

LAPPEENRANTA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

LUT Kemia

Kemian laboratorio

BJ10A0101 Kandidaatintyö ja seminaari

## **Arseeni ja elohopea vesistöissä ja maaperässä**

Tekijä:

Samuel Hintukainen      0340565

23.01.2014

## TIIVISTELMÄ

Tekijä: Samuel Hintukainen  
Nimi: Arseeni ja elohopea vesistöissä ja maaperässä  
Osasto: Kemianteeniikka  
Vuosi: 2013

Kandidatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Hakusanat: Arseeni, Elohopea, ICP-AES,

Maapallon väestön kasvaessa ja tarpeen makealle vedelle, ruualle ja viljelymaalle noustessa on tärkeää alkaa kiinnittää entistä tarkemmin huomiota vesistöjen ja maaperän saastumiseen myrkyllisillä raskasmetalleilla. Erityisesti elohopea ja arseeni, jotka jo nyt vaikuttavat heikentävästi miljoonien ihmisten elämään eri puolilla maapalloa, on syytä ottaa huolelliseen tarkkailuun.

Raskasmetallien päästölähteet voidaan jakaa kahteen luokkaan, luonnollisiin ja ihmisperäisiin. Ihmisperäisiin päästölähteisiin voidaan vaikuttaa muun muassa teollisuutta ja liikennettä koskevalla lainsäädännöllä. Luonnollisiin päästölähteisiin vaikuttaminen on huomattavasti haastavampaa, mutta niiden haittaa ihmisille on mahdollista pienentää muun muassa parempien vedenpuhdistustekniikoiden avulla.

Tämän työn kirjallisuusosassa tullaan esittelemään erityyppisiä luonnossa esiintyviä arseenin ja elohopean yhdisteitä, suurimpia arseenin ja elohopean päästölähteitä, sekä näiden raskasmetallien haitallisia terveysvaikutuksia. Kokeellisessa osassa tullaan keskittymään arseenin analysointiin nestemäisistä näytteistä. Näytteinä käytettiin tuntemattomilta kaatopaikoilta otettuja suotovesinäytteitä, sekä Pien-Saimaan pintavesinäytteitä. Analyysiin on käytetty ICP-AES laitteistoa sekä kapillaarielektroforeesia.

## **ABSTRACT**

Author: Samuel Hintukainen  
Name: Arseeni ja elohopea vesistöissä ja maaperässä  
Department: Chemical Technology  
Year: 2013

Bachelor's thesis, Lappeenranta University of Technology

Keywords: Arsenic, Mercury, ICP-AES

As the Earth's population increases, the need for fresh water, food and agricultural land is also increased. Therefore it becomes more and more important to pay attention to pollution of bodies of water and soil with poisonous heavy metals. Especially mercury and arsenic, which already decrease the quality of life of millions of people all around the world, should be taken in to consideration.

The sources of heavy metal pollution can be divided into two classes, human based and natural sources. Human based sources can be affected more easily, through industry and traffic legislation. Affecting natural sources is hardly possible, but the harm they cause can be mitigated for example through better water purification technologies.

In the literature part of this thesis, the text introduces different arsenic and mercury compounds that occur in nature, the greatest sources of arsenic and mercury pollution and the harmful effects of these heavy metals. In the experimental part, the thesis is focused in details for analyzing arsenic from liquid samples in the LUT laboratory. The studied samples were seeping waters from unknown landfills and surface waters from Small Saimaa. The instruments used in the analysis, were ICP-AES and capillary electrophoresis.

## SISÄLLYS

1 Johdanto.....	2
2 Ympäristössä esiintyvät elohopea- ja arseeniyhdisteet.....	3
2.1 Epäorgaaniset yhdisteet.....	3
2.2 Orgaaniset yhdisteet.....	4
3 Päästö- ja myrkytyslähteet.....	5
3.1 Arseni.....	5
3.2 Elohopea.....	6
4 Elohopea ja arseni Suomessa.....	8
4.1 Elohopea maaperässä.....	8
4.2 Elohopea vesistöissä.....	10
4.3 Arseni maaperässä.....	12
4.3 Arseni vesistöissä.....	13
5 Mittausmenetelmät ja niiden teoria.....	14
5.1 ICP teoria.....	15
5.2 CE teoria.....	17
KOKEELLINEN OSA.....	19
6 Näytteenotto ja valmistelu.....	19
7 Mittaustulokset ja niiden tarkastelu.....	22
5.1 ICP-AES.....	22
5.2 Kapillaarielektroforeesi (CE).....	23
8 Yhteenveto ja johtopäätökset.....	25
LÄHDELUETTELO.....	27

## 1 Johdanto

Arseeni ja elohopea ovat ympäristölle ja eliöille erittäin haitallisia raskasmetalleja. Niitä vapautuu ympäristöön jatkuvasti sekä luonnollisista että ihmisperäisistä lähteistä. Luonnollisia lähteitä ovat muun muassa tulivuorten purkaukset sekä kivilajien rapautuminen ja mineraalien liukeneminen pohjaveteen. Ihmisen toiminta, kuten rikkakasvien ja hyönteisten torjunta-aineiden käyttö, jätteiden huolimaton käsittely, fossiilisten polttoaineiden polttaminen ja kaivosteollisuus ovat nostaneet arseenin ja elohopean ympäristökuormitusta merkittävästi yli luonnollisen tason. (Schuster et al. 2002).

Myrkytysoireet sekä ympäristövaikutukset vaihtelevat laajasti arseeni- ja elohopeayhdisteistä riippuen. Useilla arseeni- ja elohopeayhdisteillä on kyky haitata elimistön entsyymitoimintaa ja johtaa elinten, kuten munuaisten toimintahäiriöihin ja lopulta kuolemaan. Pitkään kestäneen matalille arseenipitoisuuksille altistumisen on myös todettu kohottavan syöpään sairastumisen riskiä.

