

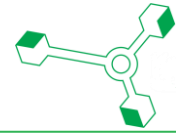
KESKLABOR  
Eesti Keskkonnauuringute Keskus

CENTRAL LAB  
Estonian Environmental Research Centre

**Veekeskkonnale ohtlike prioriteetset ja ohtlike ainete seirete ja uuringut kvaliteedi tõstmise uuenduslik proovivõtumetoodikate kasutuselevõtu kaudu.**

Tallinn 2016





**Töö nimetus:** Veekeskkonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmine uuenduslike proovivõtumetoodikate kasutuselevõtu kaudu.

**Töö autorid:** Vallo Kõrgmaa, Laine Parts, Siiri Kaupmees, Krista Mõts, Katri Vooro

Töö teostaja:

Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ

Marja 4D

Tallinn, 10617

Tel. 6112 900

Fax. 6112 901

[info@klab.ee](mailto:info@klab.ee)

[www.klab.ee](http://www.klab.ee)

**Lepingu nr:** 3-2\_3/3198-6/2015

Töö valmimisaeg: 22.12.2016

Töö on tehtud SA Keskkonnainvesteeringute Keskus toetusel.



Käesolev töö on koostatud ja esitatud kasutamiseks tervikuna. Töös ja selle lisades esitatud kaardid, joonised, arvutused on autoriõiguse objekt ning selle kasutamisel tuleb järgida autoriõiguse seaduses sätestatud korda. Töö omandamine, trükkimine ja/või levitamine ärilistel eesmärkidel on ilma Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ kirjaliku nõusolekuta keelatud. Töös toodud info kasutamine õppe- ja mitteärilistel eesmärkidel on lubatud, kui viidatakse algallikale. Andmete kasutamisel tuleb viidata nende loojale.



## Sisukord

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 1.     | Sissejuhatus .....   | 5  |
| 2.     | Proovivõtt ohtlike ainete uuringuteks ja seireteks .....   | 6  |
| 2.1    | Punktproovid .....   | 6  |
| 2.2    | Keskmistatud proovid .....   | 6  |
| 2.3    | Millist proovivõtumeetodit eelistada? .....  | 7  |
| 3.     | Passiivne proovivõtt .....   | 10 |
| 3.1    | Põhimõte .....   | 10 |
| 3.2    | Referentsainete kasutamine .....   | 12 |
| 3.3    | Chemcatcher .....  | 13 |
| 4.     | Uuritavad ained .....  | 16 |
| 4.1    | Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH-id) .....  | 16 |
| 5.     | Katselaborile esitatavad nõuded .....  | 18 |
| 5.1    | Proovivõtt .....   | 18 |
| 6.     | Metoodika .....  | 20 |
| 6.1    | Seadme ettevalmistus .....   | 20 |
| 6.1.1  | SPE filtri SDB-XC konditsioneerimine .....   | 20 |
| 6.2    | Passiivse proovivõtuseadme hoidmine ja ladustamine .....   | 21 |
| 6.3    | Identsete proovivõtuseadmete paigaldamine .....  | 21 |
| 6.4    | Taustaproovid .....  | 21 |
| 6.5    | Proovivõtuseadme paigaldamine ja eemaldamine .....   | 22 |
| 6.5.1  | Transport .....  | 22 |
| 6.6    | Sobiva aja leidmine seadme paigaldamiseks .....  | 22 |
| 6.7    | Proovivõtuseadmete paigaldamise protseduur .....   | 22 |
| 6.8    | Väljavõtmise protseduur .....  | 24 |
| 6.9    | Analüütide ekstraktsioon passiivproovivõtu seadmetest ja analüüsiks ettevalmistus .....          | 25 |
| 6.10   | PAH-ide sisalduse määramine .....  | 25 |
| 6.11   | Kalibreerimine .....   | 26 |
| 6.12   | Kalibreerimine labori tingimustes .....  | 26 |
| 6.12.1 | Kalibreerimine välitingimustes .....   | 26 |
| 7.     | Tulemused .....  | 28 |
| 7.1    | Laboris läbiviidud katsed .....  | 28 |
| 7.2    | Mõõtmised keskkonnas .....   | 31 |
| 7.2.1  | Proovivõtukohtade ja -tingimuste kirjeldus .....   | 34 |
| 7.3    | Passiivse proovivõtu proovivõtumäära ( $R_s$ ) leidmine .....                                    | 35 |
| 7.3.1  | $R_s$ määramine laborikatsete baasil .....   | 35 |
| 7.3.2  | $R_s$ määramine arvestades nii laborikatsete kui ka väimõõtmiste tulemusi .....                  | 36 |
| 7.4    | PAH-ide aja keskmised kontsentratsioonid Pärnu jões määratuna passiivse proovivõtuseadmega ..... | 38 |



|   |    |
|---|----|
| 8. Kokkuvõte.....                             | 40 |
| 9. Kasutatud kirjandus.....                   | 41 |
| Lisa 1. Laborikatsete analüüsitulemused ..... | 42 |



## 1. Sissejuhatus

Direktiivid 2000/60/EÜ ja 2013/39/EÜ seavad eesmärgiks kindlaks teha pinnavee saastumise põhjused ja tegelda heitega selle tekkekohas, majanduse ja keskkonna seisukohast kõige tõhusamal viisil. Üheks meetodiks reostusallikate väljaselgitamisel ja veekeskkonna prioriteetsete ainetega reostajate tabamiseks on passiivse proovivõtu kasutuselevõtt.

Praegusel ajal kasutatakse proovivõtumetoodika, mis baseerub punktproovide võtmisel, ei võimalda teha pikaajalisi järeltõus ohtlike ainete sisalduse kohta veekeskkonnas ning seab kriitilisi piiranguid ohtlike ainetega veekeskkonna reostajate väljaselgitamisele. Passiivse proovivõtu meetodika kasutuselevõtt tõstab oluliselt Eesti riigi võimekust tegeleda veekeskkonna ohtlike ainetega reostajatega ning tagab kvaliteetsemad tulemused seirete ning uuringute elluviimisel.

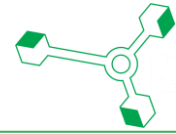
Passiivne proovivõtt on proovivõtu viis, mis põhineb analüüdi levimisel uuritavast keskkonnast vastuvõtvasse faasi passiivproovivõtu seadmes analüüdi keemiliste potentsiaalide ja/või kontsentratsioonide erinevuse tõttu kahes keskkonnas: a) uuritava aine voog ühest keskkonnast teise jätkub tasakaalu saavutamiseni süsteemis või b) proovivõtu aja lõppemiseni.

Passiivproovivõtu seadmed jagunevad vastavalt ühendite omadustele:

- polaarsed orgaanilised ühendid
- mittepolaarsed orgaanilised ühendid
- anorgaanilised ühendid, kaasa arvatud metallid

Reostusained kuhjuvad passiivproovivõtu seadme vastuvõtufaasis teatud aja jooksul kokkupuutes pinnaveega. Seejärel eraldatakse need laboris seadmest ja leitakse keemilise analüüsiga iga saasteaine akumulatsioon kogus.

Käesoleva projekti eesmärgiks oli hankida passiivse proovivõtu seadmed, välja töötada meetodika passiivseks proovivõtuks ja katsetada saadud meetodikat välitingimustes.



## 2. Proovivõtt ohtlike ainete uuringuteks ja seireteks

Eesti riigi võimekus selgitada välja prioriteetsete ja ohtlike ainete emiteerijaid keskkonda on olnud siiani limiteeritud "heale õnnele", st. mittekonstantsete ohtlike ainete heidete korral sõltub veekeskonna reostajate väljaselgitamine ainult juhusest. Näiteks, KIKi projektid "Prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüs Pärnu jões reostusallika kindlaks määramiseks ning reostuse lõpetamiseks [1]" ja "Prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüs Halliste jões Abja Paluoja piirkonnas reostusallika kindlaks määramiseks ning reostuse lõpetamiseks [2]" on tõstatanud terava küsimuse prioriteetsete ainete emiteerijate leidmise võimalikkusest kasutades ainult punktproove jõgedest prioriteetsete ainete määramiseks. Liikuvus jõevees ei võimalda punktproovid teha pikaajalisi järeldusi.

Proovivõttstrateegiate valimisel tuleb lähtuda alati proovivõtu eesmärgist, kuid tuleb arvestada ka ohtlike ainete omadustest tulenevate (võimalike) piirangutega (nt lenduvus, lagunemine UV-kiirguse toimel) proovivõtumetodi ja -vahendi valikul.

### 2.1 Punktproovid

Punktproovid on diskreetsed veeproovid, mida tavaliselt võetakse käsitsi, kuid neid võib võtta ka automaatselt, kas veekogu pinnalt, põhjast või teatud sügavuselt [8].

Iga proov **iseloomustab vee kvaliteeti tavaliselt ainult selle võtmise ajal ja kohas**. Automaatne proovivõtt on võrdne rea selliste proovidega, mis on võetud eelnevalt valitud ajal või vooluintervallide alusel. Punktproove on soovitatav kasutada siis, kui [8]:

- uuritava vee vool ei ole ühtlane;
- uuritavate parameetrite väärtused ei ole püsivad;
- keskmistatud proovi kasutamine varjaks individuaalsete proovide lühiajalised muutused või kui proovid võiksid isegi omavahel reageerida.

Punktproove tuleks võimalusel võtta võimaliku saastumise kindlakstegemiseks, saastumise ulatuse hindamisel või automaatsete üksikproovide kogumise korral selleks, et määrata saasteainete esinemise kellaeg. Neid võib võtta ka põhjalikumate plaanide eeluuringuks. Punktproovid on asendamatud siis, kui proovivõtuplaani eesmärk on uurida, kas vee kvaliteet jääb alati normide piiresse, sõltumata keskmistest näitajatest. Punktproove tuleb võtta ebastabiilsete parameetrite määramiseks, nagu lahustunud gaaside kontsentratsioon, jääkkloor ja lahustuvad sulfiidid [8].

### 2.2 Keskmistatud proovid

Keskmistatud proove võib võtta käsitsi või automaatselt, sõltumata proovivõtu viisist (voolust, ajast või mahust sõltuv). Pidevalt võetud proovid võib kokku valada keskmistatud proovideks. **Keskmistatud proovid annavad teavet keskmise koostise kohta**. Seega tuleb enne proovide ühendamist veenduda, kas selliseid andmeid vajatakse või ega uuritav(ad) näitaja(d) proovide



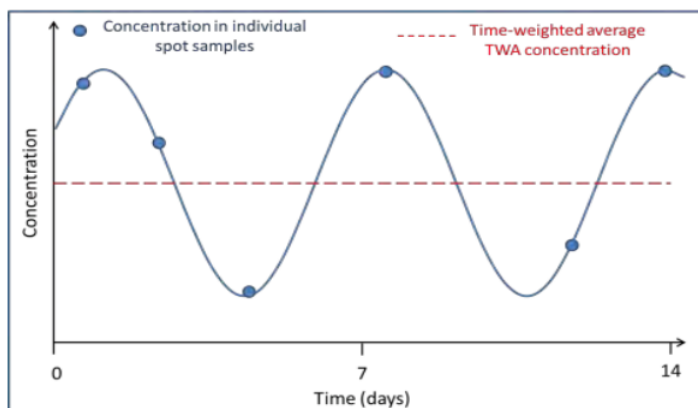
võtmise perioodi jooksul oluliselt ei muutu. Keskmistatud proovid on väärtuslikud siis, kui vee keskmine kvaliteet peab vastama piirnormile [8].

Automaatsete proovivõtuvahendite kasutamine võib anda eeliseid paljudes proovivõtu olukordades, kuna need võimaldavad ilma inimese sekkumiseta võtta pidevaid proove või prooviseeriaid. See on eriti kasulik keskmistatud proovide võtmisel ning ajaliste kvaliteedimuutuste uurimiseks [8].

Automaatsed proovivõtuvahendid võivad olla diskreetsed või pidevat tüüpi ning need võivad töötada aja- või voolu-proportsionaalsuse režiimis [8].

### 2.3 Millist proovivõtumeetodit eelistada?

Proovivõtumeetodi valikul tuleb lisaks proovivõtu eesmärgile arvestada nii saasteainete omadustest tulenevate piirangute (proovivõtuvahendite inertsus, adsorptsioon), kui ka nende sisalduste võimalike kõikumistega keskkonnas. Joonisel 1 on illustreeritud olukorda, kus jõevees olevate saasteainete hulk on ajas varieeruv. Kui võtta punktproov nn „kõrge kontsentratsiooni hetkel,“ siis võib uuringu andmete edasisel interpreteerimisel tekkida olukord, kus saasteaine hulka keskkonnas hinnatakse liiga kõrgeks ning uuringu tulemuste põhjal tehtavad otsused on ülehinnatud. Sama situatsioon võib tekkida ka alahindamisega. Keskmistatud proovid võimaldavad vähendada juhuslikkusest tulenevat viga ning teha pikaajalisi järeldusi veekeskkonna seisundi kohta.



Joonis 1. Ajas keskmistatud proovi ja punktproovide võrdlus.

Tabelis 1 on toodud erinevate proovivõtumeetodite eelised ja puudused. Lisaks eelpool kirjeldatule tuleb tagada, et proovivõtuvahendid ei rikuks proovi kvaliteeti. Automaatse proovivõtu juures kasutatakse tavaliselt proovivõtutorusid (voolikuid). **Seega kohalduvad proovianumate materjalide valimise juhendid ka proovivõtutorudele.** Masinad pumpavad töö käigus masinate sees olevatesse proovianumatesse jõeveett ning kasutavad selleks erinevaid pumbasüsteeme. Masina valik sõltub konkreetsest proovivõtu olukorrast. Lihtsaid automaatseid masinaid võib programmeerida proove võtma määratud ajavahemike tagant või panna käivituma mõne välise märguande peale, milleks võib olla näiteks tugeva vihmasaju põhjustatud signaal. Paljud ajaintervalliga masinad on loodud võtma 24 proovi ehk 24-tunnise perioodi jooksul üks proov iga tunni tagant. Sageli saab aegu valida nii, et



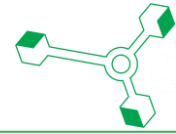
näiteks kõik 24 proovi võib võtta mingi muu ajaperioodi jooksul. Tüüpiline seade võib katta näiteks 8-tunnise tööpäeva, ehk võtta ühe proovi iga 20 minuti tagant; või katta ühe nädala ehk võtta ühe proovi iga 7 tunni tagant. Kui vooluandmed on teada, võib käsitsi koostada voolu-proportsionaalse proovi, segades kokku sobivad alikvoodid aegrea proovidest [8].

**Tabel 1. Erinevate proovivõtumeetodite võrdlus**

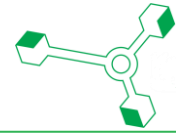
| Meetod  | Eelised   | Puudused  |
|---|---|---|
| Punktproov  | <ul style="list-style-type: none"><li>Suhteliselt madal hind</li><li>Annavad hea ülevaate hetkeolukorrast konkreetses kohas sel ajahetkel</li><li>Võimaldab koguda proove kõigi ainete analüüsimiseks</li><li>Proovivõtuvahendite võimalik mõju proovi kvaliteedile on minimaalne</li></ul>                       | <ul style="list-style-type: none"><li>Uuritava maatriksi kirjeldamine on piiratud</li><li>Tulemusi ei ole võimalik ekstrapoleerida</li><li>Korduv proovivõtt on vajalik</li><li>Energia- ning ajakadu on suurem</li></ul>                               |
| Passiivne proovivõtt  | <ul style="list-style-type: none"><li>Ühtlustatud saasteainete kontsentratsioon</li><li>Keskmine vandalismi oht</li><li>Parim meetod andmete kogumiseks</li><li>Seadmete hind on suhteliselt madal</li><li>Samaaegselt on võimalik võtta proove mitmest erinevast kohast</li><li>Ei vaja energiaallikat</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>Tõhusus sõltub keskkonnateguritest (temperatuur, voolu kiirus, ummistumine)</li><li>Ei ole sobilik lühiajaliseks proovivõtuks</li><li>Meetod on uus ning seetõttu on võrdlusandmete kasutamine piiratud</li></ul> |
| Keskmistatud proovid  | <ul style="list-style-type: none"><li>Ühtlustatud saasteainete kontsentratsioon</li><li>Kirjeldab keskmisi tingimusi proovivõtumaatriksis proovivõtu ajal</li><li>Proov koosneb osaproovidest</li></ul>   | <ul style="list-style-type: none"><li>Välise energiaallika kasutamine on vajalik</li><li>Osaproovide kohta ei ole võimalik eraldi andmeid saada</li><li>Arvestada tuleb seadmete võimaliku mõjuga proovivõtu kvaliteedile</li></ul>                     |
| <ul style="list-style-type: none"><li>Vooluhulga järgi keskmistatud</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>Suurem täpsus</li><li>Osaproovide hulk (või maht) on sõltuv vooluhulgast</li></ul>  | <ul style="list-style-type: none"><li>Suhteliselt kallid, sest vajab ka vooluhulga mõõtmist proovivõtu ajal</li><li>Ebakorrektned seadistused võivad kaasa tuua kas liiga suured või liiga väikesed proovide kogused</li></ul>                          |
| <ul style="list-style-type: none"><li>Aja järgi keskmistatud</li></ul>        | <ul style="list-style-type: none"><li>Osaproovide maht on fikseeritud ning proove kogutakse kindla ajavahemiku tagant</li><li>Aja ning energia kokkuhoid</li></ul>  | <ul style="list-style-type: none"><li>Võib tekkida olukordi, kus osaproove kogutakse kas tagasivoolu tingimustes või jääb osaproov võtmata, sest vett ei ole</li><li>Ei arvesta vooluhulga ja -kiiruse varieerumisest põhjustatud muutustega</li></ul>  |

Kui proov jääb seadmesse pikemaks ajaks, siis tuleb veenduda, et proov ei degradeeruks või et see oleks sobilikult stabiliseeritud. Kui uuritav näitaja on kergesti muutuv, siis tuleb proovianumatesse panna vastav konservant (vt ISO 5667-3). Anumasse viidud proovi hulk peab olema piisav, et konservant seguneks prooviga. Võib esineda olukordi, kus on vaja mõõta näitajaid või kasutada konservante, mis üksteist välistavad. Sellistel juhtudel tuleb kasutada mitut proovivõtuseadet. Sellise kasutamise korral täidetakse proovianumad väga lühikese ajaga, näiteks 1 kuni 2 minuti jooksul, mis on lähend „diskreetsele“ proovile [8].





