

HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN MONISTEITA 9/2002

UIMA-ALLASVESIEN TRIHALOMETAANI-PITOISUUKSISTA
Timo Lukkarinen ja Inkeri Kuningas

SISÄLLYSLUETTELO

Yhteenveto	3
Sammandrag	3
1. Johdanto	3
2. Trihalometaanit	4
3. Näytteenotto ja -käsittely	4
4. Analyysimenetelmistä	4
5. THM-pitoisuuksia allasvesissä	5
Taulukko 1. Vuonna 1995 analysoitujen allasvesien trihalometaanituloksia (neste-neste-uutto-GC/ECD).	5
Talukko 2. Vuonna 2002 analysoitujen allasvesien trihalometaanituloksia (P&T-ATD-GC/MSD).	5
Kuva 1. Kloroformimäärityksiä vuosina 1995 ja 2002. Tulosten lukumäärä on esitetty prosentteina kokonaislukumäärästä ja jaoteltu tietyille pitoisuusväleille.	6
Viitteet	6

Yhteenveto

Helsingin kaupungin ympäristökeskus tutki vuonna 1995 ja vuonna 2002 allasvesinäytteitä, joista mm. määritettiin allasveden klooripuhdistuksen yhteydessä syntyvien trihalometaanien (THM) pitoisuuksia. Kaikki allasvedet on otettu tutkimuksissa eri altaista.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen 315/2002 mukainen raja-arvo allasveden kloroformipitoisuudelle ($\leq 50 \mu\text{g/l}$) ylittyi aikaisemmissa otoksessa 13 %:lla näytteistä (6 kpl) ja uudemmassa otoksessa 7 %:lla (2kpl) näytteistä. Otosten laajuus oli 44 ja 29 näytettä. Suurin pitoisuus vuonna 1995 oli $135 \mu\text{g/l}$ ja vuonna 2002 se oli $120 \mu\text{g/l}$. Varhaisemmassa tutkimuksessa pitoisuuksien painoalue oli välillä $0-30 \mu\text{g/l}$ (77 % tuloksista). Vastaavasti uudemmassa tutkimuksessa painoalue oli välillä $0-20 \mu\text{g/l}$ (73 % tuloksista).

Sammandrag

Helsingfors stads miljöcentral undersökte trihalometanhalten (THM-halten) i 44 bassängvatten 1995 och 29 bassängvatten 2002. Trihalometaner uppstår när vatten med organiska orenheter rengörs med klor.

Enligt Social- och hälsovårdsministeriets förordning om kvalitetskrav på och kontrollundersökningar av bassängvatten i simhallar och badanläggningar får kloroformhalten i bassängvatten inte vara större än $50 \mu\text{g/l}$. 13 % av proven tagna år 1995 överskred värdet och 7 % 2002. Den största kloroformhalten i proven 1995 var $135 \mu\text{g/l}$ och 2002 $120 \mu\text{g/l}$. Största delen av resultaten i den äldsta undersökningen var mellan 0 och $30 \mu\text{g/l}$ (77 % av de tagna proven) och i den senaste undersökningen mellan 0 och $20 \mu\text{g/l}$ (73 %).

1. Johdanto

Uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laaduntarkkailu on aikaisemmin perustunut Lääkintöhallituksen ohjekirjeeseen 3/1988 (Yleisten uimaloiden ja uimarantojen terveydellinen valvonta). Valvontakäytäntö vaihteli sekä kunnittain että laitoksittain. Opetusministeriön vuosina 1995-1996 teettämän tutkimuksen perusteella julkaistiin Sosiaali- ja terveysministeriön (STM) asetus (315/2002) uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laadulle ja valvonnalle, jossa määritellään yksityiskohtaisia määräyksiä ja ohjeita allasveden laadusta ja valvonnasta /1-3/.

