

Trihalometanipitoisuudet uima-allasvesissä

Taustaa

Vuoteen 2013 saakka Oulun seudun ympäristötoimen alueella olevien uima-altaiden allasvesien THM tulokset olivat olleet pääasiassa matalahkoja ja enimmäkseen selvästi alle toimenpiderajan 50 ug/l. Sen jälkeen THM-pitoisuudet alkoivat kasvaa ja/tai pitoisuudet alkoivat voimakkaasti vaihdella. Saman aikaan ajoittui alihankintalaboratorion vaihtuminen.

Rutiininäytteenotossa todettiin keväällä 2015 yhdestä allasvedestä (allas C) 130 ug/l THM (kloroformia). Ko. altaassa THM -pitoisuudet olivat olleet aikaisemmin matalia ja nyt jouduttiin pohtimaan altaan sulkemista. Uusintänäytteet em. altaasta ja kahdesta muusta altaasta (A ja D) otettiin 8 vrk myöhemmin ja toimitettiin tutkittavaksi kahteen eri laboratorioon. Valitettavasti laboratoriossa 1, jossa korkea pitoisuus (130 ug/l) oli aiemmin mitattu, näytepullo rikkoontui eikä tulosta saatu. Laboratoriosta 2 tulokseksi saatiin 20 ug/l. Altaan A tulos laboratoriossa 1 oli kaksikertainen (32 ug/l) verrattuna laboratorion 2 saamaan tulokseen (16 ug/l). Viisi päivää myöhemmin otettiin vielä altaista A ja C näytteet ja toimitettiin analysoitavaksi samoihin kahteen laboratorioon. Edelleen laboratorio 1 sai korkeampia tuloksia kuin laboratorio 2. Tulokset on koottu taulukkoon 1. Huomioitavaa on myös se, että rutiininäytteet on ottanut eri taho/hlö kuin myöhemmät vertailunäytteet. Altaan vettä ei ole välillä vaihdettu.

Taulukko 1: Kahden laboratorion THM-tulosten vertailu; THM kloroformina ug/l

analysoija	pvm/allas	allas A	allas B	allas C	allas D
Lab 1; rutiininäytteet	24.2.2015	51	28	130	28
Lab 1	4.3.2015	32		pullo rikki!	22
Lab2	4.3.2015	16		20	14
Lab 1	9.3.2015	24		24	
Lab 2	9.3.2015	17		21	

Tulosten valmistuttua tutkiskeltiin SYKEN pätevyyskokeen 11/2013 tuloksia. Tähän THM-määrityksiä testaavaan pätevyyskokeeseen osallistui 10 laboratoriota, joista seitsemän voidaan sanoa sen läpäisseen kloroformimäärityksen osalta. Tämän pätevyystestin perusteella laboratorioden tuloksissa oli merkittäviä eroja.

Syksyllä 2015 ja alkuvuodesta 2016 saatiin taas muutamia raja-arvon 50 ug/l ylittäviä tulouksia (80-85 ug/l), jotka uusintänäytteissä olivat kuitenkin matalampia (39-44 ug/l). Tämän jälkeen jatkettiin aiemmin kesken jäänyttä selvittelyä. Keväällä 2016 toimitettiin kahden eri altaan vedet tutkittavaksi kolmeen eri laboratorioon. Laboratoriot 1 ja 2 olivat samat kuin edellisessä vertailussa. Altaassa Y oli aiemmin todettu korkeita pitoisuuksia ja allas X tuli valituksi testimme, koska siinä oli tuolloin toistuvasti ollut kohonneita sitoutuneen kloorin

pitoisuuksia. Tulokset on koottu taulukkoon 2 ja siinä on myös näytteiden kloori- ja KMnO₄-pitoisuudet. Kaikki näytteet otti sama henkilö samalla näytteenottokerralla ja samalla tavalla.

Tuloksista voitaneen tehdä johtopäätös, että matalissa pitoisuuksissa eri laboratoriot saivat saman tuloksen mittausepävarmuuden huomioiden, mutta isommissa pitoisuuksissa syntyi eroja, jotka eivät selity mittausepävarmuudella.

Taulukko 2: Kahden altaan tulokset kolmen eri laboratorion määrittämänä, THM kloroformina ug/l; ilmoitetut mittausepävarmuudet 20-28 %.