On oluline et proovivõtuseade või selle proovide hoidla ise ei põhjustaks proovide riknemist, mille tagajärjel ei oleks proovid enam esinduslikud. **Proovitoru alates proovivõtupunktist kuni seadmeni ei tohi proovi saastada.** Näiteks kui plaanitakse analüüsida metalle, ei tohi kasutada vasktorustikku. Alati on **eelistatud inertsete materjalide**, nagu PTFE või roostevaba terase, kasutamine. See käib ka sisendi juures kasutatavate filtrite kohta. Selleks, et vältida tahkete ainete settimist, peab sissevõtutorus tagama piisava voolu ning soovitatav on kasutada ühtlase, üle 9-millimeetrise sisemise diameetriga torusid. Automaatseadmed peavad olema võimelised torudesse jäänud proovivee jäägid välja pesema. Igasugused „surnud“ ruumalad tuleb hoida minimaalsetena. Seadet tuleb regulaarselt hooldada ja puhastada. Bakterite ja muu mustuse kogunemise vältimiseks on oluline puhastada proovivõtutorustikku sama tihti kui muid proovivõtuvahendeid. Mõned uuemad automaatseadmed on isepuhastuvad. Pudeleid, voolikuid ja doseerimissüsteeme loputatakse puhta veega iga pudelivahetuse korral. Proovid, mida analüüsida ei vajata, tühjendatakse automaatselt. See võimaldab masinal ilma operaatori sekkumiseta pidevalt töötada [8].



### 3. Passiivne proovivõtt

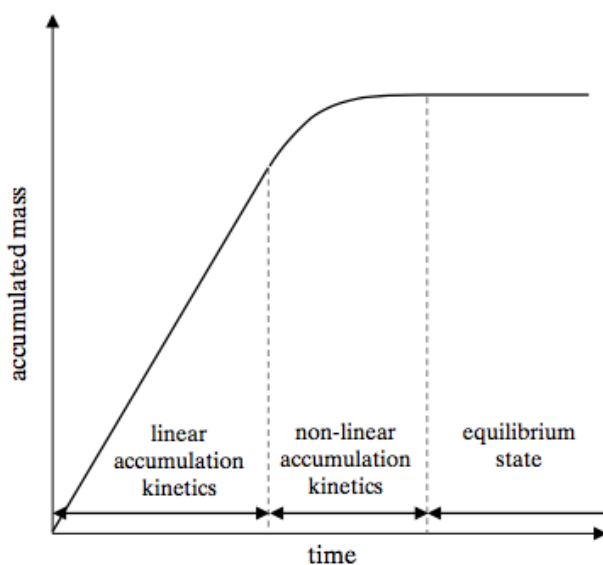
Passiivse proovivõtu eeliseks võrreldes punktproovidega loetakse metoodika võimet proovi koguda pikema aja vältel ning seeläbi tasandada punktproovi juhuslikkusest tulenevat ebakindlust. Lisaks võimaldab passiivse proovivõtu kasutuselevõtt oluliselt tõsta analüüsimeetodite määramistäpsust.

#### 3.1 Põhimõte

Reostusained kuhjuvad passiivproovivõtu seadme vastuvõtufaasis teatud aja jooksul kokkupuutes pinnaveega. Seejärel eraldatakse need laboris seadmest ja leitakse keemilise analüüsiga iga saasteaine akumulatsioon kogus [3].

Kui passiivse proovivõtu eesmärgiks on saasteaine ajas keskmistatud kontsentratsiooni leidmine pinnavees, siis ei tohiks proovivõtuseadet kauem eksponeerida, kui kestab lineaarse kuhjumise faas (Joonis 2). Sellistes tingimustes on kogutud saasteaine mass limiteeritud proovivõtu määraga ja eksponeerimisajaga. Vastuvõtufaasi kogutud mass peaks olema ülevalpool analüütilise meetodi kvantifitseerimise määra. Selle saavutamiseks vajalik aeg sõltub saasteaine kontsentratsioonist vees ja proovivõtu efektiivsusest. Kui kontsentratsioon vees ja proovivõtu efektiivsus on madalad, on ajas keskmistatud kontsentratsiooni määramine tõenäoliselt võimatu. Sellisel juhul tuleb kasutada seadet, mille proovivõtu efektiivsus on võrdeline saasteaine kontsentratsiooni eeldatava vahemikuga [3].

Tasakaaluoleku lähenemisel määratakse vastuvõtufaasis kogutud saasteaine mass vastuvõtufaasi adsorptsiooni/absorptsiooni võime abil. Sellistes tingimustes on informatsioon ajas keskmistatud kontsentratsioonide kohta piiratud [3].



**Joonis 2. Reostusainete vastuvõtufaasi kuhjumise kineetika sõltub ajast ning vastuvõtufaasi täituvusest [3].**



Tasakaaluolekus sõltub massiülekanne uuritava analüüdi ja vastuvõtufaasi vahel järgnevatest teguritest: difusioon, erinevate transporti limiteerivate kihtide (nt seisva vee kiht, biokile, difusioon-limiteeriv membraan) läbimine ning vastuvõtufaasi omadused. Eeldusel, et tasakaalutingimused saavutatakse koheselt, on analüüdi voog pidev ja samasugune kõigi samaaegselt kasutatavate vastuvõtufaaside juures. Johtuvalt eelnevast on võimalik kirjeldada veest vastuvõtufaasi kuhjuva analüüdi kogust (juhul, kui analüüdi kontsentratsioon vees on konstantne) järgneva valemi abil [4]:

$$m_D(t) = m_D(0) + (C_w K_{DW} V_D - m_D(0)) \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_0 A}{K_{DW} V_D} t\right) \right], \quad (1)$$

Kus  $m_D(t)$  on vastuvõtufaasile akumulunud analüüdi mass ajahetkel  $t$ ,  $C_w$  on proovivõtu ajale vastav analüüdi ajas keskmistatud kontsentratsioon vees,  $K_{DW}$  on vastuvõtufaasi ja vee vaheline jaotuskoefitsient,  $V_D$  on vastuvõtufaasi ruumala,  $k_0$  on massiülekanne koefitsient,  $A$  on membraani pindala ja  $t$  on aeg [4].

Massiülekannekoefitsienti  $k_0$  mõjutavad nii difusioon kui ka difusiooni limiteeriva membraani kasutamine ning koefitsient võtab arvesse kõiki massiülekannet mõjutavaid tegureid. Lihtsustamise huvides on eksponentsiaalses funktsioonis olevat valemi asemel kasutusele võetud koefitsient  $k_e$ , mis tähistab üleüldist massiülekannet [4]:

$$k_e = \frac{k_0 A}{K_{DW} V_D} \quad (2)$$

Kineetilise faasi lineaarses osas on vastuvõtvas faasis olev analüüdi mass lineaarses sõltuvuses ajast ning seda kirjeldab võrrand 3 [3,4]:

$$m_D(t) = m_D(0) + C_w k_0 A t \quad (3)$$

Lihtsustamise järel:

$$m_D(t) = m_D(0) + C_w \times R_s \times t, \quad (4)$$

Kus  $R_s$  on proovivõtu määr [l/ööpäevas], mis ei sõltu vees olevast analüüdi kontsentratsioonist, aga on enamasti mõjutatud voolukiirusest, turbulentsusest, temperatuurist ja biosaastest [3].  $R_s$  on ekvivalentne ajaühikus ekstraheeritud vee hulgaga [4]:

$$R_s = k_0 A = k_e K_{DW} V_D \quad (5)$$

Analüüdi kuhjumine vastuvõtufaasi on ligikaudu lineaarne ajavahemikul  $t=0$  kuni  $t=t_{0,5}$ . Sellistes tingimustes on seade integreerivas olekus ja seda saab kasutada saasteaine ajas keskmistatud kontsentratsiooni leidmiseks [3].

Poole maksimaalse akumulumisaja leidmiseks kasutatakse järgmist valemit:

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k_e} \quad (6)$$



Pikemal eksponeerimisajal, kui  $m_D$  hakkab lähenema  $m_{max}$ -ile, töötab seade tasakaaluolekus ning leitav on ainult passiivproovivõtu seadme eemaldamise hetkel saavutatud kontsentratsioon.

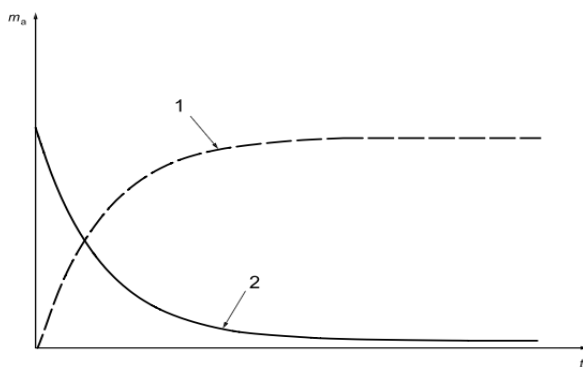
Teades proovivõtumäära ja proovivõtu ajal vastuvõtufaasi kogutud analüüdi massi, on võimalik avaldada uuritava vee ajas keskmine kontsentratsioon järgnevalt:

$$C_W = \frac{m_D(t)}{R_S t} \quad (7)$$

### 3.2 Referentsainete kasutamine

Proovivõtuvahendid, näiteks polümeersest materjalist ribad või lehed, mis sisaldavad madala tihedusega polüetüleenit ja silikoonkummi ning mida ei tarnita kui passiivseks proovivõtuks kasutusvalmis olevaid seadmeid, on vajalik enne kasutamist puhastada eesmärgiga eemaldada oligomeerid ja saasteained. Seda on võimalik saavutada termilise desorptsiooniga ja ekstraheerides lahustiga (näiteks kasutades Soxhleti ekstraktorit või korduvalt pestes näiteks etüülatsetaadi lahuses ühe nädala jooksul). Pärast ekstraheerimise etappi tuleb mis tahes järelejäänud ekstraheerimise lahus eemaldada metanooliga pestes vähemalt 24 h jooksul. Peale puhastamist võib selliseid polümeerseid proovivõtuvahendeid säilitada metanoolis kuni 6 kuud [3].

Seal, kus on võimalik kasutada protsessi kontrollimiseks referentsainet (PRC), tuleb valida selleks otstarbeks sobivad ühendid vastavalt uuritavate ainete omadustele. Referentsained lisatakse vastuvõtufaasile enne proovivõtuseadme uuritavasse keskkonda viimist. PRC-de kasutamisel võetakse eelduseks, et need ained vabanevad vastuvõtufaasist analoogselt keskkonnast kogutavate reoainetega esimest järku kineetilise reaktsiooni järgi ning tegemist on sisuliselt vastupidise liikumisega [3].



**Joonis 3. Reoainete (1) ja referentsainete (2) käitumine keskkonnas vastab esimest järku kineetilistele reaktsioonidele [3].**

PRC-de liikumist vastuvõtufaasist keskkonda saab kirjeldada matemaatiliselt järgnevalt [5]:

$$C_{PRC}(t) = C_{PRC}(0) \times \exp(-k_{ePRClab} \times t), \quad (8)$$



Kus  $C_{PRC}(0)$  on algne PRC-de kontsentratsioon (ng/g), mis kantakse vastuvõtufaasile enne proovivõtu algust, ja  $C_{PRC}(t)$  on PRC-de kontsentratsioon proovivõtu lõpus ajahetkel  $t$ . Sarnaselt proovivõtumäärade ( $R_s$ ) on võimalik laborikatsetega kindlaks teha PRC-de vabanemise määr ( $k_{ePRClab}$ ) labori tingimustes. Teisendades valemit 8 on võimalik leida PRC-de vabanemise määr reaalses tingimustes ( $k_{ePRCval}$ ) [5]:

$$k_{ePRCval} = \frac{\ln[C_{PRC}(0)/C_{PRC}(t)]}{t} \quad (9)$$

Eeldades, et PRC-d käituvad reaalses tingimustes samamoodi nagu uuritavad ained, on võimalik korrigeerida laborikatsetega kindlaks tehtud proovivõtumäära ( $R_{slab}$ ) vastamaks reaalsele tingimustele [5]:

$$R_s = R_{slab} \times \left( \frac{k_{ePRCval}}{k_{ePRClab}} \right) \quad (10)$$

Kui ei ole võimalik kasutada märgitud analoogi iga uuritava aine jaoks, siis tuleb valida referentsained, mis katavad uuritavate ainete oktanool-vesi jaotuskoefitsientide ulatuse, ning tagavad protsessi kontrolliks kasutatava referentsühendi lisamisel vastuvõtvasse faasi selle taasvabanemise 20- 50% ulatuses. Soovitav on kasutada PRC-sid, mis kataksid soovitud oktanool-vee logaritmilise jaotuskoefitsiendi vahemiku ligikaudu 0,2 sammudega. Kui isotoopmärgistatud referentsainet pole uuritavale ühendile saada, on soovitatav vastava ühendi kontsentratsiooni arvutamiseks vees kasutada selle analüüdiga võrreldes veidi madalama oktanool-vee logaritmilise jaotuskoefitsiendiga PRC jaoks arvutatud vabanemise kiiruskonstanti[3].

PRC lahendused tuleb valmistada iga passiivse proovivõtu vahendi klassi jaoks. Valida tuleb rikastamiseks kasutatava PRC kogus. See peab olema piisav tagamaks, et jääk langeks üle analüütilise meetodi määramispiiri. Vältida tuleb liiga suurte koguste kasutamist, kuna analüüdid vabanevad keskkonda. Kasutada PRC lahendusi, et rikastada passiivse proovivõtuseadme vastuvõtufaas enne paigaldamist. Kasutada tuleb puhtaid materjale ja märkida kuupäevaliselt ettevalmistatud passiivsete proovivõtuseadmete kasutamine. Veenduda, et vastuvõttev osa on homogeenselt rikastatud [3].

Mõningatel juhtudel on rikastamine läbi viidud tootmise käigus. Passiivsetel proovivõtuvahenditel, kus vastuvõttev osa on sorbeerumise faas, võib rikastamine olla saavutatud sobivas lenduva lahuses sisalduva PRC-de lisamisega. Passiivsete proovivõtuvahendite jaoks, näiteks polümeerist ribad ja lehed, mida ei tarnita kui kasutamiseks valmis olevaid, viiakse rikastamine läbi proovivõtuseadme uputamise teel metanoolil ja veel baseeruvasse referentsaine lahusesse [3].

### 3.3 Chemcatcher

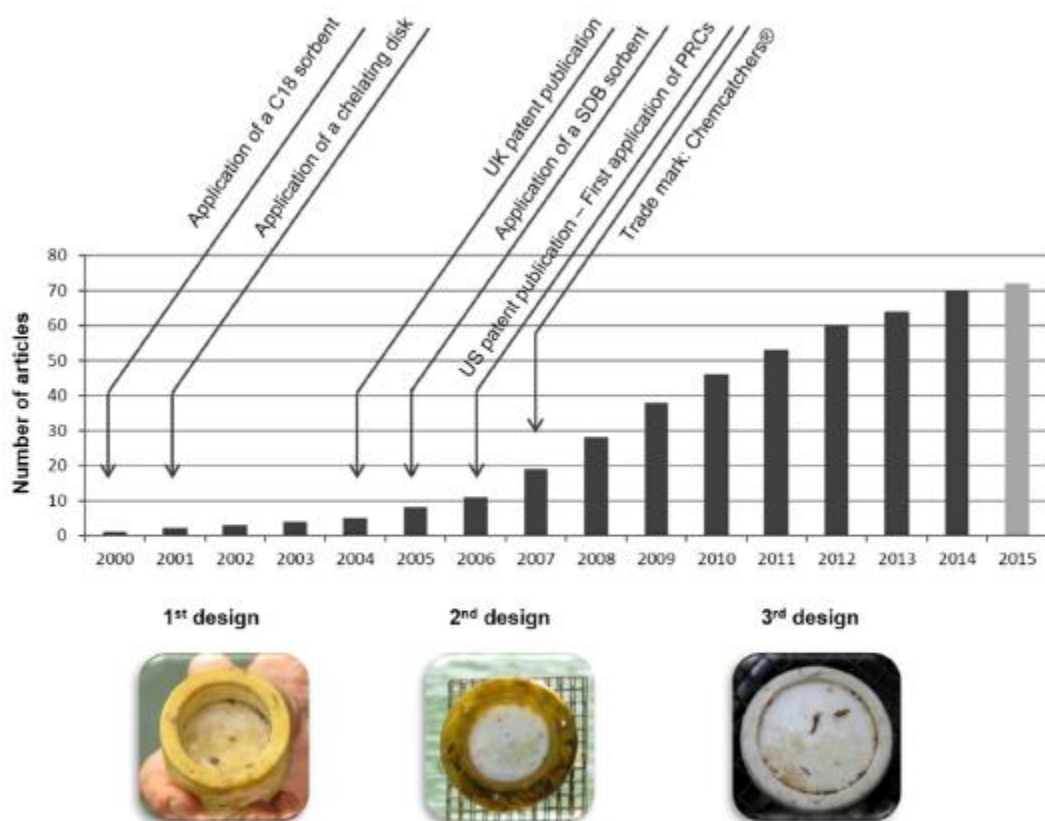
Passiivsete proovivõtuseadmete areng sai alguse juba eelmise sajandi lõpus, kuid laialdasemalt on väljatöötatud lahendused leidnud rakendust alles viimase kümne aasta jooksul. Passiivsete proovivõtuseadmetega on võimalik võtta proove nii orgaanilistest kui ka anorgaanilistest saasteainetest. Viimasele grupile pakutavad seadmed on DGT (*Diffusive Gradient in Thin films*) ja Chemcatcher. Orgaaniliste saasteainete proove on võimalik koguda lisaks eelpoolnimetatutele ka



järgnevate seadmetega: POCIS (*Polar Organic Chemical Interactive Sampler*), SPMD (*Semi-Permeable Membrane Device*) ja MESCO (*Membrane-Enclosed Sorptive COating*) [9].

Kõigile passiivsetele proovivõtuseadmetele on omane, et saasteained akumulereuvad difusiooni ja sorptsiooni abil vastuvõtufaasi. Iseloomulik on, et tasakaalutingimuste saavutamisele eelneb lineaarse kuhjumise faas. Seadmeid on võimalik kasutada nii lineaarse kuhjumise faasis kui ka tasakaaluolekus. Saasteainete aja keskmiste kontsentratsioonide leidmiseks kasutatakse nii POCISe, DGT, Chemcatcheri kui ka SPMD puhul lineaarse kuhjumise faasi [9].

Chemcatcher töötati välja 2000.aastate alguses ning patenteeriti kõigepealt 2004.a. Suurbritannias ning kaks aastat hiljem ka USA-s. Kaubanduslik nimetus Chemcatcher võeti kasutusele 2007.a. [9].