Asetuksessa 315/2002 on annettu allasveden mikrobiologisten laatuvaatuttajien lisäksi fysikaalis-kemiallisia laatuvaatuttajia, joiden laatuvaatimukset on pääsääntöisesti valittu siten, että klooridesinfioinnille taataan riittävän hyvät edellytykset. Fysikaalis-kemiallisista muuttujista on terveydelliset laatuvaatimukset annettu nitraatille ja trihalometaaneille (THM-yhdisteet).

Trihalometaaneja syntyy veden puhdistuksessa käytetyn kloorin ja epäpuhtautena esiintyvän orgaanisen aineksen reagoidessa keskenään. Suurina pitoisuuksina myrkyllisiä trihalometaaneja vapautuu allasvesistä hengitysilmaan sitä enemmän mitä suuremmat pitoisuudet niitä on vedessä. Ulkoilma-altaissa oletetaan ilman vaihtuvuuden olevan niin suuri, että asetus 315/2002 ei koske ulkoilma-altaiden trihalometaanipitoisuuksia.

Viime vuosina trihalometaaneja on tutkittu Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen laboratoriossa lähinnä talousvesistä asetuksen STM461/2000 kunnille tuoman talousvesien valvontavelvoitteen myötä (Asetus 461/2002 talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista). Nyt THM-analyysit ovat lisääntyneet asetuksen 315/2002 myötä.

2. Trihalometaanit

Trihalometaani on yhdiste, jossa metaanin neljästä vetyatomista kolme on korvautunut halogeeniatomilla (fluori F, kloori Cl, bromi Br, jodi I). Uimaveteen muodostuu trihalometaaneja lähinnä kloorin ja orgaanisten epäpuhtauksien reaktiotuotteina. Jos vesi sisältää halogeeneista ainoastaan klooria, muodostuu reaktiotuotteena trihalometaaneista vain kloroformia (trikloorimetaani). Veden sisältäessä kloorin lisäksi luonnosta peräisin olevaa bromidia, voi muodostua myös diklooribromimetaania, dibromikloorimetaania ja bromoformia (tribromimetaania).

Koska bromidi muodostaa orgaanisen aineksen kanssa vedessä trihalometaaneja helpommin kuin kloori, voi bromidipitoisemmissa vesissä (esim. jos vesijohtoverkostovedessä bromidia n. 0,5 mg/l) syntyä pääasiassa kahta eniten bromia sisältävää trihalometaania. Tällöin kloroformia ei juuri synny, vaikka klooripitoisuus olisi 1-2 mg/l. Pienissä bromipitoisuuksissa (< 0,5 mg/l) syntyy pieniä määriä diklooribromimetaania /1/.

Suurina pitoisuuksina hengitettynä trihalometaanit ovat myrkyllisiä ja niiden epäillään olevan hengitettynä karsinogeenisia eli syöpää aiheuttavia. Trihalometaanien haihtuvuuden vuoksi on niitä kaasumaisena eniten juuri uimaveden pinnan yläpuolella, missä uimarit hengittävät. Trihalometaanien pitoisuuden määrittäminen on helpompaa vedestä kuin hengitettävästä ilmasta.

Trihalometaanien syntymistä voidaan ehkäistä puhdistamalla vesi mahdollisimman hyvin orgaanisesta aineksesta. Myös veden alhainen klooripitoisuus ja puhdistuskierrossa olevan veden ilmastus auttavat. Aktiivihiilisuodatuksella voidaan vähentää veden THM-pitoisuutta, mutta käytännössä aktiivihiili säilyy trihalometaaneille aktiivisena vain muutaman kuukauden, vaikka taloudellinen vaihtoväli on muuten noin kaksi vuotta. Veden desinfiointi otsonoinnilla ei muodosta kloorauksen tavoin trihalometaaneja.

Allasvesien laatuvaatimus $\leq 50 \mu\text{g/l}$ koskee vain kloroformin pitoisuutta, sillä haihtuvimpana THM-yhdisteenä juuri kloroformin pitoisuus veden pinnan yläpuolella on suurin. Laatuvaatimus ei tarkoita trihalometaanien pitoisuuksien summaa. Tutkimustuloksissa tulee kuitenkin mainita kaikkien trihalometaanien pitoisuus, sillä kloroformin sijaan jonkin muun trihalometaanin pitoisuus voi olla koholla.