	Lab 1	Lab 2	Lab 3	KMnO ₄ mg/l	vap Cl ₂ mg/l	sid Cl ₂ mg/l
Allas X	14	13	16	8,4	0,87	0,42
Allas Y	49	31	26	5,1	0,47	0,09

Keväällä 2016 SYKE toteutti uuden vertailukokeen THM-määritysten osalta (SYKE2/2016). Tähän osallistui vain neljä laboratoriota SYKE:n laboratorion lisäksi. Näistä neljästä kahden tuloksia voitiin pitää hyväksyttävänä kloroformin osalta. Heikosti menestyneistä toinen sai kautta linjan liian pieniä ja toinen liian isoja tuloksia.

Valviran laatima Allasvesiasetuksen 315/2002 soveltamisohjeluonnos oli lausunnolla syksyllä 2016 ja annoimme siitä lausunnon. Siinä yhteydessä nostimme esille myös THM-määritysten luotettavuuden ja isot tulosten vaihtelut/heilahtelut. => Saimme STM:stä tietoomme KVVY:n laboratoriossa tehdyn testausraportin, jossa oli todettu trikloorietikkahapon hajoavan headspace -näytteensyöttäjän uunissa kloroformiksi ja nostavan THM-pitoisuutta näytteissä, joissa on merkittäviä määriä trikloorietikkahappoa. Asia on saatu kuitenkin eliminoiduksi tekemällä näyte ennen analysointia happamaksi (pH 2) mineraalihakolla. Tästä asiasta on pidetty puheenvuoro laboratoriopäivillä 2012, mutta onko tämä tieto saavuttanut kaikki THM -analyysijä tekevät laboratoriot?

SYKE:n pätevyyskokeessa 11/2013 yhteen näytteeseen oli lisätty trikloorietikkahappoa, mutta yksikään osallistuneista laboratoriota ei tuolloin saanut kyseisestä näytteestä kloroformin osalta liian suurta/hylättyä tulosta. Pätevyyskoeraportissa kerrotaan näytteen valmistusta koskevassa kappaleessa: *'...näytteeseen oli lisätty trikloorietikkahappoa (TCA) 56 ug/l, sillä joissakin uima-allasvesissä verraten korkeissa pitoisuuksissa esiintyvän TCA:n tiedetään tietyissä näytteenkäsittelyolosuhteissa hajoavan kloroformiksi.'* Pätevyyskokeessa SYKE2/2016 vastaavaa TCA:n lisäystä ei ole tehty/testattu.

Uuden tutkimuksen lähtökohdat

Selvitettävänä oli, onko merkitystä sillä, mihin aikaan päivästä näyte altaasta otetaan; onko eroa, jos näyte otetaan aamulla (kun uimareita ei vielä ole ollut rikkomassa vesipintaa), tai illalla, jollin vettä on ikään kuin 'ilmastettu' uimareiden toimesta koko päivän ajan ja osan THM-yhdisteistä oletetaan haihtuneen.

Lisäksi selvitettiin, voiko tuloksissa olla rinnakkaisvaihtelua, koska edellisissä selvityksissä eri laboratoriot saivat rinnakkaisnäytteistä erilaisia tuloksia. Laboratorioissahan kyllä testataan rinnakkaisten tulosten vaihtelua osana laboratorion sisäistä laadunvarmistusta. Analysoidaanko näyte silloin samasta näytepullosta? Nyt otettaisiin rinnakkaiset näytteet jo altaalla.

Lisäksi testattiin muutamalla näytteellä, onko näytteenoton ja analysoinnin välisellä viiveellä vaikutusta tulokseen? Iso osa maassamme tutkittavista uima-allasvesien THM määrityksistä hankitaan alihankintana ja näytteenoton ja analysoinnin välillä tulee viivettä vähintään vuorokausi, mahdollisesti useampiakin.

Toteutus

Kohteiksi valittiin kolme sellaista allasta, joissa on viimeisten vuosien aikana todettu toimenpiderajan (50 ug/l) ylittäviä tai sen tuntumassa olevia THM -pitoisuuksia. Altaat A ja C ovat isoja altaita ja allas B on pieni allas, jossa vesitilavuus ja kävijämäärä ovat huomattavan pienet verrattuina A ja C altaisiin. THM-tulokset altaissa:

- **Allas A:** v. 2005-2017 aikana 4-79 ug/l ja kevään 2017 aikana ennen tätä testausta kolmessa eri mittauksessa 43-79 ug/l
- **Allas B:** v.2005-2017 vaihtelu 3-49 ug/l ja maalikuussa 2017 todettu 27 ug/l
- **Allas C:** v.2005-2017 vaihtelu 2-51 ug/l ja maaliskuussa 2017 todettu 29 ug/l.