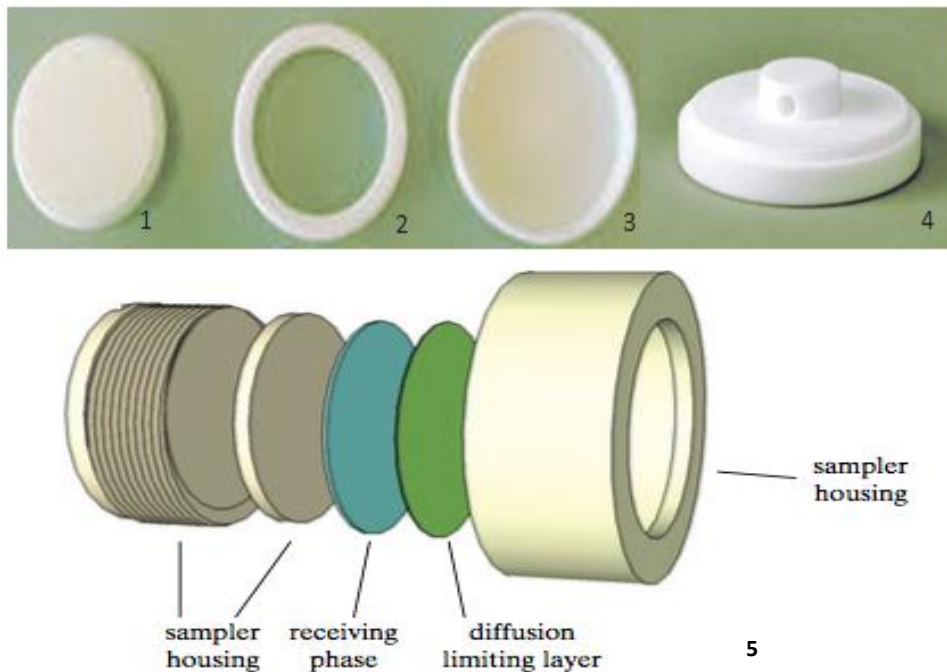


Joonis 4. Chemcatcheri areng [9]

Läbi aja on kasutusel olnud ka mitmeid proovivõtuseadme konfiguratsioone (vt joonis 4). Üleminek esimeselt põlvkonnalt järgmistel oli eelkõige tingitud tõsiasjast, et esimese põlvkonna seadmetel oli kinnitamise ketas (vt ka joonis 5) 20 mm lai ning see põhjustas vastuvõtufaasi ning väliskeskkonna (pinnavee) vahelise vee piirpinna teket, mis omakorda tõi kaasa olukorra, kus pinnavees olev saasteaine pidi difusiooni abil läbima vee piirpinna (20 mm lai!) ning alles siis oli suuteline adsorbeeruma vastuvõtufaasi. Mõistagi oli seadme proovivõtu efektiivsus seetõttu limiteeritud ja juhuslikkusest tulenev viga suurem. Järgmise kahe põlvkonna konfiguratsioonide puhul on minimeeritud vee piirpinnast tuleneva difusiooni efekti (teise põlvkonna seadmetel piirpinna paksus [Veekeskkonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmise uuenduslike proovivõtumetoodikate kasutuselevõtu kaudu.](#)



7 mm ja kolmandal 2 mm) ning limiteerivateks teguriteks loetakse pigem keskkonnategureid (temperatuur, voolukiirus) ning vastuvõtufaasi paiknemist vooluvektori suhtes [9, 10].



Joonis 5. Chemcatcheri 3nda põlvkonna seadmed (vastuvõtufaasi paigaldamiseks). 1 – põhja plaat (vastuvõtufaasi jaoks), 2 – kinnitamise ketas, 3 – kaas, 4 ja 5 – kokkupandud proovivõtuseade [9].



Joonis 6. Seade Chemcatcheri passiivsete proovivõtuseadmete paigaldamiseks veekogusse

Chemcatcher koosneb järgmistest osadest:

1. Vastuvõtufaas (vt tabel 2)
2. Poolläbilaskev filter
3. Seadmed vastuvõtufaasi paigaldamiseks ja kinnitamiseks (vt joonis 5)
4. Paigaldamise seade Chemcatcheri passiivsete proovivõtuseadmete paigaldamiseks veekogusse
5. Ujuvpoi ja ankur proovivõtuseadme paigaldamiseks ning tähistamiseks

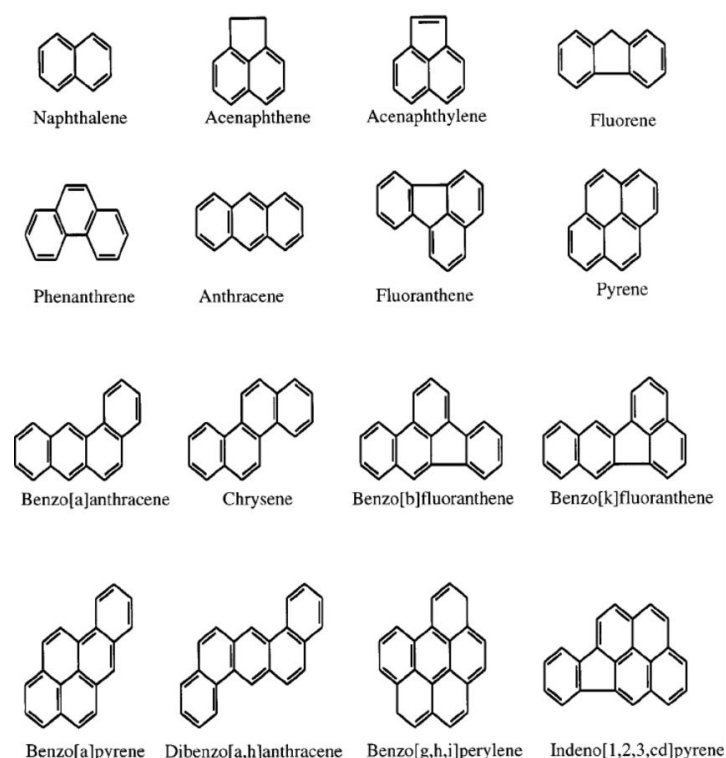
**Tabel 2. Chemcatcher proovivõtuseadmetes kasutatavad vastuvõtufaasid [11]**

| Vastuvõtufaas | Saasteained   |
|---------------|---|
| C8 ja C18     | Kloororgaanilised pestitsiidid, polüklooritud bifenüülid, vähelenduvad ja lendumatud orgaanilised ained   |
| SDB-XC        | Klooritud happed, mõningad vähelenduvad orgaanilised ained, fenoolid, kloororgaanilised pestitsiidid, amiinid, lämmastikku sisaldavad aromaatsed ühendid, opiaadid, antidepressandid, antibiootikumid jne |
| SDB-RPS       | Uimastid ja nende metaboliidid, pestitsiidid, lõhkeained, polaarsed orgaanilised ühendid, amiini sisaldavad ühendid, opiaadid, antidepressandid, antibiootikumid jne                                      |
| Cation-SR     | Amiinid, metallide katioonid  |
| Chelating     | Mitmevalentsete metalli katioonide selektiivne kogumine sõltub pH-st  |
| Carbon        | Lenduvad ja polaarsed ühendid   |

## 4. Uuritavad ained

### 4.1 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH-id)

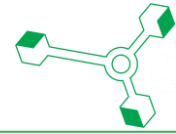
Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud koosnevad üksteisega liitunud benseenituumadest, mis ei sisalda heteroaatomeid ega asendusrühmi. PAH-ide hulka kuulub enam kui 300 ühendit, mis erinevad üksteisest benseenituumade arvu ja asetuse poolest molekulis.



### Joonis 7. Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud

Veekeskkonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmine uuenduslike proovivõtumetoodikate kasutuselevõtu kaudu.

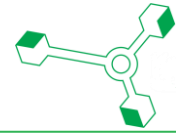




**Tekkimine:** Kütuste ja muu orgaanilise materjali põlemise kõrvalprodukt, tekivad orgaanilise aine mittetäielikul põlemisel. Peamisteks PAH-ide allikateks keskkonnas on tööstuslikud protsessid, liiklus ja kodune kütuse põletamine. PAH-e moodustub ka looduslike protsesside nagu metsatulekahjude, vulkaanipursete ning orgaanilise aine bakteriaalse lagunemise tulemusel.

**Kasutusala:** PAH-e kasutatakse värvide, plastiku valmistamisel, orgaanilistes pooljuhtides, inseksiidi ja fungitsiidina, lõhkeainete valmistamisel.

**Mõju keskkonnale:** Kantserogeene, mutageenne, õhku saastev. PAH-ide hulka kuuluvad mitmed veekeskkonnale prioriteetseks ohtlikuks aineks tunnistatud ühendid, nagu näiteks benso(a)püreen, antratseen, naftaleen. Veekeskkonnas olulist mõju omavate ühendite hulka loetakse ühendeid järgmiselt: ühine EQS on kehtestatud benso(a)püreenile, benso(b)fluoranteenile, benso(g,h,i)perüleenile, benso(k)fluoranteenile, indeno(1,2,3-cd)püreenile. Eraldi norm on kehtestatud ühendipõhiselt antratseenile, fluoranteenile ja naftaleenile. Tulevikus tuleb PAH-e (benso(a)püreen ja fluoranteen indikaatoritena) määrata elustikust, et saada õiget ülevaadet veekogude seisundist ja PAH-ide mõjust elustikule (DIR 2013/39/EÜ). PAH-e võib leiduda peaaegu kõigis vee liikides, nad adsorbeeruvad tahketele osakestele, kuid esinevad ka vedelfaasis. Osad neist on inimestele tugevalt kantserogeensete ja/või mutageensete omadustega.



## 5. Katselaborile esitatavad nõuded

Uuringu vastutav täitja, OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus (EKUK), on kooskõlas standardiga EVS EN ISO/IEC 17025 Eesti Akrediteerimiskeskuse (EAK) poolt akrediteeritud katselabor registreerimisnumbriga L008 ning vastab katselaboritele esitatavatele nõuetele, mis on kehtestatud keskkonnaministri määrusega nr 57 „Nõuded vee füüsikalise-keemiliste ja keemiliste parameetrite uuringuid teostavale katselaborile, nende uuringute raames tehtavatele analüüsidele ja katselabori tegevuse kvaliteedi tagamisele ning analüüsi referentmeetodid“ [13].

Töö teostamisel kasutati akrediteeritud asjakohaseid proovivõtu- ja analüüsimeetodeid. Proovide võtmine toimus kooskõlas veeuuringutele kehtestatud nõuetega. Kasutatud pinnavee ning põhjasete proovivõtumeetodid on akrediteeritud vastavalt EVS-EN ISO/IEC 17025 nõuetele. Proovivõtja (EKUK) on Veeseaduse mõistes akrediteeritud katselabor.

EKUK-i kvaliteedijuhtimissüsteem tagab, et uuringu läbiviimisel on kasutatud veeuuringu eesmärgiga sobivaid mõõte- ja proovivõtuvahendeid, mille taatluskohustus on täidetud või mis on jälgitavalt kalibreeritud, või sertifitseeritud etalonaineid ja järgitakse asjakohast mõõtemetoodikat, st proovivõtmisel järgitakse asjaomast proovivõtuvaldkonda käsitlevat standardit ja tagatakse, et saadud tulemuste jälgitavus on tõendatud.

EVS-EN ISO/IEC 17025 punkt 5.4 kohaselt peab katselabor kasutama sobivaid meetodeid ja protseduure kõigi oma tegevusulatusse kuuluvate katsete jaoks, mis sisaldavad katsetavate objektide proovivõtmist, käsitlemist, transporti, ladustamist, ettevalmistamist, mõõtemääramatuse hindamist ja katseandmete statistilise analüüsi tehnikaid. Katselabor peab kasutama katsemetoodikaid, sh proovivõtumeetoodikaid, mis vastavad määratletud nõuetele ja sobivad katsete läbiviimiseks. Eelistatult tuleb kasutada rahvusvahelistes standardites avaldatud meetoodikaid, kasutades standardi viimast kehtivat väljaannet, v.a juhul kui see pole sobiv või võimalik.

Nõuetekohaselt on EKUK sooritanud kord aastas katselaborite vahelised võrdluskatsed uuritavate näitajate osas ning sooritas aruandeaastal erinevate pädevuskatsete korraldajate (Ielab, FAPAS, LGC Standards, WMO, WEPAL, Quality Consult, NIVA, NILU, GSC, Quasimeme, IWW Water Centre, ITM) poolt läbiviidud võrdlusemõõtmisi.

### 5.1 Proovivõtt

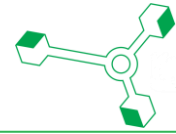
Proov peab olema võetud ja transporditud "Veeseaduse" § 12<sup>1</sup> lõike 3 alusel keskkonnaministri määrusega kehtestatud nõuete kohaselt. Proovivõtu meetoodiline info ja lisateave on täpsemalt kokkuvõetud proovivõtuprotokollil.

Uuringu läbiviimisel juhinduti proovivõtul kehtivatest rahvusvahelistest standarditest:

- EVS-EN ISO 5667-1 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 1: Juhised proovivõtutehnikate kohta.
- EVS-EN ISO 5667-3 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 3: Juhised proovide konserveerimise ja käsitlemise kohta.



- EVS-EN ISO 5667-6 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 6: Juhend proovivõtuks jõgedest ja ojadest.
- EVS-EN ISO 5667-23 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 23: Juhend passiivseks proovivõtuks pinnaveest



## 6. Metoodika

Passiivse proovivõtu seadmete (eelkõige proove koguva vastuvõtufaasi) kasutamiseks on vajalik eelnev vastuvõtufaasi konditsioneerimine. Käesolevas uuringus tehti nii laboratoorseid katseid passiivse proovivõtja vastuvõtufaasi proovivõtu määra kindlakstegemiseks kui ka katseid reaalsetes tingimustes.

### 6.1 Seadme ettevalmistus

Proovivõtuvahendid tuleb enne kasutamist puhastada, et eemaldada oligomeerid ja muud võimalikud saasteained. Seda on võimalik saavutada termilise desorptsiooniga ja ekstraheerides lahustiga (vt ka ptk 6.1.1.). Pärast ekstraheerimise etappi tuleb mis tahes järelejäänud ekstraheerimise lahus eemaldada metanooliga pestes vähemalt 24 h jooksul. Peale puhastamist võib selliseid polümeerseid proovivõtuvahendeid säilitada/ladustada/hoida metanoolis kuni 6 kuud.

Seal, kus on võimalik kasutada protsessi kontrollimiseks referentsainet (PRC), tuleb valida selleks otstarbeks sobivad ühendid vastavalt uuritavate ainete omadustele. Valmistada PRC lahused iga passiivse proovivõtuvahendi jaoks. Valida lisatava PRC kogus. See peab olema piisav tagamaks, et jääk langeks üle analüütilise meetodi määramispiiri (nt 100 ng deuteeritud PAH-e). Vältida tuleb liiga suurte koguste kasutamist, kuna materjalid vabanevad keskkonda. Kasutada tuleb puhtaid materjale ja märkida kuupäevaliselt ettevalmistatud passiivsete proovivõtuseadmete kasutamine. Veenduda, et vastuvõttev faas on homogeenselt piigitud.

#### 6.1.1 SPE filtri SDB-XC konditsioneerimine

PAH-ide passiivse proovivõtu läbiviimiseks ja PAH-ide määramiseks kasutatakse vastuvõtva faasi (filtrit) SDB-XC (polystyrenedivinybenzene), mille läbimõõt 47 mm. Vastuvõtva faasi konditsioneerimiseks kasutatakse klaasist vaakumpumbaga ühendatud filtreerimisseadet. Tootja poolt kaasa antud juhis (3M Empore - *Extraction Disks for Environmental Analysis with SDE-XC (polystyrenedivinybenzene) for use with 47 mm and 90 mm extraction apparatus – Instructions for Use*) annab ette järgmise töö käigu:

1. Lisatakse 10 ml atsetooni vastuvõtufaasile ja lastakse kuivaks
2. Lisatakse 10 ml isopropanooli vastuvõtufaasile ja lastakse kuivaks
3. Lisatakse 10 ml metanooli vastuvõtufaasile, 1 ml lastakse läbi vastuvõtufaasi, 9 ml jäetakse vastuvõtufaasile 30 sekundiks ja lastakse seejärel läbi vastuvõtufaasile, kuid mitte kuivaks (väike kogus jääb filtri pinnale)
4. Lisatakse 10 ml deioniseeritud vett vastuvõtufaasile ja lastakse läbi vastuvõtufaasi, kuid mitte kuivaks (vastuvõtufaasi pind peab olema kaetud veega)
5. Juhul, kui vastuvõtufaas lastakse kuivaks, siis korratakse etappe 3 ja 4.
6. Saagisstandardite lisamiseks lisatakse deioniseeritud vette punktis 4 saagisstandardid ja lastakse läbi vastuvõtufaasi punktis 4 toodu järgi, seejärel lisatakse vastuvõtufaasile veel 10 ml vett ja lastakse läbi vastuvõtufaasi punktis 4 toodu järgi.
7. Käesolevas uuringus kasutati saagisstandardina deuteeritud PAH-e.



Ettevalmistatud vastuvõtufaasid pannakse passiivse proovivõtja ketaste sisse. Vajadusel lisatakse vastuvõtufaasi pinnale natuke vett. Uusi vastuvõtufaase säilitatakse külmikus suletavas kilekotis.

**Märkus.** Esimeste laborikatsete käigus vastuvõtufaasile kantud PRC-de koguste kontrollimisel selgus, et PRC-de kadu oli 26,5...67,0%, mis omakorda sisuliselt välistas saagisstandardite analüüsitulemuste kasutamise. Varna jt [4] uuringust selgus, et metodoloogiliselt on võimalik PRC-de kadusid vältida filtri kuivatamisega. **Peale saagisstandardite lisamist tuleb vastuvõtufaasi kuivatada 30 minutit** vaakumpumbaga ühendatud filtreerimiseseadme abil. Proovivõtuks kasutatakse kuiva vastuvõtufaasi.

## 6.2 Passiivse proovivõtuseadme hoidmine ja ladustamine

Oluline on, et passiivse proovivõtu vahendeid hoitaks isoleeritult potentsiaalsete saasteallikate eest hoiustamise ajal. Ettevalmistatud passiivseid proovivõtuseadmeid tuleb säilitada õhutihedates konteinerites kontrollitud temperatuuril. Vältida tuleb passiivsete proovivõtuvahendite hoiustamist kemikaalide läheduses [3].

Hoiustamistemperatuur tuleb valida vastavalt tootja juhistele, nende olemasolu korral. Kui selline informatsioon puudub, tuleb hoiustada proovivõtuvahendeid +4°C juures ning vältida nende proovivõtuvahendite külmumist, mis sisaldavad vähesel määral vett [3].

