ottamatta jättää huomioimatta.

Lämpötila vaikuttaa yhdisteiden kulkeutumiseen POCIS-keräimessä olevan kalvon läpi ja sitä kautta kerääntymisnopeuteen, joka yleisesti ottaen kasvaa lämpötilan noustessa. Sen vuoksi kerääntymisnopeuden määrittäminen tulisi tehdä olosuhteissa, jotka mahdollisimman hyvin vastaavat altistusolosuhteita. Käytännössä tämä on vaikea toteuttaa ja kerääntymisnopeuden avulla laskettu pitoisuus (ng/l) on joka tapauksessa arvio, joka sisältää epävarmuutta.

2.10 Jakaantumiskertoimen määrittäminen

Tasapainokeräimeen, kuten PDMS tai jokin muu polymeeri, kerääntyneen haitta-aineen pitoisuus (ng/l) vedessä altistusaikana lasketaan yhdisteen jakaantumiskertoimen $K_{\text{keräin,vesi}}$ avulla. Jakaantumiskerroin määritetään laboratoriokeella, jossa selvitetään keräimeen kerääntyneen ja liunneena olevan pitoisuuden suhde $K_{\text{keräin,vesi}} = C_{\text{keräin}}/C_{\text{vesi}}$. Yksi määrittäminen on käyttää tukiliuotin menetelmää (Booij ym. 2017) joka perustuu siihen, että veteen liukeneva orgaaninen liuotin, kuten metanoli, pienentää keräinvesi jakaantumiskerrointa ($K_{\text{keräin,vesi}}$). Keräimiä altistetaan vähintään viikon ajan eri vesiasioissa, jotka sisältävät saman pitoisuuden tutkittavaa yhdistettä, mutta eri pitoisuuden (20-50 %) orgaanista tukiliuotinta (Yates ym. 2007).

Ennen altistusta polymeerikeräimet esikäsitellään laboratoriossa (luku 5.5). Jakaantumiskerrointa määritettäessä lasipulloon laitetaan metanolia ja ultra puhdasta (UHQ)-vettä eri suhteissa niin, että lopputilavuus pysyy vakiona. Metanolin osuus on esimerkiksi 0 %, 20 %, 40 % ja 50 %. Pulloihin lisätään tutkittavan yhdisteen standardiliuosta niin, että yhdisteiden pitoisuudeksi tulee esimerkiksi 200 ng/l. Mikäli standardiliuos ei ole tehty metanoliin, pyritään pipetoitava tilavuus pitämään hyvin pienenä tai tekeillä välilaimennos metanoliin, jotta ylimääräistä eri liuotinta ei koejärjestelyyn tulisi. Jokaisella metanoli/UHQ-vesi -suhteella valmistetaan kaksi rinnakkaista näytepulloa ja tutkittavan yhdisteen pitoisuus määritetään liuoksesta ennen kokeen alkua ja kokeen lopussa. Jokaisen pullon keskiosaan asetetaan rautalankaan kiinnitetty silikonikeräin. Pulloja ravistellaan vakio-tilassa vähintään viikon ajan, jotta yhdisteen pitoisuus keräimessä saavuttaa tasapainon. Altistusajan jälkeen jokainen polymeerikeräin laitetaan erilliseen lasipurkkiin ja pakastetaan analysointiin asti. Vesinäytteet säilytetään viileässä (+4 °C). Polymeerikeräimistä ja vesinäytteistä määritetään niissä olevan tutkittavan yhdisteen pitoisuus ja jakaantumiskerroin lasketaan yhtälöstä (Yates ym. 2007):

$$K_{\text{Keräin,vesi}} = \frac{C_{\text{Keräin}}}{C_{\text{Vesi}}} \quad [3]$$

missä $C_{\text{keräin}}$ on keräimeen kerääntyneen yhdisteen määrä (ng/g) ja C_{vesi} liuoksessa olevan yhdisteen pitoisuus (ng/l). Tuloksista tehdään regressiosuora, jossa y-akselilla logaritmi keräimestä ja vedestä määritetyn pitoisuuden suhteesta $\log K_{\text{keräin,vesi}}$ ja x-akselilla on orgaanisen liuottimen eli metanolin osuus. Suora ekstrapoloidaan leikkaamaan y-akseli kohtaan, jossa metanolin osuus on 0 %, mikä on yhdisteen jakaantumiskerroin tasapainossa keräimen ja veden välillä. Suoran kulmakerroin riippuu käytetystä tukiliuottimesta ja käytetyn keräimen tyypistä. Liitteessä 5 on laskentataulukko jakaantumiskertoimen määrittämiseksi.

2.11 Keräimien uutoksen käyttö biotesteissä

Keräimistä uutetun kemikaalokokooman haitallisuutta voidaan arvioida ekotoksikologisten testien avulla (Ahkola ym. 2021). Tällöin liuottimen täytyy soveltua testissä käytetyille eliöille, jotta liuottimesta aiheutuva vaikutus voidaan minimoida. Keräimet keräävät altistuspaikalla läsnä olevien liuenneiden yhdisteiden kokooman, jolloin myös analysoimattomat haitta-aineet vaikuttavat ekotoksikologisen testin tulokseen. Mikäli uutosta käytetään biotestiin, keräin ei saa sisältää PRC-yhdisteitä. Keräimiä voidaan käyttää myös eliöpitoisuuksien arviointiin. Keräimien etuna biologiseen näytteenottoon verrattuna on keräimien yhdenmukaisuus, jolloin eri eliöyksilöiden väliset erot, kuten koko, ikä ja kunto, kerääntymiseen voidaan jättää huomiotta.

3 Erilaisia passiivikeräimiä

Tässä luvussa on esitelty yleisimmin käytettyjä keräimiä, joista on tehty useita tieteellisiä julkaisuja. Kaupallisia keräimiä voi ostaa valmiina ja tällöin erillistä esikäsitelyä ei tarvita vaan keräimet voi suoraan asentaa tutkimuspaikalle. Muussa tapauksessa keräimet käsitellään ennen altistusta laboratoriossa. Keräimen vastaanottavaan faasiin koskemista tulee välttää ja keräimiä käsiteltäessä käytetään aina suojakäsineitä. Keräimet kuljetetaan näytepaikalle kylmälaukussa ja ne pyritään asentamaan veteen mahdollisimman nopeasti kontaminaatoriskin pienentämiseksi. Näytteiden säilytyksestä ja yhdisteiden analyysikäytännöistä on hyvä kysyä analysoivasta laboratorion.

3.1 Chemcatcher

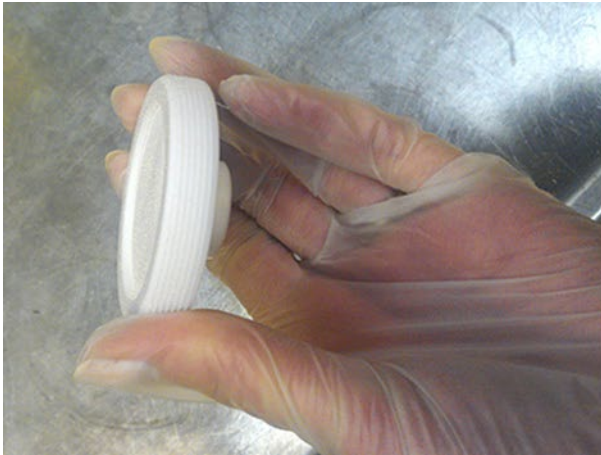
Chemcatcher-keräintä on kahta erilaista tyyppiä, joiden runko on valmistettu joko polykarbonaatista (kuva 7) tai polytetrafluoroeteenistä (PTFE) (kuva 8). Molempien Chemcatcher-keräinmallien runko koostuu pohjasta, kiinnitysrenkaasta ja kannesta (kuva 7). Polykarbonaattirunkoisessa keräimessä käytetään vastaanottavana faasimateriaalina pääasiassa Empore-levyä ja keräimen voi koota ja levyn kunnostaa laboratoriossa itse. Kaupallisesti valmiina saatavassa PTFE-keräimessä käytetään mm. HLB tai C-18 levyä, jonka päällä on diffuusiokalvo. Keräimen vastaanottava faasi kiinnitetään pohjan ja kiinnitysrenkaan väliin ja kuljetuskansi suojaa vastaanottavaa faasia kuljetuksen ja säilytyksen aikana.

Keräimen vastaanottavan faasin materiaali valitaan sen perusteella, mitä yhdisteitä halutaan tutkia. Keräimiä altistetaan pintavesissä pääsääntöisesti kaksi viikkoa, mutta jätevedessä altistusajaksi riittää 2-4 päivää ja yleisesti ottaen suositellaan vähintään kahden rinnakkaisen keräimen altistamista. Vastaanottavan faasin pinnalla voi käyttää diffuusiokalvoa, mikä hidastaa yhdisteiden kerääntymisnopeutta, jolloin keräimeen kertynyt yhdistemäärä on matalampi kuin ilman kalvoa kertynyt. Toisaalta altistusaika voi diffuusiokalvoa käytettäessä olla pidempi, mikä saattaa aiheuttaa faasin biolikaantumista. Haitallisten aineiden pitoisuus Suomen vesissä on suhteellisen matala, joten ilman diffuusiokalvoa kalvoa keräimiin kerääntyy suurempi määrä tutkittavaa yhdistettä lyhyemmässä ajassa.

Chemcatcher-keräimen, jossa vastaanottavana faasina käytetään Empore-levyä, avulla voidaan tutkia mm. kasvinsuojeluaineita, organotinayhdisteitä, lääkkeitä, glyfosaattia, PAH-yhdisteitä ja metalleja. Kaupallisen keräintyyppin avulla voi edellä mainittujen yhdisteiden lisäksi määrittää myös poly- ja perfluorattuja alkylyhdisteitä (PFAS).



Kuva 7. Polykarbonaattirunkoinen Chemcatcher-keräin, jossa vastaanottavana faasina Empore levy. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.



Kuva 8. PTFE-runkoinen Chemcatcher-keräin. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.

3.1.1 Käsittely ja altistus

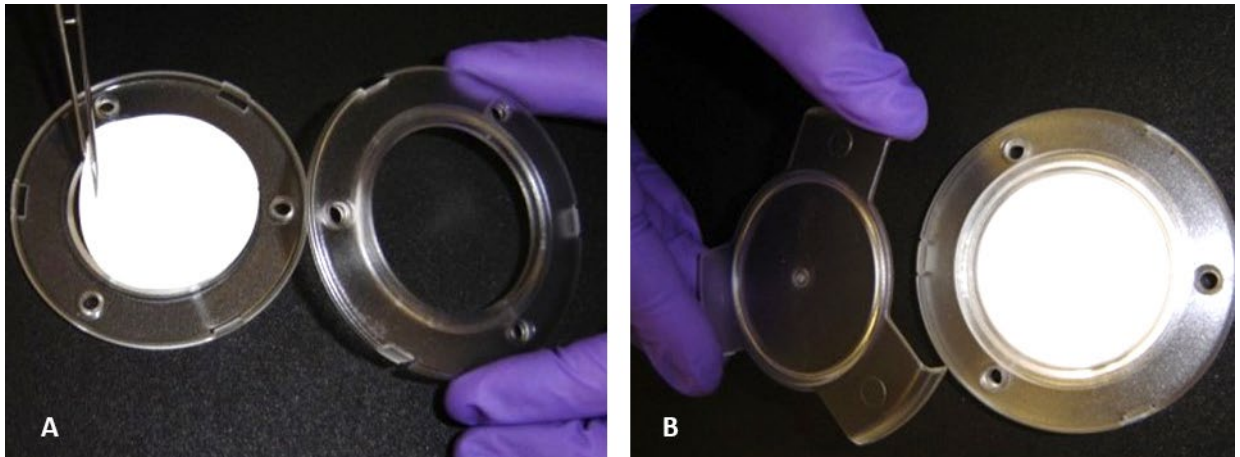
Keräimien rungon osia liotetaan yön yli metanolissa. Vastaanottava faasi ja mahdollinen diffuusiokalvo puhdistetaan ja kunnostetaan liuottimilla toimittajan antamien tai kirjallisuudesta löytyvien ohjeiden mukaisesti (taulukko 1). Kaupallisia keräimiä voi tilata myös koottuna ja käsiteltynä, jolloin ne ovat heti asennusvalmiita.

Taulukko 1. Itse koottavan Chemcatcher keräimen vastaanottavana faasina toimivan Empore-levyn kunnostus

Vastaanottavan faasimateriaali (Empore-levy)	Käsittely	Tutkittavia yhdisteitä
SDB-RPS	Metanoli, UHQ-vesi	Kasvinsuojeluaineet, lääkeaineet
C-18	Metanoli, UHQ-vesi	Organotinayhdisteet
SDB-XC	Metanoli, UHQ-vesi	Glyfosaatti
Kelatoiva levy	UHQ-vesi, 3M HNO ₃ , UHQ-vesi, 0.1 M ammonium asetaatti, UHQ-vesi	Metallit

Chemcatcher-keräimen SDB-RPS-faasimateriaalin kunnostus ja keräimen kokoaminen toteutetaan seuraavasti:

1. Keräimen rungon osia liotetaan metanolissa.
2. Tarvittava määrä rungon osia nostetaan metanoliliotuksesta alumiinifolion päälle vetokaappiin kuivamaan.
3. Vastaanottavaa faasia (SDB-RPS) Empore levy liotetaan metanolissa.
4. Faasi asetetaan vakuumlaitteistoon, faasin päälle kaadetaan UHQ-vettä ja vakuumi laitetaan päälle.
5. Faasin läpi lasketaan:
 - 30 mL UHQ-vettä
 - 30 mL metanolia
 - 2-3 kertaa 50 mL UHQ-vettä
 - Huomaa ettei Empore-levy ei saa välillä kuivua.
 - Mikäli levy jossain vaiheessa kuivuu, se palautetaan takaisin metanoliliotukseen (kohta 3) ja kunnostus aloitetaan alusta.
6. Faasi asetetaan keräinpohjan päälle (kuva 9A) ja kiinnitetään kiinnitysrenkaalla.
7. Faasin päälle kaadetaan UHQ vettä ja keräin suljetaan kuljetuskannella (kuva 9B).
8. Valmis keräin laitetaan uudelleen suljettavaan muovipussiin ja säilytetään viileässä (+4 °C) altistukseen asti.