Huom.: Vanhanaikainen syväreunainen allas, joka oli tarkoitus ottaa mukaan testiin, ja jossa THM –pitoisuudet ovat olleet yli toimenpiderajan useimmilla määrityskerroilla ja jossa haihtuvat triklooriyhdisteet todella saattavat jäädä uimareiden hengitysilmaan haitaksi, olikin testausta edeltävänä viikonloppuna vuotanut tyhjiin eikä sitä voitu ottaa mukaan testaukseen. Tilalle otettiin toinen allas C, joka ei ole syväreunainen.

Jokaisesta altaasta otettiin aamulla ennen uimalan avaamista kolme rinnakkaisnäytettä. Tällöin altaalla ei ollut vielä käynyt uimareita. Samoin iltapäivällä ja illalla otettiin kolme rinnakkaisnäytettä kustakin kolmesta altaasta.

Lisäksi kahdesta altaasta otettiin vielä kaksi lisänäytettä, jossa tutkittiin näytteenoton ja analysoinnin välisen viiveen vaikutusta tulokseen, vaikka käyttämässämme laboratoriossa sanottiin asiaa tutkitun eikä muutaman vuorokauden aikaviiveen ole havaittu vaikuttavan tulokseen.

Kaikki näytteet otettiin ti 16.5.2017. Näytteet säilytettiin kylmässä ja pakattiin kylmävaraajien kanssa kylmälaukkuihin matkan ajaksi. Aamu- ja iltapäivänäytteet lähetettiin näytteenottopäivänä illansuussa ja ne olivat laboratoriossa seuraavana aamuna. Iltanäytteitä säilytettiin yön yli jääkaapissa ja ne lähetettiin seuraavana päivänä illansuussa. Nämäkin näytteet olivat kuljetuksessa yön yli. Näytteet kuljetti Matkahuolto. Näytteenottoajat ja analysointipäivät on koottu tulostaulukkoon 3.

Kaikki näytteet otti sama henkilö ja samalla tavalla. Laboratorion toimittamissa näyteputkissa sanotaan olevan valmiina riittävä määrä natriumtiosulfaattia kloorin inaktivoimiseksi ja THM-yhdisteiden muodostumisen estämiseksi kuljetuksen aikana. Näytteenoton yhteydessä kaikkiin putkiin kuitenkin vielä lisättiin muutama kide natriumtiosulfaattia varmistamaan, ettei valmiina olevat kiteen päässet näytteenoton yhteydessä luiskahtamaan altaaseen. Näyteputket otettiin piripintaa eli ilmakuplaa ei jäänyt putkeen.

Analysoivan laboratorion antama kuvaus analyysimenetelmästä:

Näyte otetaan piripintaan kaasutiiviiseen pulloon, jossa on tiosulfaattia ehkäisemään THM:n muodostumista näytteenoton jälkeen. Näytepullon korkki avataan ja otetaan 10 ml osanäyte Headspace-pulloon, johon lisätään suolahappoa happamoimaan näyte ja estämään THM:n muodostuminen näytettä lämmitettäessä analyysilaitteessa. Headspace-näytteenotto ottaa Headspace-pullon ilmatilasta ilmanäytteen ja injektioi sen kaasukromatografiin. Analysoitavat yhdisteet havaitaan ja kvantitoidaan massaspektrometrisesti (HS-GC-MSD).

Tulokset ja pohdinta

Vaikka testaukseen valittiin altaita, joissa oli viimeisten kuukausien aikana todettu korkeahkoja THM-pitoisuuksia, näytteenottoajankohtana ei korkeita tai korkeahkoja pitoisuuksia ilmennyt kuin altaassa A. Kaikki yhtä aikaa (peräkkäin minuutin välein) otetut rinnakkaisnäytteet antoivat saman tuloksen. Ainoastaan A5 näytteessä saattaisi olla pientä pitoisuuden nousua, mutta sekin kyllä menee mittausepävarmuuden sisään. Kyseinen näyte analysoitiin yli kolme vuorokautta näytteenoton jälkeen. Tulokset on koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3: Allas A; iltapäivän näytteenottohetkellä uimareita 7 kpl, illalla 15 kpl. **Allas B;** iltapäivällä oli juuri ryhmä poistunut altaalta, illalla ei uimareita. **Allas C;** iltapäivällä uimareita 7 kpl, illalla useita kymmeniä.

