



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

YMPÄRISTÖN LAATU VESIEN SEURANTA

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro

Käännös Merja Mäkelä



1. JOHDANTO

Esitys on osa moduulia 6, aihetta 4, siinä lisäosa 2.

Tässä osassa esitetään:

- vettä koskevat näytteenotto- ja näytteen esikäsittelyvaatimukset
- veteen perustuvien standardien analysointimenetelmät
- EU:n säännökset veden laadun arvioinnista.

Jakson lopussa opiskelijat osaavat:

- kuvata, kuinka voidaan määrittellä vesistöissä esiintyvät laatuindikaattorit ja epäpuhtaudet
- käyttää voimassa olevaa sääntelyä, joka sisältää luonnollisten vesien laatuindikaattorit ja käytettävissä olevat analyttiset menetelmät.

2. NÄYTTEENOTTO VEDEN LAADUN MONITOROINTIIN

Kiinnostavat näytteet

Veden laadun valvontaan kiinnostavia näytteitä ovat luonnolliset vedet sekä pohjavesi (joskus sedimentit) että pintavedet, mukaan lukien virtaavat vedet (jousista suuriin jokiin) sekä järvet, meret, valtameret ja jopa jäätiköt.

Eryinen tarkasteluryhmä ovat siirtymä- ja rannikkovedet, kun otetaan huomioon näiden vesien pilaantumisen monikansalliset vaikutukset.

Vähemmän kiinnostavia tämän kurssin kannalta ovat jätevedet, jotka ovat nestemäisiä päästöjä, kun ne vapautuvat ympäristössä.

Vesinäytteiden edustavuus

Tarve varmistaa vesinäytteiden edustavuus on tiedossa. Pinta- ja pohjavesillä voi olla koostumuksen vaihtelua vuodenaikojen (kuiva tai märkä), viimeaikaisen sademäärän (epäpuhtauksien laimennuksen) ja veden kulutuksen mukaan.

Pintaveden koostumus riippuu myös vesivirrasta tai kerrostumisilmistä, joka esiintyy valtamerissä, merissä ja syvässä järvessä tai kun kaksi vesivirtaa sulautuu, erityisesti silloin, kun makeat vedet liittyvät suolavesiin.

Vesinäytteen määrä

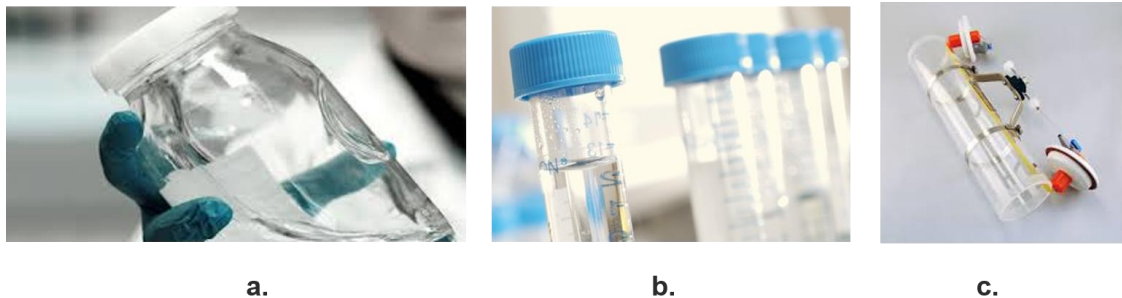


Pintaveden ja pohjaveden näytteen on oltava riittävä laboratoriotutkimuksen ja laadunvarmistus- ja laadunvalvontatestien (QA ja QC) vaatimusten varmistamiseksi. usein jopa 20-40 l vettä otetaan ylös.

