Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa (PASSIIVI)

Loppuraportti
30.09.2019
Heidi Ahkola
Suomen ympäristökeskus

Alkusanat

Hanke toteutettiin Pirkanmaan ELY-keskuksen ja Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) rahoituksella. Hankkeen toteutukseen ja ohjaukseen osallistuivat KVVY Tutkimus ry, Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry (VHSVY), Nordic Envicon Oy, Pöyry Finland Oy, Ramboll Finland Oy ja Vahanen Environment Oy.

Sisällysluettelo

Alkusanat ... 2
1 Johdanto ... 4
1.1 Haitta-aineet pohjavedessä ... 4
1.2 Kestävä kunnostaminen ... 4
1.3 Hankkeen tavoite ... 5
2 Passiivikeräimet pohjavesissä ... 5
2.1 Esimerkkejä pohjavesissä käytetyistä passiivikeräimistä ... 6
3 Tutkimuskohteet ... 8
3.1 Pohjankorpi ... 8
3.2 Nikro ... 9
4 Menetelmät ... 10
4.1 Koejärjestely ... 10
4.2 Pohjavesinäytteenotto ... 11
4.3 SorbiCell-keräin ... 11
4.4 iFlux-keräin ... 12
4.5 Oma keräinkokeilu ... 13
4.6 Passiivikeräimien altistus ... 14
5 3D-virtausmalli ... 15
6 Tuloksia ... 16
6.1 SorbiCell-keräin, Pohjankorpi ... 16
6.2 iFlux-keräin, Nikro ... 18
6.3 Oman keräimen saantojen testaaminen ... 21
6.4 Oma keräinkoe ... 21
6.5 Keräintulosten ja 3D-mallin antamien tulosten vertailua ... 23
7 Huomioita ja pohdintaa ... 24
Lähteet ... 26
Liitteet ... 27

1 Johdanto

Suomessa on noin 3800 vedenhankintaa varten tärkeää ja siihen soveltuvaa pohjavesialuetta, joista suurin osa on tilaltaan hyviä. Pohjavesi onkin yleisin talousveden lähde Suomessa, suurimpia kaupunkeja lukuun ottamatta. Maaperän pilaantuminen ihmistoiminnan vaikutuksesta on kuitenkin monilla paikoilla heikentänyt pohjaveden kemiallista tilaa. Suomessa on yhdyskuntien vedenhankintakäytössä edelleen noin 100 kemiallisesti huonossa tilassa olevaa riskipohjavesialuetta.

1.1 Haitta-aineet pohjavedessä

Maaperässä tapahtuu erilaisia fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia prosesseja, jotka vaikuttavat haitta-aineiden kulkeutumiseen (Penttinen 2001, Ympäristöministeriö 2014). Aineen tiheys, liukoisuus, haihtuvuus, biohajoavuus, maalaji maaperän vesipitoisuus ja vedellä kyllästymisen aste, pH sekä hapetus-pelkistysolosuhteet vaikuttavat haitta-aineiden kulkeutumiseen ja kohtaloon sekä kunnostusmenetelmän valintaan.

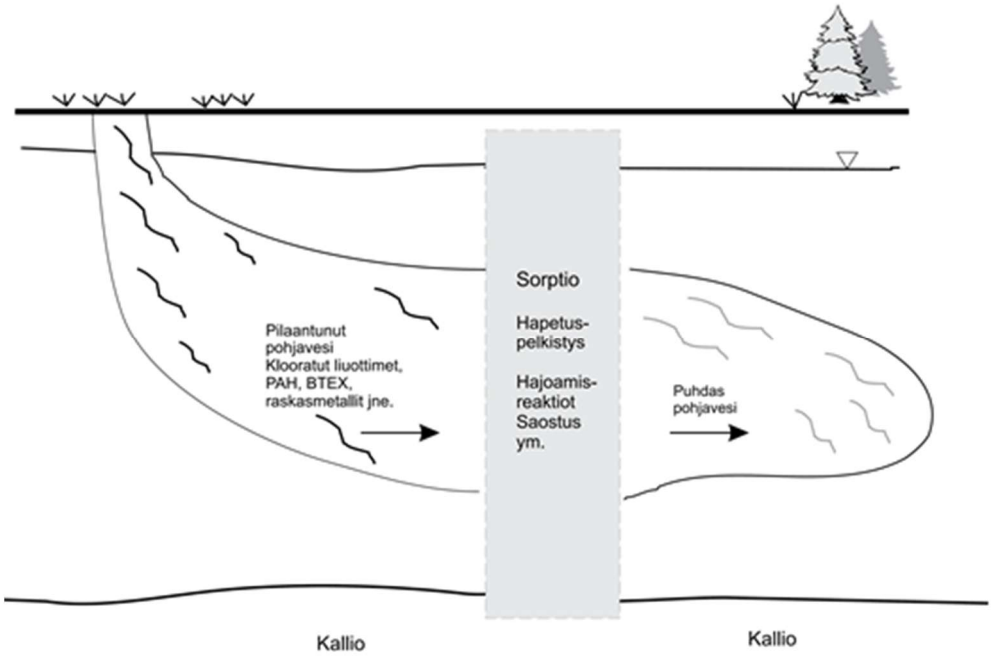
Pilaantuneessa maaperässä on yleensä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (volatile organic compounds, VOC). Näihin ja tarkemmin sanottuna kloorattuihin liuottimiin kuuluvat trikloorieteeni (TeCE) ja tertakloorieteeni (perkloorietyleeni, PCE) ovat värittömiä, helposti haihtuvia, palamattomia ja vettä raskaampia yhdisteitä, joilla on hyvä rasvojen ja öljyjen liuotuskyky (Kivimäki ym. 2009). Ne ovat niukkaliukoisia veteen ja ympäristössä hyvin pysyviä. Tri- ja tetrakloorieteeniä käytetään konepajoissa rasvan liuotukseen ja tetrakloorieteeniä kemiallisissa pesuloissa tekstiilien puhdistukseen. Kloorattujen liuottimien muodostamia haitta-ainefaaseja on erittäin vaikea paikantaa, joten niillä pilaantuneen maaperän ja pohjaveden kunnostustoimenpiteet ovat ongelmallisia. Kloorattujen liuottimien fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien vuoksi perinteiset kunnostusmenetelmät eivät myöskään usein ole toimivia. Vaikka osa haitta-aineista saataisiin poistettua maaperästä, jäänteitä saattaa kulkeutua syvemmälle maakerrosten huokostilaan, josta ne liukenevat ajan kuluessa hitaasti pohjaveteen. Tri- ja tetrakloorieteenin summan ympäristölaatunormi pohjavedessä on 5 µg/l (Juvonen ja Gustafsson, 2012) ja Sosiaali- ja terveysministeriön talousvesiasetuksen sallima enimmäisarvo tri- ja tetrakloorieteenin summalle on 10 µg/l (STM 2015).

1.2 Kestävä kunnostaminen

Kestävän kunnostuksen tavoitteena on, että kunnostuksella saavutettavat hyödyt ovat suuremmat kuin toimien aiheuttamat haitat. Tämä toteutetaan optimoimalla ympäristöä, yhteiskuntaa ja taloutta koskevat vaikutukset ja näkökohdat. Kestävän kunnostamisen taustalla on kuitenkin, kuten kunnostamisessa tulisi aina olla, tutkittu ja perusteltu näkemys kohteen aiheuttamista ympäristö- ja terveys riskeistä. Oleellinen työkalu näiden riskien kuvaamisessa on konseptuaalinen malli, joka perustuu kohdetutkimusten avulla tunnistettuihin haitta-ainemääriin, niiden mahdollisiin kulkeutumisreitteihin sekä altistujiin.

Riskinarvioinnin avulla pyritään määrittämään maaperän pilaantumisesta aiheutuvia uhkatekijöitä kuten ihmisille koituvia terveysriskejä, ympäristölle aiheutuvia ekologisia riskejä, rakennuksille aiheutuvia aineellisia riskejä ja maankäytön rajoituksista tai maaperän kunnostuksesta aiheutuvia taloudellisia riskejä (Penttinen 2001). Riskinarviointia käytetään yleisesti kunnostustarpeen päätöksenteon apuna. Useimmiten maaperän kunnostus tulee ajankohtaiseksi alueen käyttötarkoituksen muuttuessa tai kun maan pilaantuminen voi mahdollisesti aiheuttaa välittömän pohjaveden pilaantumisriskin tai aiheuttaa haittaa lähiympäristön asukkaiden terveydelle.

Pilaantuneen pohjaveden kunnostusmenetelmänä käytettiin tämän tutkimuksen kahdella kohdealueella reaktiivista seinämää (reactive barriers, permeable (reactive) walls/barriers/gates, treatment walls, kuva 1). Reaktiivinen seinämä on maaperään asennettu reaktiivista materiaalia sisältävä rakenne, jonka läpi pohjavesi kulkeutuu passiivisesti luonnollisia virtausreittejä pitkin (Kivimäki ym. 2009). Reaktiivinen seinämä voidaan asentaa kaivamalla, tukemalla kaivanto ja täyttämällä se (karkearakeisemmat reaktiiviset materiaalit) tai injektoimalla (hienorakeiset, nanomateriaalit, liejumaiset reaktiiviset materiaalit). Reaktiivinen materiaali pidättää tai hajottaa pohjaveden mukana kulkeutuvia haitta-aineita ja pienentää näin ollen niiden pitoisuuksia pohjavedessä. Reaktiivisen seinämän käyttö ei vaadi energiaa ja asennuksen jälkeen maa-alue on normaalisti käytössä. Edellytyksenä on, että haitta-aineet kulkeutuvat virtaavan pohjaveden mukana seinämän läpi ja että seinämän reaktiivisen materiaalin kapasiteetti riittää käsittelemään rakenteen läpi virtaavan veden haitta-aineet pitkälläkin aikavälillä (RESET 2014).



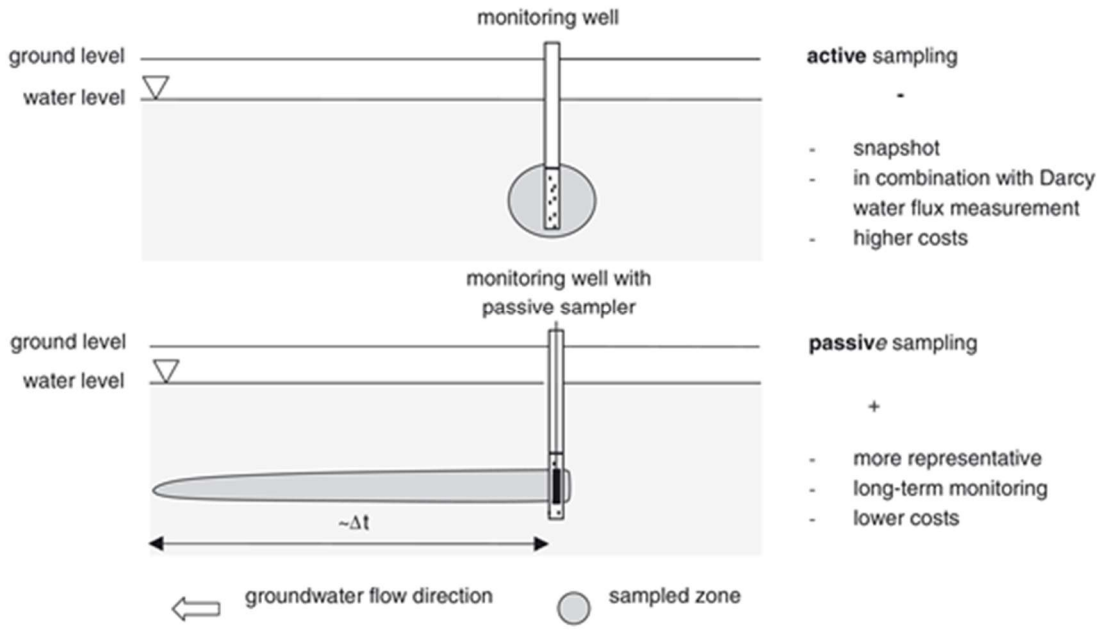
Kuva 1. Reaktiivisen seinämän toimintaperiaate (Reinikainen 2001; Kivimäki ym. 2009)

1.3 Hankkeen tavoite

”Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa” (PASSIIVI) – hankkeen tavoitteena oli selvittää pohjaveden passiivinäytteenoton käyttömahdollisuuksia pilaantuneiden riskipohjavesialueiden kestävässä riskienhallinnassa. Hankkeessa käytettiin kahta kaupallisesti saatavilla olevaa passiivikeräintä: SorbiCell ja iFlux sekä tutkittiin oman keräimen kehittämismahdollisuuksia. Tutkimuskohteina olleet kaksi aluetta sijaitsevat huonoon tilaan luokitelluilla I-luokan pohjavesialueilla, joissa pilaantuneisuuden aiheuttajana on ollut teollinen toiminta. Pääasialliset haitta-aineet maaperässä ja pohjavedessä ovat klooratut liuottimet tri- ja tetrakloorieteeni.