Arseenilla ja elohopealla esiintyy lisäksi biokertymää (engl. bioaccumulation), mikä tarkoittaa näiden raskasmetallien kertymistä ja varastoitumista eläimiin ja kasveihin yli ympäristön altistuspitoisuuksien. Tämän lisäksi elohopea rikastuu voimakkaasti biokemiallisesti ravintoketjussa (engl. biomagnification), mikä tarkoittaa pitoisuuksien kasvamista raskasmetalleja sisältävien eliöiden ravinnoksi käyttämisen seurauksena. Elohopean määrän biokemiallisen kasvun merkitykset ovat siksi suurimmat pitkäikäisillä saalistajilla, kasvattaen päästöjen haitallisuutta ja myrkytysriskiä huomattavasti. Erityisesti elohopean biokertymää ja biokemiallista rikastumista ravintoketjussa vesieliöihin on tutkittu runsaasti. Monilla saastuneilla ympäristöalueilla useiden kalalajien ruokakäyttöä on rajoitettu

terveys-suosituksilla (U.S. Environmental protection agency, 2013). Arseenia tutkittaessa vastaavaa biokemiallista rikastumista ravintoketjussa ei ole havaittu. Merkittävimmät arseenilähteet ovatkin arseenilla saastuneen veden juominen, sekä ruoan, kuten riisin, syöminen, joka on peräisin saastuneesta arseenia sisältävästä maaperästä. (Williams et al. 2006)

Näiden raskasmetallien yhdisteiden kemiallisten ominaisuuksien tunteminen ja esiintymispitoisuuksien seuraaminen luonnossa on siis tärkeää, jotta voidaan kartoittaa sekä ympäristön saastumista että eliöiden altistumista näille myrkyille. Tämä tieto on myös välttämätöntä raskasmetallien aiheuttamien haittojen hallitsemiseen ja estämiseen. Maaperässä esiintyvien raskasmetallien kokonaispitoisuuksista onkin jo aiemmin suoritettu lukuisia mittauksia, mutta arseenin ja elohopean esiintymisen seuranta tulisi kehittää vielä tarkemmaksi ja jatkuvatoimisemmaksi, jotta päästölähteet sekä muutokset yleisissä pitoisuustasoissa voidaan havaita ja jotta muutoksiin kyetään reagoimaan kyllin ripeästi asiaankuuluvalla tavalla.

## **2 Ympäristössä esiintyvät elohopea- ja arseeniyhdisteet**

Arseeni ja elohopea voivat esiintyä luonnossa sekä epäorgaanisina että orgaanisina yhdisteinä, joiden ominaisuudet kuten biosaatavuus, stabiilius, liukoisuus ja toksisuus, eroavat usein toisistaan huomattavasti.

### **2.1 Epäorgaaniset yhdisteet**

Arseeni esiintyy luonnossa pääasiassa epäorgaanisina mineraaleina, joita tunnetaan yhteensä yli 200. Elohopea on huomattavasti arseenia harvinaisempi alkuaine ja sitä sisältäviä mineraaleja tunnetaan

huomattavasti vähemmän. Molemmat alkuaineet voivat lisäksi esiintyä luonnossa myös pelkistyneessä alkuainemuodossaan. Elohopean ja arseenin keskimääräiset kokonaispitoisuudet maankuoressa on esitetty taulukossa I.

Taulukko I Arseenin ja elohopean keskimääräiset pitoisuudet maankuoressa. (Chemicool.com 2013)

	Massaosuus [µg/kg, ppb]	Mooliosuus [ppb]
Arseeni	1800	500
Elohopea	85	9

Lukumäärällisesti yleisimmät arseenin yhdisteryhmät ovat arsenaatit ja arseniitit (noin 60% yhdisteistä) ja sulfidit sekä muut rikkisuolat (noin 20% yhdisteistä). Määrällisesti yleisimmin arseenimineraali on arsenopyriitti eli arseenikiisu (FeAsS). Raudan lisäksi muun muassa koboltti, lyijy, kupari ja nikkeli muodostavat lukuisia komplekseja arseenin sulfidien ja oksidien kanssa. (Mandal et al. 2002)

Yleisin elohopeamineraali ja pääasiallinen elohopeatuotannon raaka-aine on puolestaan sinooperi (HgS). Muita yksinkertaisen rakenteen omaavia ja suhteellisen yleisiä elohopeamineraaleja ovat HgSe, HgTe ja Hg<sub>2</sub>ClO. Lähes kaikki monialkuaineiset rakenteen omaavat elohopeamineraalit ovat kuitenkin joko harvinaisia, tai erittäin harvinaisia.

## 2.2 Orgaaniset yhdisteet

Epäorgaanisissa mineraaleissa esiintymisen lisäksi arseenilla on kyky sitoutua maaperässä esiintyviin orgaanisiin materiaaleihin, kuten humukseen ja multaun, jolloin se muodostaa lukuisia arseenia sisältäviä suurimolekyylisiä yhdisteitä. Arseeni voi myös metyloitua monometyyliarseenihapoksi, dimetyyliarseenihapoksi tai trimetyyliarseenioksidiksi hapettavissa olosuhteissa bakteeritoiminnan seurauksena. Se voi myös metyloitua elimistössä kehon pyrkinessä

metaboloimaan arseeniyhdisteet vähemmän myrkylliseen muotoon (Abernathy et al. 1999). Nämä yhdisteet muodostavatkin suurimman osan ympäristössä ja biologisessa kierrossa esiintyvistä orgaanisista arseeniyhdisteistä.

Arseenista poiketen, elohopean orgaaniset yhdisteet kuten etyyli-, metyyli-, dimetyyli- ja dietyylielohopea, ovat eliöille huomattavasti alkuaineen epäorgaanisia muotoja myrkyllisempiä, sillä ne kykenevät kulkeutumaan helposti solukalvojen läpi. Elimistöön kulkeuduttuaan elohopea kertyy erityisesti lihaksiin ja maksaan ja sen myrkytysvaikutukset keskittyvät ensisijaisesti hermostoon, munuaisiin, sydämeen ja verisuoniin. (Mannio et al. 2002)

### **3 Päästö- ja myrkytyslähteet**

Tässä kappaleessa esitellään sekä arseenin että elohopean pääasialliset päästölähteet. Lisäksi tarkastellaan arseenin sekä elohopean merkittävimpiä myrkyllisille pitoisuuksille altistavia riskitekijöitä.