Vesinäytteenottolaitteet

Vedenkorkeuden kannalta erittäin tärkeitä ovat näytteenottolaitteet, punnitut ja mitoitettut pullot, joten erilaisia vesinäytteitä varten käytetään erilaisia säiliöitä, pulloja:

- Kemiallisesti kestäviä (Pyrex-lasia) olevia värittömiä pulloja käytetään orgaanisten yhdisteiden määrittämiseen (kuva 1.a).
- Polyeteenisäiliöitä käytetään epäorgaanisten yhdisteiden määrittämiseen (kuva 1.b).
- Pohjavedenäytteenottoon tarvitaan erikoisputket (kuva 1.c), jossa on peristalttiset ja upotettavat pumppuputket.



Kuva 1. Vedenäytteenottoon käytettävät säiliöt: a. Pyrex lasi, b. polyeteenipullot, C. näytteenottoputket.

Näytteenvalmistusmenetelmät

Näytteenvalmistustekniikat on jo esitetty moduulissa 6, aiheessa 3, osassa 2.1.

Tätä yksikköä varten valittiin kaksi esimerkkiä vesinäytteenvalmistuksesta:

- Näytteet, jotka on suunniteltu vesiin liuenneiden *raskasmetallikationien* määrittämiseen, esikäsitellään seuraavasti: saostus, ioninvaihto tai kelaatio ja uutto.
- Puolihaihtuvien ja haihtumattomien orgaanisten yhdisteiden analyysiin suunnitellut näytteet esikäsiteltyinä perustuvat seuraaviin: neste-neste-uuttoa tai kiinteän faasin uuttoa käytetään.

2. VESISAASTEIDEN MÄÄRITTÄMINEN

Kahdessa tärkeässä Euroopan unionin direktiivissä säännellään veden laadun seuranta:

- Yhteisön vesipolitiikan puitteista annetussa direktiivissä 2000/60/EY, se tunnetaan EU:n vesipolitiikan puitedirektiivinä tai jopa lyhyemmäksi kuin vesipolitiikan puitedirektiivi.
- Vesiympäristön kemiallisia analyyseja ja seuranta koskevien teknisten eritelmien vahvistamisesta on annettu direktiivi 2009/90/EY.

Valvontatoimintaan sisältyy seuraavat tiedot:

- parametrit osoittaen kaikki *biologiset* laatutekijät
- parametrit osoittaen kaikki *hydromorfologiset* laatutekijät
- parametrit viitaten kaikkiin yleisiin kiinnostaviin *fysikaalis-kemiallisiin* laatulementteihin tässä kurssissa.

2.1. VEDEN LAATUPARAMETRIT

Useita veden laadun indikaattoreita valittiin esitettäväksi. Taulukossa 1. esitetään seurattavien indikaattoriryhmien lisäksi yksiköt, joissa seurannan tulokset ilmaistaan.

Indikaattorit on ryhmitelty niiden yhteisten ominaispiirteiden mukaan:

- indikaattorit antaen tietoa *hapetusolosuhteista*: liuennut happi, kemiallinen hapenkulutus (COD) ja biokemiallinen hapenkulutus (BOD)
- indikaattorit antaen tietoja ravintoaineiden esiintymisestä vaikuttaen *rehevöitymisilmiöön*, ravinneaineita sisältäen typpiä (ammonium, nitraatit, nitraatit, orgaaniset typpiyhdisteet) tai fosforiatomeja
- *suolapitoisuusindikaattorit*: anionien ja kationien yleisellä sisällöllä
- *luonnon alkuperää* olevia saasteita, pääasiassa raskasmetallikationeja
- muut asiaan liittyvät *orgaanisen alkuperän* indikaattorit, fenolit, anioniset pinta-aktiiviset aineet, absorboituneet orgaaniset halogenidit (AOX).

Taulukko 1. veden laadun indikaattorit.