2 Passiivikeräimet pohjavesissä

Pohjavedestä saa edustavan näytteen ilman vesipatsaan häiritsemistä erilaisten passiivisten keräimien avulla (Vroblesky ja Hyde 1997, Johnson ja Hajcak 2007). Keräin voi kerätä useita erilaisia yhdisteitä, mutta määritettävien yhdisteiden uutto- ja analyysimenetelmän ollessa erilaisia yksittäinen keräin soveltuu vain tietyn tyyppisten yhdisteiden tutkimiseen. Näin ollen eri yhdisteryhmille tarvitaan oma keräin.



Kuva 2. Aktiivi- ja passiivinäytteenotto pohjavedessä (Verreydt ym. 2010).

Passiivikeräin asetetaan tutkimuspaikalle tietyn pituiseksi ajanjaksoksi, joka voi olla päivistä viikkoihin tai jopa kuukausiin (kuva 2). Keräin kerää haitta-aineen pohjaveteen liuennutta osiota niin kauan, kunnes keräimessä oleva haitta-ainepitoisuus on tasapainossa ympäröivässä pohjavedessä olevan haitta-ainepitoisuuden kanssa (tasapainokeräimet). Mikäli tasapainoa ei haluta saavuttaa (integroivat keräimet), kerääntyminen pysäytetään poistamalla keräin tutkittavasta pohjavedestä lyhyemmän altistusajan jälkeen ennen tasapainon saavuttamista. Kerääntyneestä määrästä (µg/keräin) voidaan laskea haitta-aineen veteen liuenneen fraktion pitoisuus pohjavedessä (µg/l) kun yhdisteen kerääntymisnopeus (integroivat keräimet) tai jakaantumiskerroin (tasapainokeräimet) tunnetaan. Kerääntymisnopeus ja jakaantumiskerroin on kullekin keräintyypille ja yhdisteelle ominainen ja arvoja löytyy kirjallisuudesta. Kerääntymisnopeuden ja jakaantumiskertoimen voi myös määrittää itse laboratoriokokeella. Kaupallisten pohjavesikeräimien tapauksessa (SorbiCell ja iFlux) valmistaja analysoi keräimet, joten kerääntymisnopeutta tai jakaantumiskerrointa ei tarvitse erikseen määrittää. Keräimien keskeinen etu ja eroavaisuus perinteiseen kertavesinäytteenottoon verrattuna on, että niiden avulla alhaiset haitta-ainepitoisuudet voidaan konsentroida määritysrajan ylittävälle tasolle. Passiivikeräintulosten tulkitseminen pohjavesissä on huomattavasti pintavesialtistusta haastavampaa. Pohjavesi voi virtaa maaperän eri kerroksissa usein eri nopeuksilla ja lisäksi virtaamista ja haitta-aineen kulkeutumista tapahtuu sekävaaka- että pystysuunnassa. Keräimen läpi menneen veden määrän arviointi vaatiikin maaperä- ja virtausominaisuuksien riittävää selvittämistä, mittaamista ja/tai mallintamista.

2.1 Esimerkkejä pohjavesissä käytetyistä passiivikeräimistä

PDB (passive diffusion bag) keräin koostuu puoliläpäisevästä LDPE- muovituubista, joka on täytetty ionivaihdetulla vedellä ja suljettu molemmista päistä (Johnson ja Hajcak, 2007; ALS, 2019, kuva 3). Keräimen ympärillä voidaan käyttää suojaavaa verkkoa, joka estää muovin repeytymisen ja hankautumisen. Keräimeen kiinnitetään paino ja se lasketaan narun avulla pohjavesiputkeen vähintään kahdeksi viikoksi. Keräimen pituus ja halkaisija voi vaihdella. Altistusaikana VOC-yhdisteet siirtyvät suuremmasta pitoisuudesta pienempään eli keräintä ympäröivästä vedestä keräimen sisällä olevaan ionivaihdettuun veteen. Yhdisteen kemiallisen tasapainon muodostumisen nopeus pohjaveden ja keräimessä olevan veden välillä on suoraan verrannollinen alkukonsentraatioiden erotukseen. Kun

oletetaan pohjaveden virtauksen olevan horisontaalinen, tasapainottuneessa keräimessä olevan haitta-aineen pitoisuuden ajatellaan edustavan akviferissa samalla syvyydellä olevaa vettä. PDB-keräimet saavuttavat jakaantumiskertoimen mukaisen tasapainon ympäröivässä vedessä olevan haitta-ainepitoisuuden kanssa. Tämä vastaa käytännössä kertavesinäytteenottoa. Ympäröivässä vedessä olevan haitta-aineen konsentraation laskiessa myös keräimessä oleva konsentraatio laskee. Diffuusiokeräimiä voi käyttää silloin kun vesinäytteenotto ei syystä tai toisesta onnistu. Myös heksaanilla täytettyä LDPE-tuubia on käytetty haitta-aineiden tutkimiseen pohjavesistä, mutta heksaanin poistuminen LDPEn läpi pohjaveteen aiheuttaa epävarmuutta tuloksiin ja pilaa pohjavettä. Käyttövalmiita keräimiä voi tilata toimittajalta (ALS 2019).

Kuva 3. PDB-keräin (ALS, 2019)

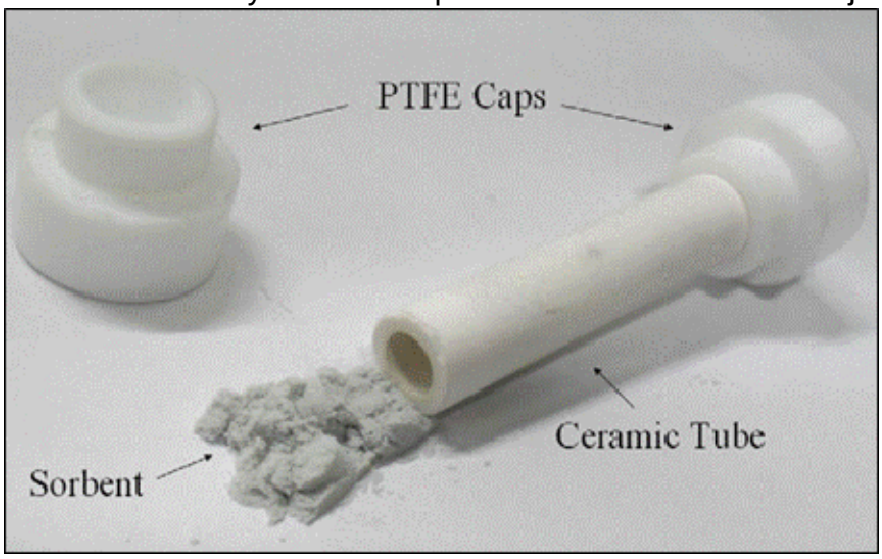
Silikonipassiivikeräin on ohut polydimetyylisiloksaanikalvo, joka ennen altistusta puhdistetaan metanolilla ja ultrapuhtaalla vedellä (kuva 4). Keräimiä on käytetty myös pintavesissä haitta-aineiden tutkimiseen (Siimes ym. 2019). VOC-yhdisteiden tutkimisessa pohjavesistä on ongelmana se, että yhdisteet haihtuvat keräimestä hyvin nopeasti ja ne voidaan menettää keräintä poisotettaessa. Käytännössä keräin pitäisi välittömästi sulkea, jotta se ei olisi ilman kanssa tekemisissä, mikä pohjaveden havaintoputkissa on käytännössä vaikea toteuttaa.

Kuva 4. Silikonipassiivikeräin (kuva Heidi Ahkola, SYKE)

Tiger passiivikeräimessä (Time Integrated Groundwater sampler) VOC-yhdisteitä adsorboiva sorbentti on ilmalla täytetyn lasipullon sisällä (GSI Environmental, 2019, kuva 5). Pullo on edelleen suljettu muovikalvon sisään ja pohjavedessä olevat VOC yhdisteet hakeutuvat nopeasti tasapainoon ympäröivän veden ja keräimessä olevan ilman välillä. Kerääntyminen sorbenttiin on hidasta, jolloin se ei häiritse ilman ja pohjaveden välistä tasapainoa. Noin 90 päivän altistuksen jälkeen keräimet lähetetään takaisin toimittajalle, joka analysoi kerääntyneiden haitta-aineiden pitoisuudet.

Kuva 5. TIGER-passiivikeräin (kuva: Aura Salmela, Sitowise).

Ceramic dosimeter –passiivikeräimessä (Bonifacio ym. 2017, kuva 6) yhdisteet sitoutuvat keraamisen materiaalin sisällä olevaan korkean adsorptiokapasiteetin omaavaan sorbenttiin. Keräimien avulla voidaan määrittää yhdisteen aikapainotteinen keskiarvo altistusajalta.



Kuva 6. Ceramic dosimeter –passiivikeräin (Bonifacio ym. 2017)

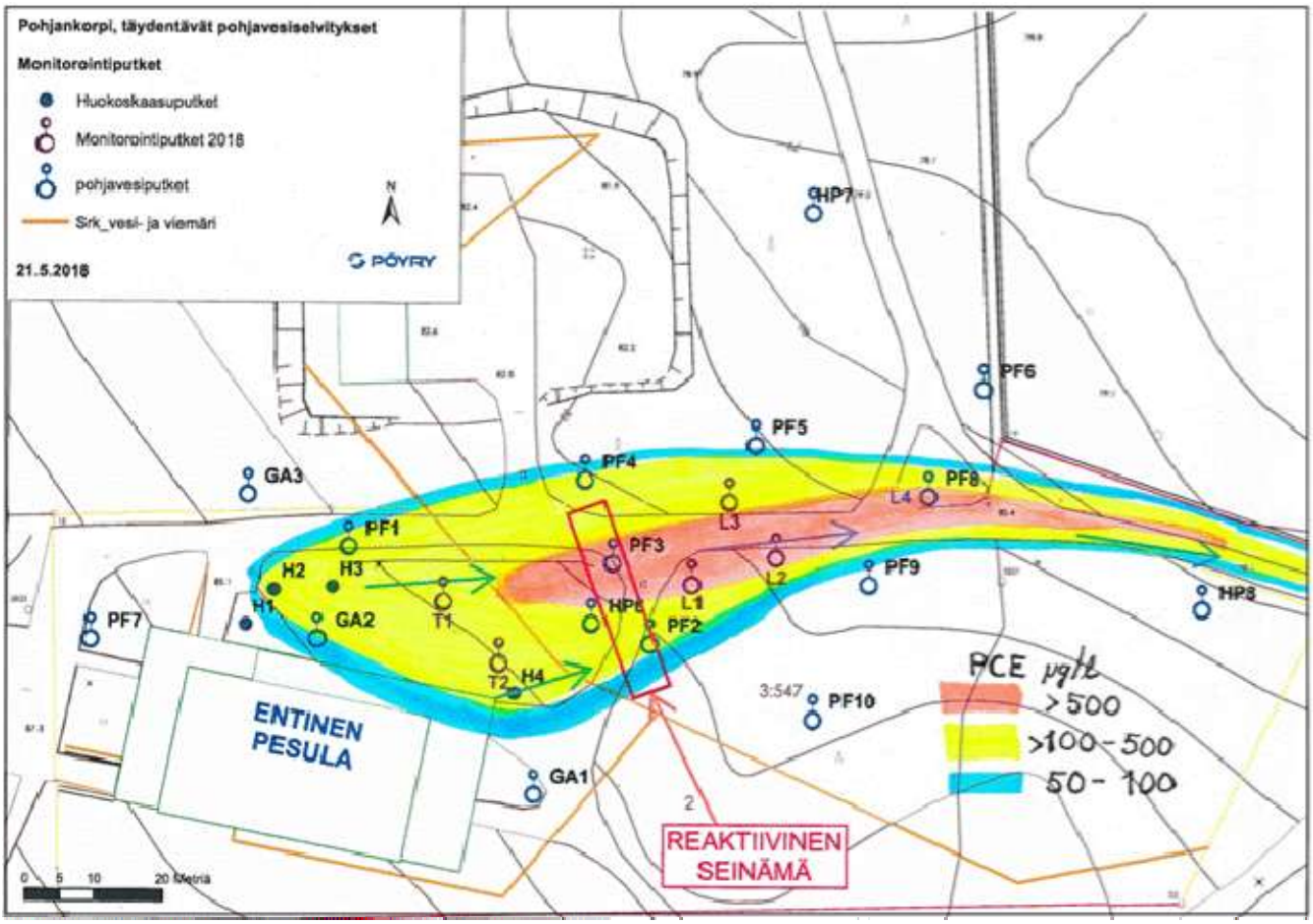
3 Tutkimuskohteet

3.1 Pohjankorpi

Kohde sijaitsee Kouvolassa vedenhankinnan kannalta tärkeällä pohjavesialueella, jolla sijaitseva pohjavedenottamo on suljettu havaittujen liuotinpitoisuuksien vuoksi. Kohde sijaitsee pohjaveden muodostumisalueen reunalla, josta veden virtaus suuntautuu itään kohti vedenottamoa. Passiivikeräimiä altistettiin kuudessa pohjavesiputkessa kahdessa eri syvyydessä (kuva 7).