#### **3.1 Arseni**

Arseenia vapautuu ympäristöön ja biologiseen kiertoon jatkuvasti luonnollisten arseenia sisältävien mineraalien rapautumisen ja sitä seuraavan arseeniyhdisteiden veteen liukenemisen seurauksena. Luonnollisten lähteiden lisäksi arseenia vapautuu runsaasti biologiseen kiertoon myös ihmisen toiminnan seurauksena. Arseenia on myrkyllisyytensä vuoksi käytetty useissa hyönteisten ja rikkaruohojen torjunta-aineissa sekä kuivatus- ja puunkyllästysaineissa. Lisäksi arseenia käytetään lejeerinkinä puolijohdteollisuudessa, sekä vaikuttavana aineena lääkevalmisteissa. Näiden tuotteiden runsas käyttö, väärin suoritettu hävittäminen, sekä muut ihmisperäiset lähteet kuten fossiilisten



polttoaineiden käyttö sekä kaivostoiminta muodostavat yhdessä kolme neljäsosaa kaikista arseenipäästöistä (Lederer et al. 1989)

Eri lähteistä aiheutuva pohjavesien arseenikontaminaatio on merkittävin arseeniin liittyvistä ympäristöongelmista. Tämän seurauksena arseenia päätyy elimistöön sekä suoraan juomaveden, että epäsuorasti bioakkumulaation välityksellä, mikäli arseenilla saastunutta vettä käytetään myös viljelmien kasteluun. Kuvassa 1 on esitetty British Geological Surveyn dokumentoimat yli 50 µg/L arseenipitoisuudet pohjavesialueilla, sekä kaivostoiminnan että geotermisen aktiviteetin saastuttamilla alueilla.



Kuva 1 Arseenilla saastuneet pohjavesialueet maailmassa (BGS 2013)

### 3.2 Elohopea

Elohopea esiintyy maankuoressa huomattavasti keskittyneemmin kuin arseeni. Esiintymistä sekä teollisuuskeskittymistä seuraavat päästöt ovat tästä johtuen paljolti pistemäisiä. Globaalisti merkittävimmät elohopeakuormitukset syntyvätkin ilmakehälaskeumana fossiilisten polttoaineiden polttamisesta,

raskaasta teollisuudesta sekä luonnollisista lähteistä kuten tulivuorenpurkauksista.

Vuonna 2002 julkaistun jääkerroksia analysoimalla suoritettun kartoituksen mukaan 52 % viimeisen 270 vuoden ajanjakson aikana tapahtuneesta globaalista elohopean ilmakehälaskeumasta on peräisin ihmisen toiminnasta (Schuster et al. 2002). Ihmisten vuonna 2000 aiheuttama maailmanlaajuinen elohopeapäästökuormitus oli jopa 2190 tonnia ja tästä lähes kaksi kolmasosaa on peräisin fossiilisten polttoaineiden polttamisesta. Jäljelle jäävästä kolmanneksesta merkittävin yksittäinen päästölähde on kullan tuotanto elohopeamenetelmällä. (Pacyna et al. 2006)

Taulukko II Elohopean ihmisperäiset globaalit ilmakehäpäästöt vuonna 2000 (Pacyna et al. 2006)

Lähde	päästöt (t/Hg)	%
Fossiiliset polttoaineet	1422,4	64,95
Kullan tuotanto	248,0	11,32
Metallituotanto (pois lukien rauta ja kulta)	148,6	6,79
Sementin tuotanto	140,4	6,41
Jätteen käsittely	66,4	3,03
Natrium Hydroksidin tuotanto	65,1	2,97
Raudan ja teräksen tuotanto	31,3	1,43
Elohopeatuotanto	23,1	1,05
Muut	44,6	2,04
<b>Yhteensä</b>	<b>2189,9</b>	

Yleisin elohopeamyrsytksen lähde ihmisille on elohopeaa sisältävien vesieliöiden ravinnoksi käyttäminen. Erityisesti Japanissa kaupattavien valaiden ja delfiinien lihan on todettu sisältävän huomattavasti sallittuja rajoja korkeampia elohopeapitoisuuksia ja olevan syynä lukuisiin elohopeamyrsytystapauksiin. Useimmissa muissa maissa valaan ja delfiinien lihan myynti ja kulutus on kielletty. Taulukossa III on esitetty U.S. Health and Drug Administrationin listaamat korkeimmat keskimääräiset elohopeapitoisuudet kaupallisissa kalalajeissa.

Taulukko III Korkeimmat keskimääräiset elohopeapitoisuudet kaupallisissa kalalajeissa (FDA 2013)

<b>Kalalaji</b>	<b>Keskimääräinen elohopeapitoisuus [ppm]</b>
Torpedoahven (Meksikonlahti)	1,45
Miekkakala	0,995
Hai	0,979
Kuningasmakrilli	0,73

#### 4 Elohopea ja arseeni Suomessa

Suomen luonto on toistaiseksi säilynyt verraten puhtaana ja saasteettomana tiukkojen ympäristönsuojelumääräysten sekä niiden tehokkaan valvonnan ansiosta. Elohopea ja arseeni ovat kuitenkin erittäin myrkyllisiä jo alhaisissakin pitoisuuksissa ja niiden pitoisuuksia Suomen vesistöissä ja maaperässä on syytä seurata jatkuvasti terveyshaittojen kartoittamiseksi. Suomen lain mukaan korkeimmat sallitut raja-arvot arseenille ja elohopealle niiden esiintyessä maaperässä tai juomavedessä on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Arseenin ja elohopean korkeimmat sallitut pitoisuudet maaperässä ja juomavedessä (Finlex 2013).

haitallinen aine	raja-arvo maaperässä [mg/kg]	raja-arvo juomavedessä [µg/L]
Arseeni	5	10
Elohopea	0,5	1

##### 4.1 Elohopea maaperässä

Elohopeaa esiintyy Suomen maaperässä luonnollisesti vain pienissä hajapitoisuuksissa, eikä suuria keskittymiä toistaiseksi tunneta. Suomen alueella ei myöskään esiinny vulkaanista toimintaa, mikä synnyttäisi suuria luonnollisia elohopean ilmakehäpäästöjä (Global Volcanism Program 2014). Tästä syystä Suomen luonnossa esiintyvät elohopeapitoisuudet ovat pääasiassa seurausta ihmisen paikallisesta toiminnasta, tai se on osa globaalia ilmakehätaskeumaa.