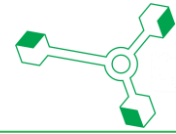
## 6.3 Identsete proovivõtuseadmete paigaldamine

Uuringu olemus ja vajalik täpsus määrab identsete (paralleelsete) seadmete paigalduse arvu igas proovivõtu punktis. Kui on vaja informatsiooni ajas toimuvate muutuste kohta pika aja vältel, siis võib passiivproovivõtjad eemaldada erinevatel proovivõtu algusest möödunud aegadel [3]. Käesoleva uuringu raames kasutati kõigi analüüside tegemiseks paralleelseid proove.

## 6.4 Taustaproovid

Taustaproovid tuleb ette valmistada samal ajal ja samal viisil kui need, mis proovivõtu kohta paigaldatakse. Kasutada tuleb minimaalselt ühte iga proovivõtukoha ja iga passiivproovivõtu seadme tüübi (polaarsed orgaanilised ühendid, mittepolaarsed orgaanilised ühendid ja anorgaanilised ühendid, metallid) jaoks [3].

Taustaproove transporditakse laborist proovivõtu kohta ja tagasi täpselt samadel tingimustel nagu proovivõtuseadmeidki. Proovivõtukohas eemaldatakse taustaproovilt kate ning lastakse taustaproovidel õhuga kokku puutuda proovivõtukohas passiivse proovivõtuseadme paigaldamise ajal ja passiivproovivõtjate komplekti väljavõtu ajal, kuid ainult tegevuste ajal, mille kestel ei koguta proove (nt proovivõtuseadme ettevalmistamine, vastuvõtufaasi eemaldamine seadmest). Taustaproove tuleb käsitleda sarnaselt passiivproovivõtjate komplektiga kuni paigalduse alguseni ja alates väljavõtmisest proovivõtukohal.



## 6.5 Proovivõtuseadme paigaldamine ja eemaldamine

### 6.5.1 Transport

EVS EN ISO 5667-23 soovib kasutada sobivaid konteinereid, tagamaks, et iga passiivproovivõtu vahend jääks isoleerituks keskkonna eest, potentsiaalsete saasteainete eest ja üksteisest ladustamise ajal ja transpordi ajal proovivõtukohta ja tagasi laboris toimuvale taastamisele. Tagada tuleb, et transpordi ajal oleksid passiivproovivõtu vahendid säilitatud sobival säilitustemperatuuril, nagu on soovitanud tootja. Kui sellised juhendid ei ole saadaval, säilitada proovivõtuvahendeid 4°C juures ja vältida vee jääke sisaldavate proovivõtuvahendite külmumist. See on võimalik saavutada kasutades sobivaid kaasaskantavaid säilitusruume, näiteks isoleeritud konteiner (termokast) jahutusplakkidega [3].

EKUK-is käesoleva uuringu käigus kasutusel olnud praktika oli järgnev: 1) vastuvõtufaas valmistati laboris ette vastavalt ptk 6.1.1. kirjeldatud juhistele, 2) ettevalmistatud vastuvõtufaasid suleti kaantega ning paigaldati transportimise ajaks termokastidesse, kusjuures iga vastuvõtufaas oli pakendatud eraldi kilekotti, 3) proovivõtuseadmed (kast, kinnitusplaat) puhastati laboris metanooli abil ning transporditi proovivõtukohta eraldi termokastides.

## 6.6 Sobiva aja leidmine seadme paigaldamiseks

Kui passiivse proovivõtu eesmärgiks on saasteaine ajas keskmistatud kontsentratsiooni leidmine pinnavees, siis ei tohiks eksponeeritus ulatuda edasi lineaarse kuhjumise faasist. Sellistes tingimustes on kogutud saasteaine mass limiteeritud proovivõtu määraga ja eksponeerimisajaga. Vastuvõtufaasi kogutud mass peaks olema ülevalpool analüütilise meetodi kvantifitseerimise määra [3].

Tasakaaluoleku lähenemisel määratakse vastuvõtufaasis kogutud saasteaine mass vastuvõtufaasi adsorptsiooni ja/või absorptsiooni abil. Sellistes tingimustes on informatsioon ajas keskmistatud kontsentratsioonide kohta piiratud. Kus võimalik, tuleb kasutada tootja poolt soovitatud proovivõtu aega. Seadmete jaoks, mida kaubanduslikult ei toodeta, tuleb kalibreerimiseks kasutada publikatsioonidest saadud andmeid [3].

Kui on teada eeldatavad saasteainete kontsentratsioonid uuritavas vees, saab proovivõtu kestuse leidmiseks kasutada valemit 6.

## 6.7 Proovivõtuseadmete paigaldamise protseduur

1. Transportida märgistatud passiivproovivõtu seadmed ja taustaproovid proovivõtukohta termokastides, et säilitada madala temperatuuriga keskkond, kui see on vajalik.
2. Registreerida iga veekvaliteeti mõjutav tegur, mis on uuringu jaoks oluline, näiteks vee temperatuur, pH, voolukiirus ja/või vooluhulk. Vee temperatuur ja vooluhulk on vajalikud selleks, et oleks võimalik valida sobivad passiivproovivõtu vahendi kalibreerimise parameetrid, näiteks nende metallide ja polaarsete orgaaniliste ühendite jaoks, millele PRC ei



- ole kättesaadav. pH teadmine võimaldab arvesse võtta analüütide võimalikku ioniseerumist lahuses.
3. Kindaid kasutades eemaldada iga passiivproovivõtu seade oma mahutist vastavalt tootja juhistele. Kohelda taustaproove täpselt samamoodi kui paigaldatavaid seadmeid, kuid neid ei paigaldata proovivõtukohta.
  4. Mõnede passiivproovivõtu seadmete puhul võib konteinerite avamine olla nõutud alles vee all.
  5. Seal, kus võimalik, vältida passiivproovivõtu seadme membraani puudutamist, kui just passiivproovivõtu seadme tüüp seda ei nõua. Seal, kus orgaaniliste kemikaalide fotodegradatsioon on võimalik, kaitsta passiivproovivõtu seadmeid paigaldamise ajal otsese valguse eest.
    - a. Seal, kus kemikaalide pinnakihid on nähtavad (nt naftasaaduste kiht veepinnal), võivad ettevaatusabinõud olla vajalikud selleks, et vähendada saastumist seadme vette paigaldamise ajal.
    - b. Fotolüüsivate kontrollainete kasutamine (näiteks PRCd, mis on lisatud passiivproovivõtu seadmesse), võib aidata kindlaks määrata iga potentsiaalset kemikaali kadu fotodegradatsiooni tõttu.
  6. Veenduda, et passiivproovivõtu seadme kokkupuude atmosfääriga paigaldamise ja eemaldamise ajal oleks viidud miinimumini. See on eriti oluline, kui saasteained esinevad õhufaasis. Mõnede passiivproovivõtu seadmete mudelid võivad kiiresti akumulierida lenduvaid saasteained õhust. Selleks:
    - a. Laboris ettevalmistatud vastuvõtufaasid võetakse termokastist ja pakendist välja alles proovivõtukohtal.
    - b. Vastuvõtufaas kinnitatakse esmalt kinnitusplaadi külge, kinnitusplaat pannakse paigaldusseadmesse ja alles siis eemaldatakse kaas. Paigaldusseadme kaas suletakse.
  7. Ankurdada paigaldusseade, mille külge on kinnitatud passiivproovivõtjad, jõkke, järve või merepõhja proovivõtukohtas ja riputada poi või ujukitega pealispinna alla. Vajadusel kinnitada raskused (ankur) paigaldusseadme külge tagamaks selle paiknemist soovitud sügavusel.
  8. Märkida üles paigaldatud seadme sügavus allpool veepiiri. Võtta arvesse veetaseme kõikumist nii, et seade jääks võimalusel samale sügavusele kui paigalduse ajal. Igal juhul kindlustada, et seade jääks vee alla kogu proovivõtu perioodi jooksul. Passiivproovivõtu seadmed tuleb paigaldada nii, et õhk või setted ei mõjutaks membraani. Õhk ja setted võivad vähendada proovivõtu efektiivsust või saastada passiivproovivõtu seadet.
    - a. Soovitatav on paigaldada passiivse proovivõtu seade ca 1 meetri sügavusele, kuid olenevalt veekogu sügavusest ja uuringu eesmärgist võib see sügavus varieeruda.
  9. Paigaldusseade peaks olema nii märkamatu kui võimalik, et kaitsta sekkumise ja vandalismi eest. Passiivproovivõtu seade peaks olema maksimaalselt kaitstud igasuguse kahjustuse ja kaotuse eest üleujutuste või tormide ajal.
  10. Passiivproovivõtu seadmete komplekti paigaldamise ajaks sulgeda taustaproovide kaaned, pakendada need uuesti ning asetada taustaproovid uuesti termokasti.

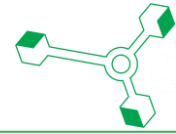


11. Sulgeda tühjad seadmekonteinerid ja asetada need teisaldatavasse hoiustuskohta transportimiseks tagasi laborisse koos taustaproovi(de)ga. Kui vaja, säilitada madal temperatuur transpordil tagasi laborisse.
12. Protokollida paigaldamise kuupäev ja kellaaeg, ilmastikuolud ja paigaldamist teostanud isiku nimi.
13. Kontrollida vajadusel paigaldusseadme ja passiivproovivõtu seadmete rikkumatust ülesmääritud aja tagant. Mõõta ja üles märkida olulised veekvaliteedi näitajad paigalduse ja väljavõtu ajal.
  - a. Mõne uuringu jaoks võib olla vajalik seadmete perioodiline väljavõtmine kogu uuringu ajal.

## 6.8 Väljavõtmise protseduur

1. Märkida üles uuringu jaoks olulised veekvaliteedi näitajad, näiteks vee temperatuur, pH, hägusus, voolukiirus.
2. Eemaldada paigaldusseade. Kontrollida, kas paigaldusseadet või proovivõtjaid on segatud proovivõtu ajal. Kui seda on tehtud, ei tohi neid kasutada saasteainete kontsentratsioonide hindamiseks pinnavees. Kasutades kindaid, eemaldada passiivproovivõtu seadmed, olles ettevaatlik, et mitte puudutada membraani pinda, välja arvatud seal, kus protseduur seda nõuab.
3. Passiivproovivõtu seadmete väljavõtu ajal avada taustaproove sisaldav konteiner.
4. Kontrollida iga passiivproovivõtu seadme rikkumatust. Protokollida igasugune kahju, näiteks rebenenud membraan, kuhjunud sette ulatus. Membraani kahjustumise korral ei tohi seadet kasutada saasteainete kontsentratsioonide määramiseks vees.
5. Valmistada iga passiivproovivõtu seade ette nii nagu vaja. Iga seade asetada tagasi originaalkonteinerisse. Sulgeda taustaproove sisaldav konteiner.
  - a. Käesoleva uuringu raames eraldati vastuvõtufaas juba proovivõtukohas proovivõtuseadmete küljest ning paigutati edasise transpordi ajaks 35 ml heksaani lahusesse nii, et kogu vastuvõtufaas oli kaetud lahustiga.
6. Sulgeda iga konteiner ja asetada koheselt termokasti, et säilitada madalat temperatuuri koos taustaproovi(de)ga.
  - a. Punktis 5a kirjeldatud tegevused tehti ka taustaproovidega.
7. Kindlustada, et passiivproovivõtu seadmed jäävad eraldatuks võimalikest saasteallikatest transpordil laborisse, asetades seadmed koheselt pärast väljavõtmist nende suletud konteineritesse. Hoiustada seadmeid enne analüüsi seadme tootja poolt soovitatud temperatuuril.
8. Protokollida väljavõtmise kuupäev ja kellaaeg, ilmastikuolud ja väljavõtmist teostanud isiku nimi.





## 6.9 Analüütide ekstraktsioon passiivproovivõtu seadmetest ja analüüsiks ettevalmistus

Passiivproovivõtu seadmete ja analüüside kontrolliks ettevalmistumisel tuleb järgida käsitsemisjuhendit, mis on välja toodud peatükis 6.1.1.

Valmistada vastuvõtufaas analüüsiks ette vältides passiivproovivõtu seadme pinna sekundaarset saastumist. See on võimalik saavutada, puhastades membraani pinda või hoolikalt demonteerides passiivproovivõtu seade [3].

Ekstraheerimine kasutab meetodeid, näiteks dialüüs, lahustiga ekstraheerimine, happes lagundamine või termiline desorptsioon, selleks, et eraldada uuritavaid analüüte, PRC jääke ja saagise rikastamise ühendeid analüüsiks. Kasutatud tehnika määratakse kindlaks kasutatud passiivproovivõtu seadme tüübi ja uuritava analüüdi klassi järgi [3].

Käesoleva uuringu raames kasutati SYKEs väljatöötatud meetodikat:

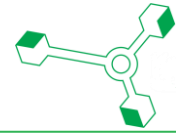
1. Passiivse proovivõtuseadme küljest peale proovivõtu lõppu eemaldatud vastuvõtufaas asetatakse 35 ml hekseeni lahusesse ning transporditakse laborisse pkt 6.5.1. kirjeldatud tingimustel.
2. Laboris lisatakse hekseeni sisestandardid ja ekstraheeritakse 30 minutit ultrahelivannis.
3. Ekstrakti põhjast eraldatakse vesi (märja vastuvõtufaasi tõttu) ning ekstrakt kuivatatakse naatriumsulfaadiga.
4. Ekstrakt kontsentreeritakse rotatsiooni aurustil 0,5 ml-ni ja analüüsitakse gaasikromatograaf-massispektromeetriliselt.

## 6.10 PAH-ide sisalduse määramine

Kasutades sobivaid meetodeid, analüüsitakse proove passiivproovivõtu seadmetest ja kontrollidest selleks, et määrata iga analüüdi kogus, PRC ja saagise rikastamise katse ühend (nt C-PCB-153) vastuvõtufaasis. Enne analüüsialustamist on oluline teha kindlaks üldine täpsus, nihe ja meetodite avastamis- ning määramispiirid [3].

PAH-e analüüsitakse gaasikromatograafiliselt massispektromeetrilise detektoriga (GC/MS). Kasutatav analüüsimeetodika põhineb rahvusvahelisel standardil ISO 28540:2011 (*Water Quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)*).

Metoodika järgi määratakse 16 PAH-i, mis kuuluvad EPA (*United States Environmental Protection Agency*) prioriteetsete PAH ühendite nimekirja: naftaleen, atsenafteen, atsenaftüleen, antratseen, fluoreen, fenantreen, benso(a)antratseen, benso(k)fluoranteen, benso(b)fluoranteen, krüseen, fluoranteen, püreen, benso(a)püreen, indeno(1,2,3-cd)püreen, dibenso(a,h)antratseen ja benso(g,h,i)perüleen.



## 6.11 Kalibreerimine

Selleks, et arvutada vees olevate saasteainete aja keskmisi kontsentratsioone, on vaja teada passiivse proovivõtuseadme proovivõtumäära ( $R_s$ ).  $R_s$ -i on võimalik kindlaks teha nii laborikatsete kui ka välikatsete (vt ptk 6.12) käigus. Kui see on võimalik, EVS-EN ISO 5667-23 soovitab eelistada tootjapoolseid andmeid proovivõtumäära kohta. Paraku enamike passiivsete proovivõtuseadmete jaoks käesoleval ajal puuduvad tootjapoolsed proovivõtumäärad.

## 6.12 Kalibreerimine labori tingimustes

Passiivsete proovivõtuseadmete kalibreerimine labori tingimustes on üldlevinud praktika. Meetodi eeliseks on kindlasti see, et katsed viiakse läbi kontrollitud tingimustes ning eeldusel, et keskkonnast proovide kogumisel ja laborikatsete läbiviimisel kasutatakse ka PRC-sid, on võimalik hiljem  $R_s$  väärtust korrigeerida reaalsele oludele vastavaks (vt ka ptk 3.2). Paraku ei ole PRC-de kasutamine üldlevinud praktika see muudab teaduskirjanduse andmete võrdlemise keeruliseks.

Laboris on passiivseid proovivõtuseadmeid võimalik kalibreerida erinevatel meetoditel [9]:

1. **Annuskatse vett uuendamata** – kõige lihtsam viis vastuvõtufaaside kalibreerimiseks. Kalibreerimiseks kasutatakse suuri mahuteid (1400-1500 liitrit), kuhu on katse alguses lisatud analüüsitavaid aineid. Katse käigus rohkem aineid juurde ei lisata ning veefaasis olevate analüütide kontsentratsiooni vähenemist tulenevalt nende akumulatsioonist vastuvõtufaasi loetakse ebaoluliseks (eeldatakse, et uuritava aine kontsentratsioon on katse lõppedes ca 70-80% algsest).
2. **Annuskatse vee uuendamisega** – tegemist on annuskatsega, kus uuritava lahuse kontsentratsioon vees uuendatakse perioodiliselt. Meetodi miinuseks loetakse suuremat veeproovide võtmise vajadust.
3. **Läbivoolukatse** – See on kõige rohkem levinud viis Chemcatcheri kalibreerimiseks. Katse käigus juhitakse uuritavate ainete lahust peristaltiliste pumpadega segamiskambri katsekambriksse, et tagada võimalikult ühtlane uuritavate ainete kontsentratsioon vees. Paraku on läbivoolukatsetega kaasnevaks probleemiks analüütide kadu – akumulatsioon voolikutesse ja kambrite seintele, lendumine, lagunemine jms [4, 12].

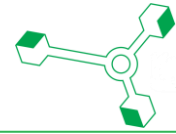
### 6.12.1 Kalibreerimine välitingimustes

Kirjandusest leidub mitmeid viited passiivsete proovivõtuseadmete kalibreerimisele välitingimustes. Levinumad praktikad on:

1. **Kunstlikud ojad ja kanalid** – need on välitingimustesse ehitatud süsteemid (avatud või suletud), mille eesmärgiks on imiteerida reaalseid tingimusi.
2. **In situ kalibreerimine** - Moshet jt [6] tõestasid, et Chemcatcherit on võimalik välitingimustes kalibreerida. Selleks tuleb lisaks Chemcatcheri vastuvõtufaasile kogutavale proovile koguda ka ajakeskmisi proove otse pinnaveest.



Käesoleva töö raames kasutati paralleelselt kalibreerimisega labori tingimustes ka kalibreerimist välitingimustes. Kahe eelpoolnimetatud meetodi võrdlemisel teaduskirjanduse baasil selgus, et kuigi kunstlikud kanalid ja ojad, mis on kinnised süsteemid, võimaldavad vee rikastamist uuritavate analüütidega, ei taga see katse tulemuslikkust. Katsete läbiviimisel ilmnas, et uuritavad analüüdid adsorbeerisid katse käigus kunstlike kanali seintele ja põhja (ka lendusid osaliselt), mis omakorda mõjutas oluliselt proovivõtu saagist [9]. Moshet jt [6] kirjeldatud lähenemine aga baseerus looduses leiduvatel kontsentratsioonidel ning võimaldab seetõttu välistada analüüdi kadudest tulenevad vead.