Maaperään ja pohjaveteen päätyneet VOC-yhdisteet, lähinnä tetrakloorieteeni, ovat peräisin kohteessa sijainneen teollisen pesulan toiminnasta. Pesulan alue sijaitsee noin 700 m:n päässä suljetusta

vedenottamosta (kuva 7). Kohde on yksi Pirkanmaan ELY-keskuksen hallinnoimista demonstraatiokohteista, joilla VOC-yhdisteillä pilaantuneita maa-alueita pyritään kunnostamaan. Kohteessa on suoritettu pohjavesitutkimuksia kuten kairauksia, havaintoputkien asennuksia vesinäytteenottoa, vedenjohtavuusmittauksia ja alueelle on laadittu pohjaveden 3D virtausmalli (Pöyry Finland Oy, ks. myös luku 4). Tutkimusten perusteella kohteeseen on suunniteltu reaktiivinen seinämä, joka toteutettiin kesäkuussa 2018 (kuva 7). Seinämän kohdalla pohjavesi virtaa kohtalaisen hyvin vettä johtavassa hiekkakerroksessa ja pohjavesipatjan paksuus kallion päällä on 10-13 m. Pohjaveden hyvästä happitilanteesta johtuen tetrakloorieteenin luontainen hajoaminen on hyvin vähäistä.



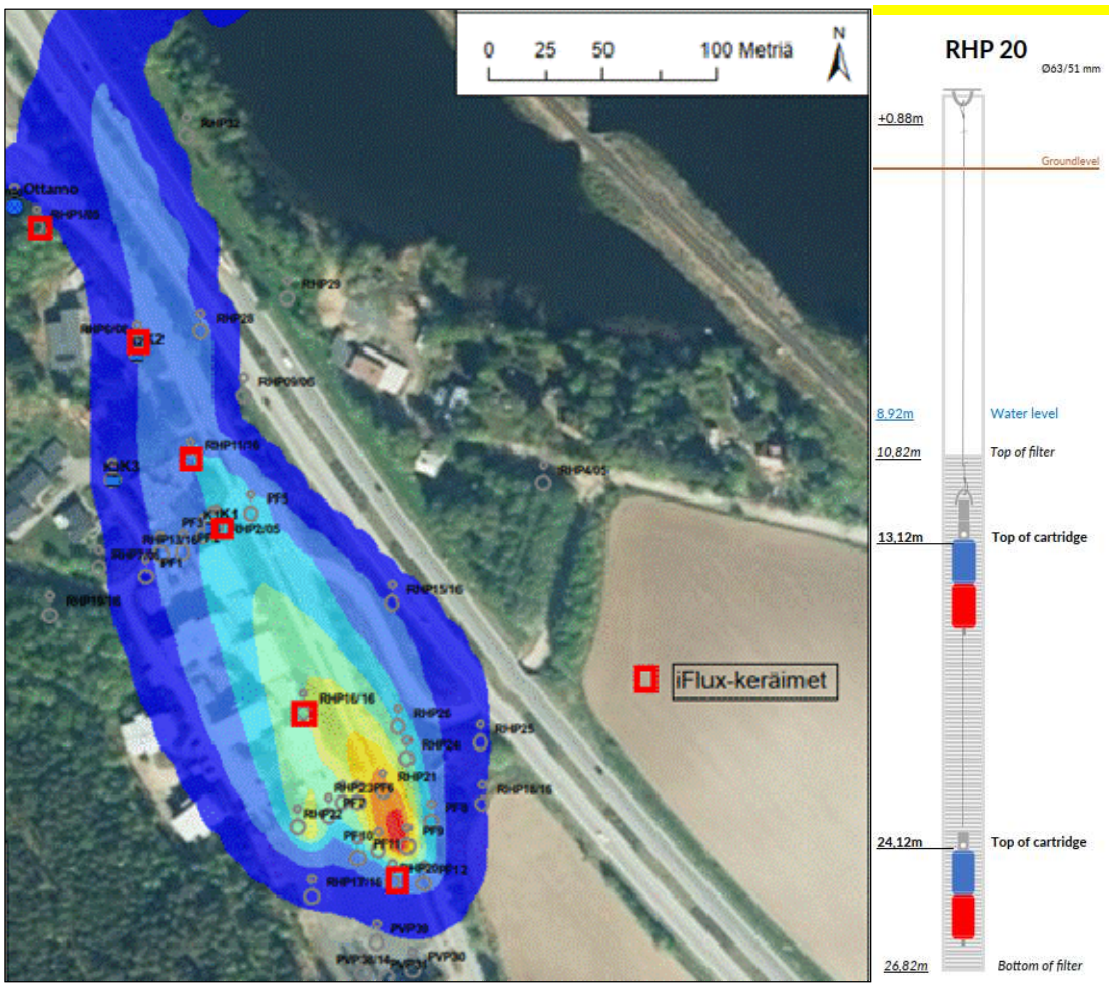
Kuva 7. Pohjankorven tutkimusalueen pohjavesinäytteiden haitta-ainepitoisuuksien perusteella laadittu leviämispluumi. Vedenottamo sijaitsee oikealla kuvan ulkopuolella (Pöyry Finland Oy).

3.2 Nikro

Kohde sijaitsee vedenhankinnan kannalta tärkeällä pohjavesialueella Ylöjärvellä (kuva 8). Päästökohdasta pohjaveden virtaussuunnassa noin 240 m päässä sijaitsee Ylöjärven kaupungin toiminnassa oleva Saurion vedenottamo, jonka raakavedessä on havaittu pieniä pitoisuuksia tetra- ja trikloorieteeniä jo vuodesta 2004 lähtien. Vedenottamon vedenlaadun turvaamiseksi ottamon läheisyyteen on rakennettu kolme suojapumppauskaivoa, joissa on jatkuva pumppaus. Maaperä ja pohjavesi ovat pilaantuneet teollisen toiminnan seurauksena pitkän ajan kuluessa sillä kohteessa on harjoitettu mm. metallituotteiden pintakäsittelyä ja puusepäntoimintaa vuosina 1936–1996. Pohjavesi on pilaantunut sekä tetrakloorieteenillä että öljyllä.

Kohde on yksi Pirkanmaan ELY-keskuksen hallinnoimista demonstraatiokohteista. Kohteessa on suoritettu runsaasti erilaisia pohjavesitutkimuksia kuten kairauksia, havaintoputkien asennuksia vesinäytteenottoa, vedenjohtavuusmittauksia ja alueelle on laadittu pohjaveden 3D virtausmalli (Pöyry Finland Oy, ks. myös luku 4). Pohjavesi virtaa päästölähteen alueelta luoteeseen Saurion vedenottamon

sivuitse kohti Keijärven rannassa olevaa lähdettä (kuva 8). Pohjavesi purkautuu osittain lähteestä osittain myös suoraan järveen. Pohjavettä on tarkoitus puhdistaa reaktiivisen seinämän avulla, mutta seinämän tarkka paikka on vielä määrittämättä. Passiivikeräimiä altistettiin kuudessa pohjavesiputkessa kahdella eri syvyydellä.



Kuva 8. Nikron kohteen pohjaveden liuotinainepluumi pohjaveden virtausmallin avulla laadittuna, Iflux-keräinten sijoittelu kohteessa ja esimerkki pisteeseen RHP20 asennetuista keräimistä (Pöyry Finland Oy).

4 Menetelmät

4.1 Koejärjestely

Passiivikeräimiä altistettiin kuudessa pohjavesiputkessa kahdella eri näytepaikalla ennen kunnostusta ja kahteen otteeseen kunnostuksen jälkeen. Keräimiä altistettiin lähellä pohjaveden pintaa ja lähellä havaintoputkien pohjaa. Ennen altistusta ja sen jälkeen havaintoputkista otettiin vesinäyte. Osasta putkista otettiin myös kerrosvesinäyte keräimien altistussyvyydestä. Pohjankorven tutkimuspaikalla altistettiin SorbiCell –keräimiä ja Nikrossa iFlux-keräimiä. Lisäksi omaa keräintyyppiä altistettiin kolmessa havaintoputkessa molemmilla tutkimuspaikoilla. Pohjankorvessa sijaitsevien putkien paikat on esitetty kuvassa 7 ja Nikron kuvassa 8. Näytteenottosyvyydet on esitetty taulukossa 1 ja pohjavesiputkikortit liitteissä 4 ja 5.

Taulukko 1. Tutkimuskohteiden pohjavesiputket ja keräimien altistussyvyydet.

Nikro		Pohjankorpi		
Putki ID	Keräinten asennussyvyys kaikissa kokeissa (m, putken päästä)	Putki ID	Keräinten asennussyvyys 1. ja 2. altistuksissa (m, putken päästä)	Keräinten asennussyvyys 3. altistuksessa (m, putken päästä)
RHP1, pinta	11,6	T1, pinta	12,4	13,1
RHP1, pohja	33,6	T1, pohja	18,4	18,4
RHP6, pinta	11,3	T2, pinta	12,5	13,2
RHP6, pohja	29,3	T2, pohja	18,5	18,5
RHP11, pinta	8,7	L1, pinta	11,2	12,2
RHP11, pohja	17,7	L1, pohja	17,2	17,2
RHP2, pinta	10,3	L2, pinta	10,3	11,3
RHP2, pohja	15,3	L2, pohja	16,3	16,3
RHP16, pinta	11,3	L3, pinta	10,6	11,6
RHP16, pohja	16	L3, pohja	16,6	16,6
RHP20, pinta	13,1	L4, pinta	9,2	10,2
RHP20, pohja	24,1	L4, pohja	15,2	15,2

4.2 Pohjavesinäytteenotto

Ennen pohjavesinäytteenottoa mitataan pohjaveden pinnankorkeus, minkä jälkeen pohjavettä pumpataan veden laadun stabiloimiseksi. Nikron ja Pohjankorven tutkimuskohteissa vesinäyte otettiin noin kolmen metrin syvyydeltä. Ennen näytteenottoa putkea tyhjennyspumpattiin noin 70 litraa teholla 10 l/min. Kohteissa otettiin lisäksi pohjavesinäytteitä kerrosvesinäytepumpulla (Pöyry Finland Oy), jolla vesinäyte saadaan tietystä rajatusta kerroksesta. Näytteenottosyvyys rajattiin sulkemalla näytteenottoputki kumitiivisteillä halutun syvyyden ylä- ja alaosasta ja vesi pumpataan vain väliin jäävästä kerroksesta. Vesinäytteitä otettiin molemmissa kohteissa keräinten altistussyvyydestä.

4.3 SorbiCell-keräin

SorbiCell-keräin on 75 mm pitkä ja halkaisijaltaan 11 mm ampullimainen keräin, joka asennetaan havaintoputkeen vettä keräävään säiliöön kiinnitettynä (ground water sampler GWS, Eurofins 2019). SorbiCell-keräimessä haitta-aineet sitoutuvat vastaanottavaan materiaaliin, joka valitaan tutkittavien yhdisteiden mukaan. Myös altistussyvyys ja –aika vaikuttavat keräintyypin valintaan (taulukko 2). Keräimien avulla voidaan tutkia mm. PAH-, PCB- ja VOC-yhdisteitä, torjunta-aineita, metalleja, öljyhiilivetyjä, ammonium- ja nitraattityppeä, ortofosfaattia sekä sulfaattia.