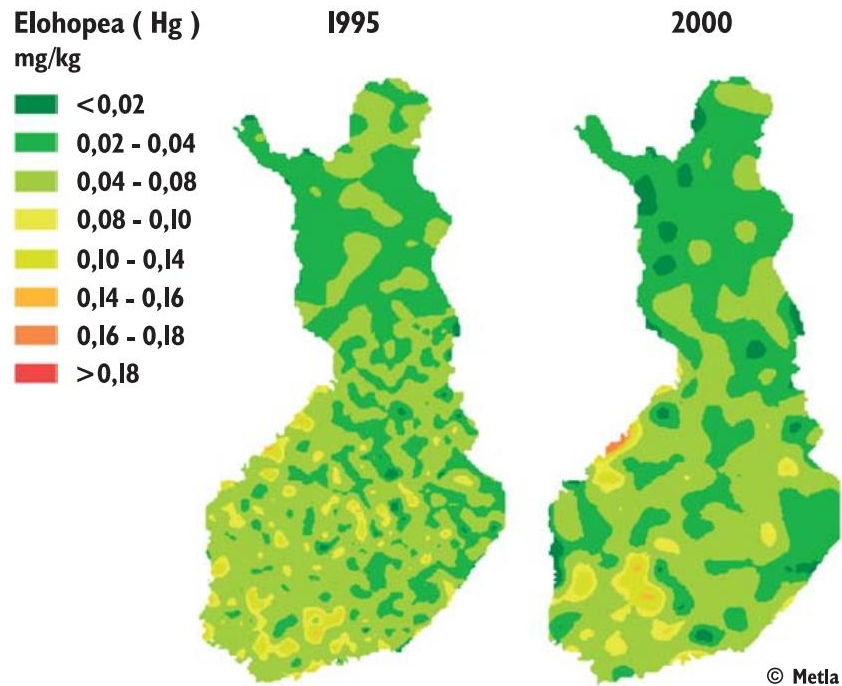
Elohopean ilmakehäläskeumaa Suomen alueella on kartoitettu sekä suorilla ilmakehämittauksilla että epäsuorasti mittaamalla aluskasvuston, kuten sammaliston elohopeapitoisuutta. Tällä hetkellä päästökehitys vaikuttaa lupaavalta, sillä vuodesta 1990 vuoteen 2000 mennessä elohopeapäästöt alenivat noin 50 % (Bartnicki et al. 2002). Taulukoissa V ja VI on esitetty vuosittainen elohopealäskeuma Pallaksella ja Rörvikissä vuosina 1996-2000. Kuvassa 2 on esitetty sammalten elohopeapitoisuus koko Suomessa vuosina 1995 ja 2000.

Taulukko V Keskimääräinen ilman elohopeapitoisuus ja läskeumat Pallaksella 1996-2000. TGM = kaasumainen elohopea, TPM = partikkeleihin sitoutunut elohopea (Wängberg & Munthe 2001)

Vuosi	TGM [ng/m <sup>3</sup> ]	TPM [pg/m <sup>3</sup> ]	Hg Läskeuma (metyyli) [µg/m <sup>2</sup> a]	Hg Läskeuma (tot) [µg/m <sup>2</sup> a]
1996	1,3	1,5	2,12	0,063
1997	1,34	1,5	2,52	0,061
1998	1,5	1,7	2,5	0,06
1999	1,41	1,4	1,91	0,05
2000	1,35	-	1,46	0,048

Taulukko VI Keskimääräinen ilman elohopeapitoisuus ja läskeumat Rörvikissä 1996-2000. TGM = kaasumainen elohopea, TPM = partikeleihin sitoutunut elohopea (Wängberg & Munthe 2001)

Vuosi	TGM [ng/m <sup>3</sup> ]	TPM [pg/m <sup>3</sup> ]	Hg Läskeuma (metyyli) [µg/m <sup>2</sup> a]	Hg Läskeuma (tot) [µg/m <sup>2</sup> a]
1996	1,35	-	8,14	0,06
1997	1,35	-	6,99	0,084
1998	1,53	-	4,25	0,029
1999	1,46	8,7	6,52	0,143
2000	1,36	-	6,74	0,196



Kuva 2 Sammalten elohopeapitoisuus Suomessa vuosina 1995 ja 2000 (Mannio et al. 2002)

#### 4.2 Elohopea vesistöissä

Vesistön elohopeapitoisuutta voidaan seurata muun muassa mittaamalla kalojen lihan tai pohjasedimenttien elohopeapitoisuutta. Kaloista tehtyjen mittausten avulla kyetään määrittämään biologisessa kierrossa olevan elohopean määrä paljon tehokkaammin kuin pohjasedimenttien elohopeapitoisuutta mittaamalla. Pohjasedimenttien eri kerrostumien elohopea-pitoisuuksia vertaamalla voidaan kuitenkin määrittää, kuinka paljon ihmisen toiminta on kasvattanut elohopeapitoisuutta vesistössä luonnontilaan verrattuna. (Mannio et al. 2002)

Kalojen sisältämän elohopean mittaukset eivät kuitenkaan ole suoraan verrannollisia vesistössä esiintyvän elohopean kokonaispitoisuuksiin. Veden korkean ravinnepitoisuuden, sekä magnesiumin että kalsiumin pitoisuuden on havaittu laskevan kalojen lihassa esiintyvän elohopean määrää, kun taas veden happamuuden ja humuspitoisuuden on todettu kasvattavan elohopeapitoisuuksia. (Mannio et al. 2002) Tästä syystä jopa

luonnontilassa olevien happamien vesistöjen iäkkäissä petokaloissa voidaan tavata korkeitakin elohopeapitoisuuksia. Näin ollen kahden mittausmenetelmän tuloksia tulisi verrata keskenään kokonaisvaltaisen vesistön tilan kuvaamiseksi. Taulukossa VII on esitetty elohopean rikastumiskertoimia Suomen, Ruotsin sekä Norjan etelä- ja pohjoisosista. Taulukossa VIII on esitetty Lapista pyydettyjen kalojen elohopeapitoisuuksia vuosina 2000 ja 2001.

Taulukko VII Elohopean rikastumiskertoimia pohjoismaiden järvien pohjasedimenteissä (pintakerroksen pitoisuus suhteessa teollisuutta edeltävien kerrosten pitoisuuteen) (Mannio et al. 2002)

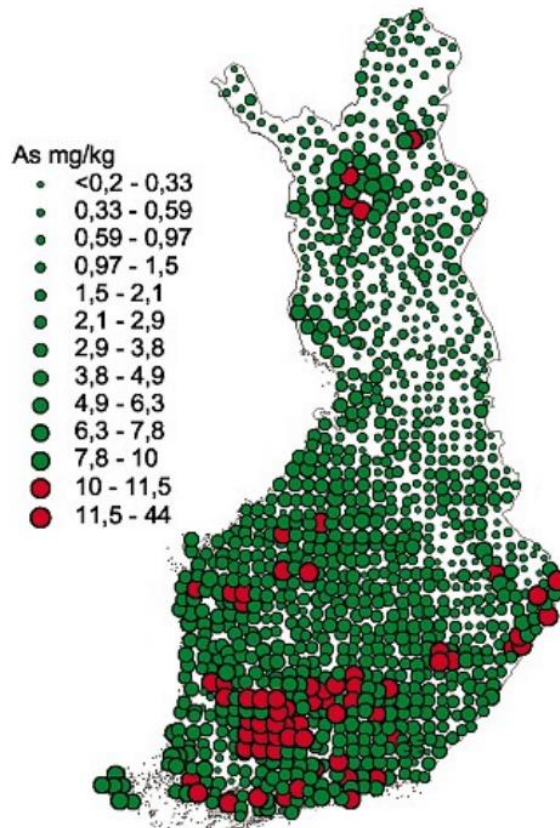
Alue	Rikastumiskerroin
Pohjois-Suomi	2
Pohjois-Ruotsi	~2
Pohjois-Norja	1 – 3
Etelä-Suomi	6,3
Etelä Ruotsi	5
Etelä-Norja	2 – 4