Kuva 9. (A) Vastaanottavan faasin asettaminen keräimen pohjan päälle, ja (B) keräimen sulkeminen kuljetuskannella. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.

PTFE-runkoisille Chemcatcher-keräimille on saatavilla kaupallisia altistushäkkeitä, joihin mahtuu kolme keräintä (kuva 10). Keräimiä voi myös altistaa muunlaisissa häkeissä (kuvat 3 ja 4). Näytepaikalla kuljetuskansi poistetaan keräimestä ja keräin kiinnitetään häkkiin. Kuljetuskantta säilytetään uudelleen suljetavassa pussissa keräimen altistuksen ajan. Keräimiä poisotettaessa uudelleensuljettavassa muovipussissa olevat kuljetuskannet on otettava mukaan.

3.1.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen

Altistuksen jälkeen keräin suljetaan kuljetuskannella, pakataan uudelleen suljettavaan muovipussiin ja säilytetään kylmiössä (+4 °C) tai pakastetaan analysointiin asti. Laboratoriossa keräimen vastaanottava faasi irroitetaan keräimen rungosta ja tutkittavat yhdisteet uutetaan faasista eri liuottimilla. Uuton jälkeen näytteen käsittely ja tutkittavien yhdisteiden analysointi on vastaava kuin vesinäytteen tapauksessa.



Kuva 10. PTFE-runkoisen Chemcatcher-keräimen altistushäkki. Kuva: chemcatcher.ie.

Keräimeen kerääntyneestä tutkittavan yhdisteen määrästä (ng/keräin) voidaan laskea yhdisteen aikapainotteinen keskiarvopitoisuus altistusaikana (time weighted average concentration, TWAC) oheisen kaavan avulla (Vrana ym. 2005)

$$C_{vesi} = \frac{M_{keräin}}{R_S t} \quad [4]$$

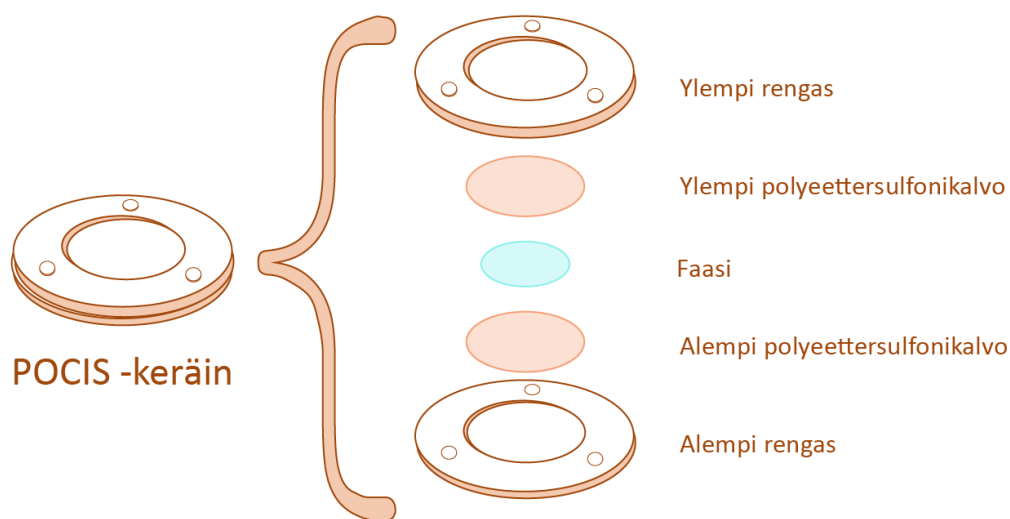
missä C_{vesi} on aikakeskiarvoinen pitoisuus (ng/l), $M_{keräin}$ keräimeen kertynyt määrä (ng), R_S kerääntymisnopeus (l/vrk) ja t keräimen altistusaika (vrk).

3.1.3 Huomioitavaa

Kerääntymisnopeuksia eri yhdisteille ja faasimateriaaleille löytyy kirjallisuudesta, mutta niitä käytettäessä tulee varmistua siitä, että keräimen rungon tyyppi ja vastaanottavan faasin materiaali on sama, ja siitä onko diffuusiokalvoa käytetty vai ei.

3.2 POCIS

POCIS-keräimessä vastaanottava faasimateriaali on rakeinen sorbentti kahden polyeetersulfonikalvon (PES) välissä (kuva 11). Kalvot ja faasi ovat kahden metallisen renkaan välissä ja renkaat on kiinnitetty toisiinsa muttereilla. Metallilevyissä on reikiä, joista ne voi kiinnittää nippusiteillä altistuspaikalla olevaan häkkiin. POCIS-keräin sopii mm. lääkeaineiden, kasvinsuojeluaineiden ja PFAS-yhdisteiden tutkimiseen. Pyöreä keräintyyppi (kuva 12A) soveltuu pintavesissä tapahtuvaan altistukseen ja kapeampi suorakaiteen muotoinen keräin (kuva 12C) pohjavesialtistukseen. Molemmat ovat kaupallisesti saatavilla. Keräimiä altistetaan 2-3 viikkoa ja yleisesti ottaen suositellaan vähintään kahden rinnakkaisen keräimen altistamista.

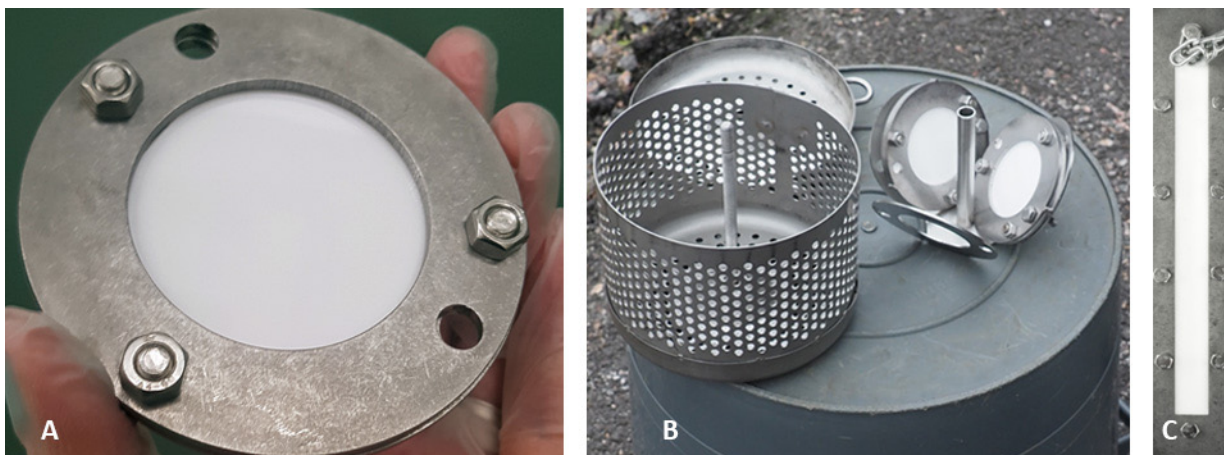


Kuva 11. POCIS-keräimen osat, vastaanottava faasi kahden polyeetterisulfonikalvon ja kiinnitysrenkaiden välissä

3.2.1 Käsittely ja altistus

POCIS-keräimet voi ostaa asennusvalmiina, jolloin niitä ei tarvitse esikäsitellä. Ennen altistusta ja altistuksen jälkeen keräimet tulee säilyttää kylmiössä +4 °C ja mikäli säilytysaika on yli kuukauden, keräimet voi myös pakastaa.

POCIS-keräimien altistusta varten on saatavilla kaupallisia häkkeitä, johon voi kiinnittää 3-6 keräintä yhdellä kertaa (kuva 12B). Keräimiä voi myös kiinnittää erilaisiin häkkeihin, joka pitää keräimet altistuspaikalla ja suojaa niitä vedessä virtaavilta roskilta (kuvat 3 ja 4).



Kuva 12. A) Pintavesissä altistettava POCIS-keräin (kuva: Heidi Ahkola, Syke), B) pintavesi POCIS-keräimiä ja kiinnityshäkki (kuva: Heli Vahtera, VHSVY) sekä C) pohjavesissä altistettava POCIS-keräin. Kuva: AttractSPE® POCIS HLB for Groundwater osoitteesta affinisep.com.

3.2.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen

Altistuksen jälkeen POCIS-keräin kääritään alumiinifolioon ja pakataan uudelleen suljettavaan muovipussiin. Laboratoriossa tutkittavat yhdisteet uutetaan keräimen PES kalvojen välissä olevasta vastaanottavasta faasimateriaalista (rakeinen sorbentti) ja analysoidaan laboratorion menetelmien mukaan.

Keräimeen kerääntyneestä tutkittavan yhdisteen määrästä (ng/keräin) voidaan laskea yhdisteen aikapainotteinen keskiarvopitoisuus altistusaikana (Time weighted average concentration, TWAC) C_{vesi} (ng/l) oheisen kaavan avulla (Alvarez ym. 2004)

$$C_{vesi} = \frac{C_{POCIS} M_{POCIS}}{R_s t} \quad [5]$$

missä C_{POCIS} on altistusaikana keräimeen kertynyt pitoisuus eli kerääntyneen yhdisteen määrä jaetuna valmistajan ilmoittaman vastaanottavan faasin massalla (ng/g), R_s on yhdisteen kerääntymisnopeus (l/vrk), M_{POCIS} vastaanottavan faasin (rakeinen sorbentti) määrä altistuksen jälkeen (ng) ja t keräimen altistusaika (vrk).

3.2.3 Huomioitavaa

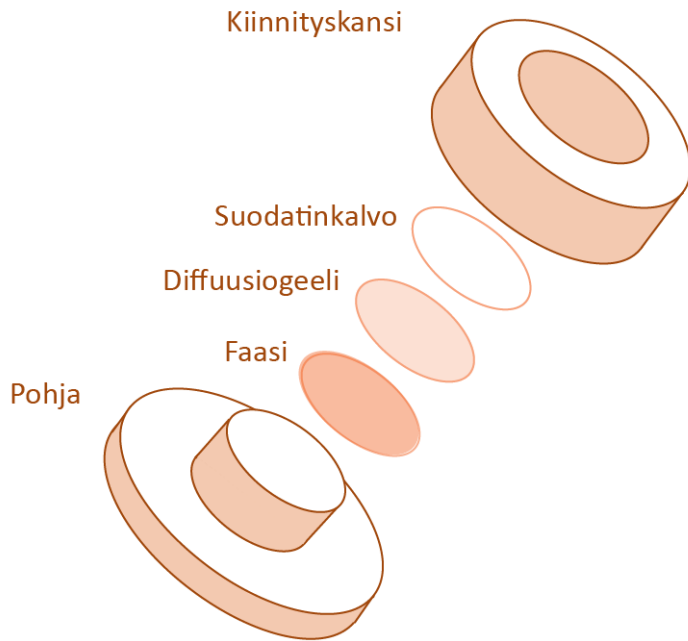
Vastaanottavana faasina toimiva rakeinen sorbentti voi olla epätasaisesti jakautunut PES-kalvojen välissä, mikä voi vaikuttaa yhdisteiden kerääntymiseen ja tulosten toistettavuuteen. (Estoppey ym. 2019, Mills ym. 2014 ja Vermeirssen ym. 2012)

3.3 DGT

DGT-keräimessä (diffusive gradients in thin films) geelimäinen vastaanottava faasi on diffuusiogeelikerroksen alla (kuva 13). Diffuusiogeelikerroksen päällä on suodatinkalvo. DGT-keräimessä tutkittavat yhdisteet siirtyvät suodatinkalvon ja diffuusiogeelikerroksen läpi geelimäiseen vastaanottavaan faasiin ja tutkittavat yhdisteet analysoidaan vastaanottavasta faasista, kun taas diffuusiogeelistä ja suodatinkalvosta yhdisteitä ei analysoida. DGT-keräimiä on kaupallisesti saatavilla useita erilaisia ja ne soveltuvat

mm. lääkeaineiden, huumausaineiden, organofosfaatti-palonsuoja-aineiden, kasvinsuojeluaineiden, kordin ja kosmetiikan kemikaalien, hormonihäiritsijöiden, PFAS-yhdisteiden, bisfenoli A-, B- ja F:n määritykseen sekä metallien, radionuklidien, nitraatin, sulfidin ja fosfaatin määrittämiseen.

Keräimien optimaalinen altistusaika vaihtelee ja esimerkiksi metallikeräimille se on 1-4 päivää ja kasvinsuojeluainekeräimille 3-21 päivää. Altistusaikaa voi pidentää, jos tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet ovat vedessä hyvin matalia (alle ng/l suuruusluokkaa). Merivedessä ei suositella yli kahden viikon altistusta. Vähintään kaksi rinnakkaista keräintä on hyvä altistaa yhdellä näytepaikalla.