Taulukko 2. Suositeltu altistusaika kullekin keräintyypille tietyssä syvyydessä (Eijkelkamp, 2011)

Altistusaika (vrk)	Keräintyyppi	Altistussyvyys (m)			
		0.5-1 m	1-2 m	2-5-m	5-10 m
	SorbiCell 072-101	8-40	1-4	1-2	ei suositella
	SorbiCell 072-102	30-90	5-18	3-11	2-7
	SorbiCell 072-103	ei suositella	18-60	12-30	8-25

SorbiCell-keräin koostuu kolmesta osiosta, jotka ovat adsorbentti, merkkiaine (suola) sekä inertti täyttömateriaali. Veden virratessa keräimen läpi tutkittavat yhdisteet sitoutuvat adsorbenttiin. Samanaikaisesti merkkiaineena toimiva suola, jonka liukoisuus tunnetaan (kalsiumsitraatti) liukenee läpivirtaavaan veteen ja poistuneen suolan määrän avulla voidaan arvioida keräimen läpi mennyt vesimäärä. Pohjavesialtistuksessa keräin kiinnitetään GWS-säiliöön, johon läpi mennyt vesi kerääntyy ja sen tilavuus voidaan altistuksen jälkeen mitata. Säiliöitä oli kahdenlaisia. Syvällä altistettaessa säiliössä

oleva ilma poistuu venttiilin kautta (kuva 9). Pinnan lähellä altistettaessa venttiilin paikalla on veden pinnan yläpuolelle ulottuva ilmaletku. Yhteen säiliöön voi kiinnittää kaksi keräintä, tässä hankkeessa kuhunkin säiliöön oli kiinnitetty ainoastaan yksi keräin. Adsorbenttiin kerääntyneen määrän ja keräimen läpi virranneen veden tilavuuden avulla voidaan määrittää haitta-aineen keskiarvopitoisuus tutkimusaikana (µg/l).

Pohjankorven tutkimusalueella SorbiCell-keräimiä altistettiin pohjavesipatsaan ylä- ja alaosassa 8-13 päivän ajan kolmena eri altistuskertana (taulukko 2). Keräimiä altistettiin myös kertaalleen Nikrossa kahdessa putkessa pohjaveden pinnan lähellä ja havaintoputken pohjan lähellä 10 päivän ajan. Ensimmäisessä Pohjankorven altistuksessa lähellä pohjaveden pintaa oleviin säiliöihin kiinnitettiin SorbiCell 072-101 –keräin ja lähellä havaintoputken pohjaa oleviin venttiilillä varustettuihin säiliöihin SorbiCell 072-102 keräin. Altistusajan loputtua säiliöön kerääntynyt vesimäärä mitattiin. Lähellä pintaa altistettujen keräimien vesisäiliö oli täyttynyt kokonaan, mikä viittasi siihen että vesi virtasi SorbiCell 072-101-keräimen läpi liian nopeasti. Näin ollen lopuissa altistuksissa käytettiin ainoastaan SorbiCell 072-102 –keräimiä, joissa on suurempi vastus ja vesi virtaa läpi hitaammin. Ennen altistusta ja altistuksen jälkeen keräimiä säilytettiin +4 °C.

Kuva 9. SorbiCell-keräin kiinnitettynä vettä keräävään, lähellä pohjaa altistettavaan Sorbisense GWS-säiliöön.

4.4 iFlux-keräin

iFlux-keräin on 15 cm pitkä ja pohjavesiputken paksuinen (iFlux Sampling 2019; kuva 10). Keräimiä on neljää eri tyyppiä, jotka soveltuvat VOC-yhdisteiden, raskasmetallien, ravinteiden tai veden virtauksen määrittämiseen. Tulokseksi saadaan tutkittavan yhdisteen massavirta altistusaikana (mg/m^2/vrk).

Keräimet valmistetaan kohdekohtaisesti toimittajalle annettavien esitietojen perusteella, joita ovat altistussyvyys, putken halkaisija ja suojaputken korkeus (Liite 2). Lisäksi tutkittavien yhdisteiden pitoisuus ja pohjaveden virtausnopeuden suuruus putkessa auttavat arvioimaan sopivaa altistusaikaa. Nikron tutkimuskohteessa altistettiin VOC-keräimiä pohjavesipatsaan ylä- ja alaosassa kuudessa pohjavesiputkessa 6-8 viikkoa. Ensimmäisessä altistuksessa käytettiin myös virtauskeräimiä Ennen altistusta ja altistuksen jälkeen keräimiä säilytettiin +4 °C.

Kuva 10. iFlux-keräimiä

4.5 Oma keräinkokeilu

Hankkeessa selvitettiin oman keräimen käytettävyyttä VOC-yhdisteiden tutkimiseen pohjavesistä. Perusteluna oman keräinkokeilun tekemiselle oli, että tällaisen keräimen materiaalit ovat suhteellisen edullisia ja helposti saatavilla eikä analytiikka ole sidottu mihinkään tiettyyn laboratorioon. Keräimenä testattiin aktiivihiiltä sisältävää kiinteäfaasiuuttopatruunaa (Bond Elut Carbon 500 mg/6mL, Agilent Technologies Finland Oy). Ennen altistusta patruunan vastaanottava materiaali kunnostettiin metanolilla ja ultrapuhtaalla vedellä ja kaksi patruunaa kiinnitettiin adapterilla toisiinsa (kuva 9). VOC-yhdisteet analysoitiin ylempänä olevasta keräimestä. Oman keräimen altistukseen tarvitaan Sorbisense GWS-säiliön tyyppinen vesisäiliö, johon keräin kiinnitetään. VOC-yhdisteet analysoitiin keräimistä ALS Finland Oy:n toimesta. Tulokseksi saadaan tutkittavien yhdisteiden pitoisuus altistusajalta (µg/l). Ennen altistusta ja altistuksen jälkeen keräimiä säilytettiin +4 °C.

Kuva 11. Oma keräin

Tri- ja tetrakloorieteenin sitoutumista omaan keräimeen tutkittiin KVVY Tutkimus Oy:n laboratoriossa kolmella eri vahvuisella tunnetulla liuoksella, joiden laskennalliset pitoisuudet olivat 5 µg/l, 45 µg/l ja 400 µg/l. Metanolilla ja ultrapuhtaalla vedellä kunnostetun keräimen läpi suodatettiin tunnettu ja läpimenneen liuoksen tri- ja tetrakloorieteenin pitoisuus analysoitiin. Tämä toistettiin 2-3 kertaa, jonka

jälkeen keräimeen kerääntynyt pitoisuus määritettiin. Suodokset analysoitiin menetelmien SFS-ISO 11423-1:2011 ja SFS-EN ISO 10301:1997 mukaisesti. Testijärjestely on esitetty kuvassa 12.

Kuva 12. Oman keräimen altistuskoe (kuva KVVY Tutkimus Oy)

4.6 Passiivikeräimien altistus

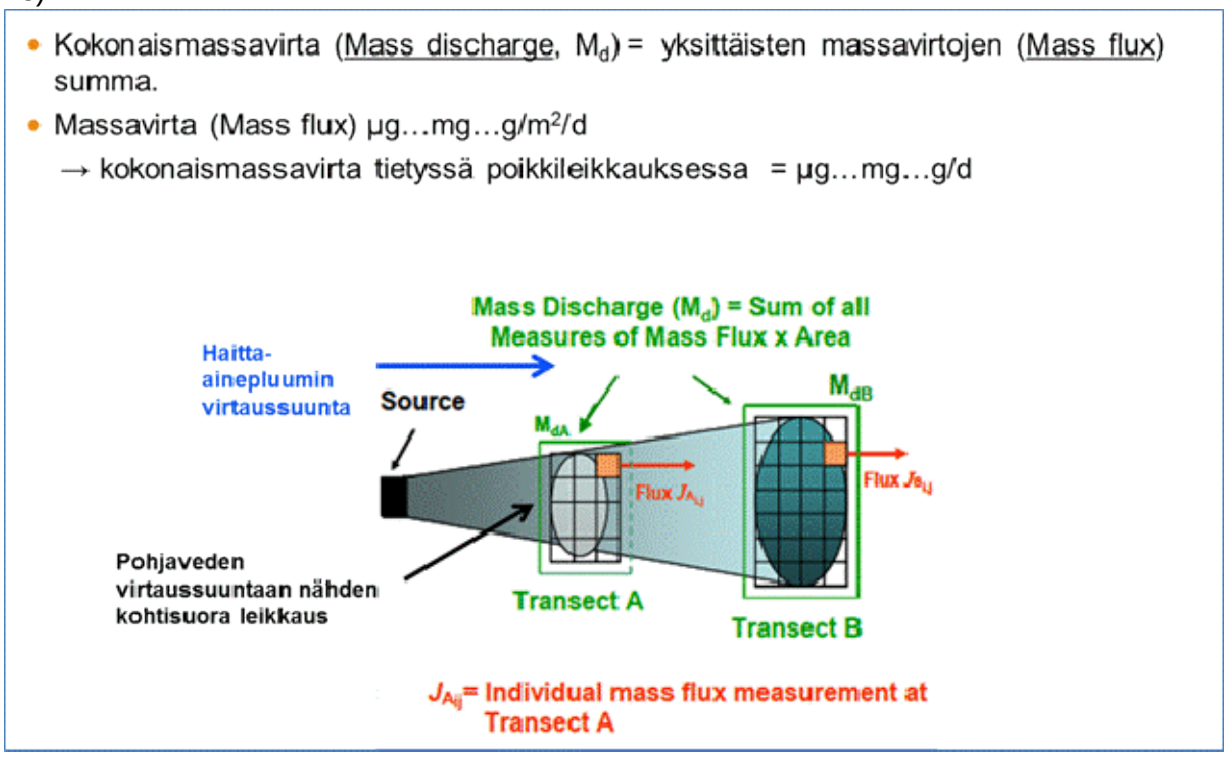
Keräimiä altistettiin kohteiden pohjavesiputkissa kahdessa eri syvyydessä, lähellä pohjaveden pintaa ja lähellä havaintoputkien pohjaa. Havaintoputket ja altistussyvyydet pidettiin koko hankkeen aikana kohdekohtaisesti samoina, jotta eri keräintyyppien avulla ja eri altistuskertoina määritettyjä pitoisuuksia voitaisiin vertailla kohdekohtaisesti keskenään. Poikkeuksena oli Pohjankorvessa lähellä pintaa toteutettu SorbiCell-keräimien 3. eli viimeinen altistus, joka vedenpinnan laskemisen vuoksi tehtiin 70-100 cm syvemmällä kuin kaksi edellistä.