Taulukko VIII Lapin kalojen elohopeapitoisuuksia (mg/kg tuorepainoa) vuosina 2000 ja 2001. Hauen elohopeapitoisuus on laskettu kilon painoiselle kalalle. (Mannio et al. 2002)

	Hauki	Ahven	Siika	Nieriä	Muikku
<b>Inarijärvi</b>	0,19	0,14	0,08		0,16
<b>Kilpiusjärvi</b>			0,08	0,06	
<b>Torniojoki</b>	0,39		0,06		
<b>Lokka</b>	0,23		0,08		
<b>Kemijärvi</b>	0,45				
<b>Unari</b>	0,29	0,36			
<b>Muddusjärvi</b>	0,28	0,19	0,08		
<b>Nitsijärvi</b>			0,1		
<b>Pahtajärvi</b>				0,07	
<b>Kuusijärvi</b>	0,2	0,19			
<b>Kynsijärvi</b>	0,37	0,17			

### 4.3 Arseeni maaperässä

Toisin kuin elohopeaa, arseenia esiintyy verraten runsaasti Suomen maaperässä. Geologian tutkimuskeskus on suorittanut kaksi valtakunnallista tutkimusta, jossa on pyritty kartoittamaan arseenin esiintymistä moreenin hienoaineksessa. Suuralueellinen kartoitus suoritettiin jakamalla Suomi 300 km<sup>2</sup> alueisiin, joista jokaisesta otettiin edustava näyte. Alueellinen kartoitus suoritettiin yhden näytteen edustaessa 4 km<sup>2</sup> aluetta. Kaikki näytteet koostettiin kentällä viidestä osanäytteestä, jotka oli otettu 70 cm syvyydestä. (Koljonen 1992).



Kuva 2

Moreenin hienoaineksessa esiintyvän arseenin kokonaispitoisuuden jakautuminen alueittain maantieteellisesti esitettynä (Tarvainen 2004)

Taulukko IX. Arseenin kokonaispitoisuus moreenissa, sekä peltojen pinta- ja pohjamassassa. (Tarvainen 2004)

Näyttemateriaali	Lukumäärä	Minimi [mg/kg]	Maksimi [mg/kg]	Keskiarvo [mg/kg]	Mediaani [mg/kg]
Moreeni	1057	< 0,2	44	3,59	2,57
Pelto pintamaa (0-25 cm syvyys)	136	< 0,2	13,4	2,13	1,24
Pelto pohjamaa (50-75 cm syvyys)	138	< 0,2	12	2,12	1,28

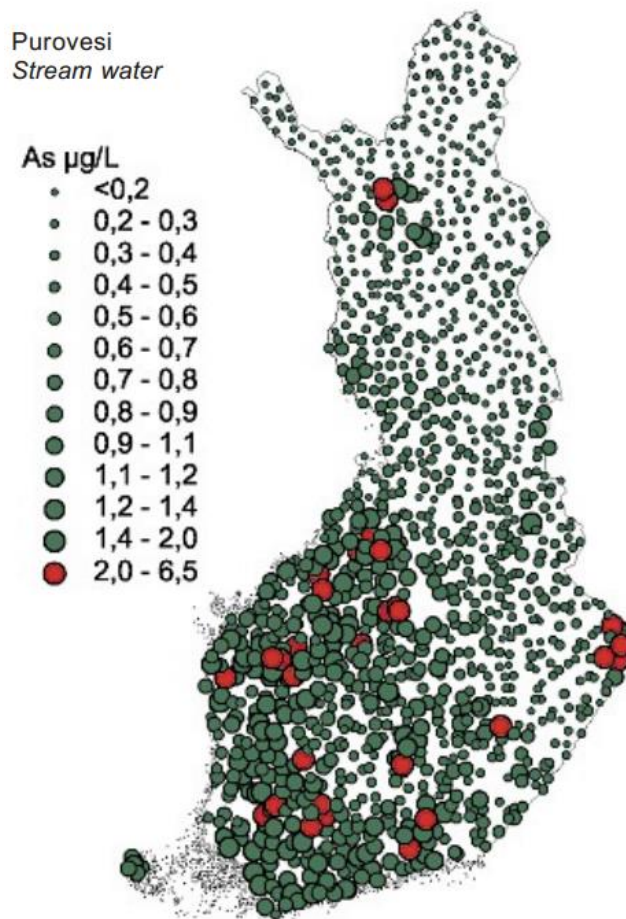
### 4.3 Arseeni vesistöissä

Suomen vesistöjen arseenikuormitus on pääasiallisesti peräisin maaperässä esiintyvistä rapautuvista arseenimineraaleista (Tarvainen et al. 2004). Ihmisperäiset lähteet ovat pistemäisiä, kuten puunkyllästys- ja metalliteollisuusalueet. Lisäksi esimerkiksi maanviljely aiheuttaa myös hajakuormitusta. Keskimääräinen arseenipitoisuus purovesissä on 0,36 µg/L ja pienissä järvissä 0,29 µg/L. (Mannio et al. 2004) Nämä arvot ylittävät selvästi ICP-MS -tekniikan määrittämissä arseenin vesiliuoksille, mikä on 0,05 µg/L (Juntunen et al. 2004).

Taulukko X. Suomen järvi- ja purovesien sekä purosedimenttien arseenipitoisuudet (Tarvainen et al. 2004)

Näyttemateriaali	Lukumäärä	Yksikkö	Minimi	Maksimi	Mediaani	Keskiarvo	95 %
Järvivesi	464	µg/L	< 0,03	4,06	0,29	0,34	0,83
Purovesi	11177	µg/L	< 0,05	6,5	0,36	0,55	1,58
Purosedimentti	1166	mg/kg	< 0,05	286	2,9	5,41	14,6





Kuva 3

Puroveden arseenipitoisuus elo-syyskuussa 1990  
(Tarvainen et al. 2004)

## 5 Mittausmenetelmät ja niiden teoria

Alkuaineiden analysointiin näytteistä on nykyään tarjolla lukuisia erilaisia vaihtoehtoja. Taulukossa XI on esitetty arseenin ja elohopean analysointiin tyypillisimmin käytetyt menetelmät toteamisrajoineen.