Indikaattori-ryhmä	Veden laadun indikaattorit	Yksikkö
hapetus-olosuhteet	liuennut happi, kemiallinen hapenkulutus (COD), biokemiallinen hapenkulutus (BOD)	mg O ₂ /L
ravinne-olosuhteet (rehevöityminen)	ammoniakki (NH ₄ ⁺), nitriitit (NO ₂ ⁻), nitriitit (NO ₃ ⁻), kokonaishappi (N)	mg N/L
	ortofosfaatit (PO ₄ ³⁻), kokonaisfosfori (P)	mg P/L
	klorofylli A	µg/L

suolapitoisuus (yleiset ionit)	kuivattu suodosjäännös 105 °C:ssa, kloridit (Cl ⁻), sulfaatit (SO ₄ ²⁻), Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺	mg/L
luonnollisista lähteistä peräisin olevat saasteet	kokonais-Cr (Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺), Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , As ³⁺ , Ba ²⁺ , Se ⁴⁺ , Co ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , kokonais-Fe (Fe ²⁺ , Fe ³⁺), Hg ²⁺ , kokonais-Mn (Mn ²⁺ , Mn ⁷⁺), Ni ²⁺	µg/L
muita asiaan liittyvät indikaattorit	fenolit, anioniset pinta-aktiiviset aineet, absorboituneet orgaaniset halogenidit (AOX)	µg/L

Euroopan unionin säädösten mukaisten kemiallisten laatuindikaattoreiden lisäksi tutkimushankkeissa toteutettaviin veden laadunvalvontatutkimuksiin on olemassa muuta kiinnostusta seurannalle tutkimuksessa. Nämä epäpuhtaudet ovat eri luokkiin kuuluvia:

- liukoiset ja liukenemattomat yhdisteet (suspensiot)
- epäorgaaniset ja orgaaniset yhdisteet
- pienimolekyylipainoiset tai suurimolekyylipainoiset saasteet.

Esimerkiksi tutkitaan orgaanisia anioneja (asetatti, formiaatti) ja pysyviä orgaanisia epäpuhtauksia, kuten torjunta-aineita, polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä (PAH) tai polykloorattuja bifenyylejä (PCB).

2.2. ANALYYTTISET MENETELMÄT VEDEN LAADUN PARAMETRIEN MÄÄRITTÄMISEKSI

Kaikissa veden laadun indikaattoreissa analyttisten menetelmien standardit ovat saatavilla eurooppalaisissa normeissa (EN) tai ISO-sarjan standardeissa Kansainvälisen standardisointijärjestön (ISO) lähettämänä.

Taulukossa 2 on esitetty EN- ja ISO-standardit sekä niihin liittyvät analyttiset menetelmät, joihin standardit perustuvat veden laadun indikaattoreiden määrittämiseksi (valinta).

Table 2. Water analysis – standard methods (selection).

Veden laatuindikaattori	Standardi*	Analyttinen menetelmä
liuennut happi (DO)	EN 25813:2000/C91:2009	titrimetria
kemiallinen hapenkulutus	EN ISO 8467:2001	

(COD)		
biochemical oxygen demand (BOD)	EN 1899-1:2003	
kokonaishappi	EN 25663:2000	
ammoniakki	EN ISO 11732:2005	
kationit Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Zn	EN ISO 15586:2004	atomi- absorption- spektrometria (AAS)
kationit Ca, Mg	EN ISO 7980:2002	
Hg-kationit	EN ISO 12846:2012	
nitraatti	EN ISO 13395:2002	molekul. absorptio- spektrometria (UV-Vis)
nitriitti	EN 26777/C91:2006	
kokonaissyanidi	EN ISO 14403-1:2012	
kokonaisfosfori	EN 6878:2005	
anioniset pinta-aktiiviset aineet	EN 903:2003	
Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , nitratti, nitritti, fosfaatti, sulfaatti	EN ISO 10304-1:2009	neste- kromatogra- fia (LC / IC)
Li ⁺ , Na ⁺ , NH ⁴⁺ , K ⁺ , Mn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	EN ISO 14911:2003	
adsorboidut orgaaniset halogenidit (AOX)	EN ISO 9562:2005	kaasu- kromatogra- fia (GC)