Taulukko 3. Passiivikeräinaltistukset

Keräin	Paikka	Altistetut putket	Altistusaika	Huomioita
SorbiCell 1	Pohjankorpi	T1, T2, L1, L2, L3, L4; pinta ja pohja	11.-22.5.2018, 11 päivää	Pinnassa SorbiCell 072-101, pohjassa SorbiCell 072-102 keräimet. Pintavesisäiliöt täynnä.
SorbiCell A	Nikro	RHP11, RHP2; pinta ja pohja	28.9.-8.10.2018, 10 päivää	Pinnassa ja pohjassa SorbiCell 072-102 keräimet.
SorbiCell 2	Pohjankorpi	T1, T2, L1, L2, L3, L4; pinta ja pohja	29.11.-12.12.2018, 13 päivää	Pinnassa ja pohjassa SorbiCell 072-102 keräimet.
SorbiCell 3	Pohjankorpi	T1, T2, L1, L2, L3, L4; pinta ja pohja	25.4.-3.5.2019, 8 päivää	Pinnassa ja pohjassa SorbiCell 072-102 keräimet.
iFlux 1	Nikro	RHP1, RHP6, RHP11, RHP2, RHP16, RHP20; pinta ja pohja	17.7.-28.8.2018, 6 viikkoa	Virtauskeräimet kahdella syvyydellä putkissa RHP2, RHP16 ja RHP20.
iFlux 2	Nikro	RHP1, RHP6, RHP11, RHP2, RHP16, RHP20; pinta ja pohja	17.12.2018-14.2.2019, 8 viikkoa 3 päivää	
iFlux 3	Nikro	RHP1, RHP6, RHP11, RHP2, RHP16, RHP20; pinta ja pohja	9.4.-31.5.2019, 7 viikkoa 3 päivää	
Oma keräin	Nikro	RHP11, RHP2, RHP20; pinta ja pohja	14.2.-21.2.2019, 7 päivää	
Oma keräin	Pohjankorpi	T1, T2, L1; pinta ja pohja	3.5.-10.5.2019, 7 päivää	

5 3D-virtausmalli

Molempiin tutkimuskohteisiin on laadittu pohjaveden 3D malli, jonka maaperärakennetta on käytetty pohjana pohjaveden virtausmallinnuksessa (Processing Modflow). Tri- ja tetrakloorieteenin kulkeutumista simuloitiin Modular Three-dimensional Multispecies Transport Modell-ohjelmalla. Pohjaveden 3D virtausmallia käytettiin apuna kohteiden pohjaveden puhdistussuunnittelussa. Erityisesti pohjaveden virtausmallia käytettiin alustavasti suunnitellun reaktiivisen seinämän (anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio, ARD) vaikutusten simuloimiseen ja sen kautta seinämän sijoituskohteen optimointiin. Passiivikeräimiä käytettiin haitta-ainepluumin massavirtalaskelmiin ja massavirran seuraamiseen pohjaveden puhdistusprosessin aikana. Keräintuloksien perusteella laskettiin kuinka paljon haitta-ainetta aikayksikössä virtaa pohjaveden mukana keräimen poikkipinta-alan kohdalta (kuva 13).



Kuva 13. Massavirran ja kokonaismassavirran periaatekuva ja niiden laskeminen (ITRC 2011).

Koska pohjaveden virtausmalli laskee virtaaman (Q) ja haitta-aineen pitoisuuden (C) jokaiseen mallinnetun alueen soluun (3D), voidaan mallilla määrittää yksittäisen solun haitta-aineen massavirran tai kaikkien solujen haitta-aineen kokonaismassavirran suuruus. Tämä mahdollistaa passiivikeräinten avulla ja virtausmallilla saatujen massavirtojen vertailun keräimien altistuskohdissa. Passiivikeräimiä on haitta-ainepluumin poikkileikkauksessa vain rajoitetusti, mikä aiheuttaa kokonaismassavirtalaskelmaan puutteita, varsinkin, jos pitoisuus ja pohjaveden virtausnopeudet vaihtelevat runsaasti pluumin poikkileikkauksen eri osissa. Hankkeen tarkoituksena on kuitenkin arvioida passiivikeräinten käytettävyyttä massavirtojen määrittämiseen myös sellaisilla tutkimuspaikoilla, joilta ei ole juurikaan taustatietoja.

Pohjaveden 3D-virtausmallissa kallion päällä oleva maakerros on jaettu eri kerroksiin ja Nikron malli sisältää neljä kerrosta. Mallin solukoko on 5x5 m ja solun pystymitan määräävät eri maalajien rajapinnat. Mallilla laskettiin massavirta havaintoputken kohdalle ja siihen kerrokseen, johon keräin on asennettu ja saatuja massavirtoja verrattiin keskenään. Mallin ja iFlux-keräimen avulla määritetyt tulokset eroavat kuitenkin siinä, että iFlux-keräimen avulla määritetty pohjaveden massavirta ei huomioi maaperän huokoisuutta.

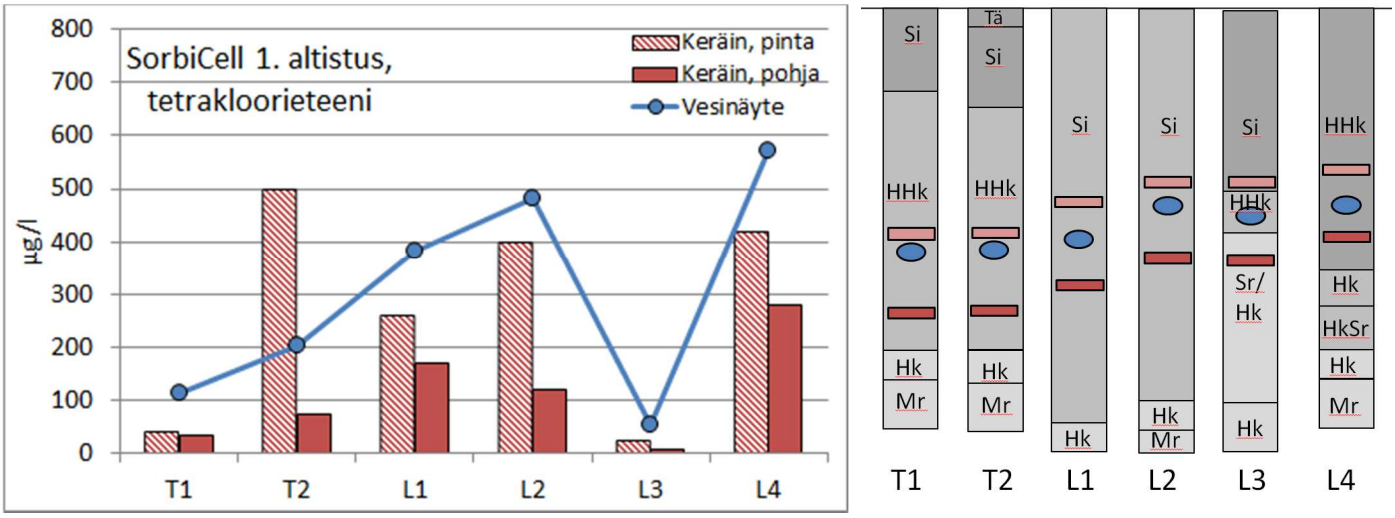
6 Tuloksia

Tutkimuspaikoilla altistettujen keräimien tulokset on esitelty alla. Pohjankorvessa altistettujen SorbiCell –keräimien avulla määritettyjä haitta-ainepitoisuuksia on verrattu vesinäytteestä mitattuihin pitoisuuksiin. Myös iFlux-keräimien avulla määritettyjä massavirtoja on verrattu vesinäytteistä määritettyihin pitoisuuksiin, sillä iFlux-keräimien pitoisuuksien laskemiseen on käytetty samoja parametrejä kuin massavirran laskemiseen. Oman keräinaltistuksen antamia pitoisuuksia on verrattu keräinten altistussyvyydestä otettujen kerrosvesinäytteiden pitoisuuksiin. Lopuksi arvioitiin eri keräintyyppien avulla määritettyjä massavirtoja. SorbiCell- ja oman keräimen massavirtojen laskemiseen oli käytetty 3D-virtausmallista saatuja keräimen altistussyvyydellä olevassa maakerroksessa olevia virtausnopeuksia.

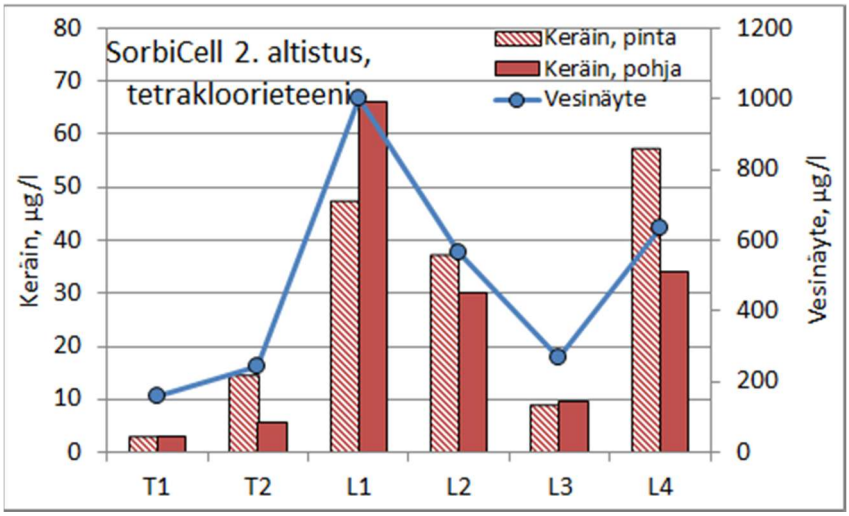
6.1 SorbiCell-keräin, Pohjankorpi

Ensimmäisessä altistuksessa GWS-säiliöt olivat pohjaveden pintaa lähimpänä olevassa kerroksessa altistetuissa keräimissä täyttyneet kokonaan. Eli siitä, kuinka nopeasti säiliö oli täyttynyt, ei näin ollen saatu tietoa ja täyttymisnopeutta ei voitu määrittää. Toisessa ja kolmannessa altistuksessa käytettiin vain SorbiCell 072-102 –keräimiä. Näissä altistuksissa vesisäiliöt eivät olleet menneet täyteen asti, mikä mahdollisti täyttymisnopeuden ja sitä kautta tutkittavan yhdisteen pitoisuuden laskemisen. Yleisesti ottaen keräimien avulla määritetty tetrakloorieteenipitoisuus oli samaa suuruusluokkaa kuin vesinäytteistä mitattu pitoisuus. Keräimistä mitatut tetrakloorieteenipitoisuudet olivat korkeimmat ensimmäisessä altistuksessa ja matalimmat toisessa (kuvat 14-16). Sen sijaan vesinäytteitä mitatut pitoisuudet olivat korkeimmillaan toisen altistuksen aikana (kuva 17). Vesinäytteet oli otettu pinnassa ja pohjassa altistettujen keräimien puolivälistä, jossa maalaji on hyvin vettä johtavaa hienoa hiekkaa (HHk) putkissa T1, T2, L3 ja L4. Putkissa L1 ja L2 maalaji oli vesinäytteenottokohdalla silttiä (Si). Putkessa L3 pohjan lähellä olevaa VOC-keräintä ympäröivä maalaji oli soraa ja hiekkaa (Sr/Hk), vesinäytteenottopistettä ympäröi HHk ja ylempää keräintä siltti (Si). Tältä osin tulokset eivät siis ole täysin vertailukelpoisia, sillä keräinnäytteet edustavat kolmea eri kerrosta.

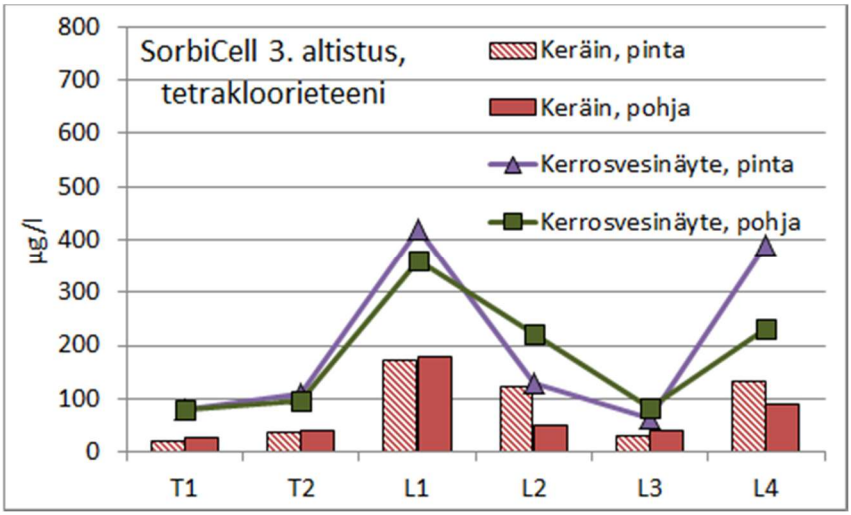
Kaikista SorbiCell-tuloksista laskettuna keräimestä altistuksen aikana poistuneen inertin suolan avulla laskettu vesimäärä poikkesi mitatusta vesimäärästä 3-19%. Näin ollen keräimiä voisi hyvin altistaa myös ilman vesisäiliötä pinta- tai jätevesissä.