Kuva 13. DGT-keräin. Tässä kuvassa vasemmalta oikealle: pohja, vastaanottava faasi, diffuusiogeeli, suodatinkalvo, kiinnityskansi

3.3.1 Käsittely ja altistus

Keräimet toimitetaan yksittäin pakattuna uudelleen suljettavissa muovipusseissa, joka sisältää muutamman tipan 0.01M NaCl- tai NaNO₃ -liuosta. Keräimet ovat heti käyttövalmiita. Keräimiä säilytetään viileässä (+4°C) ennen ja jälkeen altistuksen eikä niitä saa pakastaa.

DGT-keräimiä voi kiinnittää erilaisiin kaupallisesti saataviin kehikoihin tai muihin rakenteisiin (kuva 14). Niille on myös saatavissa THOË-automaattinäytteenotin, johon mahtuu 12 DGT-keräintä ja joka automaattisesti vaihtaa altistettavaa keräintä tietyin väliajoin (kuva 15).



Kuva 14. DGT-keräinten altistuskehikko. Kuva: Maria Kämäri, Syke.



A



B

Kuva 15. A) Automaattinen THOË -näytteenotin (kuva: DGT Research, 2022), ja B) sen altistaminen. Kuva: Luode Consulting Oy.

3.3.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen

Altistuksen jälkeen keräimet pakataan yksittäin uudelleen suljettavaan muovipussiin. Altistuksen jälkeen tutkittavat yhdisteet uutetaan vastaanottavasta faasista ohjeistuksen mukaisella liuottimella. Tutkittavat yhdisteet pyritään analysoimaan noin kahden viikon sisällä altistuksesta, muuten geelimäisen vastaanottavan faasin ja diffuusiogeelein erottaminen voi olla hankalaa niiden kuivumisen vuoksi. Mikäli geelit ovat kuivuneet toisiinsa kiinni, lisätään geelin pinnalle puhdasta vettä ja odotetaan 10-20 minuuttia, minkä jälkeen geelien erottaminen toisistaan on helpompaa. Valmistaja antaa lisätietoa keräimien käsittelystä.

DGT passiivikeräimessä tutkittavat yhdisteet siirtyvät suodatinkalvon ja diffuusiogeelikerroksen läpi geelimäiseen vastaanottavaan faasi ja faasiin kerääntyneen tutkittavan yhdisteen massa voidaan laskea yhtälöstä (Gong et al. 2018, DGT Research 2022):

$$M_{DGT} = \frac{C_{liuotin} \cdot (V_{liuotin} + V_{faasi})}{f_e} \quad [6]$$

missä $C_{liuotin}$ on yhdisteiden pitoisuus uutoksessa (g/l), $V_{liuotin}$ on liuottimen tilavuus, V_{faasi} on vastaanottavan faasin tilavuus (tyypillisesti 0,15 ml) ja f_e on uuttokerroin (tyypillisesti 0,8), Uuttokerroin vaihtelee liuottimesta johtuen ja valmistajalta saa lisätietoa asiasta.

Tutkittavan yhdisteen aikapainotteinen keskiarvo C_{DGT} (g/l) keräintä ympäröivässä vedessä keräimen altistusaikana voidaan laskea yhtälöstä (DGT Research, 2022)

$$C_{DGT} = \frac{M_{DGT} \cdot \Delta g}{D \cdot t \cdot A} \quad [7]$$

missä Δg on diffuusiokerroksen paksuus (0,094 cm) eli diffuusiogeelin paksuus+ suodattimen paksuus (0,078+0,014), D (cm/s) on tutkittavan yhdisteen diffuusiokerroin diffuusiokerroksessa (DGT Research, 2022), A (3,14 cm²) keräimen pinta-ala (3,14 cm²) ja t altistusaika (s). Diffuusiokertoimia eri lämpötilassa on saatavilla metalleille (DGT Research 2022, dgtresearch.com/diffusion-coefficients) ja erilaisille orgaanisille yhdisteille (DGT Research 2022, dgtresearch.com/organic-analytes).

3.3.3 Huomioitavaa

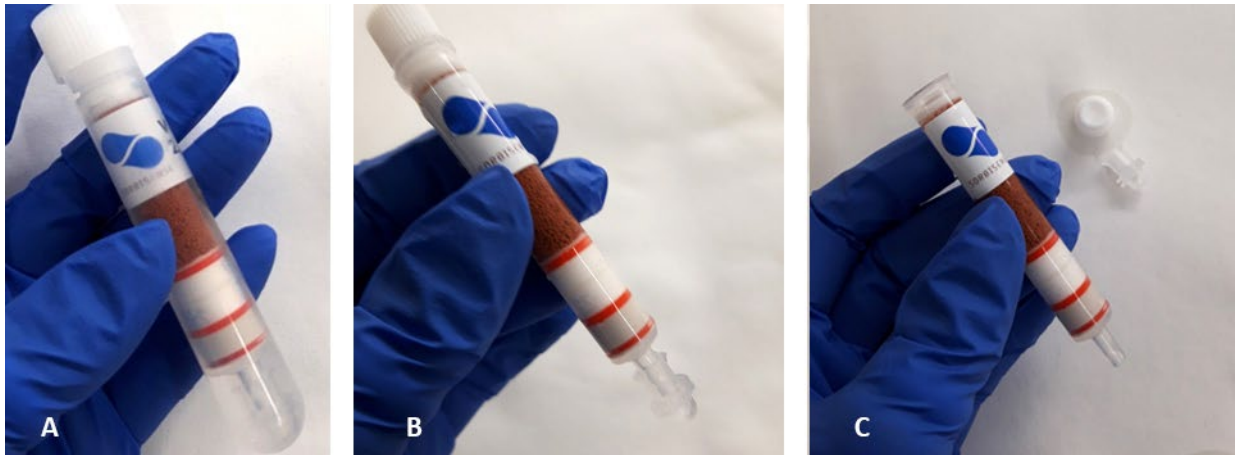
DGT-keräimen etu POCIS- tai Chemcatcher-keräimeen verrattuna on se, että sille ei tarvitse määrittää kerääntymisnopeutta, koska kerääntymisnopeus ei riipu veden virtausnopeudesta. Tämä aiheutuu siitä, että DGT-keräimessä diffuusiogeeli on paksumpi kuin veden ja keräimen rajapinnassa oleva kerros.

3.4 SorbiCell

SorbiCell-keräimessä vastaanottava faasimateriaali on ruiskumallisessa muovisessa putkilossa. Keräimessä on myös inerttiä suolaa, joka poistuu sitä mukaa kun vesi virtaa keräimen läpi. SorbiCell-keräin kiinnitetään altistussäiliöön, johon vesi virtaa keräimen läpi ja tutkittavat yhdisteet kiinnittyvät keräimen vastaanottavaan faasiin. Näin ollen keräimen läpi mennyt vesimäärä voidaan säiliöön kerääntyneen vesimäärän lisäksi arvioida myös poistuneen suolan määrän perusteella. Pinta- ja pohjavesialtistuksessa käytetään erilaista säiliötä ja yhteen säiliöön voi kiinnittää yhden keräimen. Mitä syvemmillä keräintä altistetaan, sitä nopeammin säiliö veden paineen kasvaessa täyttyy. Pintavesisäiliön suurin sallittu altistussyvyys on 10 metriä, pohjavesisäiliötä voi altistaa myös syvemmillä. Keräimiä on saatavilla eri vastuksella, joka tulee valita niin, että säiliö ei altistuksen aikana täytyisi. Vastaanottavia faasimateriaaleja on erilaisia sen mukaan, mitä yhdisteitä tutkitaan. Keräimien avulla voi määrittää PFAS-yhdisteitä, haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC), ravinteita ja metalleja.

3.4.1 Käsittely ja altistus

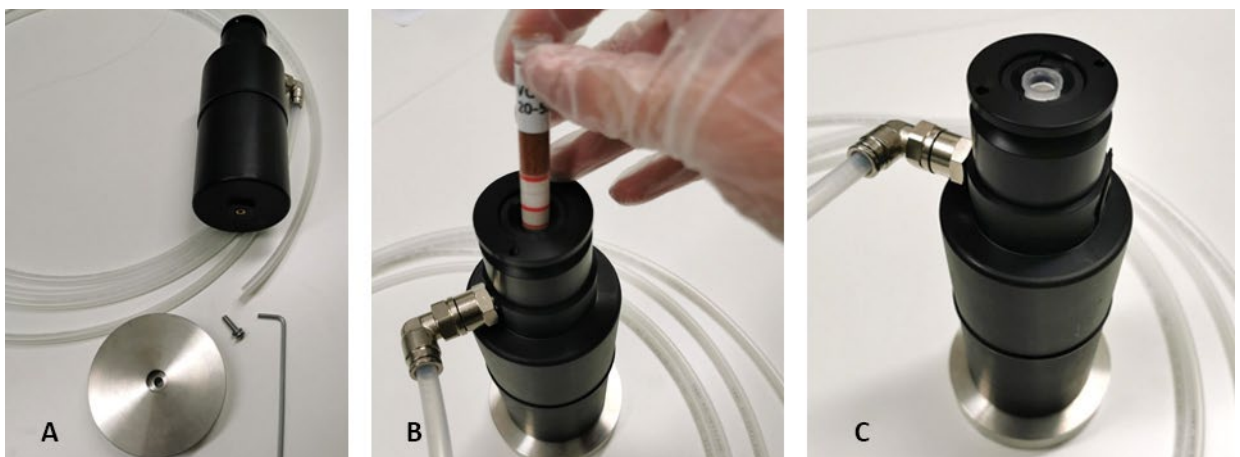
Keräimet myydään kuuden kappaleen pakkauksessa ja ne säilyvät kylmiössä (+4 °C) noin vuoden. Keräimet on pakattu puhdasta vettä sisältävään suojaputkiloon. Altistuspaikalla keräin otetaan pois suojaputkilosta ja keräimen molemmissa päissä olevat tulpat irrotetaan ja laitetaan suojaputkiloon talteen poisottoa varten (kuva 16A-C). Altistuksen jälkeen tulpat kiinnitetään keräimeen ja keräin suljetaan suojaputkiloon, johon ei kuitenkaan tarvitse lisätä vettä. Keräin säilytetään kylmiössä (+4 °C) analysoivaan laboratorioon lähettämiseen asti. Altistetut keräimet voi lähettää laboratorioon pehmustetussa kirjekuorossa, joten erillistä viilennystä ei tarvita.



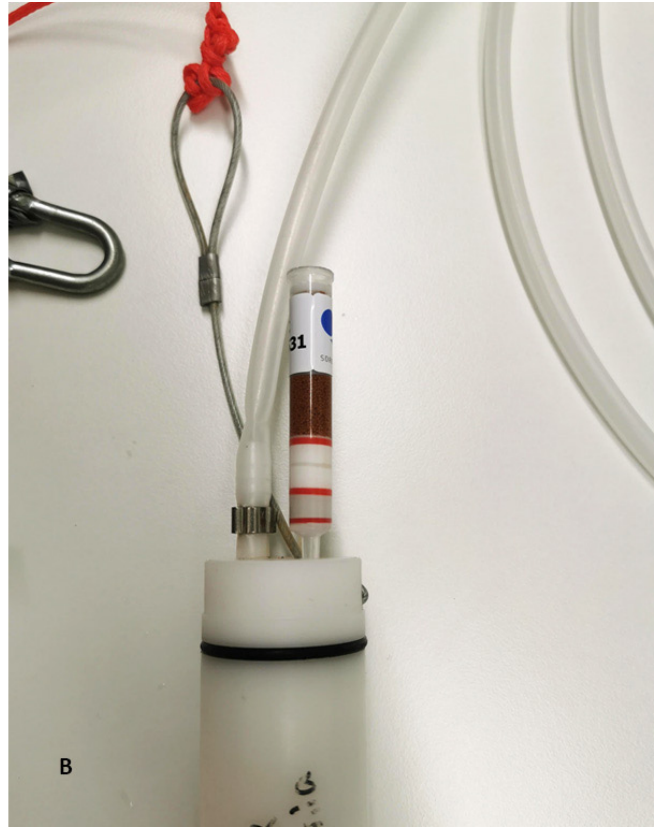
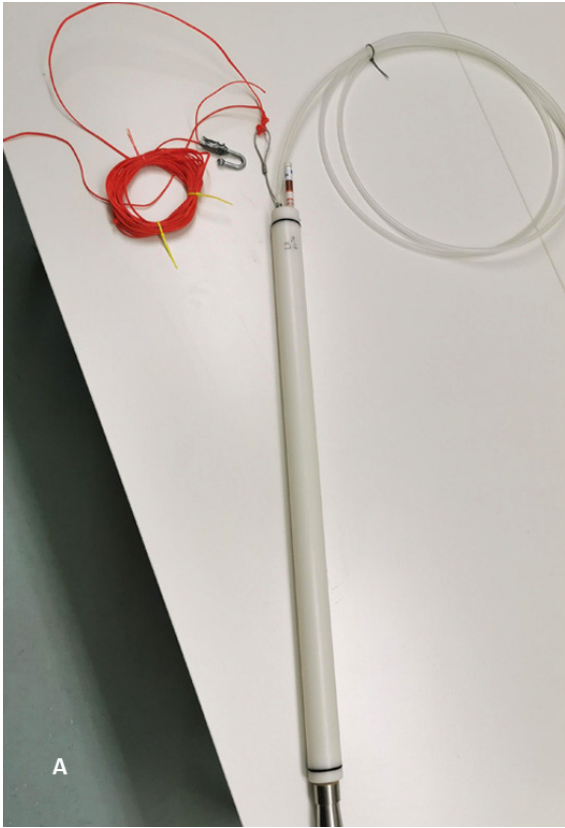
Kuva 16. (A) SorbiCell-keräin suojaputkiossa, (B) tulpattuna ja (C) tulpat irrotettuna ja keräin asennusvalmiina. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.