## 7. Tulemused

### 7.1 Laboris läbiviidud katsed

Käesoleva uuringu raames kasutati Chemcatcheri vastuvõtufaasi laboratoorseks kalibreerimiseks annuskatset vee uuendamisega. Selleks kasutati 30 liitrist akvaariumit, kus lisati 20 liitrile pinnaveele 150 ng/l PAH-e (16 komponenti). Vee voolamise imiteerimiseks kasutati magnetsegajat. Katses kasutatud pinnavesi pärines Vääna jõest ning selle algne PAH-ide sisaldus määrati kindlaks enne uuritavate komponentide lisamist (vt Lisa 1). Katse käigus vahetati vett igal neljandal päeval (vt ka tabel 3) ning vastuvõtufaasi proove koguti teisel, kuuendal ja neljateistkümnendal päeval. Kogu katse vältel võeti igapäevaselt uuritavast lahusest punktproove ning mõõdeti vee voolukiirust, temperatuuri, pH-d ja elektrijuhtivust.

Vastuvõtufaasid valmistati ette ning PAH-id ekstraheeriti peatükkides 6.1.1. ja 6.9. kirjeldatud viisil. PAH-e analüüsiti gaasikromatograafiliselt massispektromeetrilise detektoriga (GC/MS).



**Joonis 8. Annuskatse vee uuendamisega.**

Proovide kogumise ja vee vahetamise skeem on toodud tabelis 3.

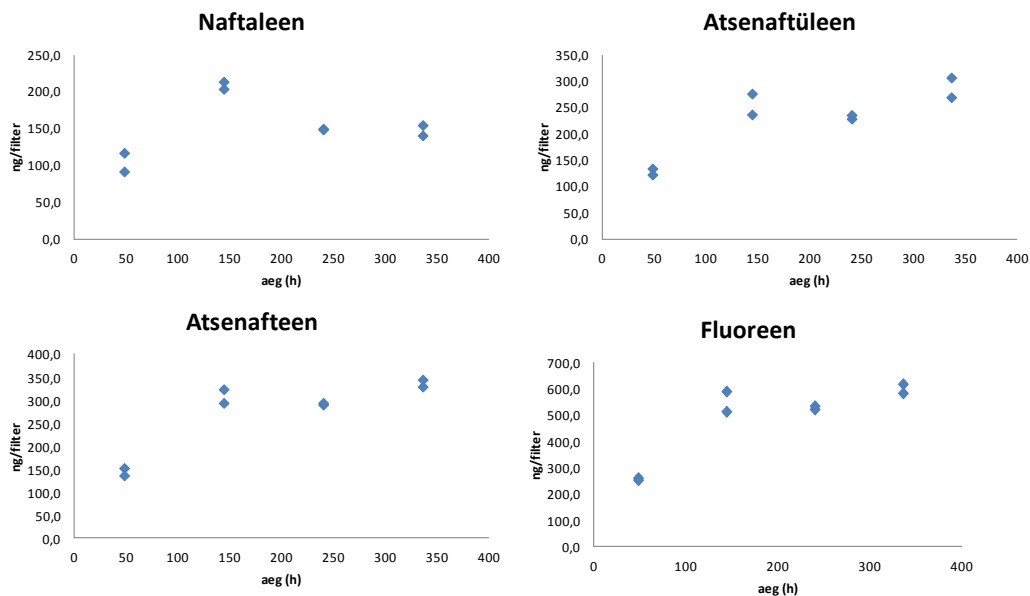


**Tabel 3. Annuskatse vee uuendamiseiga. EKUKis perioodil 26.07. kuni 09.08.2016.a. kasutusel olnud katseskeem.**

|                 |                 |   |   |   |    |   |   |   |    |   |    |    |    |    |    |
|-----------------|-----------------|---|---|---|----|---|---|---|----|---|----|----|----|----|----|
| Vee vahetus     | *               |   |   |   | *  |   |   |   | *  |   |    |    | *  |    |    |
| Konts. möötmine | **              | * | * | * | ** | * | * | * | ** | * | *  | *  | ** | *  | *  |
| Päev            | 0               | 1 | 2 | 3 | 4  | 5 | 6 | 7 | 8  | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Chemcatchers    | Sampler 1 ja 2  |   |   |   |    |   |   |   |    |   |    |    |    |    |    |
|                 | Sampler 3 ja 4  |   |   |   |    |   |   |   |    |   |    |    |    |    |    |
|                 | Sampler 7 ja 8  |   |   |   |    |   |   |   |    |   |    |    |    |    |    |
|                 | Sampler 9 ja 10 |   |   |   |    |   |   |   |    |   |    |    |    |    |    |

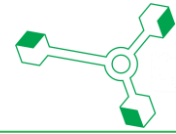
Katse käigus mõõdeti vee kiirust vastuvõtufaaside juures, pH-d, elektrijuhtivust ja vee temperatuuri. Keskmine vee kiirus katse ajal oli  $0,050 \pm 0,007$  m/s, keskmine pH  $8,35 \pm 0,24$ , elektrijuhtivus  $549 \pm 5$   $\mu\text{S}/\text{cm}^2$  ja vee temperatuur  $24,0 \pm 0,6^\circ\text{C}$ .

Laborikatsete analüüsitulemused on toodud Lisas 1. Analüüsitulemustest on näha, et PAH-ide vastuvõtufaasi kuhjumise kineetika sõltub ajast ning vastuvõtufaasi täituvusest (vt jooniseid 9-11).

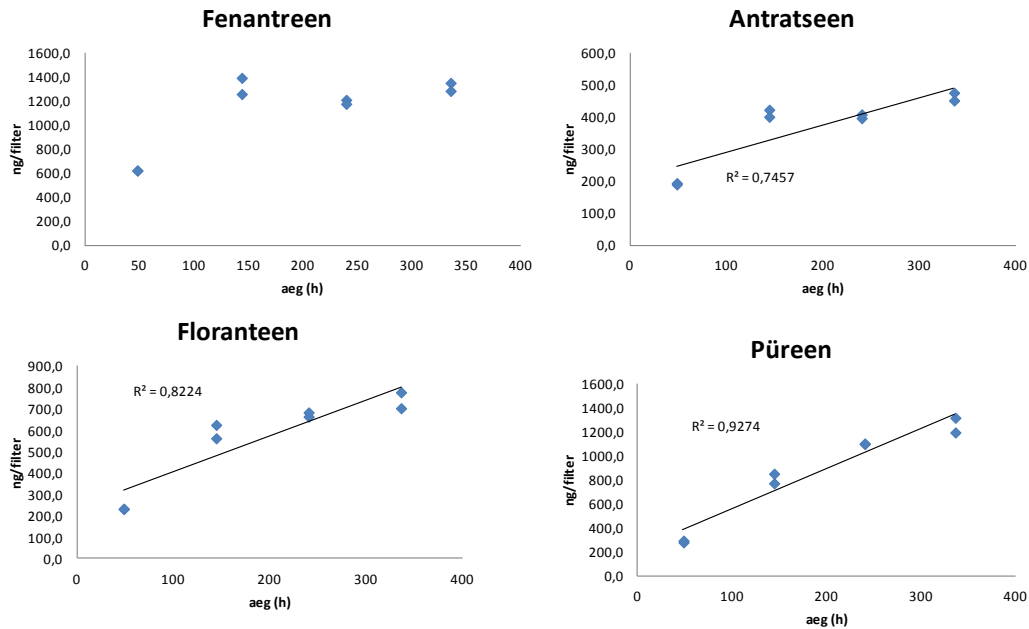


**Joonis 9. Naftaleeni, atsenaftüleeni, atsenafteeni ja fluoreeni kuhjumine vastuvõtufaasi ei allunud kogu katse vältel lineaarse kuhjumise kineetikale.**

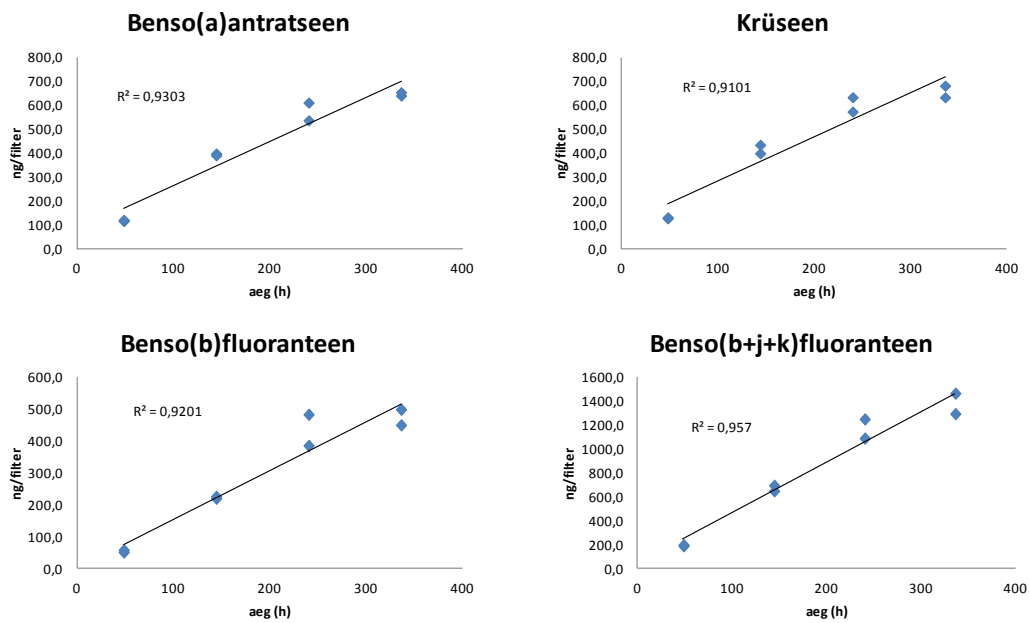
Joonistelt 9 ja 10 on näha, et katse kestel ületati lineaarse kuhjumise faas naftaleeni, atsenaftüleeni, atsenafteeni, fluoreeni ja fenantreeni jaoks. Ülejäänud PAH-id olid kõik lineaarse kuhjumise faasis. Kuna eelpool nimetatud „kerged“ PAH-id on kergemini lenduvad molekulid ja võib oletada, et katse



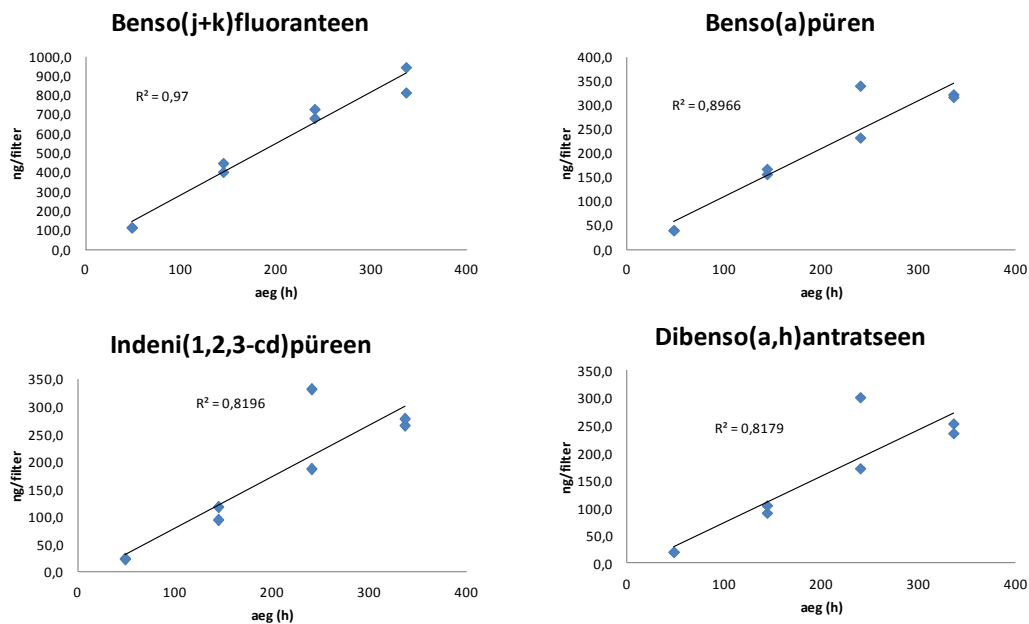
käigus toimus nende analüütide lendumine ja/või lagunemine jõevees olevate mikroorganismide toimel.



**Joonis 10.** Antratseeni, fluoranteeni ja püreeni kuhjumine vastuvõtufaasi allus kogu katse vältel lineaarse kuhjumise kineetikale, kuid fenantreeni kuhjumine ei allunud.



**Joonis 11.** Benso(a)antratseeni, krüseeni, benso(b)fluoranteeni ja benso(b+j+k)fluoranteen lineaarne kuhjumine.



**Joonis 12. Benso(j+k)fluoranteeni, benso(a)püreeni, indeni(1,2,3-cd)püreeni ja dibenso(a,h)antratseeni lineaarne kuhjumine.**

Laborikatsete baasil arvutati välja esialgsed proovivõtumäärad  $R_s$  kõigi uuritavate ainete jaoks. Proovivõtumäärad arvutati iga komponendi jaoks eraldi lähtudes vastuvõtufaasi kokkupuuteajast uuritava veega. Proovivõtumäära arvutamisel võeti aluseks valem 7, mida teisendati järgnevalt:

$$C_W = \frac{m_D(t)}{R_{st}} \rightarrow R_s = \frac{m_D(t)}{C_{wt}} \quad (8)$$

## 7.2 Mõõtmised keskkonnas

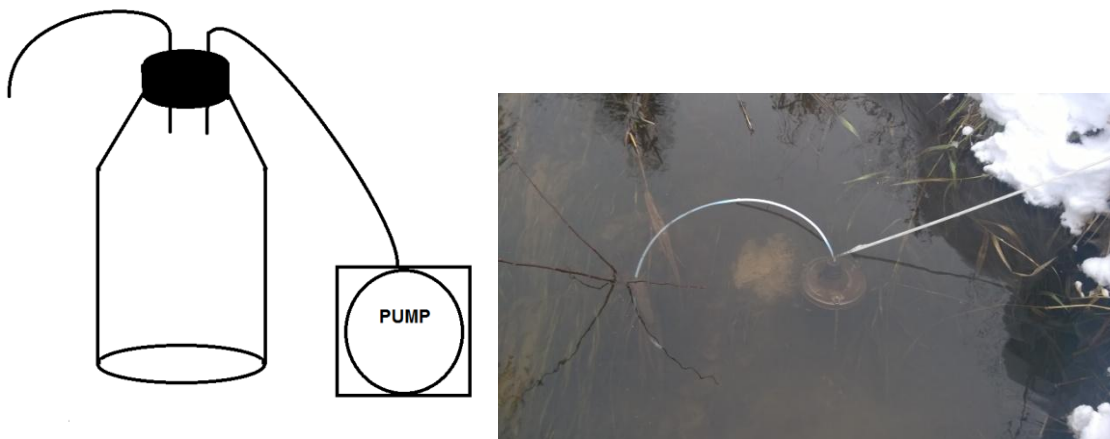
Lisaks laboritingimustes kalibreerimisele katsetati käesolevas töös ka in situ kalibreerimist. Kalibreerimisel juhinduti Moshet jt [6] poolt välja töötatud metodikast, mille kohaselt koguti uuringuperioodil keskmistatud proove paralleelselt nii passiivse proovivõtja kui ka automaatproovivõtjate abil. Aja keskmised proovid koguti 7-ööpäevase intervalliga. Sama intervalliga koguti ka passiivsed proovid. Moshet jt [6] kasutasid selleks automaatproovivõtjaid Isco. EKUKis on kasutusel analoogseadmed (nt Liquiport 2000, P6 MiniMaxx ja Manning PST-5500), kuid käesoleva töö kontekstis hinnati olemasolevate seadmete puhul ohtu, et seadmed või selle osad võivad proovivõtu tulemusi mõjutada, põhjendatuks (EKUKis olemasolevaid seadmeid kasutatakse ka reo- ning heitvee proovide kogumiseks) ning seetõttu kasutati proovide kogumiseks spetsiaalselt selleks otstarbeks ehitatud seadet (vt ka joonis 13).

Põhjus uute seadmete ehitamiseks tulenes eelkõige standardist EVS-EN ISO 5667-3, mis soovitab PAH-i proovide kogumiseks kasutada klaasanumaid. Enamike automaatproovivõtjate puhul aga kogutakse osaproovid voolikute abil, mis on valmistatud kas polüeteenist või mõnest muust analoogsest materjalist, mis võib PAH-ide analüüsitulemusi mõjutada. Kuigi inertse materjalina oleks

Veekeskkonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmine uuenduslike proovivõtumetodike kasutuselevõtu kaudu.



võimalik kasutada teflonvoolikuid, muutub sageli piiravaks teguriks nende voolikute jäikus, mis omakorda takistab peristaltiliste pumpade tööd. Probleemi lahendamiseks ehitati käesoleva uuringu tarbeks vaakumil põhinevad proovivõtuseadmed, mis kogusid keskmistatud pinnaveeproovi otse pudelisse. Proovivõtu ajaks paigaldati klaaspudelid uuritava pinnaveekogumi põhja, et proovide säilitamise temperatuur oleks võimalikult lähedane standardis sätestatule. Proovivõtuperioodil (28.10.2016 kuni 11.11.2016.a.) oli pinnavee temperatuur vahemikus 0,2 kuni 3,7°C. Selleks, et tagada proovivõtu esinduslikkus, kasutati osaproovide võtmiseks teflonvoolikuid, mis võimaldasid proove koguda võimalikult voolutelje lähedalt.

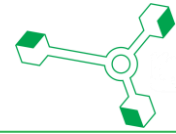


**Joonis 13. 7-ööpäevaste pinnavee proovide kogumiseks kasutatud proovivõtuseadme põhimõtteline skeem (vaakumil põhinev seade).**

Passiivsete proovivõtuseadmete paigaldamisel võeti aluseks Moshet jt [6] poolt in situ tõhususe (Rs) määramiseks on seatud järgnevad tingimused:

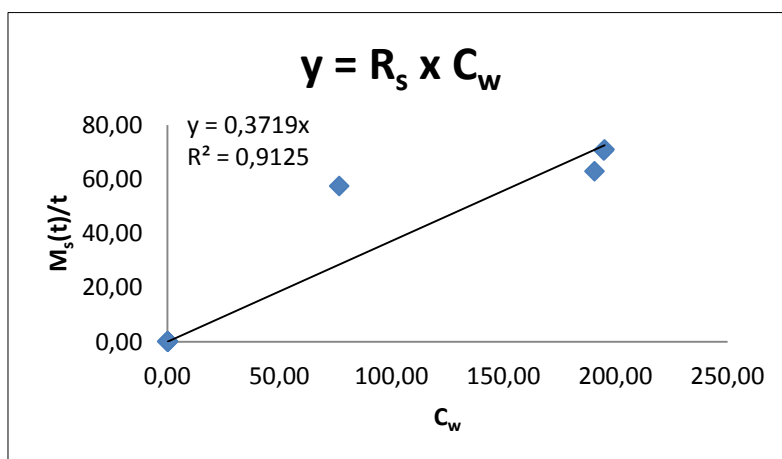
- Nii vastuvõtufaaside kui ka pinnavee keskmistatud proovidest peab leiduma minimaalselt kümnel korral uuritavat analüüti. Selline tingimus on vajalik statistilise esinduslikkuse tagamiseks. Eelistatud on analüüdi leidmine vähemalt kahes erinevas jões.
- Leitud minimaalse ja maksimaalse analüüdi kontsentratsioonid erinevus peaks olema vähemalt kolmekordne, et tagada statistiline jaotuvus.
- Vee voolamise kiirus peab erineva vähemalt 0,3 m/s erinevate passiivse proovivõtuseadmete paigaldamise kohtade vahel, et tagada erinevus keskkonnatingimustes.