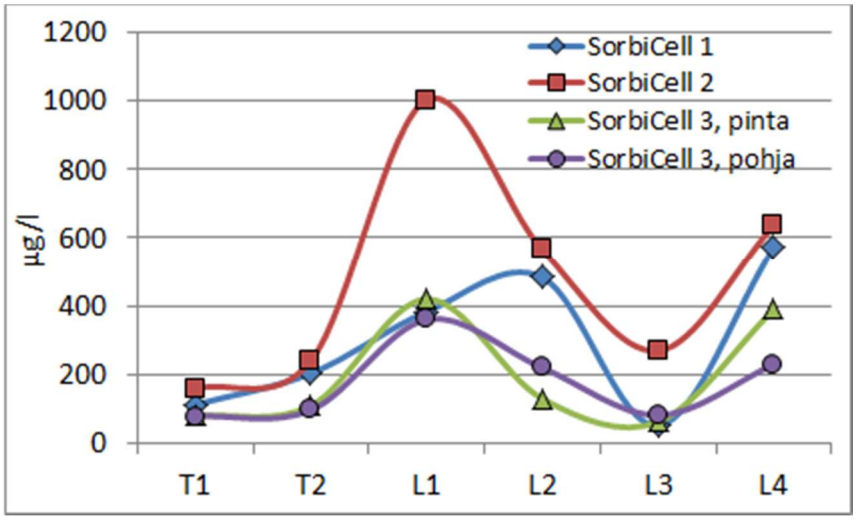
Kuva 14. SorbiCell-keräimien ensimmäisen altistuksen tetrakloorieteenitulokset. Havaintoputket T1 ja T2 ovat reaktiivisen seinämän yläpuolella ja putket L1-L4 seinämän alapuolella. Oikeanpuoleisessa kuvassa on esitetty keräimien altistussyvyys ja vesinäytteenottosyvyys. Kerrosvesinäyte pinta/pohja otettiin keräinten altistussyvyydestä.



Kuva 15. SorbiCell-keräimien toisen altistuksen tetrakloorieteenitulokset Pohjankorvessa (huomaa y-akselin skaalaus).



Kuva 16. SorbiCell-keräimien kolmannen altistuksen tetrakloorieteenitulokset Pohjankorvessa.



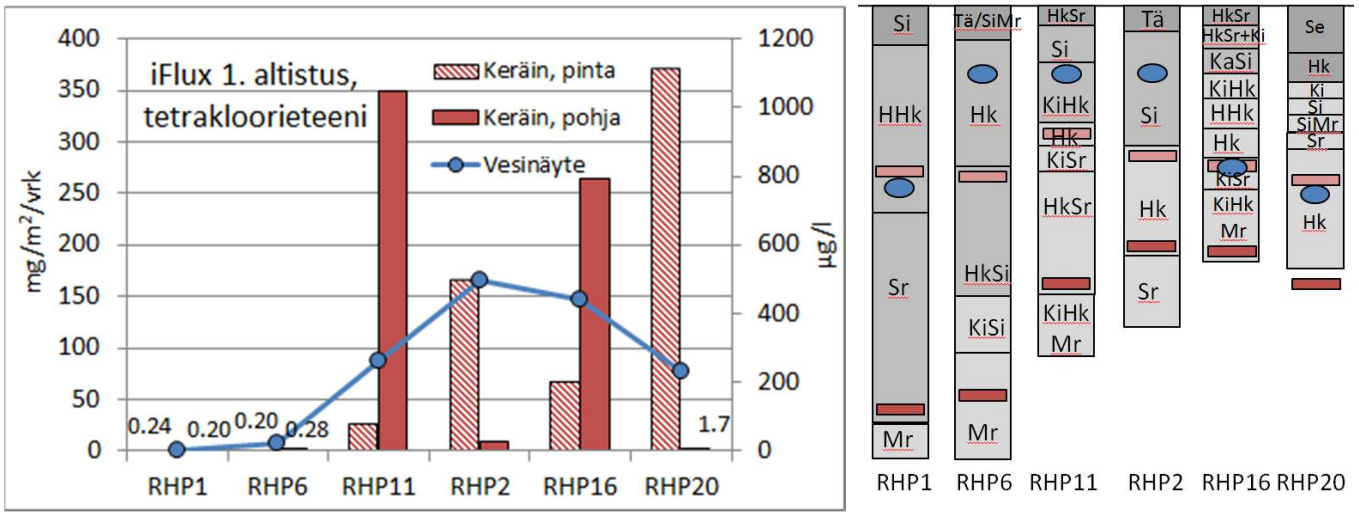
Kuva 17. Tetrakloorieteenipitoisuudet eri keräinaltistusten aikaan otetuissa vesinäytteissä.

6.2 iFlux-keräin, Nikro

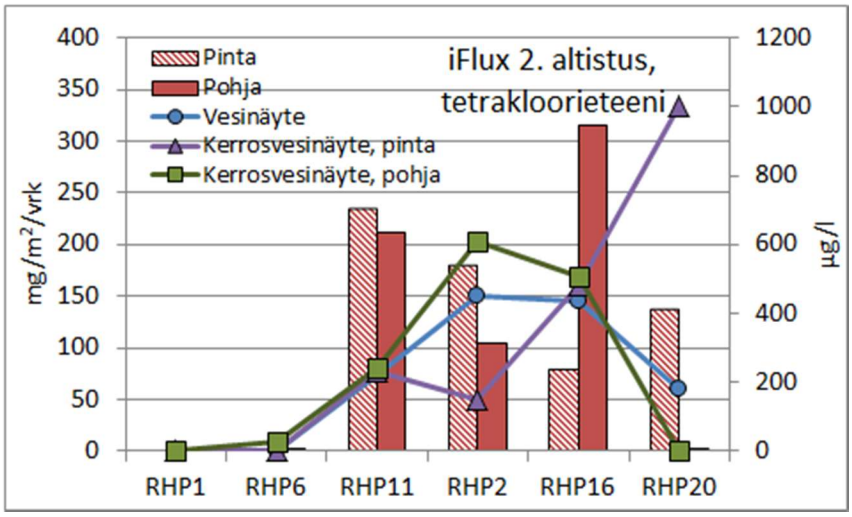
Nikron kohteessa vedellä kyllästynyt vyöhyke on huomattavasti Pohjankorpea paksumpi ja pohjavesiputket ulottuivat paljon syvemmälle Pohjankorven putkiin verrattuna. Nikron kohteen kertavesinäyte oli useassa tapauksessa otettu läheltä pintaa altistetun keräimen syvyyttä. Kaikissa Nikron havaintoputkissa keräintä ympäröivä maalaji oli eri lähellä pintaa ja lähellä pohjaa altistetuissa keräimissä. Koska reaktiivisen seinämän tarkka paikka oli hankkeen aikana vielä määrittämättä, kaikki kolme passiivikeräinaltistusta on tehty ennen kunnostustoimenpidettä.

Putki RHP20 sijaitsee päästölähteen lähellä, jolloin VOC-yhdisteiden pitoisuudet lähellä pintaa olevassa keräimessä ovat korkeammat. Yhdisteiden pitoisuus pieneni voimakkaasti syvemmällä altistetussa keräimessä. Putki RHP16 sijaitsee päästölähteestä alavirtaan päin ja lähellä pohjaa altistettua keräintä ympäröivä maalaji (KiHk, Mr) johtaa paremmin haitta-aineita sisältävää vettä kuin lähellä pintaa oleva (KiSr). Sama tilanne on putken RHP11 tapauksessa, lähellä pohjaa maalajina on HkSr ja lähellä pintaa Hk. RHP2 sijaitsee suojapumppauskaivon K1 vieressä, mikä sotkee putkessa olevaa vettä ja johtaa syvemmällä olevaa korkeammat pitoisuudet omaavaa vettä lähemmäs pintaa, molempia ympäröivä maalaji oli hiekkaa (Hk). Myös RHP6 sijaitsee suojapumppauskaivon vieressä mikä sotkee vesipatsasta, ylempää keräintä ympäröivä maalaji oli hiekkaista silttimoreenia (HkSi) ja alempaa keräintä ympäröivä moreenia Mr. RHP1 sijaitsee lähellä vedenottamoa ja bluumin reunaa, kaukana päästökohteesta ja lähempänä pintaa altistettua keräintä ympäröivä maalaji oli HHk kun taas pohjan lähellä oleva maalaji oli Sr.

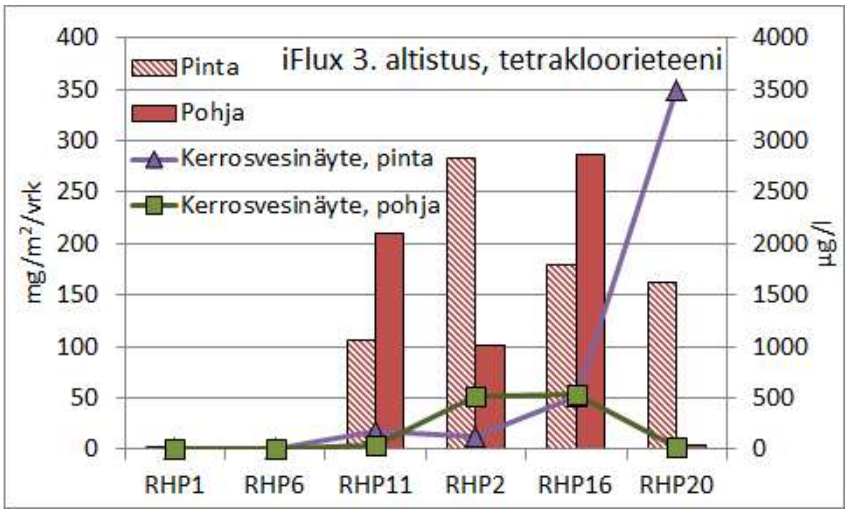
Toisessa iFlux-altistuksessa RHP11 putkessa altistettujen keräimien haitta-aineiden massavirta oli lähellä pintaa ja lähellä pohjaa tasaantunut, mutta kolmannessa altistuksessa lähellä pohjaa altistetuissa keräimissä oli jälleen korkeammat pitoisuudet (kuva 18-24). RHP20 putken massavirta oli pinnassa altistetussa keräimessä laskenut.



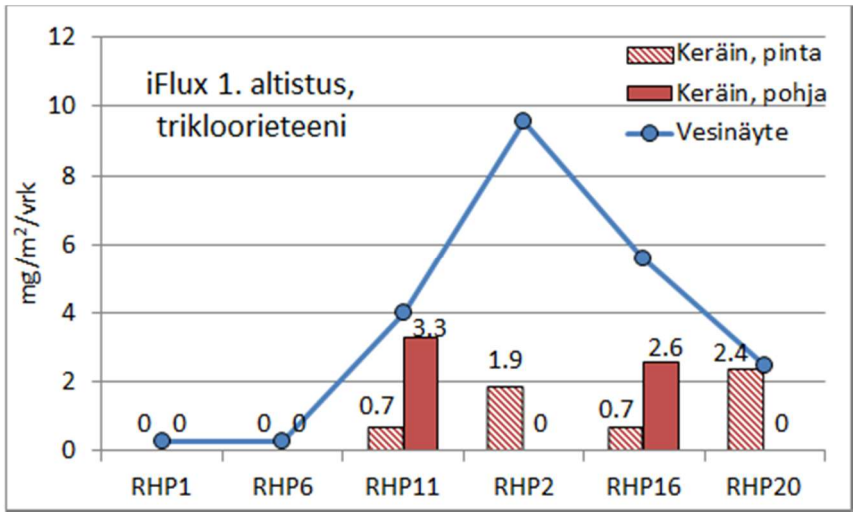
Kuva 18. iFlux-keräimien avulla määritetty tetrakloorieteenin massavirta ensimmäisen altistuksen aikana Nikrossa. Oikeanpuoleisessa kuvassa on esitetty keräimien altistussyvyys ja vesinäytteenottosyvyys. Kerrosvesinäyte pinta/pohja otettiin keräinten altistussyvyydestä.



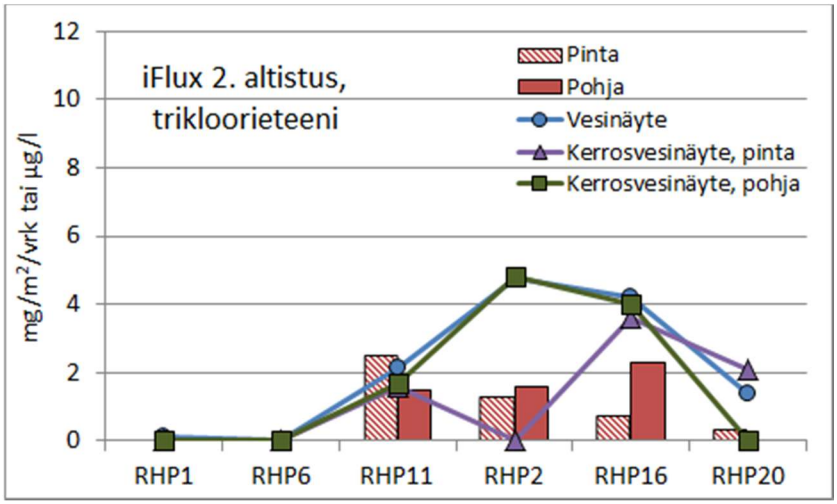
Kuva 19. iFlux-keräimien avulla määritetty tetrakloorieteenin massavirta ja vesinäytteistä määritetty pitoisuus toisen altistuksen aikana Nikrossa.