SorbiCell -keräin kiinnitetään vesisäiliöön. Säiliöitä on kahta eri tyyppiä riippuen siitä, altistetaanko keräintä pinta- vai pohjavesissä (kuva 17 ja 18). Säiliön pohjassa on paino ja yläosa kiinnitetään narulla poijuun, laiturisiin, siltaan tai muuhun kiinteään rakenteeseen. Säiliö asennetaan niin, että sen yläosasta lähtevän ilmaletkun yläosa on veden pinnan yläpuolella. Tällöin keräimen läpi mennyt vesi virtaa säiliöön ja samaan aikaan säiliössä oleva ilma poistuu. Altistuksen lopussa säiliöön kertynyt vesimäärä mitataan ja kirjataan ylös.

Pintavesialtistuksessa keräin työnnetään pintavesisäiliön yläosassa olevaan reikään niin syväälle, kuin se helposti menee (kuva 17B-C). Altistuksen jälkeen keräintä poistettaessa tarvitaan tongit tai vastaavat, joilla keräimen saa vedettyä ulos. Pohjavesialtistuksessa keräin kiinnitetään painamalla se tiiviisti säiliön yläosassa olevaan reikään (kuva 18B). Pohjavesisäiliön sisään, keräimen vastapuolelle, on myös saatavilla virtausta hidastava suodatin, jolloin keräintä on mahdollista altistaa syvemmillä tai pidemmän aikaa ilman, että säiliö täyttyy (kuva 19). Vesisäiliö tarvitaan jokaiselle näytepaikalle, ja jos keräimiä altistetaan eri aikaan, voi samaa säiliötä käyttää eri kohteissa peräkkäin tapahtuvissa altistuksissa. Säiliöitä voi käyttää useaan kertaan, mutta ennen altistusta tulee tarkistaa tiivisteiden ja ilmaletkun kunto.



Kuva 17. A) SorbiCell -keräimen pintavesialtistussäiliö, paino ja ilmaletku, B) SorbiCell-keräimen asettaminen säiliöön, C) SorbiCell-keräin asennettuna ja altistusvalmiina. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.



Kuva 18. A) SorbiCell -keräimen pohjavesialtistussäiliö, ja B) suurennettu kuva säiliön yläosasta, jossa SorbiCell-keräin, ilmaletku ja kiinnityslenkki. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.



Kuva 19. Virtausta hidastava suodatin pohjavesisäiliössä. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.

3.4.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen

Keräimiä poisotettaessa otetaan näytepaikalle mukaan mittalasi, jolla säiliöön kerääntyneen vesimäärän voi mitata. Altistuksen jälkeen keräimet lähetetään pehmustetussa kirjeessä toimittajalle analysoitavaksi. Keräinten mukana ilmoitetaan tieto säiliöön kerääntyneestä vesimäärästä.

Keräimen vastaanottavaan faasiin kertynyt tutkittavan yhdisteen määrä jaetaan säiliöön kerääntyneellä vesimäärällä, jolloin saadaan tutkittavan yhdisteen pitoisuus keräimen läpi virranneessa vedessä. Analysoiva laboratorio toimittaa tulokset molemmissa yksiköissä $\mu\text{g}/\text{keräin}$ ja $\mu\text{g}/\text{l}$.

3.4.3 Huomioitavaa

Altistusaika tulee arvioida niin, että vesisäiliö ei sinä aikana täyty. Tällöin voidaan varmistua siitä, että keräimen läpi on virrannut vettä koko altistusajan ajan. Kun säiliö on täynnä, keräimen läpi ei virtaa enää vettä ja yhdisteiden kerääntyminen keräimeen loppuu. Jos säiliö on altistuksen lopussa täynnä voi olla aihetta epäillä sen täyttyneen jo ensimmäisten altistuspäivien aikana. Nopeus, jolla vesi virtaa keräimen läpi, riippuu altistussyvyydestä. Syvemmillä altistettu keräin/säiliösystemi täyttyy nopeammin vedenpaineen lisääntyessä.

Keräimiä on erityyppisiä riippuen altistusajasta ja -syvyydestä. Pintavesisäiliötä voi altistaa alle 10 metrin syvyydessä. Kannattaa huomioida, että lähellä pintaa altistettavien keräinten altistussyvyys ei saa muuttua, jos keräimeksi on valittu matalan resistanssin 101-keräin, sillä siinä on pieni vastus ja vesi virtaa keräimen läpi nopeammin pienenkin syvyyden lisääntymisen seurauksena. Toimittajan mukaan 0,5-10 metrin syvyydessä tapahtuvaan altistukseen käy 101-keräin, mutta käytännössä viikon altistukseen kannattaa valita korkeamman resistanssin omaava 102-keräin.

Pohjavesialtistuksessa (Ahkola 2020) 101-keräimiä altistettiin 1 metriä vedenpinnan alapuolella 11 vuorokauden ajan, mutta tällöin 500 ml vesisäiliö oli täyttynyt kokonaan. Altistettaessa korkeamman vastuksen 102-keräimiä 0,1-1,4 metrin syvyydessä 8-13 vuorokautta, kertynyt vesimäärä oli 150-261 ml. Kun 102-keräintä altistettiin 5,8-7 metriä veden pinnan alapuolella 8-13 vuorokauden ajan säiliöön kerääntyi 190-230 ml vettä. Näin ollen suositeltavaa on valita 102-keräin, jossa on korkeampi vastus.

3.5 PDMS

Polydimetyylisiloksaani (PDMS) keräin on ohut silikonipohjanen levy, jota myydään 30 x 30 cm paloissa. Levystä voi mattopuukon ja viivoittimen avulla leikata halutun kokoisia paloja eli keräimiä (kuva 20). Levyjä on saatavilla useaa eri paksuutta (taulukko 2). Keräintä altistetaan niin kauan, kunnes yhdisteen pitoisuus keräimessä ja ympäröivässä vedessä saavuttaa tasapainon, mikä voi kestää useita kuukausia, mutta yleisesti ottaen altistusaika on kolmesta viikosta ylöspäin. Mikäli keräimessä ja ympäröivässä vedessä olevan tutkittavan yhdisteen pitoisuus ei ole lähellä tasapainoa, voi jakaantumiskertoimen avulla määritetty tutkittavan yhdisteen pitoisuus vedessä (ng/l) olla pienempi kuin yhdisteen todellinen pitoisuus tutkimuspaikalla. Ohutta keräintä käytettäessä sen pinta-alan on oltava suurempi kuin paksuuden keräimen tapauksessa, jotta analytiikan määritysrajan ylittävä määrä tutkittavaa yhdistettä kerääntyy. Ohuempi keräin tasapainottuu paksumpaa nopeammin, mutta keräimen pinta-ala ei vaikuta tasapainottumisen nopeuteen. PDMS keräin sopii hydrofobisille yhdisteille kuten PCBt, organotinayhdisteet, polybromatut palonestoaineet ja PAH-yhdisteet. Kirjallisuudesta ei vielä löydy jakaantumiskertoimia ($K_{\text{Keräin,vesi}}$) esim. bromatuille palonestoaineille.



Kuva 20. PDMS keräin. Kuva: Heidi Ahkola, Syke.

Taulukko 2. PDMS levyjen paksuuksia.

Nimi	Paksuus (µm)
SSP-M823-005	125
SSP-M823-006	150
SSP-M823-008	200
SSP-M823-010	250
SSP-M823-014	350
SSP-M823-017	430
SSP-M823-024	600
SSP-M823-040	1 000

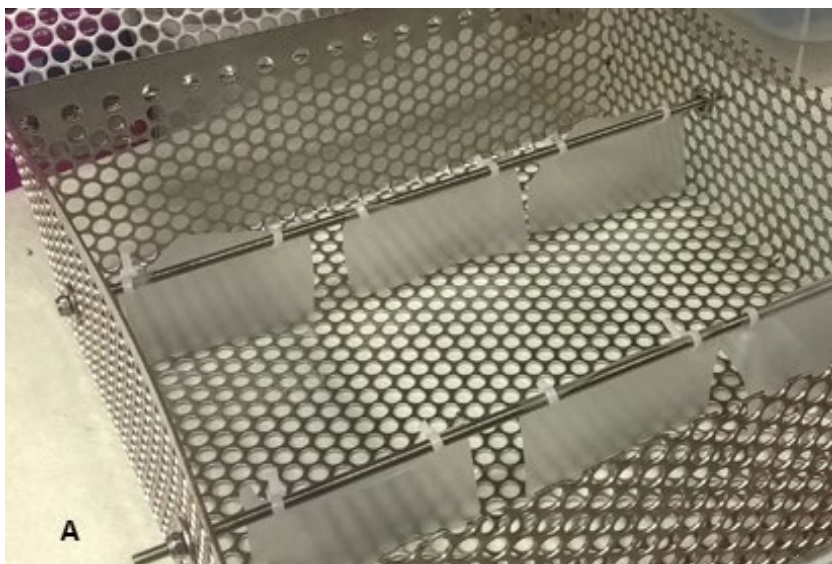
3.5.1 Käsittely ja altistus

Keräimien esikäsitteilyksi suositellaan 70 tunnin Soxhlet uuttota etyyliasetaatissa (Smedes ja Booij 2012). Mikäli uuttolaitteistoa ei ole saatavilla, keräimiä voi puhdistaa eri liuottimissa ultraäänihauteessa seuraavasti:

1. PDMS -keräinlevyssä kiinni oleva taustapaperi poistetaan ja levystä leikataan 5.5 cm x 9 cm kokoisia keräimiä, jotka rei'itetään yläreunasta, jolloin sen saa nippusiteillä kiinnitettyä altistushäkkiin.
2. Kuusi keräintä laitetaan 1 litran lasipulloon ja niitä ravistellaan yön yli alla olevissa liuottimissa. Varmistetaan että liuotin pääsee kosketukseen keräimen koko pinta-alan kanssa. Yön yli ravistelun jälkeen liuotin kaadetaan pois ja uusi liuotin lisätään pulloon. Yön yli kestävä ravistelu toteutetaan peräkkäin seuraavissa liuottimissa:
 - 400 ml heksaania
 - 400 ml asetonia
 - 400 ml metanolia.
3. Kun viimeinen liuotin (metanoli) on kaadettu pois, lisätään lasipulloon 500 ml UHQ-vettä, huuhdellaan keräimiä hetki, vaihdetaan uusi UHQ-vesi ja toistetaan huuhtelu.
 - Tämän jälkeen levyjä käsitellään ainoastaan pinseteillä.

4. Levyjä kuivatetaan uunissa (105 °C) kaksi tuntia.
5. Keräimet asetetaan yksittäin kukin omaan lasipurkkiinsa, nimetään ja säilytetään kylmiössä altistukseen asti.

PDMS-keräimet kuljetetaan altistuspaikalle kylmälaukussa yksittäin lasipurkkeihin pakattuna. PDMS-keräimen voi kiinnittää sen yläosassa olevista rei'istä erilaisiin häkkeihin (kuva 21). Altistuksessa keräinten tulisi päästä liikkumaan vapaasti, jotta kerääntyminen tapahtuu joka puolelta.



Kuva 21. PDMS simpukkahäkeissä: (A) ennen altistusta ja (B) kahden kuukauden altistuksen jälkeen. Kuva ylhäällä: Emmi Vähä ja alhaalla Anu Lastumäki, Syke.

3.5.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen

Altistuksen jälkeen keräimen pinnalta pyyhitään varovasti pois helposti irti lähtävä lika ja laitetaan yksittäin takaisin lasipurkkeihin, joihin merkitään ylös altistuspaikka- ja aika. Altistuksen jälkeen keräimiä säilytetään kylmiössä +4 °C analysointiin asti.

Yhdisteet voi uuttaa silikonilevystä usealla eri tavalla tutkittavien yhdisteiden ominaisuuksista riippuen. Levy upotetaan sopivaan liuottimeen, pidetään ultraäänihauteessa ja tämä toistetaan uudella

liuottimella, minkä jälkeen liuottimet yhdistetään ja haihdutetaan pienempään tilavuuteen. Uutos puhdistetaan, käsitellään ja tutkittavat yhdisteet määritetään analysoivan laboratorion vallitsevien käytäntöjen mukaisesti.

Keräintä ympäröivässä vedessä altistuksen aikana olleen haitta-ainepitoisuuden voi määrittää yhtälöstä (Yates ym. 2007):

$$C_{Vesi} = \frac{C_{Keräin}}{K_{Keräin,vesi}} \quad [8]$$

missä $C_{keräin}$ on keräimeen kerääntyneen yhdisteen määrä (ng/g) ja $K_{keräin,vesi}$ yhdisteen jakaantumiskerroin. Liitteessä 3 on esitetty $K_{keräin,vesi}$ jakaantumiskertoimia erilaisille yhdisteille ja PDMS-keräimille.