Allas A	näytteenottoaika		analysointi	THM yht.	kloroformi	keskiarvo kloroformi	vaihteluväli
	näyte	pvm					
A1	16.5.	6;52	17.5.	40	39		
A2	16.5.	6;53	17.5.	39	38		
A3	16.5.	6;54	17.5.	36	35		
A4	16.5.	6;55	18.5.	37	36		
A5	16.5.	6;56	19.5.	42	41	37,8	30-45
A6	16.5.	13;20	17.5.	35	34		
A7	16.5.	13;21	17.5.	37	36		
A8	16.5.	13;22	17.5.	34	33	34,3	27-41
A9	16.5.	19;30	18.5.	30	29		
A10	16.5.	19;31	18.5.	29	28		
A11	16.5.	19;32	18.5.	26	26	27,7	22-33

Allas B	näytteenottoaika		analysointi	THM yht.	kloroformi	keskiarvo kloroformi	vaihteluväli
	näyte	pvm					
B1	16.5.	6;55	17.5.	13	13		
B2	16.5.	6;56	17.5.	13	13		
B3	16.5.	6;57	17.5.	12	12	12,7	10-15
B6	16.5.	13;26	17.5.	12	12		
B7	16.5.	13;27	17.5.	12	12		
B8	16.5.	13;28	17.5.	12	12	12	10-14
B9	16.5.	19;35	18.5.	13	13		
B10	16.5.	19;36	18.5.	13	13		
B11	16.5.	19;37	18.5.	12	12	12,7	10-15

Allas C	näytteenottoaika		analysointi	THM yht.	kloroformi	keskiarvo kloroformi	vaihteluväli
	näyte	pvm					
C1	16.5.	6;20	17.5.	15	15		
C2	16.5.	6;21	17.5.	15	15		
C3	16.5.	6;23	17.5.	14	14		
C4	16.5.	6;24	18.5.	12	12		
C5	16.5.	6;25	19.5.	13	13	13,8	11-17
C6	16.5.	13;00	17.5.	15	15		
C7	16.5.	13;01	17.5.	15	15		
C8	16.5.	13;02	18.5.	15	15	15	12-18
C9	16.5.	19;06	18.5.	12	12		
C10	16.5.	19;07	18.5.	11	11		
C11	16.5.	19;08	18.5.	11	11	11,7	9-14

Altaassa A voidaan nähdä THM-pitoisuuden pienenevän iltaa kohti. Toisessa isossa altaassa C vastaava pitoisuuden lasku ei ole niin selvä, mikä saattaa johtua matalammasta THM-pitoisuudesta. Eli veden pinnan voimakas rikkominen uimarien toimesta päivän aikana aiheuttaa trihalometaanien haihtumista, kuten arveltiin. Mutta pelkkä näytteenoton aiheuttama vedenpinnan rikkominen ei.

Johtopäätöksenä voidaan todeta, että kun näytteenoton suorittaa sama henkilö, samalla tavalla ja ohjeistuksen mukaisesti ja analysoinnin suorittaa sama laboratorio, eivät rinnakkaisten näytteiden THM-tulokset poikkea toisistaan. On kuitenkin huomattava se seikka, että vaikka näytepulloihin on jo valmiiksi lisätty kloorin inaktivoitkemikaalia, näihin kaikkiin näytteisiin lisättiin sitä vielä altaalla heti näytteenoton yhteydessä. Tällä varmistettiin mahdollinen THM-yhdisteiden muodostuminen näytepulloissa kuljetuksen/säilytyksen aikana, jos osa tiosulfaatista olisikin joutunut näytteenoton yhteydessä altaaseen.

Toinen seikka, jonka olen itse aiemmin laboratoriossa työskennellessäni todennut, että vaikka ohjeistuksessa sanotaan, ettei näyteastiaan saa jäädä ilmaa, kaikki näytteenottajat eivät onnistu ottamaan näytettä siten, ettei ilmaa näyteastiaan jäisi. Ja toisaalta ainakin joidenkin laboratorioden aiemmin käyttämiä isompia/laajasuisempia näytteenottoastioita on ollut erittäin hankala saada täytetyksi siten, ettei ilmakuplaa astiaan jää. Tässä testauksessa käytetyt näyteastiat oli helppo saada täyteen ja ilmattomaksi.

Mikä on ilmatilan vaikutus THM-pitoisuustulokseen? Laboratoriossa on testattu näyteastian ilmatilan vaikutusta: Näytepullosta on otettu 10 ml ja parin päivän kuluttua jälleen 10 ml. Eli ensimmäisen osanäytteen jälkeen näytepulloon jää ilmatila, eikä sillä ole ollut merkittävää vaikutusta THM-pitoisuuteen. Ravistelun vaikutusta ei ole testattu. Ravistelu kuvaisi mahdollista kuljetuksen aikaista liikettä näyteastiassa. Tällöin vettä pirskottuu pisaroiksi ja tämän vuoksi siitä todennäköisesti haihtuu enemmän haihtuvia yhdisteitä ilmatilaan. Todennäköisesti THM-pitoisuus pieneni tässäkin tapauksessa kuten uimarien aiheuttaman vedenpinna rikkoutumisen vaikutuksesta uima-altaalla.