3. Näytteenotto ja -käsittely

Näytepulloina käytetään joko lasihioskorkillisia tai tiiviillä teflontiiivisteisellä korkilla varustettuja lasipulloja. Sopiva näytepullon koko on 100 ml tai suurempi. Trihalometaaneja voi muodostua vapaata klooria ja orgaanista ainesta sisältävissä vesissä myös näytteenoton jälkeen, minkä vuoksi THM-näytteet tulee kestävöidä laittamalla näytepulloon kiteistä tai nestemäistä tiosulfaattia ennen näytteenottoa. Kuten muitakin haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC) sisältäviä näytteitä otettaessa, pullot täytetään piripintaan (ylitäyttö). Näin vältetään haihtuvien yhdisteiden häviäminen vedestä pullon ilmatilaan ja sitä kautta pulloa avattaessa laboratorion ilmatilaan. Näytteet tulee säilyttää kylmässä koko näytteenoton jälkeisen ajan aina analysointiin saakka ja ne tulee analysoida mahdollisimman pian. Näin näytteen laatutekijät eivät ehdi muuttua ennen analysointia.

4. Analyysimenetelmistä

Syyskuuhun 1999 saakka trihalometaanit on määritetty Helsingin kaupungin ympäristökeskuksessa standardin SFS-EN ISO 10301:1997 periaatteen mukaisesti /4/. Neste-neste-uutossa trihalometaanit eristetään vedestä pentaaniuutolla. Uutetta injektoidaan ruiskulla kaasukromatografiin, mistä ne havaitaan EC-detektorilla (elektroninsiippausdetektori). Yhdisteiden identifiointi perustuu malliaineiden retentioaikoihin kaasukromatografissa ja pitoisuuden määrittäminen malliaineilla tehtyihin kalibrointisuoriin.

Syyskuusta 1999 alkaen on trihalometaanit analysoitu valmisteilla olevan standardin ISO/DIS 15680:2001 periaatteen mukaisesti /5/. Trihalometaanit eristetään vedestä ottamalla osanäyte, jota kuplitetaan näyteastiassa

heliumkaasulla (Purge). Näyteastiasta vapautuva kaasuvirta ohjataan Tenax TA jauhetta (adsorbentti) sisältävän näytteenottoputken läpi, jolloin vedestä vapautuneet yhdisteet tarttuvat adsorbenttiin (Trap). Automaattisessa Termodesorptorissa (ATD) näytteenottoputkea kuumennettaessa yhdisteet vapautuvat adsorbentista ja laitteen kaasuvirta syöttää yhdisteet kaasukromatografiin. Yhdisteet identifioidaan massaselektiivisellä detektorilla (MSD) saatujen massaspektrien vertailulla malliaineilla saatuihin massaspektreihin. Pitoisuus määritetään malliaineilla tehtyjen kalibrointisuorien avulla.

5. THM-pitoisuuksia allasvesissä

Tässä esitetyt tulokset ovat peräisin kahdelta eri ajanjaksolta ja saatu kahdella yhtä luotettavalla menetelmällä. Vuonna 1995 tutkittiin Helsingin kaupungin uimahallivesien trihalometaanipitoisuuksia 44:stä näytteestä (Taulukko 1). Tämän jälkeen ei THM-määrittäjiä ole allasvesille laboratorioltamme juuri tehty ennen vuotta 2002, jolloin asetuksen 315/2002 velvoitteet toivat kyseiset analyysit ajankohtaisiksi. Tämän julkaisun kirjoitushetkellä joulukuussa 2002 oli laboratoriossamme analysoitu kuluneen vuoden aikana trihalometaanit 29:stä allasvesinäytteestä (Taulukko 2). Näytteet ovat peräisin pääasiassa eteläisestä Suomesta.