3.5.3 Huomioitavaa

Valmistajat eivät kerro PDMS materiaalinsa tarkkaa koostumusta, joten eri valmistajien PDMS-materiaalista valmistetut keräimet voivat poiketa toisistaan ja jakaantumiskertoimien väliset erot voivat olla jopa 30 % (Jonker 2022). Tällöin laskuissa käytetyn PDMS keräimen jakaantumiskertoimen olisi hyvä olla juuri saman valmistajan keräimen avulla määritetty kuin mitä altistuksessa on käytetty. Jakaantumiskertoimen voi myös määrittää itse laboratoriossa (luku 2.10), jolloin se pätee saman keräinmateriaalin luonnonvesialtistuksessa. Toisaalta taas eri valmistajien polyetyleenikeräinten (PE) jakaantumiskertoimet olivat yhteneväisiä (Jonker 2022).

3.6 SPMD

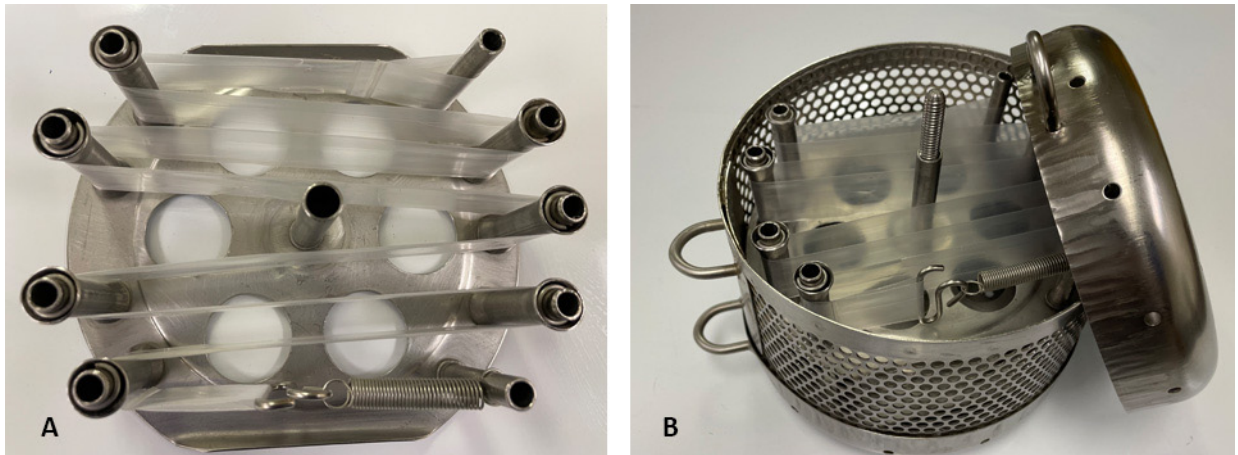
3.6.1 Vastaanottava faasi

SPMD (semipermeable membrane device) keräimen vastaanottavana faasina toimii LDPE (matalan tiheyden polyetyleni) -kalvon sisällä oleva ohut trioleiinikerros. Tutkittavat yhdisteet kulkeutuvat LDPE-kalvon läpi trioleiiniin. Standardikokoisen SPMD-keräimen pituus on 91,4 cm, leveys 2,5 cm ja trioleiinin määrä on 1,0 ml. Keräin jäljittelee biologista eliötä ja tutkittavien yhdisteiden sitoutumista eliön rasvaan sillä erotuksella, että yhdisteet eivät keräimessä metaboloidu. SPMD-keräimen käsittely ja yhdisteiden uuttaminen on yksinkertaisempaa kuin biologisen näytteen tapauksessa, ja sitä voi altistaa myös hyvin likaisissa olosuhteissa, joissa eliöiden altistaminen ei välttämättä ole suositeltavaa. Lisäksi keräimien välillä ei ole vastaavia eroja kuin eri eliöyksilöiden välillä. Keräimien avulla voi tutkia rasvaan kerääntyviä yhdisteitä kuten PAH- ja PCB-yhdisteitä, organoklooripestisidejä sekä dioksiineja ja furaaneja. Tyypillinen altistusaika on 28 vuorokautta. Ympäröivän veden suolapitoisuus ei vaikuta kerääntymiseen, joten SPMD keräimiä voi altistaa myös merivedessä. Keräimiä on kaupallisesti saatavilla PRC-yhdisteillä tai ilman.

3.6.2 Käsittely ja altistus

Kaupalliset SPMD-keräimet ovat heti valmiita asennettavaksi ja niitä säilytetään yksittäin lasipurkkeihin pakattuna jääkaapissa ennen altistusta ja altistuksen jälkeen.

SPMD-keräimien altistusta varten on saatavilla kaupallinen häkki, jonka sisällä olevaan pidikkeen keräimen voi kiinnittää (kuva 22). Keräinhäkki on samantyyppinen kuin POCIS-keräimen altistushäkki, ainoastaan häkin sisällä oleva pidike on erilainen riippuen siitä, altistetaanko POCIS vai SPMD keräintä.



Kuva 22. A) SPMD keräin asennettuna pidikkeeseen, ja B) häkkiin. Kuva:est-lab.com/spmd.php.

3.6.3 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen

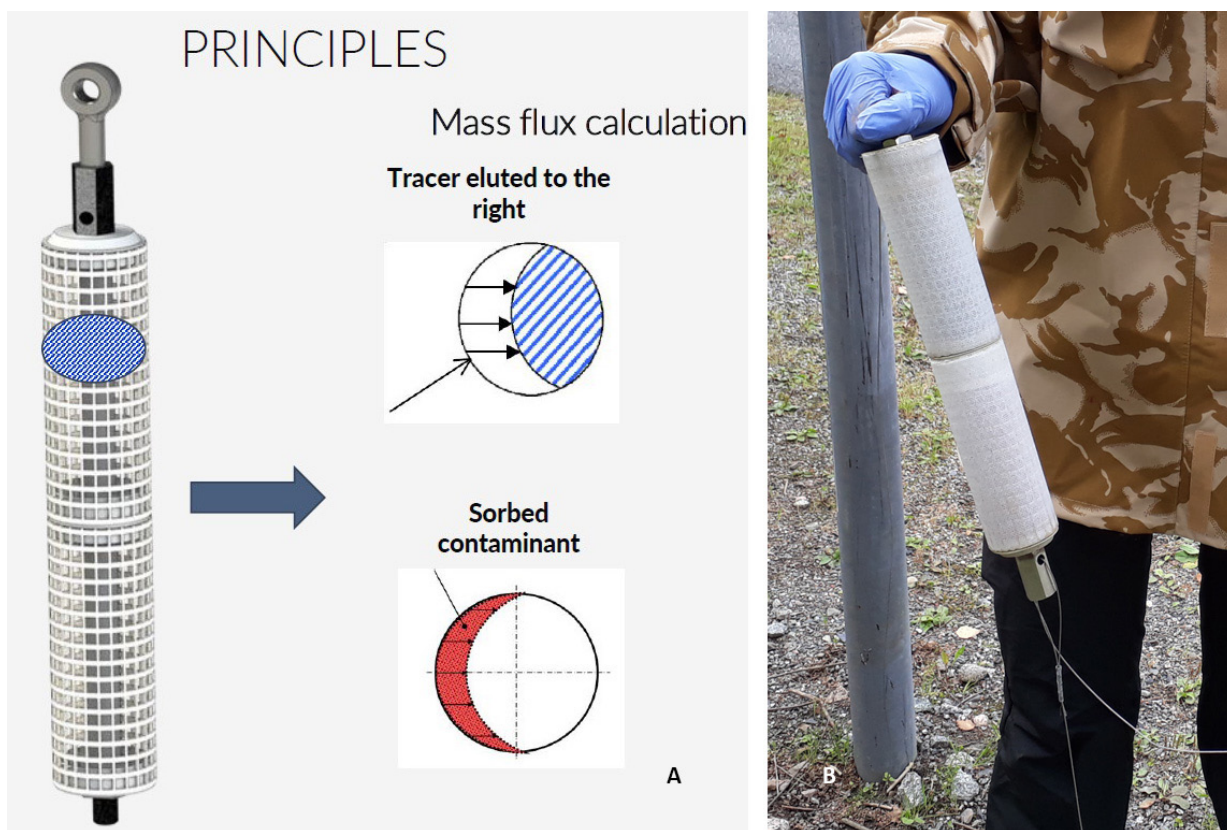
Altistuksen jälkeen keräimet pakataan yksittäin lasipurkkeihin ja kuljetetaan laboratorioon. Mikäli keräimiä ei altistuksen jälkeen heti analysoida, ne voi pakastaa. Ennen analyysiä keräimen pinnalta poistetaan siitä helposti irtoava lika joko käsin tai pehmeällä hammasharjalla hankaamalla. Tämän jälkeen keräin upotetaan nopeasti laimeaan happoon suojojen poistamiseksi, huuhdellaan UHQ-vedellä ja huuhdotaan nopeasti asetonilla tai heksaanilla. Puhdistuksen jälkeen keräin suljetaan heksaania sisältävään lasipurkkiin niin että koko keräin peittyy. Tutkittavat yhdisteet siirtyvät dialyysin avulla trioleiiniin heksaaniin. Dialyysi toistetaan kahdesti, joista ensimmäinen kesto on 18-24 tuntia ja jälkimmäisen 6-24 tuntia, minkä jälkeen heksaanit yhdistetään, haihdutetaan pienempään tilavuuteen ja käsitellään analyysimenetelmän vaatimalla tavalla. Yleisesti ottaen 18+6 tunnin dialyysiajat ovat riittäviä, pitempi aika lisää muiden kuin tutkittavien yhdisteiden määrää ja voi häiritä analytiikkaa.

SPMD-keräimien tulosten laskemiseen on saatavilla valmis excel-pohja Yhdysvaltain geologian tutkimuskeskuksen sivuilla¹. Laskentataulukkoja on kahdenlaisia, joista toinen on tarkoitettu PRC-yhdisteitä sisältäville SPMD-keräimille ja toinen ilman PRC-yhdisteitä oleville keräimille. Taulukossa käytettyjä PRC-yhdisteitä ovat PCB-14, PCB-29, PCB-50, fenantreeni-d10 sekä pyreeni-d10.

3.7 iFlux

Pohjavesissä olevia haitallisia aineita voi tutkia iFlux-keräimien avulla, joka on 15 cm pitkä ja pohjavesiputken paksuinen (kuva 23). Tutkittavat yhdisteet kulkeutuvat keräimen läpi virtaavan veden mukana keräimeen ja keräimessä oleva merkkiaine kulkeutuu läpi menneen veden mukana pois. Tulokseksi saadaan tutkittavan yhdisteen massavirta altistusaikana ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{vrk}$). Keräimiä altistetaan pohjavesiputkessa vähintään 6-8 viikon ajan, mutta myös pidempää altistusaikaa suositellaan. Keräimiä on neljää eri tyyppiä, jotka soveltuvat VOC-yhdisteiden, raskasmetallien, ravinteiden tai veden virtauksen määrittämiseen. Valmistaja ei kerro vastaanottavan faasin tarkkaa koostumusta.

¹ [usgs.gov/centers/columbia-environmental-research-center/science/passive-sampling-using-spmds-and-pocis](https://www.usgs.gov/centers/columbia-environmental-research-center/science/passive-sampling-using-spmds-and-pocis)



Kuva 23. A) iFlux-keräimen toimintaperiaate. Kuva: ifluxsampling.com/en. B) iFlux -keräin. Kuva: Pia Högmander, Syke.

3.7.1 Käsittely ja altistus

Keräinten toimittaja valmistaa keräimet ja arvioi sopivan altistusajan kohdekohtaisesti. iFlux-keräimen käyttämiseen tarvitaan huomattavasti enemmän pohjavesiosaamista kuin esim. SorbiCell-keräimen altistukseen, sillä valmistaja tarvitsee esitietoa muun muassa pohjaveden pinnan korkeudesta, putken halkaisijasta, maaperän vedenjohtavuuskertoimesta (K-arvo) ja tutkittavien yhdisteiden pitoisuudesta. Keräimet toimitetaan asennusvalmiina yksittäin muovipusseihin pakattuna ja jokaiseen keräimeen on merkitty tunnistenumero, josta käy ilmi altistuspaikka. Ennen altistusta keräimiä säilytetään viileässä (+4°C).

Keräimen pintaan koskemista tulee altistuksessa ja poisotossa välttää. Valmistaja toimittaa keräimien mukana ripustusvaijerit, keräimien kiinnitystangot, ja pohjavesiputken yläosaan asetettavan suojakannen (kuva 24A). Yhteen tankoon voi kiinnittää kaksi keräintä, ja valmistaja suosittelee veden virtaamaa mittaavan keräimen altistamista yhdessä kemikaalikeräimen kanssa ainakin osassa näytepaikkoja. Terästanko työnnetään keräimen läpi ja yhtä keräintä altistettaessa keräimen perään tankoon laitetaan keräimen pituinen teräsputki, jotta yksittäinen keräin pysyy paikoillaan (kuva 24B). Keräin ja putki kiinnitetään tankoon mutterilla. Tämän jälkeen keräin lasketaan hitaasti pohjavesiputken varmistuen, että vaijeri pysyy suorana eikä mene keräimen ja pohjavesiputken väliin. Keräin voi jäädä kiinni pohjavesiputkeen, jolloin sitä voi työntää eteenpäin sujutusvaijerilla (kuva 24C). Keräin lasketaan altistussyvyyteen ja pohjavesiputken suojaputken kansi suljetaan. Altistuksen jälkeen keräimet pakataan yksittäin uudelleen suljettavaan muovipussiin ja säilytetään viileässä (+4°C) analysointiin asti.