**Joonis 14. Karki proovivõtukohta peamiseks valiku kriteeriumiks oli veekiirus üle 1 m/s.**

Kui eelpool toodud tingimused on tagatud, siis on võimalik proovivõtumäära, kogutud analüüdi hulga ja vees oleva kontsentratsiooni vahelist seost kujutada järgnevalt:



**Joonis 15. Proovivõtumäär (l/d) kirjeldab vastuvõtufaasile ajaühikus kogutud analüüdi massi (ng) sõltuvust vees oleva analüüdi kontsentratsioonist (ng/l).**

Lähtudes KKM määruses nr 30 (06.05.2002) kehtestatud nõuetest mõõdeti kõigis proovivõtupunktides veeproovide võtmisel lahustunud hapniku sisaldust, veetemperatuuri, elektrijuhtivust ning pH-d. Lisaks mõõdeti passiivse proovivõtuseadme juures vee voolukiirust. Passiivse proovivõtuseadme vastuvõtufaas valmistati ette ning PAH-id ekstraheeriti peatükkides



6.1.1. ja 6.9. kirjeldatud viisil. PAH-e analüüsiit gaasikromatograafiliselt massispektromeetrilise detektoriga (GC/MS).

### 7.2.1 Proovivõtukohtade ja -tingimuste kirjeldus

Projekti raames koguti proove kolmest erinevast veekogust neljas proovivõtukoahas. Kohtade valikul võeti aluseks eelkõige tingimus, mille kohaselt vee voolamise kiirus proovivõtukohtades peab erinema vähemalt 0,3 m/s erinevate passiivse proovivõtuseadmete paigaldamise kohtade vahel, et tagada erinevus keskkonnatingimustes. Selleks valiti välja kaks proovivõtukohta Halliste jõel ja üks proovivõtukoht Pöögles ojal. Neis kolmes punktis kogutud passiivseid ja aja keskmisi proove kasutati edasises analüüsis proovivõtu määra  $R_s$  väljaselgitamiseks. Lisaks võeti ka proovid Pärnu jõest aja keskmiste PAH-ide kontsentratsioonide leidmiseks.

- Halliste jõgi Abja-Paluoja – Proove võeti ajavahemikul 28.10.2016 kuni 11.11.2016.a. Proovivõtukoahas oli vee keskmine kiirus passiivse proovivõtuseadme juures  $0,60 \pm 0,04$  m/s, veevool oli laminaarne. Vee sügavus proovivõtukoahas oli 0,5 m. Proovivõtu seade paigaldati ca 20 cm sügavusele. Proovivõtupunkti vahetus ümbruses leidis veetaimestikku, põhi oli valdavalt kruusane. Keskmine veetemperatuur proovivõtu ajal oli  $1,5 \pm 0,7^\circ\text{C}$ , pH  $8,2 \pm 0,1$ .
- Halliste jõgi Karksi seirepunktis (SJA5194000) - Proove võeti ajavahemikul 28.10.2016 kuni 11.11.2016.a. Proovivõtukoahas oli vee keskmine kiirus passiivse proovivõtuseadme juures  $1,23 \pm 0,03$  m/s, veevool oli kergelt turbulentne (vt joonis 14). Vee sügavus proovivõtukoahas oli 0,25 m. Proovivõtu seade paigaldati truubi põhja. Proovivõtupunkti vahetus ümbruses leidis veetaimestikku, põhi oli proovivõtukoahas valmistatud betoonist, kuid eelneval jõelõigul oli põhi valdavalt liivane. Keskmine veetemperatuur proovivõtu ajal oli  $3,0 \pm 1,4^\circ\text{C}$ , pH 8,1.
- Pöögles oja seirepunktis SJA0112000 - Proove võeti ajavahemikul 28.10.2016 kuni 11.11.2016.a. Proovivõtukoahas oli vee keskmine kiirus passiivse proovivõtuseadme juures  $0,23 \pm 0,03$  m/s, veevool oli laminaarne. Vee sügavus proovivõtukoahas oli 0,3 m. Proovivõtu seade paigaldati veekogu põhja. Proovivõtupunkti vahetus ümbruses leidis veetaimestikku, põhi oli valdavalt kruusane ja liivane. Keskmine veetemperatuur proovivõtu ajal oli  $0...3^\circ\text{C}$ , pH - 8,1.
- Pärnu jõgi enne Jändja paisu - Proove võeti ajavahemikul 29.08.2016 kuni 13.09.2016.a. Proovivõtukoahas oli vee keskmine kiirus passiivse proovivõtuseadme juures  $0,30 \pm 0,05$  m/s, veevool oli laminaarne. Vee sügavus proovivõtukoahas oli 0,9 m. Proovivõtu seade paigaldati ca 30 cm veepinnast allapoole. Proovivõtupunkti vahetus ümbruses leidis veetaimestikku, põhi oli valdavalt mudane. Keskmine veetemperatuur proovivõtu ajal oli  $14,7 \pm 1,2^\circ\text{C}$ , pH -  $7,8 \pm 0,2$ .



### 7.3 Passiivse proovivõtu proovivõtumäära ( $R_s$ ) leidmine

#### 7.3.1 $R_s$ määramine laborikatsete baasil

Passiivse proovivõtumäära  $R_s$  väljaselgitamiseks tehti järgnevaid samme:

1. Labori katse käigus koguti vastuvõtufaasi proove iga 4 ööpäeva tagant. Paralleelselt analüüsiti kahte vastuvõtufaasi. Vastuvõtufaaside analüüsitulemustest võeti keskmine ning seda kasutati proovivõtumäära  $R_s$  arvutamisel.
2. Labori katse käigus vahetati akvaariumis vett vastavalt proovivõtuseemile tabelis 3. Veeproove koguti igapäevaselt.  $R_s$  arvutamisel võeti analüüsitulemustest keskmised, mis vastasid perioodile, mille vältel oli vastuvõtufaas vees viibinud (nt 2 ööpäeva).
3.  $R_s$  arvutati iga analüüdi ja vastuvõtufaasi jaoks eraldi lähtudes valemist 8. Laborikatsete analüüsitulemused on toodud Lisas 1 ja arvutuslikud tulemid tabelis 4.

**Tabel 4. Laborikatsete tulemusena saadud  $R_s$ .**

|    | ühik      | Kestus, ööpäeva | Naftaleen    | Atsenaftüleen | Atsenafteen | Fluoreen    | Fenantreen  | Antratseen  | Fluorantreen | Püreen      | Benso(a)antratseen | Krüseen     | Benso(b)fluorantreen | Benso(j+k)fluorantreen | Benso(a)püreen | Indeno(1,2,3-cd)püreen | Dibenso(a,h)antratseen | Benso(ghi)perüleen |
|----|-----------|-----------------|--------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------------|-------------|----------------------|------------------------|----------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| Ms | ng/filter | 2               | 104,5        | 128,4         | 145,2       | 256,4       | 621,4       | 191,7       | 233,4        | 284,6       | 117,3              | 128,2       | 53,2                 | 114,9                  | 40,0           | 23,4                   | 21,0                   | 23,7               |
|    | ng/filter | 6               | 208,9        | 256,9         | 309,8       | 551,3       | 1324,3      | 411,4       | 594,6        | 808,3       | 393,4              | 415,9       | 221,5                | 425,7                  | 161,8          | 105,9                  | 98,7                   | 93,4               |
|    | ng/filter | 10              | 149,5        | 232,4         | 293,2       | 528,0       | 1192,0      | 402,0       | 674,5        | 1097,1      | 573,2              | 602,7       | 433,0                | 705,4                  | 286,1          | 259,2                  | 237,3                  | 232,8              |
|    | ng/filter | 14              | 147,8        | 288,6         | 338,0       | 600,5       | 1316,2      | 463,3       | 741,1        | 1252,1      | 646,6              | 656,8       | 473,2                | 880,3                  | 319,3          | 271,7                  | 245,4                  | 230,6              |
| Cw | ng/l      | 2               | 82,8         | 75,1          | 78,8        | 76,5        | 83,2        | 75,0        | 79,5         | 100,3       | 80,6               | 79,5        | 75,3                 | 76,7                   | 75,1           | 75,1                   | 75,1                   | 75,1               |
|    | ng/l      | 6               | 59,5         | 55,6          | 64,6        | 73,3        | 78,6        | 57,6        | 119,1        | 195,1       | 120,2              | 117,8       | 98,4                 | 195,1                  | 78,7           | 92,6                   | 86,6                   | 85,5               |
|    | ng/l      | 10              | 55,6         | 48,9          | 56,8        | 60,9        | 69,8        | 49,9        | 93,8         | 193,9       | 107,2              | 105,8       | 95,1                 | 194,8                  | 72,1           | 84,5                   | 79,8                   | 78,0               |
|    | ng/l      | 14              | 53,0         | 45,9          | 53,4        | 55,4        | 64,4        | 46,6        | 80,8         | 163,8       | 93,6               | 91,2        | 94,0                 | 190,6                  | 69,6           | 80,7                   | 76,4                   | 74,7               |
| Rs | l/ööp     | 2               | 0,630        | 0,85          | 0,92        | 1,68        | 3,73        | 1,28        | 1,47         | 1,42        | 0,73               | 0,81        | 0,35                 | 0,75                   | 0,27           | 0,16                   | 0,14                   | 0,16               |
|    | l/ööp     | 6               | 0,586        | 0,77          | 0,80        | 1,25        | 2,81        | 1,19        | 0,83         | 0,69        | 0,55               | 0,59        | 0,38                 | 0,36                   | 0,34           | 0,19                   | 0,19                   | 0,18               |
|    | l/ööp     | 10              | 0,269        | 0,48          | 0,52        | 0,87        | 1,71        | 0,81        | 0,72         | 0,57        | 0,53               | 0,57        | 0,46                 | 0,36                   | 0,40           | 0,31                   | 0,30                   | 0,30               |
|    | l/ööp     | 14              | 0,199        | 0,45          | 0,45        | 0,77        | 1,46        | 0,71        | 0,66         | 0,55        | 0,49               | 0,51        | 0,36                 | 0,33                   | 0,33           | 0,24                   | 0,23                   | 0,22               |
|    | AVERAGE   |                 | <b>0,421</b> | <b>0,64</b>   | <b>0,67</b> | <b>1,14</b> | <b>2,43</b> | <b>1,00</b> | <b>0,92</b>  | <b>0,81</b> | <b>0,58</b>        | <b>0,62</b> | <b>0,39</b>          | <b>0,45</b>            | <b>0,33</b>    | <b>0,22</b>            | <b>0,21</b>            | <b>0,21</b>        |
|    | STDEV     |                 | 0,218        | 0,21          | 0,22        | 0,41        | 1,05        | 0,28        | 0,37         | 0,41        | 0,10               | 0,13        | 0,05                 | 0,20                   | 0,05           | 0,07                   | 0,07                   | 0,06               |
|    | STDEV, %  |                 | 52%          | 32%           | 33%         | 36%         | 43%         | 28%         | 41%          | 51%         | 18%                | 21%         | 12%                  | 44%                    | 16%            | 29%                    | 31%                    | 29%                |

Tabelis 4 toodud proovivõtumäärade võrdlemine kirjanduslike andmetega on paraku keeruline, sest a) passiivsel proovivõtul on kasutatud reeglina poolläbilaskvaid filtreid, mis katavad vastuvõtufaasi, kuid SYKEst saadud soovistest lähtuvalt EKUKis neid ei kasutatud; b) proovivõtuseadmete konfiguratsioon mõjutab proovivõtu tõhusust – kirjanduses saadaval olevad andmed põhinevad valdavalt vanal konfiguratsioonil, mille tõhusust mõjutas veepiirpinna paksus, kuid EKUKis on kasutusel uue generatsiooni seadmed, mille konfiguratsioon on tõhusam; c) SYKE ning



tootjapoolsetest soovitustest lähtuvalt kasutati EKUKis vastuvõtufaasina SDB-XC, kuid varasemates uuringutes on kasutatud vastuvõtufaasi C18.

Eelpool toodud põhjustest tulenevalt on EKUKi laborikatsetes saadud proovivõtumäärad suuremad, kui kirjanduses [9] kajastatud. Näiteks benso(a)püreeni puhul (C18, LPDE filtrid, vana konfiguratsioon) on proovivõtumäärad vahemikus 0,010 kuni 0,127 l/ööpäevas, EKUKi laborikatsete tulemusena saadud Rs on aga kolm korda suurem – 0,333 l/ööpäevas.

### 7.3.2 R<sub>s</sub> määramine arvestades nii laborikatsete kui ka väimõõtmiste tulemusi

Välikatsete käigus kogutud pinnaveeproovide analüüsitulemused on toodud tabelis 5. Kuigi proovivõtukohtade valiku ühe kriteeriumina sai arvesse võetud varasemaid PAH-ide leide neis paigus, osutus proovivõtuperioodil PAH-ide pinnavees väga väikseks. Valdav osa pinnavee analüüsitulemusi oli küll üle avastamisiipi, kuid siiski alla määramisiipi.

Tulenevalt madalatest PAH-ide kontsentratsioonidest tulenevast suurest veapiirist (analüüsitulemused alla määramisiipi), osutus proovivõtumäära arvutamisel mõistlikumaks kasutada Moshet jt [6] välja pakutud meetodikat. Selleks, et kõik Moshet jt [6] poolt püstitatud tingimused (analüütide leidumine ja erinevused kontsentratsioonides, erinevused vee voolamise kiiruses) oleksid täidetud, kaasati R<sub>s</sub> määramisse ka labori katsete tulemused.

R<sub>s</sub> väljaselgitamiseks koostati tabel 5, kus kõrvutati välikatsete analüüsitulemused laboris saadud tulemustega.

**Tabel 5. Analüüsitulemuste koondtabel.**

|                      | ühik      | Kestus, ööpäeva | Koht              | Naftaleen | Atsenaftüleen | Atsenafteen | Fluoreen | Fenanreen | Antratseen | Fluoranteen | Püreen | Benso(a)antratseen | Krüseen | Benso(b)fluoranteen | Benso(j+k)fluoranteen | Benso(a)püreen | Indeno(1,2,3-cd)püreen | Dibenso(a,h)antratseen | Benso(ghi)perüleen |
|----------------------|-----------|-----------------|-------------------|-----------|---------------|-------------|----------|-----------|------------|-------------|--------|--------------------|---------|---------------------|-----------------------|----------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| M <sub>b</sub>       | ng/filter | 7,0             | Abja-Paluoja sild | 109,2     | 5,4           | 34,2        | 17,8     | 27,4      | 23,3       | 3,2         | 3,1    | 1,2                | 1,3     | 1,1                 | 1,5                   | 1,1            | 1,2                    | 1,1                    | 1,1                |
|                      | ng/filter | 14,0            | Abja-Paluoja sild | 69,1      | 6,4           | 2,7         | 17,6     | 12,9      | 1,4        | 3,9         | 2,8    | 1,2                | 1,2     | 1,0                 | 1,2                   | 1,0            | 1,1                    | 1,0                    | 1,0                |
|                      | ng/filter | 7,0             | Pöögle oja        | 16,7      | 2,1           | 1,4         | 1,6      | 3,5       | 0,6        | 1,3         | 1,4    | 0,9                | 1,0     | 0,9                 | 1,2                   | 0,9            | 1,0                    | 1,0                    | 1,0                |
|                      | ng/filter | 14,0            | Pöögle oja        | 22,2      | 2,4           | 1,4         | 1,9      | 4,7       | 0,9        | 1,8         | 1,5    | 0,9                | 0,9     | 0,6                 | 0,8                   | 0,8            | 0,9                    | 0,9                    | 0,9                |
|                      | ng/filter | 7,0             | SJA5194000        | 86,0      | 7,6           | 9,5         | 10,3     | 20,9      | 2,4        | 6,3         | 5,1    | 1,4                | 1,8     | 1,2                 | 1,4                   | 1,1            | 1,2                    | 1,0                    | 1,1                |
|                      | ng/filter | 14,0            | SJA5194000        | 76,1      | 10,4          | 19,5        | 22,0     | 40,2      | 3,3        | 7,0         | 11,4   | 1,2                | 1,7     | 1,0                 | 1,1                   | 3,4            | 0,9                    | 0,9                    | 0,8                |
|                      | ng/filter | 2,0             | Labor             | 104,5     | 128,4         | 145,2       | 256,4    | 621,4     | 191,7      | 233,4       | 284,6  | 117,3              | 128,2   | 53,2                | 114,9                 | 40,0           | 23,4                   | 21,0                   | 23,7               |
|                      | ng/filter | 6,0             | Labor             | 208,9     | 256,9         | 309,8       | 551,3    | 1324,3    | 411,4      | 594,6       | 808,3  | 393,4              | 415,9   | 221,5               | 425,7                 | 161,8          | 105,9                  | 98,7                   | 93,4               |
|                      | ng/filter | 10,0            | Labor             | 149,5     | 232,4         | 293,2       | 528,0    | 1192,0    | 402,0      | 674,5       | 1097,1 | 573,2              | 602,7   | 433,0               | 705,4                 | 286,1          | 259,2                  | 237,3                  | 232,8              |
|                      | ng/filter | 14,0            | Labor             | 147,8     | 288,6         | 338,0       | 600,5    | 1316,2    | 463,3      | 741,1       | 1252,1 | 646,6              | 656,8   | 473,2               | 880,3                 | 319,3          | 271,7                  | 245,4                  | 230,6              |
| M <sub>b</sub> (t)/t | ng/filter | 7,0             | Abja-Paluoja sild | 15,6      | 0,8           | 4,9         | 2,5      | 3,9       | 3,3        | 0,5         | 0,4    | 0,2                | 0,2     | 0,2                 | 0,2                   | 0,2            | 0,2                    | 0,2                    | 0,2                |
|                      | ng/filter | 14,0            | Abja-Paluoja sild | 4,9       | 0,5           | 0,2         | 1,3      | 0,9       | 0,1        | 0,3         | 0,2    | 0,1                | 0,1     | 0,1                 | 0,1                   | 0,1            | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                |
|                      | ng/filter | 7,0             | Pöögle oja        | 2,4       | 0,3           | 0,2         | 0,2      | 0,5       | 0,1        | 0,2         | 0,2    | 0,1                | 0,1     | 0,1                 | 0,2                   | 0,1            | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                |