Taulukko 1. Vuonna 1995 analysoitujen allasvesien trihalometaanituloksia (neste-neste-uutto-GC/ECD).

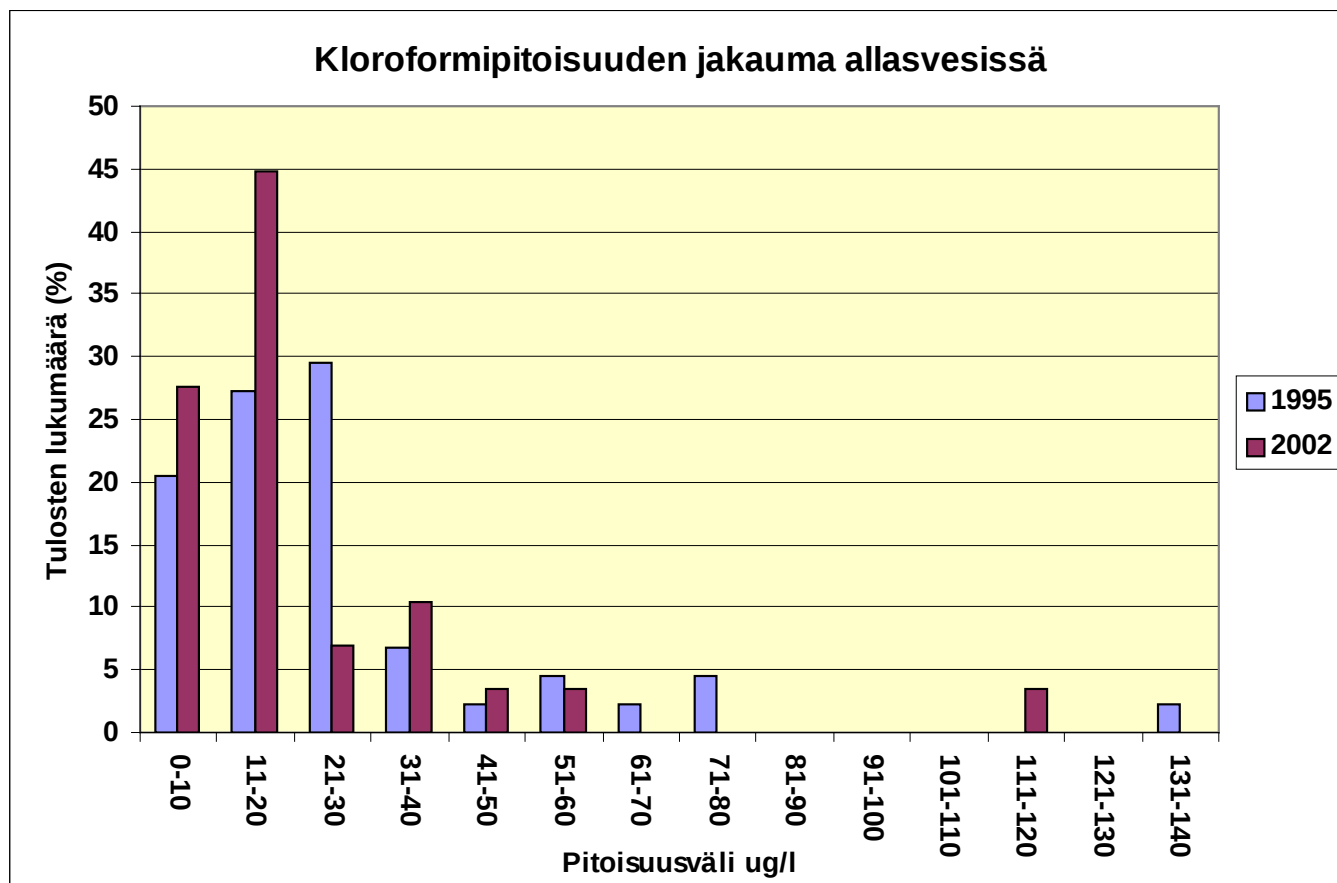
Yhdiste	n kpl	Keskiarvo µg/l	Mediaani µg/l	Suurin pitoisuus µg/l	Pienin pitoisuus µg/l
Kloroformi	44	26	22	135	<0,5
Bromidikloorimetaani	44	1,4	1,3	3,3	<0,5
Dibromidikloorimetaani	44	<0,5	<0,5	1,1	<0,5
Bromoformi	44	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Talukko 2. Vuonna 2002 analysoitujen allasvesien trihalometaanituloksia (P&T-ATD-GC/MSD).