Valmistajan mukaan rinnakkaisia keräimiä ei ole tarpeen altistaa sillä rinnakkainen keräin olisi käytännössä vähintään 50 cm alempana eivätkä sen altistusolosuhteet välttämättä ole samanlaiset kuin ylempänä altistetulla keräimellä.



Kuva 24. A) iFlux-keräimen kiinnitystanko ja ripustusvaijeri ja B) ja C) keräimien asentaminen pohjavesiputkeen sujutusvaijerin avulla. Kuvat: Heidi Ahkola, Syke.

3.7.2 Keräinten käsittely altistuksen jälkeen

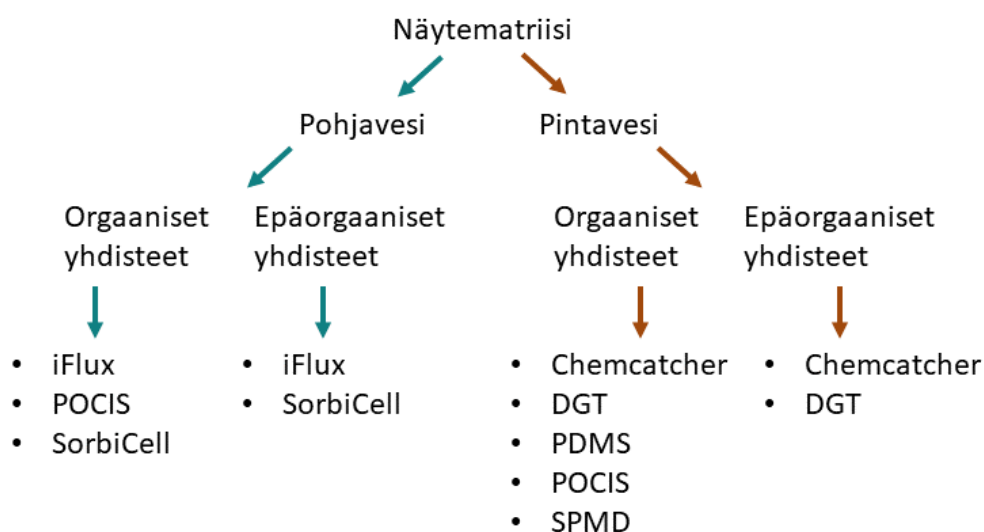
Altistuksen jälkeen keräimet pakataan yksittäin uudelleen suljettavaan pussiin ja säilytetään viileässä (+4°C). Keräimet lähetetään toimittajalle analysoitavaksi ja toimittaja antaa raportin tuloksista. Tulokset esitetään tutkittavan yhdisteen massavirtana ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{vrk}$) ja mikäli veden virtausta mittaavia keräimiä on altistettu, annetaan tulokset myös yhdisteen pitoisuutena ($\mu\text{g}/\text{l}$).

3.7.3 Huomioita

Pohjaveden virtaus eri maakerroksissa voi vaihdella paljon ja näin ollen keräimen altistussyvyyden valinta voi vaikuttaa tulokseen.

4 Yhteenveto

Passiivikeräimien käyttö tulee yleensä ajankohtaiseksi silloin kun tutkittavia yhdisteitä ei kertavesinäytteenoton avulla havaita. Käytettävää keräinmenetelmää valitessa se, altistetaanko keräimiä pintavesissä vai pohjavesiputkissa, on ensimmäinen rajaava tekijä (kuva 25). Myös altistuspaikka vaikuttaa sopivan keräintyyppin valintaan, koska keskeisellä paikalla altistettut keräimet voivat joutua ilkvallan kohteeksi ja tällöin pienten, edullisten ja huomaamattomasti altistettavien keräinten käyttö voi olla tarkoituksenmukaista. Seuraavaksi selvitetään, millä keräintyypeillä kiinnostuksen kohteena olevat yhdisteet voidaan määrittää. Lopullisen keräimen valinta voidaan tehdä mm. keräimen saatavuuden ja hinnan sekä muiden näkökohtien mukaan. Kuvassa 25 on esitetty kaavio sopivan keräintyyppin valinnasta.



Kuva 25. Sopivan passiivikeräimen valinta

Passiivikeräimet tarjoavat kertavesinäytteenottoon verrattuna erilaisen menetelmä haitallisten aineiden määrittämiseen vesistä. Keräinten avulla määritetty yhdisteen pitoisuus usean päivän tai viikon altistusajalta antaa erilaisen tuloksen verrattuna kertavesinäytteenoton avulla määritettyyn hetkelliseen haitta-ainepitoisuuteen. Lisäksi keräimet mittaavat yhdisteen liukoista osiota kokonaispitoisuuden sijasta. Erot eri näytteenottomenetelmien välillä eivät kuitenkaan ole ylitsempäsemättömiä eivätkä menetelmät ole toisiaan poissulkevia. Olennaista on, minkälaista informaatiota haitta-aineiden esiintymisestä kaivataan. Yhdisteiden raja-arvot ja ympäristölaatonormit perustuvat hetkellisen kertavesinäytteenoton tuloksiin, mutta passiivikeräimet voivat tarjota edustavamman kuvan vesistön tilasta ja osoittaa läsnäolevaksi yhdisteitä, joiden pitoisuus kertavesinäytteessä jää alle määritysrajan. Keräintulosten vertailu riskinarvioinnissa käytettyihin raja-arvoihin vaatii uudenlaisen ajattelu- ja toimintamallin, joka toteutuessaan voi tuoda hyvin paljon lisätietoa haitallisten yhdisteiden ympäristövaikutuksista.

Sanasto

Aikapainotteinen keskiarvo (Time weighted average concentration, TWAC)

Kerääntymisnopeuden tai jakaantumiskertoimen avulla laskettu keräimen altistusaikana vallinnut pitoisuus.

Altistusaika

Ajanjakso, jolloin keräin on vesistössä ja tutkittavat yhdisteet kerääntyvät keräimen vastaanottavaan faasiin.

Chemcatcher

Passiivikeräintyyppi (kts. luku 3.1).

Biolikaantuminen

Altistusaikana keräimen vastaanottavan faasin pinnalle muodostuva lika tai biologinen kasvusta (katso luku 2.3).

DGT

(Diffusive gradients in thin films) Passiivikeräintyyppi, (kts. luku 3.3).

Diffuusiokalvo

(Diffusion membrane) Vastaanottavan faasin päällä käytetty kalvo, joka suojaa faasia biolikaantumiselta ja roskilta ja toimii yhtenä aineensiirtymisen rajapintana pidentäen integroivan keräimen lineaarista keräysvaihetta ja hidastaen kerääntymisnopeutta.

HLB

(Polydivinyylibentseeni-co-N-vinyylipyrrolidiini) Rakeinen sorbentti, joka kerää haitallisia orgaanisia yhdisteitä, käytetty esim. POCIS-passiivikeräimessä.

Empore levy

(Empore disk) Chemcatcher-keräimessä käytetty vastaanottava faasi, jossa keräävät partikkelit (SDB-RPS/SDB-XC/C-18/kelatoiva materiaali) on kiinnitetty PTFE-rakenteeseen.

iFlux

Passiivikeräintyyppi, kts. luku 3.7.

Integroiva keräin / kineettinen keräin

(Integrative/kinetic sampler) Keräin, johon yhdisteet kertyvät koko altistusajan ja altistus keskeytetään ennen kuin tasapaino keräimeen kertyneen haitta-ainemäärän ja ympäröivässä vedessä olevan pitoisuuden välillä saavutetaan, esim. Chemcatcher, DGT, POCIS ja SorbiCell-keräimet (kts. luku 2.1).

Jakaantumiskerroin

(Partition coefficient) $K_{\text{keräin,vesi}} = C_{\text{keräin}}/C_{\text{vesi}}$. Haitta-aineen jakaantuminen keräimen vastaanottavan faasin ja ympäröivän veden kesken systeemin ollessa tasapainossa. Käytetään usein logaritmisessa muodossa $\text{Log}K_{\text{keräin,vesi}}$

Kalibrointi

(Calibration) Kerääntymisnopeuden määrittäminen.

Keräin

(Sampler) Yleisnimitys passiivikeräimestä, joka sisältää yleensä rungon ja vastaanottavan faasin. Puhuttaessa keräimeen kertyneestä yhdisteen määrästä tarkoitetaan vastaanottavaan faasiin kerääntynyttä määrää.

Keräimen runko

(Sampler body, sampler housing) Kehikko, johon vastaanottava faasi on kiinnitetty.

Kerääntymisnopeus

(Sampling rate, l/vrk) Nopeus, jolla haitta-aineet kertyvät keräimen vastaanottavaan faasiin.

Läpivirtaussysteemi	(Flow through system) Kerääntymisnopeuden määrittäminen laboratoriotilassa, jossa keräimeltä otetaan ja altaasta pois pumpataan haitta-ainepitoista vettä.
PDMS	(Polydimethyl siloxane) Passiivikeräintyyppi, ks. luku 3.5.
POCIS	(Polar organic chemical integrative sampler), passiivikeräintyyppi, ks. luku 3.2.
PTFE	Polytetrafluorieteeni, muovimateriaali tai pinnoite, jonka hiiliketjuun on liittynyt fluoriatomeja, tunnetaan myös kauppanimellä Teflon. PTFE-materiaalia sisältäviä keräimiä ei voi käyttää PFAS-yhdisteiden tutkimiseen.
PRC-yhdiste	(Performance reference compound) Isotooppileimattu yhdiste, jossa yksi tai useampi vety- tai hiiliatomi on korvattu isotoopilla, yleensä deuteriumilla (² H) tai hiili 13:lla (¹³ C). Näitä yhdisteitä ei esiinny luonnossa, joten niitä käytetään analytiikassa tutkittavien yhdisteiden käyttäytymisen seuraamiseen, esim. sisäisenä standardina.
SorbiCell	Passiivikeräintyyppi, ks. luku 3.4
Soxhlet-uutto	Erotusmenetelmä, jossa kiinteän aineen sisältämät kemialliset yhdisteet uutetaan liuottimeen, joka tiivistetään ja kerätään erilliseen astiaan.
SPMD	(Semipermeable membrane device) Passiivikeräintyyppi, ks. luku 3.6
Säännöllinen veden uusiminen	(Static renewal) Kerääntymisnopeuden määrittäminen laboratoriotilassa, jossa keräimeltä otetaan vesi korvataan uudella 2-3 päivän välein
Tasapainokeräin	(Equilibrium sampler) Keräin, jossa altistusta jatketaan niin pitkään, kunnes keräimeen kertyneen haitta-ainemäärän ja ympäröivässä vedessä olevan pitoisuuden välillä saavutetaan tasapaino, esim. SPMD, iFlux ja PDMS (ks. luku 2.1).
Tukiliuotin menetelmä	(Cosolvent method) Jakaantumiskertoimen määrittäminen menetelmä
UHQ-vesi	(Ultra high quality water) Ultra-puhdas vesi, joka johtokyky on 18,2 MΩ·cm 25 °C:ssa.
Vastaanottava faasi	(Receiving phase) Materiaali, johon haitta-aineet keräimessä kertyvät.
Veden ja keräimen rajapintakerros	(Water boundary layer) Kerros, jonka läpi haitta-aineet kulkeutuvat vedestä keräimen vastaanottavaan faasiin.