Näytteenottajan vaikutus? Syksyllä 2014 Valviran julkaisemassa valvontaohjelmassa (Valtakunnallinen terveydensuojelun valvontaohjelma vuosille 2015-2019) oli selkeästi auki kirjoitettu se seikka, että näytteenottajalla on oltava riittävä pätevyys ja terveydensuojeluviranomaisen on pätevyys varmistettava sekä lisäksi kirjattava ulkopuolisen näytteenottajan pätevyysvaatimukset terveydensuojelun valvontasuunnitelmaan. Tämän jälkeen yksikössämme on vaadittu näytteenottopalveluita toteuttavilta näytteenottajilta ympäristönäytteenottajan sertifiointi (erikoistumisalana talous- ja uimavedet) tai laboratorioalan koulutus ja vähintään vuoden kokemus uima-allasvesianalytiikasta sekä mieluiten perehdytys sertifikaatin suorittaneen henkilön toimesta.

Laboratorion ja käytetyn menetelmän vaikutus. Tuloksethan saattavat olla isoja, jos laboratorion ei ole ollut tiedossa trikloorietikkahapon vaikutusta. Herääkin kysymys, onko trikloorietikkahapon muodostumisesta informoitu kaikkia uima-allasvesien THM-analysejä tekeviä laboratorioita. Valviran ohjeessa 2/2014 *Terveystuotteen mukaisissa tutkimuksissa käytettävät menetelmät* ei ole yksilöity lainkaan uima-allasvesien kemiallisia menetelmiä lukuun ottamatta ureanmääritysmenetelmää.

Mikä on näytteenottoajankohdan vaikutus vuositasolla? Useimmissa altaissa vesi vaihdetaan kokonaan kerran vuodessa ns. vuosihuoltotauon aikana. Osa vedestä vaihtuu vuoden aikana vähitellen, kun suodattimien huuhtelua tehdään allasvedellä ja tilalle otetaan korvausvettä läpi vuoden. Aiemmin ei ehkä kiinnitetty huomiota siihen, mihin aikaan kerran vuodessa otettava THM-näyte otetaan verrattuna veden vaihtoon. Viimeisten vuosien

aikana THM-näytteet on yksikössämme ohjeistettu otettavaksi siten, ettei niitä oteta heti veden vaihdon jälkeen vaan vasta joitakin kuukausia ennen seuraavaa vuosihuoltotaukoa.

Tutkimuksessa mukana olleen altaan A vettä käytetään suodattimien huuhteluun kaksi kertaa viikossa (ma ja pe aamuisin klo 6-7) ja kerrallaan uutta vettä arvioidaan tulevan 2-3 % koko vesitilavuudesta. Altaan B suodattimien huuhtelu tapahtuvat kerran viikossa torstaiaamuisin ja vesitilavuuden muutos on pieni. Altaan C vesi vaihtuu suodattimien huuhtelun seurauksena kuusi kertaa viikossa (ma, ti, ke, pe iltapäivisin klo 14-15 ja su sekä aamulla että iltapäivällä) ja kokonaisvesitilavuuden uusiutuminen on prosenttien luokkaa kerrallaan eli noin 6 % viikossa. Lisäveden otto altaalle ei selitä kaikkia THM-pitoisuuksien vaihteluita.

Olisikin syytä selvittää THM –pitoisuuden vaihtelu pitkällä aikavälillä saman altaan vedestä. Esimerkiksi altaasta otettaisiin näyte viikoittain aina samana viikonpäivänä ja samaan kellon aikaan vaikkapa muutaman kuukauden ajan. Jos altaan THM –pitoisuus todella vaihtelee viikosta toiseen erittäin paljon, ei THM:n määrittäminen 1 kerta/vuosi kerro juuri mitään! Tällä menettelyllä mahdollisesti selviäisi onko sattumaa, millaisen tuloksen tuolla kerran vuodessa otettavalla näytteellä satumme saamaan. Uima-allasvesiasetuksen mukaanhan THM-määrittäminen tulee tehdä vain kerran vuodessa, ellei ilmene erityistä syytä tiheämpään mittaukseen.

Olisiko ohjeisiin syytä lisätä tiosulfaatin lisääminen näytteenoton yhteydessä. Asia lienee yritetty tehdä näytteenottajille helpommaksi lisäämällä sitä jo valmiiksi näyte pulloon.