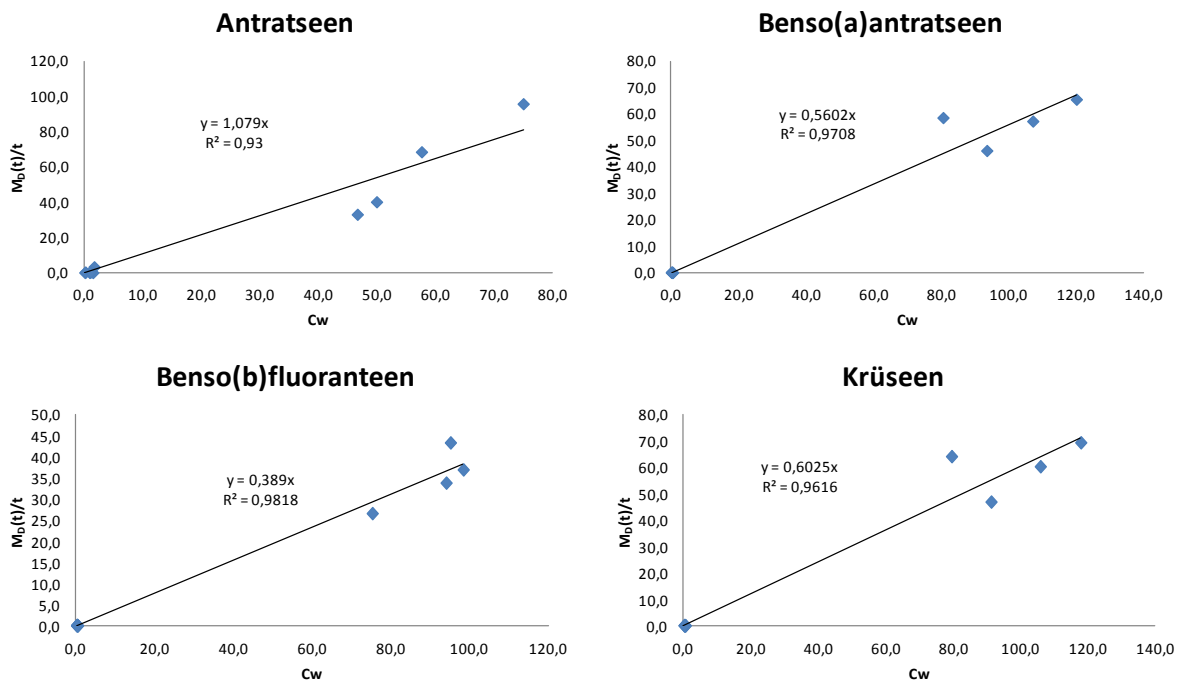
Veekeskonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmise uuenduslike proovivõtumetodike kasutuselevõtu kaudu.



|                | ühik      | Kestus, ööpäeva | Koht              | Naftaleen | Atsenaftüleen | Atsenafteen | Fluoreen | Fenantreen | Antratseen | Fluorantreen | Püreen | Benso(a)antratseen | Krüseen | Benso(b)fluorantreen | Benso(j+k)fluorantreen | Benso(a)püreen | Indeno(1,2,3-cd)püreen | Dibenso(a,h)antratseen | Benso(ghi)perüleen |
|----------------|-----------|-----------------|-------------------|-----------|---------------|-------------|----------|------------|------------|--------------|--------|--------------------|---------|----------------------|------------------------|----------------|------------------------|------------------------|--------------------|
|                | ng/filter | 14,0            | Pöögle oja        | 1,6       | 0,2           | 0,1         | 0,1      | 0,3        | 0,1        | 0,1          | 0,1    | 0,1                | 0,1     | 0,0                  | 0,1                    | 0,1            | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                |
|                | ng/filter | 7,0             | SJA5194000        | 12,3      | 1,1           | 1,4         | 1,5      | 3,0        | 0,3        | 0,9          | 0,7    | 0,2                | 0,3     | 0,2                  | 0,2                    | 0,2            | 0,2                    | 0,1                    | 0,2                |
|                | ng/filter | 14,0            | SJA5194000        | 5,4       | 0,7           | 1,4         | 1,6      | 2,9        | 0,2        | 0,5          | 0,8    | 0,1                | 0,1     | 0,1                  | 0,1                    | 0,2            | 0,1                    | 0,1                    | 0,1                |
|                | ng/filter | 2,0             | Labor             | 52,2      | 64,2          | 72,6        | 128,2    | 310,7      | 95,8       | 116,7        | 142,3  | 58,6               | 64,1    | 26,6                 | 57,4                   | 20,0           | 11,7                   | 10,5                   | 11,8               |
|                | ng/filter | 6,0             | Labor             | 34,8      | 42,8          | 51,6        | 91,9     | 220,7      | 68,6       | 99,1         | 134,7  | 65,6               | 69,3    | 36,9                 | 70,9                   | 27,0           | 17,7                   | 16,4                   | 15,6               |
|                | ng/filter | 10,0            | Labor             | 14,9      | 23,2          | 29,3        | 52,8     | 119,2      | 40,2       | 67,5         | 109,7  | 57,3               | 60,3    | 43,3                 | 70,5                   | 28,6           | 25,9                   | 23,7                   | 23,3               |
|                | ng/filter | 14,0            | Labor             | 10,6      | 20,6          | 24,1        | 42,9     | 94,0       | 33,1       | 52,9         | 89,4   | 46,2               | 46,9    | 33,8                 | 62,9                   | 22,8           | 19,4                   | 17,5                   | 16,5               |
| C <sub>w</sub> | ng/l      | 7,0             | Abja-Paluoja sild | 7,1       | 1,4           | 2,8         | 6,5      | 13,5       | 1,6        | 3,8          | 6,1    | 0,3                | 0,5     | 0,3                  | 0,2                    | 0,2            | 0,3                    | 0,0                    | 0,3                |
|                | ng/l      | 14,0            | Abja-Paluoja sild | 8,9       | 1,2           | 1,7         | 3,9      | 6,2        | 0,9        | 1,3          | 2,2    | 0,2                | 0,3     | 0,3                  | 0,1                    | 0,2            | 0,3                    | 0,0                    | 0,3                |
|                | ng/l      | 7,0             | Pöögle oja        | 4,4       | 0,4           | 0,2         | 0,6      | 1,2        | 0,1        | 0,5          | 0,4    | 0,1                | 0,1     | 0,1                  | 0,1                    | 0,1            | 0,1                    | 0,0                    | 0,1                |
|                | ng/l      | 14,0            | Pöögle oja        | 7,5       | 2,2           | 3,5         | 8,9      | 12,1       | 1,4        | 2,5          | 3,9    | 0,4                | 0,5     | 0,4                  | 0,3                    | 0,3            | 0,6                    | 0,3                    | 0,7                |
|                | ng/l      | 7,0             | SJA5194000        | 4,6       | 0,8           | 0,3         | 1,0      | 2,0        | 0,1        | 0,9          | 0,6    | 0,1                | 0,2     | 0,2                  | 0,1                    | 0,2            | 0,2                    | 0,0                    | 0,1                |
|                | ng/l      | 14,0            | SJA5194000        | 5,7       | 1,4           | 2,1         | 5,3      | 8,6        | 1,0        | 1,3          | 1,4    | 0,1                | 0,2     | 0,1                  | 0,1                    | 0,1            | 0,1                    | 0,0                    | 0,1                |
|                | ng/l      | 2,0             | Labor             | 82,8      | 75,1          | 78,8        | 76,5     | 83,2       | 75,0       | 79,5         | 100,3  | 80,6               | 79,5    | 75,3                 | 76,7                   | 75,1           | 75,1                   | 75,1                   | 75,1               |
|                | ng/l      | 6,0             | Labor             | 59,5      | 55,6          | 64,6        | 73,3     | 78,6       | 57,6       | 119,1        | 195,1  | 120,2              | 117,8   | 98,4                 | 195,1                  | 78,7           | 92,6                   | 86,6                   | 85,5               |
|                | ng/l      | 10,0            | Labor             | 55,6      | 48,9          | 56,8        | 60,9     | 69,8       | 49,9       | 93,8         | 193,9  | 107,2              | 105,8   | 95,1                 | 194,8                  | 72,1           | 84,5                   | 79,8                   | 78,0               |
|                | ng/l      | 14,0            | Labor             | 53,0      | 45,9          | 53,4        | 55,4     | 64,4       | 46,6       | 80,8         | 163,8  | 93,6               | 91,2    | 94,0                 | 190,6                  | 69,6           | 80,7                   | 76,4                   | 74,7               |

Proovivõtumäärade väljaselgitamiseks joonistati graafikud (joonis 16), kus X-teljel oli uuritava analüüdi kontsentratsioon vees ja Y-teljel vastuvõtufaasile kogunenud analüüdi hulk ajaühikus. Graafikutelt on võimalik proovivõtumäära, kogutud analüüdi hulga ja vees oleva kontsentratsiooni vahelist seost kujutada lineaarselt, kusjuures funktsioon  $y$  näitab ajaühikus vastuvõtufaasile kogutava analüüdi hulga proovivõtumäärast ja vees oleva analüüdi kontsentratsioonist. Determinatsioonikordaja  $R^2$  näitab aga seda, kui hästi reaalsed tulemused ühtivad modelleeritud proovivõtumääraga. Mida suurem on  $R^2$  väärtus, seda väiksem on tulemuste hajuvus.

Determinatsioonikordaja  $R^2$  järgi kirjeldavad leitud  $R_s$  väärtused kõige paremini benso(b)fluoranteeni ( $R^2=0,98$ ;  $R_s = 0,389$  l/ööp), benso(a)antratseeni ( $R^2=0,97$ ;  $R_s = 0,560$  l/ööp), benso(a)püreeni ( $R^2=0,97$ ;  $R_s = 0,333$  l/ööp), krüseeni ( $R^2=0,96$ ;  $R_s = 0,603$  l/ööp) ja antratseeni ( $R^2=0,93$ ;  $R_s = 1,079$  l/ööp) proovivõtumäärasid. Kõige nõrgem seos on aga naftaleeni jaoks ( $R^2=0,49$ ;  $R_s = 0,651$  l/ööp). Ülejäänud analüütide proovivõtumäärade determinatsioonikordajad jäid vahemikku 0,81 kuni 0,91, mis näitab head korrelatsiooni leitud proovivõtumäära ja analüüsitulemuste vahel.



Joonis 16. Lineaarne seos (proovivõtumäär) antratseeni, benso(a)antratseeni, benso(b)fluoranteeni ja krüseeni jaoks.

#### 7.4 PAH-ide aja keskmised kontsentratsioonid Pärnu jões määratuna passiivse proovivõtuseadmega

Passiivse proovivõtumeetodi esmakordsel katsetamisel välitingimustes 29.08.-13.09.2016.a. paigaldati proovivõtuseadmed Pärnu jõkke Jändja paisust ülesvoolu ca 1 km (X: 6513883, Y: 577473). Kuna passiivse proovivõtuga ei kogutud sel korral paralleelselt aja keskmisi pinnavee proove (vt ka jaotis 7.2), ei olnud neid passiivse proovivõtu tulemusi võimalik kasutada proovivõtumäära  $R_s$  arvutamiseks. Samas sobisid need tulemused suurepäraselt punktproovi ja passiivse proovivõtu alusel määratud PAH-ide kontsentratsioonide võrdluseks.

Tabelis 6 on toodud pinnavee proovide tulemused nii avastamispäärist kui ka määramispäärist lähtuvalt. Selgelt on näha, et uuringupunktis ei leidunud punktproovides PAH-e üle pinnavee määramispääri. Ka vastuvõtufaasi proovides olid üksikkomponentide analüüsitulemused väga väikesed.



**Tabel 6. Laboris punktproovi alusel määratud ja passiivse proovivõtu kasutamisel arvatud PAH-ide kontsentratsioonid vees.**

| Märkus                | Maatriks      | Proovi liik  | ühik      | aeg               | Kestus, ööpäeva | Naftaleen | Atsenaftüleen | Atsenafteen | Fluoreen | Fenantreen | Antratseen | Fluoranteen | Püreen | Benso(a)antratseen | Krüseen | Benso(b)fluoranteen | Benso(+k)fluoranteen | Benso(a)püreen | Indeno(1,2,3-cd)püreen | Dibenso(a,h)antratseen | Benso(ghi)perüleen |
|-----------------------|---------------|--------------|-----------|-------------------|-----------------|-----------|---------------|-------------|----------|------------|------------|-------------|--------|--------------------|---------|---------------------|----------------------|----------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| Laboris määratud      | Vastuvõtufaas | Pidevproov   | ng/filter | 29.08.-05.09.2016 | 8               | 13,59     | 0,60          | 0,92        | 1,15     | 4,57       | 0,44       | 1,75        | 2,27   | 0,88               | 0,85    | 0,52                | 0,50                 | 0,28           | 0,16                   | 0,11                   | 0,20               |
|                       | Vastuvõtufaas | Pidevproov   | ng/filter | 29.08.-13.09.2016 | 14              | 16,73     | 1,24          | 1,70        | 1,43     | 6,37       | 0,53       | 4,11        | 4,38   | 1,50               | 2,27    | 1,45                | 0,88                 | 1,44           | 0,96                   | 0,22                   | 1,11               |
|                       | Pinnavesi     | Punktproov   | ng/l      | 5.09.2016         | 8               | 1,76      | 0,22          | 0,25        | 0,78     | 1,25       | 0,18       | 0,86        | 0,59   | 0,06               | 0,25    | 0,10                | 0,07                 | 0,04           | 0,04                   | 0,03                   | 0,04               |
|                       | Pinnavesi     | Punktproov   | ng/l      | 13.09.2016        | 14              | 1,57      | 0,22          | 0,23        | 0,88     | 1,34       | 0,19       | 0,86        | 0,60   | 0,07               | 0,22    | 0,09                | 0,06                 | 0,03           | 0,03                   | 0,00                   | 0,05               |
|                       | Pinnavesi     | Määramispiir | ng/l      | -                 | -               | < 5       | < 5           | < 5         | < 5      | < 5        | < 5        | < 5         | < 5    | < 5                | < 5     | < 2                 | < 2                  | < 2            | < 2                    | < 2                    | < 2                |
| Proovivõtu määr $R_s$ |               |              | l/ööp     | -                 | -               | 0,49      | 0,70          | 0,73        | 1,22     | 2,56       | 1,08       | 0,88        | 0,68   | 0,56               | 0,60    | 0,39                | 0,37                 | 0,33           | 0,22                   | 0,21                   | 0,21               |
| Tagasiarvutus         | Pinnavesi     | Pidevproov   | ng/l      | 29.08.-05.09.2016 | 8               | 3,49      | 0,11          | 0,16        | 0,12     | 0,22       | 0,05       | 0,25        | 0,42   | 0,20               | 0,18    | 0,17                | 0,17                 | 0,10           | 0,09                   | 0,07                   | 0,12               |
|                       | Pinnavesi     | Pidevproov   | ng/l      | 29.08.-13.09.2016 | 14              | 2,46      | 0,13          | 0,17        | 0,08     | 0,18       | 0,04       | 0,33        | 0,46   | 0,19               | 0,27    | 0,27                | 0,17                 | 0,31           | 0,31                   | 0,07                   | 0,37               |
|                       | Pinnavesi     | Pidevproov   | ng/l      | 05.09.-13.09.2016 | 6               | 1,08      | 0,15          | 0,18        | 0,04     | 0,12       | 0,01       | 0,45        | 0,52   | 0,19               | 0,39    | 0,40                | 0,17                 | 0,58           | 0,59                   | 0,08                   | 0,71               |

Tabelist 6 on näha, et passiivse proovivõtu vastuvõtufaasile kogutud analüüdi koguse ja proovivõtumäära kaudu pinnaveele ümberarvutatud PAH-ide üksikomponentide kontsentratsioonid jäävad allapoole pinnavee määramispiiri. Suurimad erinevused punktproovi ja arvutuslike tulemuste vahel olid 13.09.2016.a. kogutud punktproovide ja ajavahemikul 05.09.-13.09.2016.a. kogutud passiivsete proovide tulemuste baasil arvatud pinnavee kontsentratsioonide vahel fluoreeni, fenantreeni ja antratseeni jaoks. Nimetatud analüütide kontsentratsioonid oli punktproovis kuni 20 korda suuremad (fluoreeni puhul) kui aja keskmised tulemused. Osaliselt võib seda seletada a) punktproovi eripärast lähtuvalt – punktproov kirjeldab ainult proovivõtuajale proovivõtukohas omast kontsentratsiooni ja b) nimetatud ainete proovivõtumäärad  $R_s$  on suhteliselt suured võrreldes teiste uuritavate ainete, mis omakorda mõjutab arvutuslike tulemusi. Näiteks on fenantreeni proovivõtumäärad kirjanduse andmetel [9] (vana konfiguratsioon, LPDE filter) vahemikus 0,04 kuni 0,733 l/ööpäevas. Samas on aga nende ainete determinatsioonikordaja  $R^2$  vahemikus 0,81 (fenantreen) kuni 0,93 (antratseen), mis näitab mudeli (proovivõtumäära) head ühtivust reaalsete tulemustega. Võimalik, et punktproovi võtmise aega iseloomustaski nende analüütide kõrgem (hetkeline) kontsentratsioon.

Muude uuritud ainete jaoks olid analüüsitulemuste erinevused tunduvalt väiksemad.

Saadud tulemustest lähtuvalt saab siiski väita, et passiivne proovivõtt sobib aja keskmiste kontsentratsioonide määramiseks pinnavees.



## 8. Kokkuvõte

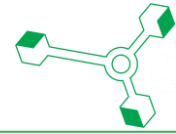
Käesoleva projekti eesmärgiks oli veekeskkonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmine passiivse proovivõtu kasutuselevõtu kaudu. Siiani kasutatav proovivõtumetoodika, mis baseerub punktproovide võtmisel, ei võimalda teha pikaajalisi järeldusi ohtlike ainete sisalduse kohta veekeskkonnas ning seab kriitilisi piirangud ohtlike ainete veekeskkonna reostajate väljaselgitamisele. Passiivse proovivõtu metoodika kasutuselevõtt tõstab oluliselt Eesti riigi võimekust tegeleda veekeskkonna ohtlike ainete reostajatega ning tagab kvaliteetsemad tulemused seirete ning uuringute elluviimisel.