Taulukko XI.

E1 = märkäpoltto typpihapolla, E21 = suodatettu in situ 0.45µm membraanin läpi, happamoitu ultrapuhtaalla suolahapolla 0.4 v-%. ennen analyysiä SnCl<sub>2</sub> reduktio, Br Cl hapetus, E22 = kuumennus 550 °C 1.5h ajan, happamoitu ultrapuhtaalla suolahapolla 0.4 v-% Ennen analyysiä NaBEt<sub>4</sub> etylaatio, tislauk, Tenax trapping. (U.S. Environmental protection agency 2014) (Qiu et al. 2012) (Kahelin et al. 2004)

Yhdiste	näytetiedot	esikäsittely	Laitteisto	LOD [ppb]	Tulokset
As (total)	pohja/pintavesi		ICP-AES	10	
As (total)	pohja/pintavesi	E1	ICP-MS	0,05	
As (total)	sadevesi	E2	ICP-MS	0,02	
As (total)	Vesinäyte	E3	ICP-MS	0,2	
Hg (total)	Vesinäyte	E21	CVAFS		8.9 - 23,5 ng/L
Hg (liuennut)	Vesinäyte	E22	GC-CVAFS		4.9 - 230 ng/L

Käytössä olevien laitteiden asettamien rajoitusten vuoksi, kokeellisessa osassa keskitytään vain arseenin analysoimiseen vesinäytteistä ICP-AES:llä, sekä vertailuanalyysin suorittamiseen kapillaarielektroforeesilla (CE).

### 5.1 ICP teoria

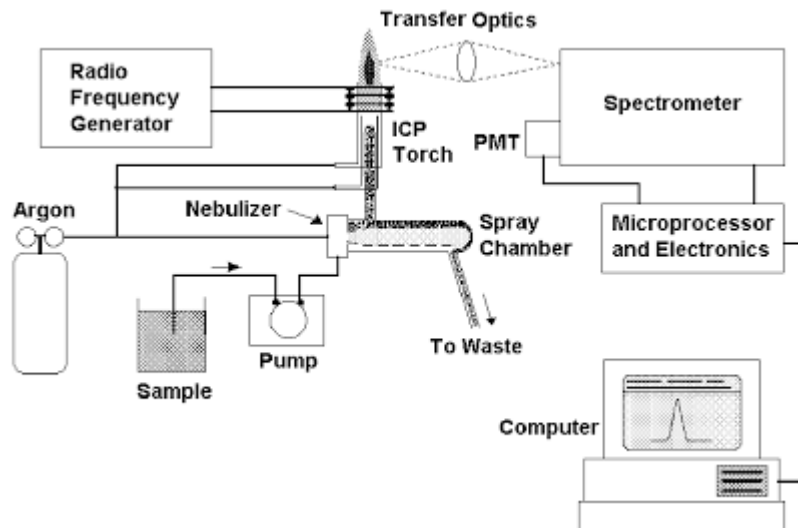
ICP (Inductively Coupled Plasma) on nestemäisten näytteiden sisältämien metallien tarkkaan kvalitatiiviseen analysointiin erinomaisesti soveltuva laitteisto. Analyysimenetelmässä nestemäisessä muodossa oleva näyte suihkutetaan aerosolina plasmasoihdun läpi, joka höyrystää, kuivaa, atomisoi ja ionisoi näytteen. Ionisaation jälkeen vapaat ionit ohjataan detektoriin analyysiä varten. (Hou et al. 2000)

Plasmasoihtu muodostetaan johtamalla argonkaasua voimakkaalla korkeataajuisella vaihtovirralla indusoidun käämin läpi. Tyypillisesti käytetyt taajuudet ovat 27 tai 40 MHz ja teho 700-1500W. Tämän jälkeen argonkaasuun tuotetaan ”siemenelektroneja” teslakäämillä synnytettyllä kipinällä. Vapaat elektronit alkavat sitten värähdellä ja liikkua voimakkaasti suurtaajuudella vaihtelevassa

magneettikentässä ja saavat törmätessään aikaan uusia vapaita elektroneja muodostaen ketjureaktion. (Hou et al. 2000)

ICP:n suurimpia etuja muihin yhdisteiden hajottamiseen ja virittämiseen perustuviin analyysimenetelmiin nähden, ovat plasmaliekkin korkea lämpötila (6000-7000K) verrattuna perinteisten liekkien tai uunien lämpötilaan (3300K) sekä kyky jopa 70 alkuaineen yhtäaikaiseen analyysiin. Tämän seurauksena myös termisesti erittäin stabiilit yhdisteet hajoavat ja matriisista aiheutuva virhe vähenee. (Hou et al. 2000)

ICP-laitteistoon voidaan lisäksi tarpeen mukaan yhdistää useita erilaisia detektoreita, joista yleisimmät ovat ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) ja ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer). ICP-MS laitteiston detektointi perustuu ionisoitujen atomien varauksen ja massan suhteeseen, kun taas ICP-AES detektori perustuu viritettyjen atomien lähettämän ominaissäteilyn havaitsemiseen. ICP-MS laitteistolla päästään huomattavasti alhaisempiin havaitsemisrajoihin (0,01 – 0,0005 µg/L) kuin ICP-AES laitteistolla (1 – 100 µg/L). ICP-AES helppokäyttöisyys ja riittävä tarkkuus useimpiin tavanomaisiin analyysieihin, sekä lähes puolet ICP-MS laitteistoa alhaisemmat hankintakustannukset (Agilent Technologies 2014), ovat kuitenkin tehneet siitä yhden yleisimmistä metallien analysointiin käytetyistä laitteistoista.