Lähteet

- Ahkola, H. 2020. Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 24/2020.
- Ahkola, H., Juntunen, J., Laitinen, M., Krogerus, K., Huttula, T., Herve, S. & Witick, A. 2015. Effect of the orientation and fluid flow on the accumulation of organotin compounds to Chemcatcher passive samplers. *Environ Sci-Proc Imp* 17(4): 813-824.
- Ahkola, H., Lindholm-Lehto, P., Perkola, N., Valitalo, P., Merilainen, P., Maenpää, K., Stelzer, J.A.A., Heiskanen, I., Jarvisto, J., Nuutinen, J. & Leppänen, M.T. 2021. A preliminary study on the ecotoxic potency of wastewater treatment plant sludge combining passive sampling and bioassays. *Science of the Total Environment* 758.
- Ahkola, H. & Siimes, K. 2018. Glyfosaatin määrittäminen passiivikeräimien avulla. *Vesitalous* 1/2018 s.39-42.
- Ahkola, H. & Siimes, K. 2019. Torjunta-ainepitoisuuksien vertailu passiivikeräimien ja vesinäytteen tehdyssä seurannassa maatalousvaltaisilla alueilla. Julkaisussa Siimes, K., Vähä, E., Junntila, C, Lehtonen, K. ja Mannio, J. toim. Haitalliset aineet Suomen vesissä. Tilanne ja seurannan suuntaviivat. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8/2019. s. 61-65 (ja liitesivut 166-186).
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. & Manahan, S.E. 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(7): 1640-1648.
- Booij, K., Smedes, F. & Allan, I. 2017. Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds, *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences* 61:1-32.
- DGT Research 2022. For measurements in water, soils & sediments. www.dgtresearch.com.
- Garnier, A., Bancon-Montigny, C., Delpoux, S., Spinelli, S., Avezac, M. & Gonzalez, C. 2020. Study of passive sampler calibration (Chemcatcher®) for environmental monitoring of organotin compounds: Matrix effect, concentration levels and laboratory vs in situ calibration, *Talanta* 219, 121316,
- Estoppey, N., Mathieu, J., Diez, E.G., Sapin, E., Delemont, O., Esseiva, P., de Alencastro, L.F., Coudret, S. & Folly, P. 2019. Monitoring of explosive residues in lake-bottom water using Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) and chemcatcher: determination of transfer kinetics through Polyethersulfone (PES) membrane is crucial. *Environ Pollut* 252: 767-776.
- Euroopan komissio 2013. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2013/39/EU annettu 12 päivänä elokuuta 2013, direktiivien 2000/60/EY ja 2008/105/EY muuttamisesta vesipolitiikan alan prioriteettiaineiden osalta. Euroopan unionin virallinen lehti nro L 226, 24.8.2013 s. 1-17.
- Godlewska, K., Stepnowski, P. & Paszkiewicz, M. 2021. Pollutant analysis using passive samplers: principles, sorbents, calibration and applications. A review. *Environmental Chemistry Letters* 19(1): 465-520.
- Gong, X.Y., Li, K., Wu, C.L., Wang, L. & Sun, H.W. 2018. Passive sampling for monitoring polar organic pollutants in water by three typical samplers. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 17: 23-33.
- Jonker, M.T.O. 2022. Polyethylene-Water and Polydimethylsiloxane-Water Partition Coefficients for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls: Influence of Polymer Source and Proposed Best Available Values. *Environ Toxicol Chem* 41(6): 1370-1380.
- Lastumäki, A., Ahkola, H., Vähä, E. & Lehtonen, K. 2019. Häkityskokeet rannikkoalueilla: PAH- ja organotinayhdisteet sinisimpukoissa ja passiivikeräimissä. Julkaisussa Siimes, K., Vähä, E., Junntila, C, Lehtonen, K. ja Mannio, J. toim. Haitalliset aineet Suomen vesissä. Tilanne ja seurannan suuntaviivat. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8/2019. <http://hdl.handle.net/10138/301460> . s. 27–32 (liite sivut 164 – 165)
- Mills, G.A., Gravell, A., Vrana, B., Harman, C., Budzinski, H., Mazzella, N. & Ocelka, T. 2014. Measurement of environmental pollutants using passive sampling devices - an updated commentary on the current state of the art. *Environ Sci-Proc Imp* 16(3): 369-373.
- Smedes, F. & Booij, K. 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen.
- Valenzuela, E. F., Menezes, H. C. & Cardeal, Z. L. 2020. Passive and grab sampling methods to assess pesticide residues in water. A review. *Environmental Chemistry Letters* 18(4): 1019-1048. doi:10.1007/s10311-020-00998-8
- Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J. & Hollender, J. 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ Sci Technol* 46(12): 6759-6766.

- Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison & G., Greenwood, R. 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 24(10): 845-868.
- Yates, K., Davies, I., Webster, L., Pollard, P., Lawton, L. & Moffat, C. 2007. Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase. *Journal of Environmental Monitoring* 9(10): 1116-1121.

Liitteet

Liite 1. Kerääntymisnopeuksia Chemcatcher-keräimille. Keräimien rungon materiaali on ollut polykarbonaattia, diffuusiokalvoa ei ole käytetty, virtausnopeus on ollut 33 cm/s ja lämpötila 18 °C. Koejärjestelynä on ollut säännöllinen veden uusiminen

Taulukko L1.1. Vastaanottava faasi: SDB-RPS Empore-levy

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
2.4.5-T	0,691
2.4'-DDE	0,772
2,4-D	0,024
2,4-dikloorifenoli	0,418
4.4'-DDD	0,627
4.4'-DDE	0,635
4.4'-DDT	0,719
4-kloori-2-metyylifenoli	0,440
Asetamipridi	0,275
Aklonifeeni	1,103
Alakloori	0,461
Amidosulfuroni	0,532
Atratsiini	0,152
Atsoksistrobiini	0,430
BAM (2,6-diklooribentsamidi)	0,082
Bentatsoni	0,044
Bifenoksi	1,611
Boskalidi	0,431
Bromoksinili	0,930
Kloroksiuroni	1,222
Klorprofaami	0,315
Klotianidiini	0,118
Syanatsiini	0,354
Sybutryyni (Irgaroli)	0,048
Sypermetriini	0,432
Syprokonatsoli	0,242
DEET (N,N-dietyyli-m-toluamidi)	0,721
Diklorproppi + -P	0,130
Diklorvossi	0,172
Dikofoli	2,510
Dimetoaatti	0,317
Dinoterbi	1,100
Diuroni	0,675
Endriini	0,941
Epoksikonatsoli	0,592
Etofumesaatti	0,897

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Fenheksamidi	0,754
Florasulami	0,363
Imidaklopridi	0,095
Isoproturoni	0,809
Linuroni	0,700
MCPA	0,031
MCPB	0,136
Mekopropi + -P	0,064
Metalaksyli	0,835
Metatsakloori	0,728
Metabentstiatsuroni	0,671
Metiokarbi	1,486
Metolakloori (-s)	1,076
Metoksiuroni	0,620
Napropamidi	0,729
Oksadiatsoni	1,662
Permetriini, cis-	0,588
Permetriini, trans-	0,614
Pikoksistropiini	0,396
Prometryni	0,033
Propatsiini	0,169
Propikonatsoli	0,492
Simatsiini	0,147
Tebukonatsoli	0,373
Terbutylatsiini	0,106
Terbutryni	0,030
Tiaklopridi	0,533
Tiametoksaami	0,183
Tralkoksidiimi	0,286
Triasulfuroni	0,232
Tritosulfuroni	0,429

Siimes, K., Vähä, E., Junttila, V., Lehtonen, K.K., Mannio, J. (2019) Haitalliset aineet Suomen vesissä: tilanne ja seurannan suuntaviivat, Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8/2019.

Taulukko L1.2. Vastaanottava faasi: SDB-XC Empore-levy

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Glyfosaatti	0,036

Ahkola, H., Siimes, K. (2018) Glyfosaatin määrittäminen passiivikeräimien avulla. Vesitalous 1/2018 s.39-42.

Taulukko L1.3. Vastaanottava faasi: C-18 Empore-levy

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Monobutyyliitina, MBT	0,454
Bibutyyliitina, DBT	0,702
Tributyyliitina, TBT	0,877
Tetrabutyyliitina, TeBT	0,010
Monofenyylitina, MPhT	0,129
Difenyylitina, DPhT	0,472
Trifenyylitina, TPhT	0,398
Mono-oktyyliitina, MOT	0,140
Dioktyyliitina, DOT	0,018
Trioktyyliitina, TOT	0,010

Ahkola, H., Juntunen, J., Laitinen, M., Krogerus, K., Huttula, T., Herve, S. and Witick, A. (2015) Effect of the orientation and fluid flow on the accumulation of organotin compounds to Chemcatcher passive samplers, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17: 813 – 818.

Taulukko L1.4. Vastaanottava faasi: SDB-RPS Empore-levy

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Karbamatsepiini	0,158
Diklofenaakki	0,048
Ibuprofeeni	0,091
Ketoprofeeni	0,099
Naprokseeni	0,094

Lindholm-Lehto, P.C., Ahkola, H.S.J., Knuutinen, J.S., Koistinen, J., Lahti, K., Vahtera, H. and Herve, S.H. (2016) Suitability of passive sampling for the monitoring of pharmaceuticals in Finnish surface waters. *Environmental Science and Pollution Research* 23(18), p. 18043-54.

Taulukko L1.5. Vastaanottava faasi: Kelatoiva Empore-levy

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Al	1,18
As	0,00072
Cd	2,44
Co	1,6
Cr	1,99
Cu	2,5
Fe	1,69
Mn	1,62
Ni	1,75
Pb	4,18
Ti	2,11
V	1,61

Ahkola, H., Petersen, J., Kuoppala, M., Karjalainen, S.M. (202x) Assessing emissions from mining industry with passive sampling and moss incubation. *Käsikirjoitus*.

Liite 2. Keräntymisnopeuksia POCIS-keräimille. Keräimien vastaanottava faasi on ollut HLB

Taulukko L2.1 Virtausnopeus 10 cm/s, lämpötila 20 °C, koejärjestelynä ei veden uusimista

Yhdiste	Keräntymisnopeus (l/vrk)
Asetamipridi	0,380
Aklonifeeni	0,003
Alakloori	0,290
Amidosulfuroni	0,110
Atratsiini	0,570
Desetyyliatratsiini	0,420
Deisopropyliatratsiini	0,220
Atsoksistrobiini	0,180
BAM (2,6-diklooribentsamidi)	0,170
Benatsoliini	0,004
Bentatsoni	0,020
Bifenoksihappo	0,150
Bitertanoli	0,140
Karbendatsiimi	0,220
Karbofuraani	0,180
Karfentratsoni-happo	0,100
Klorfenvinfossi	0,160
Kloridatsoni	0,440
Klorpyrifossi	0,050
Klomatsoni	0,390
Klotianidiini	0,220
Syanatsiini	0,280
Syatsofamidi	0,070
Sybutryni (Irgaroli)	0,070
Syflufenamidi	0,003
Sykloksiidiimi	0,260
Syprodiiniili	0,160
2,4-D	0,030
Difenokonatsoli	0,060
Diflufenikaani	0,140
Diklorproppi	0,030
Diklorvossi	0,180
Dimetoaatti	0,400
Diuroni	0,180
α -endosulfaani	0,500
β -endosulfaani	0,080
Endosulfaanisulfaatti	0,120
Epoksikonatsoli	0,170
Etofumesaatti	0,270
Fenitrotioni	0,390

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Fenpropidiini	0,210
Fenpropimorfi	0,070
Florasulami	0,010
Fludioksoniili	0,080
Flupyrsulfuron-metyyli	0,050
Fluroksipyyri	0,003
Flurprimidoli	0,280
Flurtamoni	0,270
Flusilatsoli	0,110
Flutriafoli	0,440
Foramsulfuroni	0,120
Fuberidatsoli	0,170
α-HCH	0,860
β-HCH	0,500
γ-HCH (lindaani)	0,450
δ-HCH	0,390
Heksatsinoni	0,440
Heksytiatsoksi	0,460
Imatsaliili	0,010
Imidaklopridi	0,180
Jodosulfuroni-metyyli	0,490
Iprodioni	0,620
Isoproturoni	0,370
Linuroni	0,120
Mandipropamidi	0,060
MCPA	0,010
Mekoproppi	0,040
Mesosulfuroni-metyyli	0,060
Metabentstiatsuroni	0,280
Metalaksyyli	0,450
Metamitroni	0,360
Metatsakloori	0,500
Metiokarbi	0,080
Metolakloori	0,220
Metrafenoni	0,060
Metributsiini	0,570
Metsulfuroni-metyyli	0,070
Penkonatsoli	0,170
Pendimetaaliini	0,001
Pikoksistropiini	0,080
Pirimikarbi	0,370
Prokloratsiini	0,010
Propamokarbi	0,170
Propikonatsoli	0,160
Propikonatsoli-Na	0,050

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Propitsamiidi	0,300
Prosulfokarbi	0,130
Protiokonatsoli-destio	0,290
Pyraklostrobiini	0,030
Pyroksilaami	0,130
Kvinmerakki	0,004
Kvinoksifeeni	0,004
Siltiofaami	0,290
Simatsiini	0,480
Spiroksamiini	0,280
Sulfosulfuroni	0,190
Terbutryyni	2,120
Terbutylatsiini	0,450
Terbutylatsiini, -desetyyli	0,970
Tiaklopridi	0,390
Tiametoksaami	0,250
Thifensulfuroni-metyyli	0,020
Tolklofossimetyyli	1,370
Tribenuroni-metyyli	0,050
Trifloksistrobiini	0,430
Triflusulfuroni-metyyli	0,160
Trineksapakki-etyyli	0,030
Tritikonatsoli	0,230

Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E. and Kreuger, J. (2015) Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. J Chromatogr A 1405, 1-11.

Taulukko L2.2. Virtausnopeus: tasoravistelija 100 kierrosta/min, lämpötila 18 °C, koejärjestelynä säännöllinen veden uusiminen

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Alakloori	0,183
Anilofossi	0,133
Atratsiini	0,174
Bromobutiidi	0,173
Buprofetsiini	0,149
Butakloori	0,084
Butamifossi	0,095
Kafenstroli	0,203
Klorpyrifossi	0,007
Diatsinoni	0,086
Dimepiperaatti	0,152
Dimetametryyni	0,165
Ditiopyyri	0,154
α -Endosulfaani	0,128
β -Endosulfaani	0,121

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Esprokarbi	0,112
Fenitrotioni	0,066
Fenobukarbi	0,262
Flutolaniili	0,138
Ftalidi	0,090
Iprobenfossi	0,188
Iprodioni	0,107
Isofenfossi	0,153
Isoprokarbi	0,249
Isoprotiolaani	0,184
Malationi	0,144
Mefenasetti	0,118
Mepronii	0,120
Metalaksyyl	0,175
Metidationi	0,111
Metyylidymroni	0,162
Napropamidi	0,168
Oksasiklomefooni	0,049
Pensysyroni	0,156
Fentoaatti	0,046
Piperofossi	0,145
Pretilakloori	0,171
Prosymidoni	0,137
Propikonatsoli	0,150
Propytsamidi	0,091
Pyridafentioni	0,132
Pyriminopak-metyyli (Z)	0,151
Pyriminopak-metyyli (E)	0,138
Pyrokiloni	0,181
Simatsiini	0,170
Simetryni	0,176
Terbukarbi	0,175
Tenylkloori	0,172
Tolklofossi-metyyli	0,064

Yabuki, Y., Nagai, T., Inao, K., Ono, J., Aiko, N., Ohtsuka, N., Tanaka, H. and Tanimori, S. (2016) Temperature dependence on the pesticide sampling rate of polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Biosci Biotech Bioch* 80(10), 2069-2075.