Esimerkiksi titrimetrisiä menetelmiä käytetään happi-, kokonaistyyppi- tai ammoniumioni-indikaattoreiden määrittämiseen. Raskasmetallien kationit määräytyvät atomiabsorptiospektrometrialla. Osa epäorgaanisista anioneista ja anionisista pinta-aktiivisista aineista määritetään UV-VIS-molekyylin absorptiospektrometrialla. Yleisiä ioneja (anioneja ja kationeja) voidaan määrittää nestekromatografialla ja ionikromatografialla, kun taas kaasukromatografiaa käytetään adsorboitujen orgaanisten halogenidien määrittämiseksi.

Ilmanäytteiden analyysien kaltaisesti, standardinmukaisten analyysimenetelmien lisäksi käytettynä veden laatuparametrien määrittämiseen

määräysten mukaisesti, muita epästandardeja analyttisiä menetelmiä on saatavilla ja niiden käyttö on hyväksyttyä laboratorioissa. Molemmat analyysimenetelmät edellyttävät menetelmien validointia ja laboratorioakkreditointia ISO/IEC 17025:2005 -standardin mukaisesti ja äskettäin tarkistettuna ISO / IEC 17025:2017:ssa.

Tässä suhteessa direktiivissä 2009/90/EY säädetään, että jäsenvaltioiden on varmistettava, että kaikki direktiivin 2000/60/EY mukaisesti toteutetut kemialliset seurantaohjelmat käytettävät analyysimenetelmät, mukaan lukien laboratorio-, kenttä- ja online-menetelmät vahvistetaan ja dokumentoidaan EN ISO/IEC-17025 -standardin tai muiden kansainvälisesti hyväksytyjen vastaavien standardien mukaisesti.

Esimerkiksi taulukossa 3 esitetään esimerkkejä analyttisistä menetelmistä ja tekniikoista, joita voidaan käyttää raskasmetallien määrittämiseen ympäristönäytteistä (Draghici 2011).

Taulukko 3. Raskasmetallien määrittäminen ympäristönäytteistä.

Menetelmät ja tekniikat	Symboli	Yksittäinen / monijakoinen analyysi	Sovellukset
Optiset tekniikat			
atomi-absorptio- spektrometria	AAS	yksittäis- / multielementti	laajalti käytetty menetelmä standardimenetelmä
induktiivisesti kytketty plasma- atomipäästöspektrometria	ICP - AES	samanaikaisesti multielementti	laajalti käytetty menetelmä ympäristön jäljitysanalyysi
induktiivisesti kytketty plasma- massaspektrometria	ICP - MS		laajalti käytetty menetelmä myös isotooppien määrittämiseen
neutron- aktivaatioanalyysi	NAA		useimmille alkuaineille joillekin rajoituksin (Pb)

atomifluoresenssi-spektrometria	AFS	single-elementti	elohopea, arseeni ja seleeni
molekulaarinen absorptiospektrometria			spesifikaatioanalyysi (Cr, As, Se, Sn, Hg, ja Pb)
Erottamistekniikat			
kaasukromatografia	GC	samanaikaisesti multielementti	haihtuvat tai lämpövakaat yhdisteet Hg, Sn, Pb
nestekromatografia	LC		spesifikaatioanalyysi (Cr, As, Se, Sn, Hg, ja Pb)
ionikromatografia	IC		metallikationit
kapillaarielektroforeesi	CE		metallikationit oksoanioneilla As, Se orgaaniset metalliyhdisteet
Sähkökemialliset tekniikat			
sähkökemialliset tekniikat		peräkkäinen analyysi metalli-ioneista	spesifikaatioanalyysi (Cr, As, Se, Sn, Hg, ja Pb)
Biokemialliset tekniikat			
immunokemiallinen tekniikka		yksittäis-elementti	kaikki saasteet, joille voidaan muodostaa sopiva vasta-aine