Kuva 4 Tyypillisen ICP-AES-laitteiston periaatekuva (Analytical Instruments 2014)

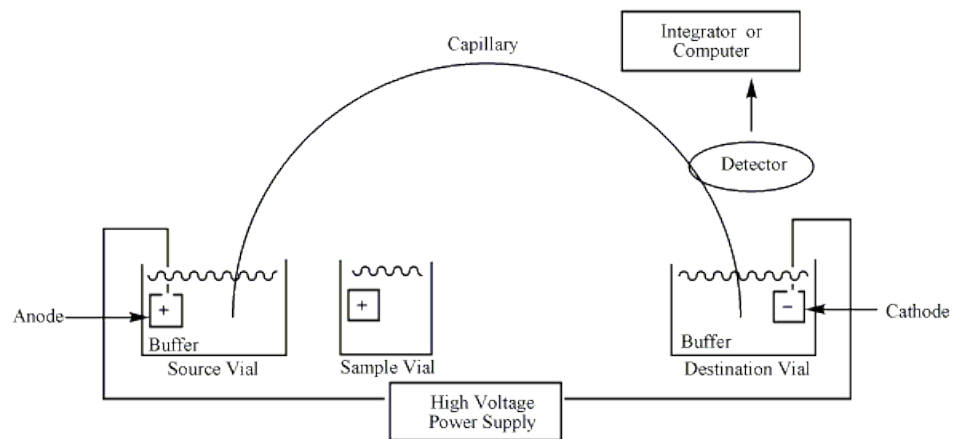
## 5.2 CE teoria

Kapillaarielektroforeesi (CE) on nestemäisten näytteiden erotustekniikka, jossa sähköisesti varautuneet ionit erotetaan toisistaan kapeassa kapillaariputkessa sähköpotentiaalilla. Kapillaariputket ovat tyypillisesti piioksidia ja niiden sisäpinta on negatiivisesti varattu, jolloin puskuriliuoksen positiiviset ionit kerääntyvät sen pinnalle ja muodostavat sähköisen kaksoiskerroksen, joka toimii elektro-osmoosin muodostajana ja jota tarvitaan ionien liikkeen nopeuttamiseen kapillaarissa.

Näyte injektoidaan aluksi puskuriliuoksella täytettyyn kapillaariputkeen, jonka jälkeen kapillaarin päiden välille muodostetaan jännite-ero. Katodi alkaa sitten vetää puoleensa puskuriliuoksen kapillaarin pinnalle muodostaman sähköisen kaksoiskerroksen positiivisesti varattuja ioneja, saaden aikaan elektro-osmoottisen virran, joka kuljettaa elektrolyyttiliuosta ja näytteen ioneja hitaasti kapillaarin läpi. Tällöin positiivisten ionien liike detektorin kohti nopeutuu ja negatiivisten ionien liike hidastuu.

Näytteen sisältämien ionien ja yhdisteiden viipymäaikaan kapillaarissa vaikuttaa erotuksessa käytettävän jännite-eron ja ionien oman sähkövarauksen lisäksi myös niiden molekyylikoko ja varaus ( $m/z$ ). Tämän seurauksena erilaiset yhdisteet saadaan riittävän pitkässä kapillaarissa erotettua hyvinkin tarkasti toisistaan.

Näytteestä sähköä avulla erottuneiden ionien ja yhdisteiden analyysi tapahtuu tyypillisesti UV/VIS -absorbanssi-detektorilla, mutta laser-indusoiuun fluoresenssiin tai massaspektrometriaan perustuvilla detektoreilla päästään huomattavasti alhaisempiin toteamisrajoihin. (Swinney et al. 2000)



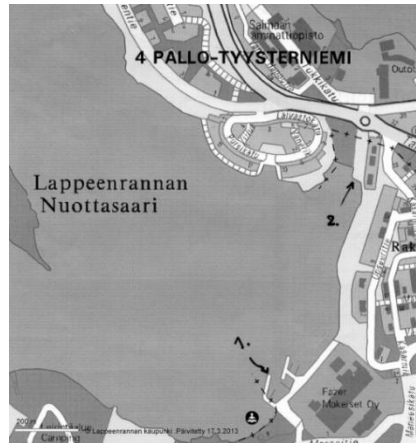
Kuva 5

Tyypillisen kapillaarielektroforeesilaitteiston kaaviokuva (chem wiki 2013).

## KOKEELLINEN OSA

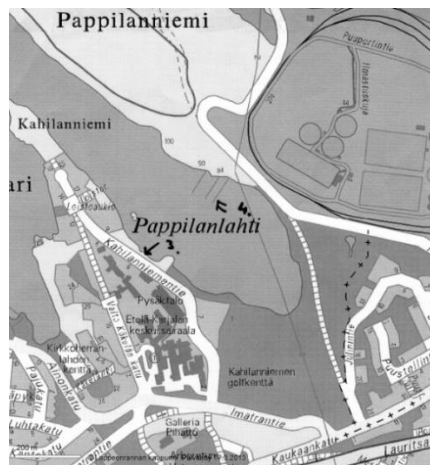
### 6 Näytteenotto ja valmistelu

Järvivesinäytteitä kerättiin yhteensä 7 kpl Pien-Saimaalta Pallo-Tyysterniemen lähistöltä, Pappilanlahdesta, sekä Kaukaanselältä (Kuvat 6–8).



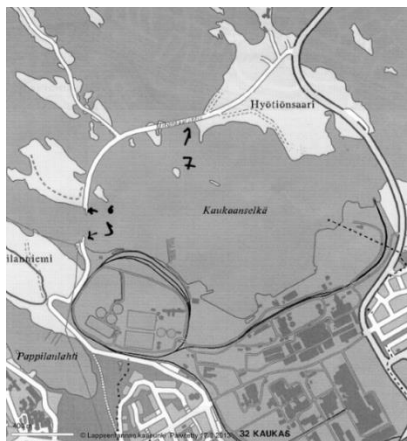
Kuva 6

Vesinäytteiden tarkat ottoapaikat Pallo-Tyysterniemen läheltä



Kuva 7

Vesinäytteiden tarkat ottoapaikat Pappilanlahdelta



Kuva 8 Vesinäytteiden tarkat ottopaikat Kaukaanselältä

Näytteenotto suoritettiin rantavedestä narun päähän sidotulla ämpärillä siitepölyä tai muita näkyviä roskia sisältämättömästä kohdasta mahdollisimman kaukaa rannasta. Sekä ämpäri että näytepullo huuhdeltiin paikan päällä näytevedellä ennen näytteenottoa. Tämän jälkeen ämpärillä suoritettiin kustakin paikasta kaksi otantaa, joista yhdistettiin puolen litran osanäytteet litran näytepulloihin. Tutkimusta varten laboratorioon toimitettiin myös 4 kpl litran pulloissa olevaa kaatopaikan suotovesinäytettä, joiden ottopaikka ja tapa ovat tuntemattomia. Kaikista kaatopaikan suotovesinäytteistä, sekä yhdestä jokaisesta kolmesta erillisestä järvesialueesta otetusta näytteestä mitattiin pH-arvo. Näytteiden pH arvot ovat esitettynä taulukossa XII.