Taulukko L2.3. Virtausnopeus 6-7 cm/s, lämpötila 16 °C, koejärjestelynä läpivirtaussysteemi

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Atenololi	0,146
Betsafibraatti	0,254
Bisoprololi	0,200
Kofeiini	0,170
Karbamatsepiini	0,299

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Klaritromysiini	0,311
Deksametasoni	0,304
Diklofenaakki	0,239
Erytromysiini	0,266
Fluniksiini	0,323
Fluoksetiini	0,408
Gemfibrotsiili	0,230
Griseofulviini	0,250
Indometasiini	0,284
Ketoprofeeni	0,222
Linkomysiini	0,208
Metoprololi	0,232
Metronidiatsoli	0,316
Monensiini	0,119
Nadololi	0,193
Omepratsoli	0,062
Paraksantiini	0,230
Paroksetiini	0,266
Perindopriili	0,170
Pratsikvanteli	0,341
Prednisoloni	0,289
Propanololi	0,265
Pyranteeli	0,328
Roksitromysiini	0,405
Salbutamoli	0,103
Sotaloli	0,161
Sukraloosi	0,156
Sulfadiatsiini	0,149
Sulfameratsiini	0,161
Sulfametoksatsoli	0,119
Sulfamethoxypyridatsiini	0,162
Terbutaliini	0,064
Trimetopriimi	0,238

Guibal, R., Lissalde, S. and Guibaud, G. (2020) Experimental Estimation of 44 Pharmaceutical Polar Organic Chemical Integrative Sampler Sampling Rates in an Artificial River under Various Flow Conditions. *Environ Toxicol Chem* 39(6), 1186-1195.

Taulukko L2.4. Virtausnopeus 11 cm/s, lämpötila 20 °C, koejärjestelynä säännöllinen veden uusiminen

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Ofloksasiini	0,094
Atenololi	0,107
Sulfametoksatsoli	0,092
Prednisoloni	0,156
Metyyliprednisoloni	0,152
Ketoprofeeni	0,128

Bailey, E., Levi, Y. and Karolak, S. (2013) Calibration and field evaluation of polar organic chemical integrative sampler (POCIS) for monitoring pharmaceuticals in hospital wastewater. Environ Pollut 174, 100-105.

Taulukko L2.5. Virtausnopeus 18 cm/s, lämpötila 18 °C, koejärjestelynä säännöllinen veden uusiminen

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
PFHxA	0,136
PFHpA	0,404
PFOA	0,563
PFNA	0,563
PFDA	0,237
PFUdA	0,125
PFOSA	0,075
PFBS	0,134
PFHxS	0,911
PFOS	0,659
6:2 FTS	0,357
PFHpS	0,111

Reinikainen, J., Perkola, N., Takala, M., Äystö, L., Ahkola, H. (2019) Perfluorattujen alkyyliyhdisteiden ympäristötutkimukset ja riskinarviointi (PFAS), Suomen ympäristökeskuksen raportteja 21/2019.

Taulukko L2.6. Virtausnopeus 0,1 cm/s, lämpötila 25 °C, koejärjestelynä säännöllinen veden uusiminen

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Trinitrotolueeni (TNT)	0,093
4-aminodinitrotolueeni (4-ADNT)	0,104
2-aminodinitrotolueeni (2-ADNT)	0,097
2, 4-diaminonitrotolueeni (2,4-DANT)	0,034
Heksogeeni (RDX)	0,129
Atratsiini	0,215

Belden, J.B., Lotufo, G.R., Biedenbach, J.M., Sieve, K.K. and Rosen, G. (2015) Application of POCIS for Exposure Assessment of Munitions Constituents during Constant and Fluctuating Exposure. Environ Toxicol Chem 34(5), 959-967.

Taulukko L2.7. Virtausnopeus 0,84 cm/s, lämpötila 14 °C, läpivirtaussysteemi

Yhdiste	Kerääntymisnopeus (l/vrk)
Syklotetrametyleenitetranitramiini (HMX)	0,136
Syklotrimetyleenitritramiini (RDX)	0,119
Pentaerytritolitetranitraatti (PETN)	0,103
Trinitrotolueeni (TNT)	0,030
2-Amino-4,6-dinitrotolueeni (2-ADNT)	0,008
4-Amino-2,6-dinitrotolueeni (4-ADNT)	0,012
1,3-Dinitrobenseeni (DNB)	0,073
2,4-Dinitrotolueeni (2,4-DNT)	0,011
2,6-Dinitrotolueeni (2,6-DNT)	0,019

Estoppey, N., Mathieu, J., Diez, E.G., Sapin, E., Delemont, O., Esseiva, P., de Alencastro, L.F., Coudret, S. and Folly, P. (2019) Monitoring of explosive residues in lake-bottom water using Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) and chemcatcher: determination of transfer kinetics through Polyethersulfone (PES) membrane is crucial. *Environ Pollut* 252, 767-776.

Liite 3. Jakaantumiskertoimia PDMS-keräimille

Taulukko L3.1. Keräimen valmistaja Altec products, virtausnopeus 10 cm/s, lämpötila 20 °C, koejärjestelynä ei veden uusimista

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
Asetamipridi	>1.4 ^a
Aklonifeeni	3,5
Alakloori	3,4
Atratsiini	2,9
Desetyyliatratsiini	1,5
Deisopropyliatratsiini	0,6
Atsoksistrobiini	3,7
BAM (2,6-diklooribentsamidi)	0,3
Benatsoliini	>1.8 ^a
Bentatsoni	>1.1 ^a
Bifenoksihappo	>1.5 ^a
Bitertanoli	4,4
Karbendatsiimi	>1.8 ^a
Karbofuraani	0,4
Klorfenvinfossi	4,2
Kloridatsoni	0,8
Klorpyrifossi	4,9
Klomatsoni	3,5
Syanatsiini	1,9
Syatsofamidi	1,4
Sybutryni (Irgaroli)	3,1
Sykloksiidiimi	0,5
Syprodiiniili	2,8
Difenokonatsoli	5,1
Diflufenikaani	3,5
Dimetoaatti	1,1
Endosulfaanisulfaatti	4,1
Epoksikonatsoli	4,2
Esfenvaleraatti	3,4
Etofumesaatti	3,5
Fenitrotioni	3,7
Fludioksoniili	3,2
Flurprimidoli	3,7
Flurtamoni	3,1
Flusilatsoli	4,3
Flutriafoli	2,7
Fuberidatsoli	2,6
α-HCH	3,9
β-HCH	2,8

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
γ-HCH (lindaani)	3,2
δ-HCH	3,8
Heksatsinoni	>1.8 ^a
Imidaklopridi	>0.7 ^a
Iprodioni	2,3
Isoproturoni	2,6
lambda-Syhalotriini	4,0
Linuroni	3,1
Mandipropamidi	4,1
Metabentstiatsuroni	3,1
Metalakyyli	2,5
Metamitroni	0,8
Metatsakloori	3,0
Metolakloori	3,4
Metrafenoni	4,7
Metributsiini	1,9
Penkonatsoli	4,2
Pikoksistropiini	4,4
Pirimikarbi	2,9
Prokloratsiini	3,8
Propamokarbi	>2.6 ^a
Propikonatsoli	3,3
Propitsamiidi	3,1
Protiokonatsoli-destio	3,6
Pyraklostrobiini	5,2
Kvinoksifeeni	2,8
Siltiofaami	3,6
Simatsiini	1,8
Spiroksamiini	4,8
Terbutryyni	3,7
Terbutylatsiini	3,6
Terbutylatsiini, -desetyyli	2,3
Tiaklopridi	>1.7 ^a
Toklofossimetyyli	4,6
Trifloksistrobiini	5,3
Tritikonatsoli	3,2

Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E. and Kreuger, J. (2015) Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. J Chromatogr A 1405, 1-11.

^a LogK_{keräin,vesi} on arvio, koska keräin ei ollut tasapainossa.

Taulukko L3.2. Keräimen valmistaja Silastic A, virtausnopeus 10 cm/s, lämpötila 20 °C, koejärjestelynä tukiliuotin menetelmä

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
Asenaftteeni	3,6
Asenaftyleeni	4,1
Antraseeni	3,2
Bentso(a)antraseeni	5,1
Bentso(a)pyreeni	5,6
Bentso(b)fluoranteeni	5,6
Bentso(e)pyreeni	5,5
Bentso(ghi)peryleeni	5,9
Bentso(k)fluoranteeni	5,6
Kryseeni	5,1
Dibentso(a,h)antraseeni	6,1
Fluoranteeni	4,5
Fluoreeni	3,7
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	6,0
Metyylitriklosaani	3,0
Naftaleeni	5,4
Peryleeni	4,0
Fenantreeni	4,6

Smedes, F.; Geertsma, R.W.; Zande, T.v.d.; Booij, K. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: Application of cosolvent models for validation. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 7047-7054.

Taulukko L3.3. Keräimen valmistaja Altesil, virtausnopeutta ja lämpötilaa ei mainittu, koejärjestelynä PRC-menetelmä

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
Ketonimyski (MK)	3,1
Ksyleenimyski (MX)	3,3
Tiibetin myski (MT)	4,2
Ambrettemyski (MA)	3,9
Galaksolidi (HHCB)	4,0
Tonalidi (AHTN)	4,0
Selestolidi (ADBI)	4,0
Traseolidi (ATII)	4,4
Fantoliidi (AHMI)	3,8
Kashmir (DPMI)	3,5
Tetrametyyliasetyloktahydronaftaleeni (OTNE)	3,6
Triklosaani (TCS)	3,0
Metyylitriklosaani (MTCS)	3,6
Sybutryyni (Irgaroli)	3,6
Nonyylifenoli (NP)	3,5
Oktyylifenoli (OP)	3,3
2-Etyyliheksyyliimetoksisinnameatti (EHMC)	4,8

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
4-metyyliibentsyyliideenikamferi (4-MBC)	3,4
2-Etyyliheksyyliisylisylaatti (EHS)	4,7
Homosalaatti (HMS)	4,6
Bentsofenoni-3 (BP-3)	3,1
2-hydroksibentsofenoni (2-OHBP)	3,0
Oktokryleeni (OC)	5,0
Tri-isobutyylifosfaatti (TIBP)	4,7
Tri-n-butyylifosfaatti (TBP)	5,0
2-Etyyliheksyyliidifenyylifosfaatti (EHDPP)	5,4
Trifenyylifosfaatti (TPP)	4,9
Tri-2-etyyliheksyyliifosfaatti (TEHP)	5,9
Tri-o-tolyylifosfaatti (ToTP)	5,5
Tri-m-tolyylifosfaatti (TmTP)	5,8
Tri-p-tolyylifosfaatti (TpTP)	5,9

Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Gonzalez-Mazo, E. and Allan, I.J. (2016) Determination of Silicone Rubber and Low-Density Polyethylene Diffusion and Polymer/Water Partition Coefficients for Emerging Contaminants. *Environ Toxicol Chem* 35(9), 2162-2172.

Taulukko L3.4. Keräimen valmistaja SSP Shielding solutions, virtausnopeus 10 cm/s, lämpötila 18 °C, koejärjestelynä tukiliuotin menetelmä

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
TBT	6,92
TPhT	6,12
DBT	6,62

Ahkola, H., Siimes, K. and Rantakokko, P. (2018) Suitability of silicone passive sampler for monitoring TBT concentrations in surface water. Emerging pollutants in freshwater ecosystems, Water JPI 2018, 6-7th June, Helsinki. Poster.

Taulukko L3.5. Keräimen valmistaja SSP Shielding solutions, virtausnopeus ravisteltu 150 kierrosta/min, lämpötila 20 °C, koejärjestelynä standardiliuos vedessä

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
Fenantreeni	3,8
Antraseeni	3,9
Fluoranteeni	4,2
Pyreeni	4,3
Bentso(a)antraseeni	4,8
Kryseeni	4,7
Bentso(e)pyreeni	5,1
Bentso(b)fluoranteeni	5,2
Bentso(k)fluoranteeni	5,2
Bentso(a)pyreeni	5,2
Bentso(ghi)peryleeni	5,2
Dibentso(a,h)antraseeni	5,1

Yhdiste	Jakaantumiskerroin LogK _{keräin,vesi}
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	5,3
PCB-18	4,9
PCB-28	5,2
PCB-52	5,5
PCB-66	5,6
PCB-72	5,7
PCB-77	5,4
PCB-101	6,0
PCB-103	6,0
PCB-118	6,0
PCB-126	5,8
PCB-138	6,4
PCB-153	6,4
PCB-155	6,6
PCB-156	6,2
PCB-169	5,8
PCB-170	6,5
PCB-180	6,5
PCB-187	6,7

Jonker, M.T.O. (2022) Polyethylene-Water and Polydimethylsiloxane-Water Partition Coefficients for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls: Influence of Polymer Source and Proposed Best Available Values. Environ Toxicol Chem 41(6), 1370-1380.

Liite 4. Laskentataulukko kerääntymisnopeuden määrittämiseen (ks. erillinen tiedosto)

Liite 5. Laskentataulukko jakaantumiskertoimen määrittämiseen (ks. erillinen tiedosto)



ISBN 978-952-11-5533-8 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)