Yhdiste	n kpl	Keskiarvo µg/l	Mediaani µg/l	Suurin pitoisuus µg/l	Pienin pitoisuus µg/l
Kloroformi	29	21	17	120	1,7
Bromidikloorimetaani	29	<0,5	<0,5	1,7	<0,5
Dibromidikloorimetaani	29	<0,5	<0,5	2,5	<0,5
Bromoformi	29	<0,5	<0,5	1,8	<0,5

Kahden taulukon tuloksia ei voi suoraan verrata keskenään, sillä kyseessä on eri uimahallien allasvesistä tehtyjä määrittäjiä ja otokset ovat erisuuruisia. Kloroformin pitoisuuksien keskiarvo ja mediaani (keskimmäisten lukujen keskiarvo) ovat otosten välillä lähes samaa suuruusluokkaa, joskin ne ovat vuoden 1995 tuloksissa 5 µg/l korkeammat (26 ja 22 µg/l) kuin vuoden 2002 tuloksissa (21 ja 17 µg/l). Otosten suurimmat pitoisuudet ovat myös samaa suuruusluokkaa välillä 120 – 135 µg/l. Suuria pitoisuuksia, yli 50 µg/l havaittiin vuoden 1995 otoksessa prosentuaalisesti kaksinkertainen määrä verrattuna otokseen vuodelta 2002 (Kuva 1).

Muiden trihalometaanien kuin kloroformin pitoisuudet ovat olleet hyvin pieniä verrattuna kloroformin pitoisuuksiin. Vuoden 1995 tutkimuksissa ei olla todettu bromoformia allasvesinäytteissä, mutta 2002 sitä on ollut kvantitoitavia määriä yhdessä näytteessä. Kyseisestä näytteestä löytyi kaikkia neljää tarkasteltavaa THM-yhdistettä, kutakin 1,4 – 2,5 µg/l. Näyte ei ole peräisin Helsingistä.



Kuva 1. Kloroformimäärittäyksiä vuosina 1995 ja 2002. Tulosten lukumäärä on esitetty prosentteina kokonaislukumäärästä ja jaoteltu tietyille pitoisuusväleille.

Vertailtaessa näytteiden pitoisuuksia kuvasta 1, havaitaan että vuoden 1995 tutkimuksissa näytevesien kloroformipitoisuudet ovat painottuneet pitkälti pitoisuusvälille 0 – 30 µg/l. Vuoden 2002 tutkimusten tulokset ovat painottuneet pienempien pitoisuuksien alueelle 0 – 20 µg/l.

Viitteet

1. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus 315/2002. Uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista – soveltamisopas. Sosiaali- ja terveysministeriö, Opetusministeriö ja Suomen Uimaopetus- ja Hengenpelastusliitto ry 2002. Alfabox Oy, Helsinki.
2. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (315/2002).
3. Finlex (19.12.2002): <http://www.finlex.fi/linkit/sd/20020315>
4. SFS-EN ISO 10301:1997. Veden laatu. Helposti haihtuvien halogenoitujen hiilivetyjen määrittäminen kaasukromatografisesti.
5. ISO/DIS 15680:2001. Water quality - Determination of certain monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and chlorinated compounds - gas-chromatographic method using purge and trap and thermal desorption