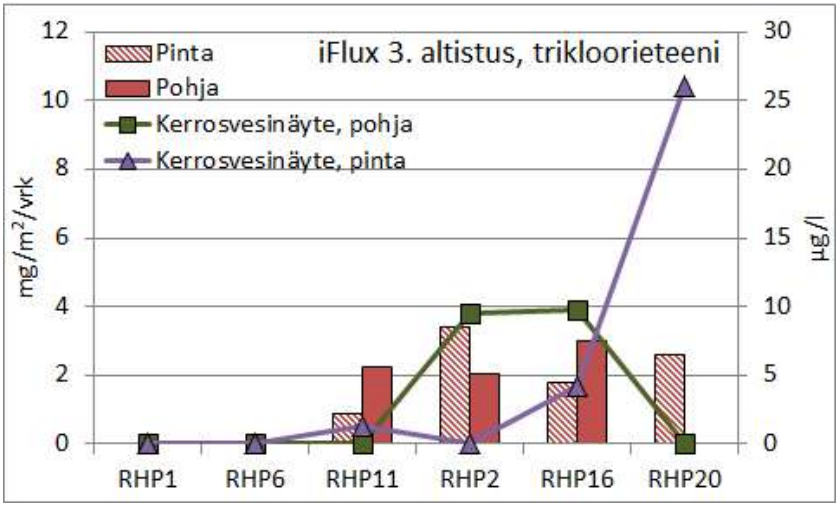
Kuva 20. iFlux-keräimien avulla määritetty tetrakloorieteenin massavirta ja vesinäytteistä määritetty pitoisuus kolmannen altistuksen aikana Nikrossa.



Kuva 21. iFlux-keräimien avulla määritetty trikloorieteenin massavirta ensimmäisen altistuksen aikana.

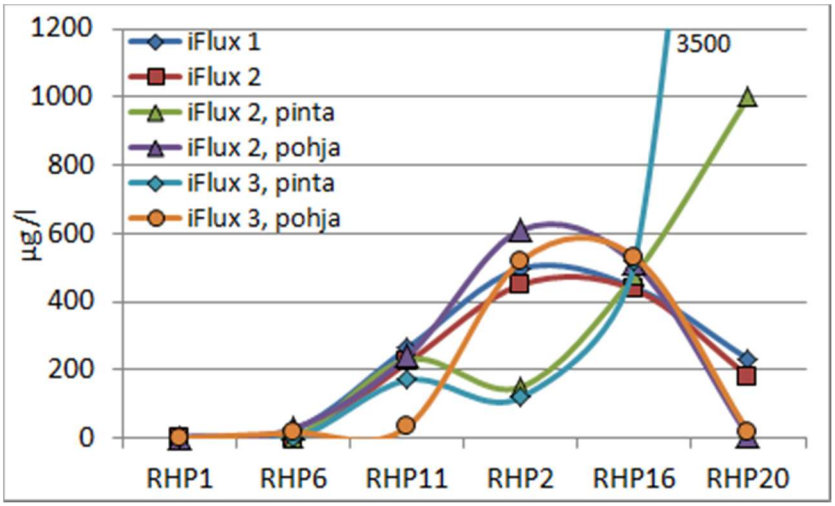


Kuva 22. iFlux-keräimien avulla määritetty trikloorieteenin massavirta ja vesinäytteistä määritetty pitoisuus toisen altistuksen aikana Nikrossa.



Kuva 23. iFlux-keräimien avulla määritetty trikloorieteenin massavirta ja vesinäytteistä määritetty pitoisuus kolmannen altistuksen aikana Nikrossa.

Vesinäytteistä määritetyistä tetraklooripitoisuuksista kävi ilmi, että lähellä pintaa otetuissa putken RHP20 kerrosvesinäytteissä on hyvin korkeita pitoisuuksia kun taas pohjan lähellä hyvin matalia (kuva 24).



Kuva 24. Tetrakloorieteenipitoisuudet eri keräinaltistusten aikaan otetuissa vesinäytteissä.

6.3 Oman keräimen saantojen testaaminen

Oman keräimen materiaali absorboi erittäin tehokkaasti trikloorieteeniä ja tetrakloorieteeniä hyvin lyhyellä altistusajalla verrattaessa lähtöliuosta ja keräimen lävitse suodattunutta liuosta (taulukko 4).

Taulukko 4. Lähtöliuoksen ja oman keräimen läpi suodatetun liuoksen pitoisuus.

Testi	Trikloorieteeni (µg/l)	Tetrakloorieteeni (µg/l)
Testi 1		
Näyteliuoksen konsentraatio	4,8	4,4
1. altistus	0,4	<0,1
2. altistus	0,2	<0,1
Testi 2		
Näyteliuoksen konsentraatio	44	43
1. altistus	5,5	0,3
2. altistus	2,6	0,5
3. altistus	1,1	0,6
Testi 3		
Näyteliuoksen konsentraatio	373	350
1. altistus	108	4,7
2. altistus	45	14
3. altistus	16	13

Analysoitaessa testissä altistetut keräimet testauksen jälkeen, ja laskemalla sen perusteella lähtöliuoksen pitoisuus, huomataan testitulosten merkittävästi huonontuvan altistusliuoksen konsentraation kasvettua (taulukko 5). Paras vastaavuus todellisiin pitoisuuksiin saadaan keräimellä, joka on altistettu laimeimmalle pitoisuudelle (n. 5 µg/l). Useamman keräimen altistaminen peräkkäin sarjassa voi lisätä keräyskapasiteettia ja parantaa menetelmän toimivuutta.

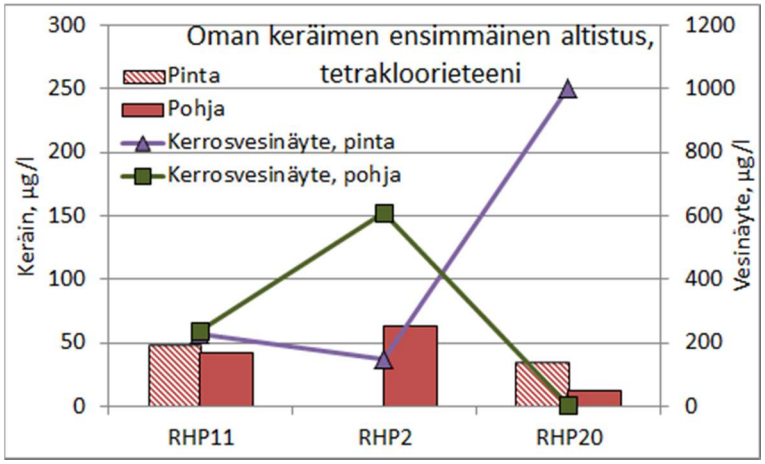
Keräin analysoitiin menetelmää SFS-EN ISO 22155:2016 ja ISO 11423-1:2011 soveltaen. Standardimenetelmä on kehitetty kiinteälle matriisille (esim. maanäytteille) ja sen soveltuvuus keräimissä käytetylle absorbentille ei todennäköisesti ole optimaalinen. Standardista poikkeavaa esikäsittelyä kehittämällä testatuista keräimistä on mahdollista saada koetestejä paremmat vasteet.

Taulukko 5. Keräimeen absorboituneen määrän perusteella laskettu lähtöliuoksen pitoisuus

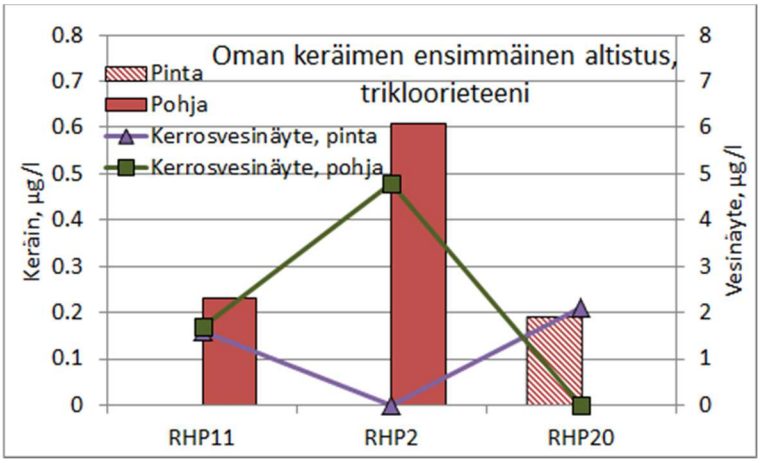
Testi	Trikloorieteeni (µg/l)	Tetrakloorieteeni (µg/l)
Keräin 1 (altistusliuos testi 1)	2,0	4,0
Keräin 2 (altistusliuos testi 2)	3,3	28
Keräin 3 (altistusliuos testi 3)	7,0	133

6.4 Oma keräinkoe

Keräimiä altistettiin Nikron ja Pohjankorven tutkimusalueella kolmessa pohjavesiputkessa kahdella syvyydellä. Kerrosvesinäytteiden pitoisuudet olivat noin kymmenen kertaa suuremmat kuin keräimen avulla määritetyt pitoisuudet (kuvat 25-27). Ensimmäinen altistus toteutettiin Nikrossa ja toinen Pohjankorvessa.

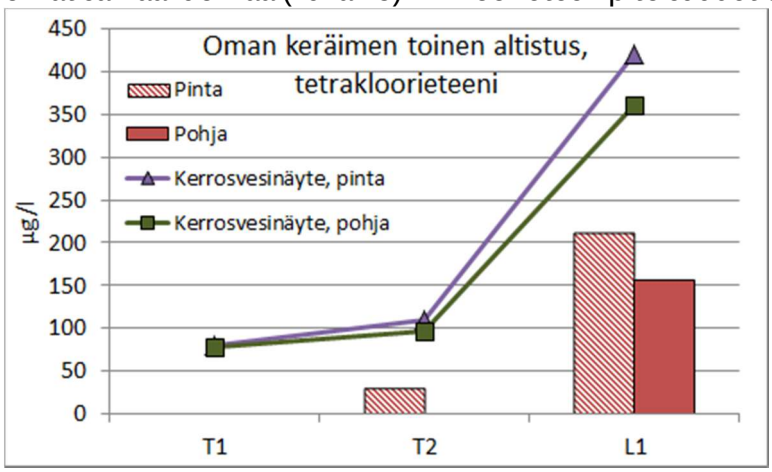


Kuva 25. Oman keräintyypin ensimmäisen altistuksen tetrakloorieteenitulokset.



Kuva 26. Oman keräintyypin ensimmäisen altistuksen trikloorieteenitulokset.

Pohjankorven pohjavesiputkissa altistetuissa keräimissä tetrakloorieteenipitoisuudet olivat korkeammat putkessa L1, joka on reaktiivisen seinämän alapuolella kuin seinämän yläpuolella olevissa putkissa T1 tai T2, joissa ainoastaan jälkimmäisen pintavedessä altistetussa keräimessä oli määritysrajan ylittäviä pitoisuuksia (kuva 27). Myös vesinäytteiden pitoisuudet olivat putkessa L1 korkeampia. Viikkoa aikaisemmin toteutettuun SorbiCell-keräimen kolmannen altistuksen tuloksiin verrattuna pitoisuudet olivat samaa luokkaa (kuva 15). Trikloorieteenipitoisuudet olivat alle määritysrajan.



Kuva 27. Oman keräintyypin toisen altistuksen tetrakloorieteenitulokset.