Peamised järeldused:

- Hangiti 8 uut passiivse proovivõtu seadet Chemcather ning katsetati nende seadmete tööd nii labori- kui ka välitingimustes.
- Võttes aluseks standardi ENS-EN ISO 5667-23 ja teaduskirjanduses olemasolevad andmed töötati välja metoodika passiivseks proovivõtuks.
- Kuigi projekti kavandamise faasis loodeti lisaks PAH-idele katsetada passiivse proovivõtu metoodikat ka ftalaatide jaoks, selgus kirjanduses olemasolevate andmete analüüsimisel, et passiivset proovivõttu on ftalaatide määramiseks on väga rakendatud ning andmeid uuringute edukuse kohta praktiliselt ei leidu. Kuna antud töö kontekstis oli primaarne proovivõtu meetodi juurutamine, mitte teadustöö tegemine, otsustati keskenduda polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike (PAH) määramisele.
- Töö käigus selgus ka, et võrreldes projekti kavandamise faasis planeerituga, osutus  $R_s$ -i määramine oluliselt töömahukamaks. Algselt kavandatud 20 PAH-i ja 20 ftalaadi proovi asemel analüüsiti kokku 54 PAH-i proovi.
- Vastuvõtu faasi rikastamine PRC-dega ei osutunud edukaks (saagis 40-70%) ning sellest tulenevalt ei olnud võimalik korrigeerida laborikatsetega kindlaks tehtud proovivõtumäära vastamaks reaalsele tingimustele. Kõnealune teema vajab edasi uurimist ning seda tehakse EKUK-is peale projekti lõppu. Teaduskirjandusest selgus, et proovivõtumäära on võimalik kalibreerida ka välikatsete abil, kuid selline lähenemine on oluliselt töömahukam.
- Selgitati välja proovivõtu määrad ( $R_s$ ) PAH-ide jaoks nii labori tingimustes kui ka välitingimustes. Selleks tehti 14-ööpäevane annuskatse laboris ning 14-ööpäevased mõõtmised kahes Halliste jõe seirepunktis ning Pöögle oja seirejaamas.
- Pärnu jõe väikatsete tulemusena näidati, et soetatud seadmed on sobilikud passiivseks proovivõtuks reaalses tingimustes ja passiivne proovivõtt sobib aja keskmiste kontsentratsioonide määramiseks pinnavees.

Käesoleva projekti käigus hangitud seadmed ja saadud kogemused on loonud hea aluspõhja edasisteks täiendavateks uuringuteks, mille lõppeesmärgiks on passiivse proovivõtu metoodika juurutamine EKUK-is kõigi direktiivis 2013/39/EL nimetatud ainete jaoks. Projekti käigus saadud tulemused ei ole veel piisavad meetodi akrediteerimiseks Eesti Standardikeskuses, kuid annavad hea sisendi edasisteks tegevusteks.





## 9. Kasutatud kirjandus

1. Laht, M., Kõrgmaa, V., Voro, K. (2015) Prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüs Pärnu jões reostusallika kindlaks määramiseks ning reostuse lõpetamiseks [WWW] <http://www.klab.ee/wp-content/uploads/2015/07/Aruanne-P%C3%A4rnu-j%C3%B5gi-2015-parandatud.pdf> (02.11.2016)
2. Laht, M., Kõrgmaa, V., Voro, K. (2014) Prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüs Halliste jões Abja Paluoja piirkonnas reostusallika kindlaks määramiseks ning reostuse lõpetamiseks [WWW] [http://www.klab.ee/wp-content/uploads/2014/03/Prioriteetsete\\_ohtlike\\_ainete\\_allikaanal\\_Halliste\\_joes\\_Abja-Paluoja\\_piirkonnas.pdf](http://www.klab.ee/wp-content/uploads/2014/03/Prioriteetsete_ohtlike_ainete_allikaanal_Halliste_joes_Abja-Paluoja_piirkonnas.pdf) (02.11.2016)
3. ISO 5667-23 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 23 – Juhend passiivseks proovivõtuks pinnaveest
4. Varna, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R. (2006) Calibration of the chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in the water. Environmental Pollution 142. 333-343
5. Morrison, S.A., Belden, J.B. (2016) Characterization or performance compound kinetics and analyte sampling rate corrections under three flow regimes using nylon organic chemical integrative samplers. Journal of Chromatograph A. 1466. 1-11
6. Moschet, C., Vermerissen, E.L.M., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., (2015) Evaluation on in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. Water Research. 71. 306-317
7. AAF-Canada. Types of Water Samples - Agriculture and Agri-Food Canada (AAFC). [WWW] <http://www.agr.gc.ca/eng/science-and-innovation/agricultural-practices/water/watershed-protection/water-sampling/types-of-water-samples/?id=1371491433446> (01.11.2016).
8. EVS-EN ISO 5667 -1 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 1: Proovivõtuplaanide koostamisjuhendid ja proovivõtumeetodid
9. Charriau, A., Lissalde, S., Poulier, G., Mazzella, N., Buzier, R., Guibard, G. (2016) Overview of the Chemcatcher for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. Talanta. 148. 556-571
10. Ahkola, H., Juntunen, J., Laitinen, M., Krogerus, K., Huttula, T., Herve, S., Witick, A. (2015) Effect on the orientation and fluid flow on the accumulation of organotin compounds to Chemcatcher passive samplers. Environmental Science Process Impacts. 813-824
11. 3M Empore™ tahkefaasilise ekstraktsiooni vastuvõtufaasid [WWW] [http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en\\_US/Empore/extraction/products/disks/product-listing/](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Empore/extraction/products/disks/product-listing/) (02.11.2016)
12. Varna, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G. (2005) Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. Journal of Environmental Monitoring. 7. 612-620
13. Nõuded vee füüsikalise-keemiliste ja keemiliste parameetrite uuringuid teostavale katselaborile, nende uuringute raames tehtavatele analüüsidele ja katselabori tegevuse kvaliteedi tagamisele ning analüüsi referentmeetodid [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/129082011004>



**Lisa 1. Laborikatsete analüüsitulemused**

| Proovi nr | Proovi märgistus | Tüüp           | Kuupäev    | d8-Naftaleen   | Naftaleen | Atsenaftüleen | d10-Atsenafteen | Atsenafteen | Fluoreen | d10-Fenantreen | Fenantreen | Antratseen | Floranteen | püreen | C-PCB-153 | Benso(a)antratseen | d12-krüseen | Krüseen | Benso(b)fluoranteen | Benso(b+j+k)fluoranteen | Benso(j+k)fluoranteen | Benso(a)püreen | d12-perüleen | Indeni(1,2,3-cd)püreen | Dibenso(a,h)antratseen | Benso(g,h,i)perüleen |  |
|-----------|------------------|----------------|------------|--|-----------|---------------|-----------------|-------------|----------|----------------|------------|------------|------------|--------|-----------|--------------------|-------------|---------|---------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------------|------------------------|------------------------|----------------------|--|
| EL219     | P0213            | Vastuvõtu faas | 28.07.2016 | 39,2   | 117,1     | 134,2         | 50,7            | 153,3       | 260,4    | 57,9           | 621,2      | 193,7      | 232,7      | 277,7  | 97,3      | 114,8              | 24,7        | 126,1   | 49,7                | 185,2                   | 115,1                 | 40,3           | 27,3         | 23,0                   | 21,0                   | 23,2                 |  |
| EL222     | P0141            | Vastuvõtu faas | 28.07.2016 | 29,6   | 91,8      | 122,5         | 49,4            | 137,1       | 252,5    | 66,5           | 621,5      | 189,6      | 234,1      | 291,6  | 96,6      | 119,8              | 19,8        | 130,2   | 56,7                | 193,8                   | 114,7                 | 39,7           | 18,7         | 23,7                   | 21,1                   | 24,1                 |  |
| EL220     | P0213            | Vastuvõtu faas | 1.08.2016  | 39,0   | 204,0     | 276,8         | 59,6            | 324,7       | 589,8    | 72,1           | 1391,4     | 422,4      | 625,9      | 848,1  | 96,0      | 397,2              | 36,5        | 433,6   | 218,5               | 691,1                   | 448,5                 | 156,4          | 38,8         | 94,2                   | 91,9                   | 86,1                 |  |
| EL224     | P0139            | Vastuvõtu faas | 1.08.2016  | 30,6   | 213,9     | 237,0         | 56,2            | 294,9       | 512,7    | 71,1           | 1257,1     | 400,3      | 563,3      | 768,5  | 96,6      | 389,7              | 27,5        | 398,3   | 224,6               | 644,9                   | 402,8                 | 167,2          | 29,2         | 117,7                  | 105,5                  | 100,8                |  |
| EL221     | P0137            | Vastuvõtu faas | 5.08.2016  | 26,2   | 150,0     | 228,8         | 46,1            | 291,3       | 534,2    | 58,6           | 1208,8     | 396,2      | 664,8      | 1099,2 | 96,3      | 536,3              | 27,9        | 572,6   | 384,2               | 1085,6                  | 682,1                 | 232,3          | 32,0         | 186,8                  | 172,7                  | 163,5                |  |
| EL223     | P0216            | Vastuvõtu faas | 5.08.2016  | 28,8   | 149,0     | 236,0         | 80,2            | 295,1       | 521,8    | 165,4          | 1175,3     | 407,8      | 684,3      | 1095,1 | 97,1      | 610,1              | 215,9       | 632,8   | 481,8               | 1245,9                  | 728,6                 | 340,0          | 233,7        | 331,6                  | 301,9                  | 302,1                |  |
| EL225     | P0138            | Vastuvõtu faas | 9.08.2016  | 20,8   | 154,9     | 269,8         | 45,3            | 330,3       | 583,1    | 60,1           | 1283,0     | 451,2      | 703,9      | 1191,0 | 96,9      | 639,7              | 25,1        | 632,4   | 448,7               | 1290,6                  | 814,7                 | 321,9          | 30,4         | 265,7                  | 236,6                  | 215,3                |  |
| EL226     | P0142            | Vastuvõtu faas | 9.08.2016  | 20,5   | 140,8     | 307,4         | 43,6            | 345,7       | 617,9    | 56,9           | 1349,4     | 475,4      | 778,4      | 1313,2 | 96,6      | 653,6              | 46,5        | 681,1   | 497,7               | 1461,7                  | 945,9                 | 316,6          | 55,1         | 277,7                  | 254,2                  | 245,8                |  |
| EL227     | P0143            | Tausta proov   | 9.08.2016  | 30,7   | 87,2      | < 10          | 54,0            | 12,4        | < 10     | 74,6           | 16,3       | < 10       | < 10       | < 10   | 96,8      | < 10               | 58,9        | < 10    | < 5                 | 9,1                     | < 5                   | < 5            | 35,6         | < 5                    | < 5                    | < 5                  |  |
| EL228     | P0144            | Tausta proov   | 9.08.2016  | 22,7   | 35,2      | < 10          | 51,7            | < 10        | < 10     | 68,7           | 11,4       | < 10       | < 10       | < 10   | 98,5      | < 10               | 23,7        | < 10    | < 5                 | 17,2                    | < 5                   | < 5            | 16,0         | < 5                    | < 5                    | < 5                  |  |
| 38        | 38               | Pinnavesi      | 25.07.2016 | < 10   | 15,7      | < 10          | < 10            | < 10        | < 10     | < 10           | 16,5       | < 10       | < 10       | 50,5   | 97,6      | 11,2               | < 10        | < 10    | < 5                 | < 5                     | < 5                   | < 5            | < 5          | < 5                    | < 5                    | < 5                  |  |
| EL205     | P0211            | Pinnavesi      | 26.07.2016 | Proovi ettevalmistus ebaõnnestus, seoses suvise asendusperioodiga. |           |               |                 |             |          |                |            |            |            |        |           |                    |             |         |                     |                         |                       |                |              |                        |                        |                      |  |
| EL206     | P0204            | Pinnavesi      | 27.07.2016 |  |           |               |                 |             |          |                |            |            |            |        |           |                    |             |         |                     |                         |                       |                |              |                        |                        |                      |  |
| EL207     | P0212            | Pinnavesi      | 28.07.2016 |  |           |               |                 |             |          |                |            |            |            |        |           |                    |             |         |                     |                         |                       |                |              |                        |                        |                      |  |
| EL208     | P0215            | Pinnavesi      | 29.07.2016 |  |           |               |                 |             |          |                |            |            |            |        |           |                    |             |         |                     |                         |                       |                |              |                        |                        |                      |  |
| EL209     | P0214            | Pinnavesi      | 30.07.2016 | < 10   | < 10      | 20,2          | < 10            | 42,4        | 80,1     | < 10           | 71,1       | 31,3       | 174,1      | 339,4  | 98,0      | 157,3              | < 10        | 149,4   | 112,5               | 320,0                   | 188,1                 | 73,4           | < 5          | 102,1                  | 86,5                   | 82,7                 |  |
| EL210     | P0136            | Pinnavesi      | 31.07.2016 | < 10   | 14,6      | 11,3          | < 10            | 25,9        | 44,6     | < 10           | 60,6       | 11,3       | 184,7      | 354,6  | 94,6      | 197,8              | < 10        | 195,5   | 152,1               | 467,9                   | 285,2                 | 88,3           | < 5          | 142,2                  | 122,7                  | 120,2                |  |
| EL211     | P0143            | Pinnavesi      | 1.08.2016  | < 10   | < 10      | < 10          | < 10            | < 10        | < 10     | < 10           | < 10       | < 10       | 37,7       | 75,5   | 100,5     | 43,3               | < 10        | 43,9    | 24,8                | 76,1                    | 43,7                  | 10,1           | < 5          | 10,8                   | 10,4                   | 9,9                  |  |
| EL212     | P0192            | Pinnavesi      | 2.08.2016  | < 10   | < 10      | < 10          | < 10            | < 10        | < 10     | < 10           | < 10       | < 10       | 16,4       | 31,4   | 100,4     | 17,6               | < 10        | 20,7    | 11,2                | 52,9                    | 23,9                  | < 5            | < 5          | 5,5                    | < 5                    | 5,6                  |  |
| EL213     | P0150            | Pinnavesi      | 3.08.2016  | < 10   | < 10      | < 10          | < 10            | < 10        | < 10     | < 10           | < 10       | < 10       | < 10       | 135,9  | 101,4     | 31,5               | < 10        | 34,2    | 33,4                | 128,2                   | 59,6                  | 20,4           | < 5          | 14,1                   | 14,1                   | 14,7                 |  |

Veekeskkonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmise uenduslike proovivõtmetoodikate kasutuselevõtu kaudu.



| Proovi nr | Proovi märgistus | Tüüp      | Kuupäev   | d8-Naftaleen | Naftaleen   | Atsenaftüleen | d10-Atsenafteen | Atsenafteen | Fluoreen    | d10-Fenantreen | Fenantreen  | Antratseen | Floranteen  | püreen       | C-PCB-153 | Benso(a)antratseen | d12-krüseen | Krüseen     | Benso(b)fluoranteen | Benso(b+j+k)fluoranteen | Benso(j+k)fluoranteen | Benso(a) püreen | d12-perüleen | Indeni(1,2,3-cd)püreen | Dibenso(a,h)antratseen | Benso(g,h,i)perüleen |
|-----------|------------------|-----------|-----------|--------------|-------------|---------------|-----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|------------|-------------|--------------|-----------|--------------------|-------------|-------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|--------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| EL214     | P0124            | Pinnavesi | 4.08.2016 | < 10         | < 10        | < 10          | < 10            | < 10        | < 10        | < 10           | < 10        | < 10       | <b>21,9</b> | <b>209,8</b> | 99,3      | <b>78,5</b>        | < 10        | <b>76,9</b> | <b>65,1</b>         | <b>187,2</b>            | <b>109,8</b>          | <b>34,2</b>     | < 5          | <b>28,4</b>            | <b>25,4</b>            | <b>24,7</b>          |
| EL215     | P0115            | Pinnavesi | 5.08.2016 | < 10         | <b>28,6</b> | < 10          | < 10            | <b>15,3</b> | <b>10,5</b> | < 10           | <b>53,0</b> | < 10       | <b>36,1</b> | <b>222,8</b> | 97,3      | <b>80,2</b>        | < 10        | <b>81,1</b> | <b>111,9</b>        | <b>308,6</b>            | <b>188,0</b>          | <b>44,2</b>     | < 5          | <b>96,4</b>            | <b>88,8</b>            | <b>76,6</b>          |
| EL216     | P0130            | Pinnavesi | 6.08.2016 | < 10         | <b>22,7</b> | < 10          | < 10            | <b>16,9</b> | <b>11,0</b> | < 10           | <b>50,5</b> | < 10       | <b>37,3</b> | <b>210,4</b> | 96,1      | <b>73,7</b>        | < 10        | <b>78,1</b> | <b>108,4</b>        | <b>306,1</b>            | <b>189,4</b>          | <b>37,6</b>     | < 5          | <b>97,7</b>            | <b>87,7</b>            | <b>77,7</b>          |
| EL217     | P0129            | Pinnavesi | 7.08.2016 | < 10         | <b>16,7</b> | < 10          | < 10            | <b>15,0</b> | < 10        | < 10           | <b>30,0</b> | < 10       | <b>15,2</b> | <b>45,4</b>  | 473,6     | <b>20,3</b>        | < 10        | <b>15,1</b> | <b>118,1</b>        | <b>313,4</b>            | <b>181,4</b>          | <b>63,8</b>     | < 5          | <b>94,6</b>            | <b>85,8</b>            | <b>79,7</b>          |
| EL218     | P0222            | Pinnavesi | 8.08.2016 | < 10         | < 10        | < 10          | < 10            | < 10        | < 10        | < 10           | < 10        | < 10       | <b>12,9</b> | <b>75,3</b>  | 97,2      | <b>39,4</b>        | < 10        | <b>30,5</b> | <b>62,1</b>         | <b>167,4</b>            | <b>88,7</b>           | <b>25,4</b>     | < 5          | <b>28,8</b>            | <b>24,9</b>            | <b>25,7</b>          |
| EL229     | P0145            | Pinnavesi | 9.08.2016 | < 10         | < 10        | < 10          | < 10            | < 10        | < 10        | < 10           | < 10        | < 10       | < 10        | <b>32,8</b>  | 98,6      | <b>17,0</b>        | < 10        | <b>14,0</b> | <b>34,5</b>         | <b>86,7</b>             | <b>53,1</b>           | <b>13,6</b>     | < 5          | <b>11,7</b>            | <b>10,8</b>            | <b>11,2</b>          |

Veekeskkonnale ohtlike prioriteetsete ja ohtlike ainete seirete ja uuringute kvaliteedi tõstmise uuenduslike proovivõtumetoodikate kasutuselevõtu kaudu.