Kaikissa näissä menetelmissä ja tekniikoissa käytetään metalli- ja metalloidyhdisteiden määrittämistä, joita esiintyy erilaisissa ympäristömuodoissa. Jotkut menetelmät soveltuvat erityisesti yksielementtimenetelmiin (AAS, AFS, spektrometria, immunokemialliset menetelmät) tai samanaikaisesti monielementtitekniikoihin (AAS, ICP-AES, ICP-MS, NAA, GC, LC, IC, CE) . Tätä ominaisuutta voidaan pitää etuna tai haittana näytteen sisällön ja analyttisen tavoitteen mukaan. Jotkut menetelmät ja tekniikat soveltuvat raskasmetallin kationisten tai oksoanionisten muotojen määrittämiseen ja muut organometallimuotoihin. Myös tiettyjen elementtien (metallien) erittelyanalyysi on mahdollista. Erittelyanalyysi on tärkeä, koska

toksisten aineiden pitoisuus on tärkeä ympäristön ja ekologisten standardien asettamisessa.

Taulukossa 4 on esitetty muita esimerkkejä eri ympäristömuodoissa epäpuhtauksien määrittämiseen käytettävistä analyttisistä menetelmistä, jotka sisältävät torjunta-aine-analyysiin käytettäviä erotusmenetelmiä. Jotta voidaan osoittaa kiinnostusta menetelmien validointiin paitsi rutiinilaboratorioissa myös tutkimuslaboratorioissa, taulukossa on myös valikoima validointikriteerejä, joita on käytetty julkaisussa (Draghici, 2013).

Taulukko 4. Torjunta-aineiden määrittäminen ympäristönäytteistä.

	Torjunta-aineet	Ympäristö	Analyttinen erotustekniikka	Validointikriteeri							
				Selektiivisyys	Toistuvuus	Välitön tarkkuus	Elpyminen	Linearisuus	LOD	LOQ	Kestävyys
1	heksatsinoni, tebutihuroni, diuroni	maa-perä	HPLC-UV		√	√	√	√	√	√	
2	heterosykliset hyönteismyrkyt	vedet (hana-, järvi-)	HPLC-DAD		√		√	√	√		
3	fungisidit, karbamaatit, organofosfori	liete	LC-MS	√	√		√	√	√	√	
4	torjunta-aineet	pinta- ja pohjavesi	GC-MS		√	√	√	√	√	√	
5	prokymidonin	maa-perä	GC-MS		√		√	√	√	√	
6	organofosfaatit	vesi	GC-MS		√		√	√	√	√	√
7	dimetomorfia	maa-perä	GC-ECD		√		√	√	√	√	
8	fenpropidiini	maa-perä	LC-MS/MS; GC-MS				√	√	√		
9	diafentiuroni	maa-perä	HPLC-MS				√	√	√		

Lyhenteet: GC-ECD – gas chromatography-electron capture detector; GC-MS – gas chromatography-mass spectrometry; HPLC-UV – high performance liquid chromatography-UV detection; HPLC-DAD – high performance liquid chromatography-diode array detection; LC-MS

– liquid chromatography-mass spectrometry; LC-MS/MS liquid chromatography-tandem mass spectrometry-mass spectrometry.

Kaikkia näitä analyttisiä tekniikoita käytetään vakiomenetelminä, ei-standardoiduissa menetelmissä tai laboratoriossa kehitetyissä menetelmissä.

LÄHTEET

1. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
2. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
3. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
4. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
5. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
6. Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy;
7. Directive 2009/90/CE establishing the technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.
8. <https://www.en-standard.eu/search/?q=water%20quality>
9. <https://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/230-nws-iso17025-2017>
10. <https://www.youtube.com/watch?v=dH1Kf7qtrBw>



**VNiVERSIDAD
DSALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665