6.5 Keräintulosten ja 3D-mallin antamien tulosten vertailua

Nikron kohteessa massavirran laskemiseen soveltuvat iFlux-keräimet asennettiin putkiin RHP1, RHP2, RHP6, RHP11, RHP16 ja RHP20, kuhunkin kahdelle eri syvyydelle (kuva 8, liite 5). Keräimet sijoitettiin pohjavesiputkiin haitta-ainepluumin eri osiin virtaussuunnan mukaisesti, jotta saataisiin käsitys niiden antamista tuloksista haitta-ainepluumin eri osissa ja pitoisuustasoissa. Mallilla laskettiin massavirta havaintoputken kohdalle ja siihen kerrokseen, johon keräin on asennettu ja saatuja massavirtoja verrattiin keskenään (taulukko 6).

Taulukko 6. Pohjaveden virtausmallilla ja iFlux-keräimellä lasketut haitta-aineen massavirrat.

Putki	iFlux ($mg/m^2/vrk$)	Malli ($mg/m^2/vrk$)
RHP1, pinta	0.22	6.40
RHP1, pohja	<0.18	3.60
RHP6, pinta	<0.18	11.30
RHP6, pohja	0.26	8.10
RHP11, pinta	24	0.60
RHP11, pohja	310	150
RHP2, pinta	150	590
RHP2, pohja	8.2	280
RHP16, pinta	60	320
RHP16, pohja	200	230
RHP20, pinta	330	440
RHP20, pohja	1.2	240

Massavirtoja pyrittiin laskemaan myös SorbiCell- ja omien keräimien avulla saaduista µg/l pitoisuuksista (taulukko 7). SorbiCell- ja omien keräimien massavirtojen laskemiseen on käytetty 3D-mallista saatua veden virtausnopeutta huokoisessa maaperässä, kun taas iFlux-keräimien tuloksissa huokoisuutta ei ole huomioitu.

iFluxkeräimiä voidaan hyvin käyttää pohjaveden puhdistuksen seurannassa mittaamaan massavirran suuruutta ja puhdistuksen onnistumista varsinkin, kun halutaan tietää pohjaveden mukana kulkevan haitta-aineen määrää absoluuttisen pitoisuuden sijaan. iFlux ottaa siten huomioon pohjaveden virtauksen, ei pelkästään pitoisuutta.

Taulukko 7. Eri keräimien avulla laskettujen massavirtojen vertailu.

Putki	Altistus syvyys	1. iFlux altistus		2. iFlux altistus		SorbiCell	Oma keräin-kokeilu
		Tetrakloorieteenin massavirta ($mg/m^2/vrk$)	Tetrakloorieteenin korjattu massavirta ($mg/m^2/vrk$)	Tetrakloorieteenin massavirta ($mg/m^2/vrk$)	Tetrakloorieteenin korjattu massavirta ($mg/m^2/vrk$)	Tetrakloorieteenin massavirta ($mg/m^2/vrk$)	
RHP1	Pinta	0.22	0.24	0.47	0.52	-	-
RHP6		<0.18	0.2	0.31	0.34	-	-
RHP11		24	26	210	230	77	40
RHP2		150	170	160	180	120	25
RHP16		60	68	70	79	-	-
RHP20		330	370	120	140	-	15
RHP1	Pohja	<0.18	0.2	0.58	0.64	-	-
RHP6		0.26	0.28	0.37	0.41	-	-
RHP11		310	350	190	210	160	61
RHP2		8.2	9.1	94	100	430	100
RHP16		200	260	240	320	-	-
RHP20		1.2	1.8	0.84	1.2	-	5.3

- = ei analysoitu

Pääsääntöisesti eri pisteiden välillä ja saman pisteen eri syvyyksillä saadut massavirrat vastasivat toisiaan suhteellisen hyvin. Sen sijaan absoluuttisten massavirtojen lukuarvot erosivat merkittävästi toisistaan. Tämä johtunee mm. siitä, että virtausmallin massavirta edustaa huomattavasti suuremmalle poikkipinta-alalle laskettua arvoa kuin keräimellä laskettu arvo. Piste RHP20 sijoittuu päästölähteen lähelle ja haitta-ainepitoisuus laskee varsin nopeasti syvemmälle kyllästyneessä vyöykkeessä mentäessä (taulukko 8). Virtausmallin laskentasolu ei kuitenkaan huomioi tätä pitoisuuden jyrkkää laskua vaan olettaa pitoisuuden yhtä korkeaksi koko laskentasolun korkeudelle (x metriä). Siksi mallin laskema massavirta on selvästi suurempi kuin keräimellä saatu. Pintaosan mallinnettu ja keräimillä mitattu massavirta on samaa suuruusluokkaa, koska pintaosassa ei esiinny voimakasta pitoisuusgradienttia.

Taulukko 8. Pisteen RHP20 kerrosvesinäytteen tetra- trikloorieteenipitoisuudet.

RHP20		
Syvyys putken päästä mitattuna (m)	Tetrakloorieteeni (µg/L)	Trikloorieteeni (µg/L)
11,5	4000	27
12,5	2700	20
13,5	2300	17
14,5	3200	34
15,5	1800	19
16,5	450	4,2
17,5	150	1,4
18,5	100	<1,0
19,5	92	<1,0
20,5	81	<1,0
21,5	81	<1,0
22,5	54	<1,0
23,5	21	<1,0
24,5	13	<1,0
25,5	17	<1,0

7 Huomioita ja pohdintaa

Passiivikeräimien avulla määritetyt pitoisuudet vastasivat vesinäytteiden avulla määritettyjä pitoisuuksia. Vesinäyte tulee kuitenkin nopeammin suurelta alueelta, jolloin siinä havaitut pitoisuudet kuvaavat eri tilannetta kuin passiivikeräimiin pidemmällä aikavälillä luonnollisen virtaaman toimesta kerääntyneet pitoisuudet. Kontaminaatiota eri näyteputkien välillä voidaan keräimiä käytettäessä välttää sillä näytteenottimet eivät ole kosketuksissa useamman pohjavesiputken veteen vaan kukin keräin altistetaan eri putkessa. Keräinten altistamiseen ei tarvita pumppuja tai muuta energiaa vaativia lisälaitteita. Pohjavettä ei ennen keräimien asettamista myöskään pumpata, jolloin haitta-ainepitoista vettä ei päädy maalle.

Passiivikeräimien asentaminen kuuteen pohjavesiputkeen ja kahteen syvyyteen kesti 2-3 tuntia, poisotto noin kaksi tuntia. Alussa asentaminen oli hitaampaa ja syvemmälle asennetun iFlux-keräimen vaijerin vetäminen lähemmäs pintaa olevan keräimen läpi aiheutti aluksi päänvaivaa, sillä keräimen ja pohjavesiputken väliin ei saanut jäädä tyhjää tilaa. SorbiCell-keräimien vesisäiliöiden kanssa tätä ongelmaa ei ollut, vaan eri syvyydellä altistetut keräimet voitiin asentaa erikseen. Perinteisen pohjavesinäytteen ja passiivikeräimien asentamiseen kului suurin piirtein sama aika, joten työkustannukset olivat samaa luokkaa. Sen sijaan kerrosvesinäytteenoton kustannukset olivat

perinteiseen näytteenottoon verrattuna lähes kaksinkertaiset. Vesinäytteiden analysointi oli edullisempaa kuin keräimien, mutta toisaalta keräimien avulla saadaan tulokseksi massavirta tai pitoisuus pidemmältä aikaväliltä. SorbiCell ja iFlux –keräimet mittaavat eri suureita, joka on hyvä huomioida tulosten suorassa vertailussa.

SorbiCell ja iFlux –keräimet mittaavat eri suureita, joka on hyvä huomioida tulosten suorassa vertailussa. Oman keräimen ja SorbiCell-keräimen antamat pitoisuudet Pohjankorven tutkimuspaikalla vastasivat hyvin toisiaan ja oman keräimen uuttomenetelmän optimointi voisi edelleen parantaa tuloksia. Haitta-ainepitoisuuksien pienentyminen myös reaktiivisen seinämän yläpuolella epäilytti hieman SorbiCell keräimien toisessa ja kolmannessa altistuksessa. Kahden keräintyypin antamat tulokset viittaavat kuitenkin siihen, että pitoisuus oli tosiasiallisesti laskenut. Mikäli keräimillä halutaan saada käsitys kokonaismassavirrasta (esim. koko pluumin poikkileikkauksen massavirta), tulee niitä asentaa pluumin poikki eri haitta-ainepitoisuusvyöhykkeille. Jos haitta-ainepluumin poikkipinta-ala on pieni, voidaan kohtuullisella määrällä keräimiä saada suhteellisen luotettava kuva kokonaismassavirrasta. Jos pluumi on leveä ja syvä, edellyttää kokonaismassavirran selvittäminen huomattavan keräinmäärän asentamista eri paikkoihin ja eri syvyyksiin. iFlux keräimet eivät anna suoraan pohjaveden haitta-ainepitoisuutta, vaan keräimeen kerääntyneen haitta-aineen massan. Näin ollen se soveltuu hyvin haitta-aineen massavirran laskemiseen ja seurantaan.

Lähteet

ALS (2019) https://www.alsglobal.com/en-us/services-and-products/environmental/sampling/passive-diffusion-bags-pdbs

Bonifacio, R.G., Nam, G.-U., Eom, I.-Y., Hong, Y.-S. (2017) Development of Solid Ceramic Dosimeter for the Time Integrative Passive Sampling of Volatile Organic Compounds in Waters Environmental Science and Technology 51:12557-12565.

Eijkelkamp (2011) SorbiCell CAN - A novel patented technology for passive sampling, of metals and nutrients from water. Eijkelkamp Agrisearch Equipment, November 2011. http://www.eijkelkamp.com/files/media/downloads/ap-127203esorbicellcan.pdf

Eurofins (2019) https://www.eurofins.com/30th-anniversary/30-years-of-scientific-innovation/examples-of-our-scientific-innovations/a-passive-revolution-in-water-sampling/

GSI Environmental (2019) https://www.gsi-net.com/en/services/environmental-investigation-remediation/the-tiger-sampler.html 29.5.2019

iFlux Sampling (2019) https://www.ifluxsampling.com/en-GB/groundwater-flux-sampling-23/operation-measurement-technology-24/

ITRC (2011) An ITRC Technology Overview Document: Use and Measurement of Mass Flux and Mass Discharge, ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council) www.itrcweb.org

Johnson, R.E. and Hajcak, C. A. (2007) Passive Diffusion Groundwater Samplers: A New Way to Sample Groundwater, Journal Environmental Claims Journal 19: 88-96. Published June 12 2007, https://doi.org/10.1080/10406020701422013 TECHNICAL DEVELOPMENTS COLUMN

Juvonen, J. ja Gustafsson, J. (2012) Ohje pohjaveden määrällisen ja kemiallisen tilan luokitteluun – päivitetyt arviointiperusteet. Suomen ympäristökeskus ja Ympäristöministeriö. 23.8.2012 lopullinen versio. 21.9.2015 lisätty liite 2.

Kivimäki, A-L., Reinikainen, J., Tuominen, S., Nystén, T., Eskola, P., Hjorth, S., Järvikivi, M., Sarkkila J., Heino, P. (2009) Pohjaveden puhdistaminen reaktiivisella seinämällä Koekohteena Oriveden Asemanseudun pilaantunut pohjavesialue, SUOMEN YMPÄRISTÖ 15.

Penttinen, Riina (2011) Maaperän ja pohjaveden kunnostus - yleisimpien menetelmien esittely, Suomen ympäristökeskuksen moniste 227

RESET (2014) Reaktiiviset seinämät pilaantuneen pohjaveden käsittelyssä, RESET-hanke 2014 http://syke.fi/hankkeet/reset

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.

STM (2015) Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. 1352/2015. http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151352

Verreydt, G., Bronders, J., Van Keer, I., Diels, L., Vanderauwera, P. (2010) Passive Samplers for Monitoring VOCs in Groundwater and the Prospects Related to Mass Flux Measurements, Ground Water Monitoring & Remediation, p. 114–126.

Vroblesky, D.A. and Hyde W.T. (1997) Diffusion Samplers as an Inexpensive Approach to Monitoring VOCs in Ground Water, GWMR Ground Water Monit. Rem. 17: 177

Ympäristöministeriö (2014) Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. Ympäristöhallinnon ohjeita 6/2014. Helsinki: Edita Prima Oy 2014.

Liitteet

Liite 1: SorbiCell –keräimen asennus.
Liite 2: iFlux-keräimien altistukseen tarvittavat esitiedot.
Liite 3: iFlux-keräimen asennus.
Liite 4: Pohjavesiputkikortit, Pohjankorpi
Liite 5: Pohjavesiputkikortit, Nikro