Taulukko XII. Vesinäytteet ja niiden pH -arvot.

Näyte	pH
järvivesi 1 (kirkas)	6,68
järvivesi 3 (kirkas)	6,64
Järvivesi 5 (samea)	6,67
Kaatopaikkavesi 1 (samea)	6,90
Kaatopaikkavesi 2 (samea)	7,07
Kaatopaikkavesi 3 (kirkas)	10,93
Kaatopaikkavesi 4 (kirkas)	10,87

Mittaustuloksien, sekä värin perusteella pidetään todennäköisenä että kaatopaikkänäytteet 1 ja 2 sekä 3 ja 4 ovat rinnakkaisnäytteitä kahdesta eri kohteesta.

Tämän jälkeen kaikkia näytteitä väkevöitiin vettä haihduttamalla noin puoleen alkuperäisestä tilavuudesta paremman signaalivasteen saamiseksi. Haihdutusastioiden ja näytteiden tarkat massat punnittiin ennen haihdutusta ja haihdutuksen jälkeen. Näin mitatuista arvoista kyettiin laskemaan näytteiden väkevöimiskertoimet, jotta alkuperäisten vesinäytteiden arseenipitoisuudet voitiin laskea analyysin jälkeen. Punnitustulokset ja niistä lasketut väkevöimiskertoimet on esitetty taulukoissa XIII.

Taulukko XIII. Haihdutusastioiden, sekä vesinäytteiden massat ennen haihdutusta.

Näyte	näyte [g]	näyte + dekkä [g]	dekkä [g]
Kaatopaikkavesi 1	98,2	145,46	47,26
Kaatopaikkavesi 2	99,05	146,79	47,74
Kaatopaikkavesi 3	98,95	143,5	44,55
Kaatopaikkavesi 4	99,77	144,18	44,41
Järvivesi 1	99,9	203,32	103,42
Järvivesi 2	100,6	186,43	85,83
Järvivesi 3	100,59	187,8	87,21
Järvivesi 4	99,95	193,5	93,55
Järvivesi 5	99,47	196,61	97,14
Järvivesi 6	106,63	199,74	93,11
Järvivesi 7	99,57	198,46	98,89

Taulukko XIV. Vesinäytteiden massat haihdutuksen jälkeen, sekä väkevöimiskertoimet

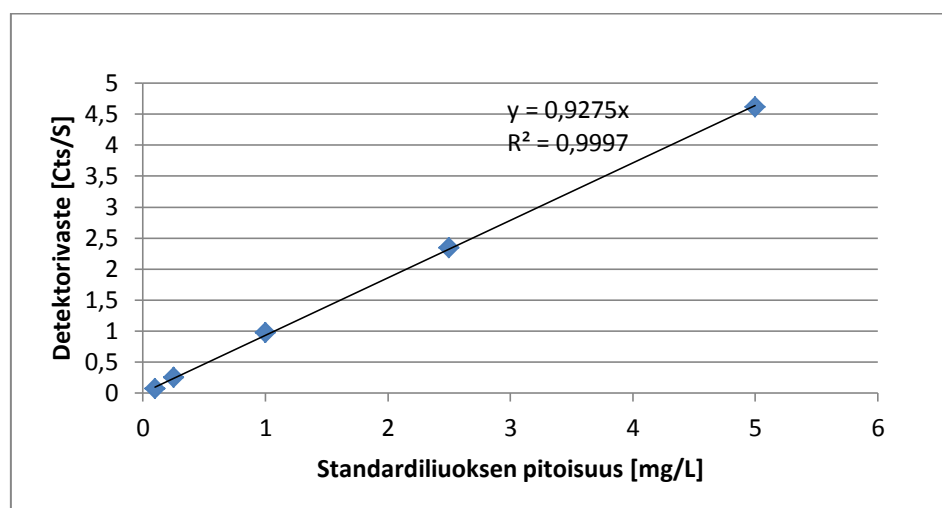
Näyte	näyte +dekkä [g]	näyte [g]	wäkevöitymiskerroin
Kaatopaikkavesi 1	90,75	43,49	2,258
Kaatopaikkavesi 2	100,3	52,56	1,885
Kaatopaikkavesi 3	92,39	47,84	2,068
Kaatopaikkavesi 4	92,46	48,05	2,076
Järvivesi 1	163,15	59,73	1,673
Järvivesi 2	145,11	59,28	1,697
Järvivesi 3	141,48	54,27	1,854
Järvivesi 4	138,94	45,39	2,202
Järvivesi 5	137,68	40,54	2,454
Järvivesi 6	152,1	58,99	1,808
Järvivesi 7	148,82	49,93	1,994



## 7 Mittaustulokset ja niiden tarkastelu

### 5.1 ICP-AES

Aluksi laadittiin ICP-AES -kalibrointiliuokset 0,1 ppm, 0,25 ppm, 1 ppm, 2,5 ppm ja 5 ppm pitoisuuksille, sekä 0 ppm nollanäyte. Kaikki liuokset valmistettiin 100 mL mittapulloihin pipetoimalla niihin tarvittava määrä 100 ppm As-kantaliuosta, lisäämällä 8 mL 65-m% typpihappoa ja täyttämällä lopuksi merkkiin asti puhdasvedellä. Näiden liuosten pohjalta piirretty kalibrointisuora on esitetty kuvassa 9. Myös jokaiseen yksittäisestä vesinäytteestä otettuun kolmeen rinnakkaisnäytteeseen lisättiin samansuuruinen typpihappolisä. Näytteet valmistettiin 10 mL ICP-putkiin, pipetoimalla jokaiseen 9,2 mL haihduttamalla väkevöityä näytettä, sekä 0,8 mL typpihappoa. Tämän jälkeen kustakin näytteestä mitattiin arseenipitoisuus ICP-AES:llä. Näistä mittaustuloksista lasketut keskimääräiset ICP -menetelmän antamat arseenipitoisuudet, sekä väkevöimiskertoimen avulla lasketut todelliset keskimääräiset pitoisuudet on esitetty taulukossa XV.



Kuva 9

ICP-AES -kalibrointisuora

Taulukko XV. ICP-AES-menetelmällä saadut analyysitulokset sekä alkuperäisten vesinäytteiden todelliset keskimääräiset As-pitoisuudet, missä on otettu huomioon näytteen väkevöimiskerroin sekä ennen analyysiä lisätystä typpihappolisästä johtuva laimennos.

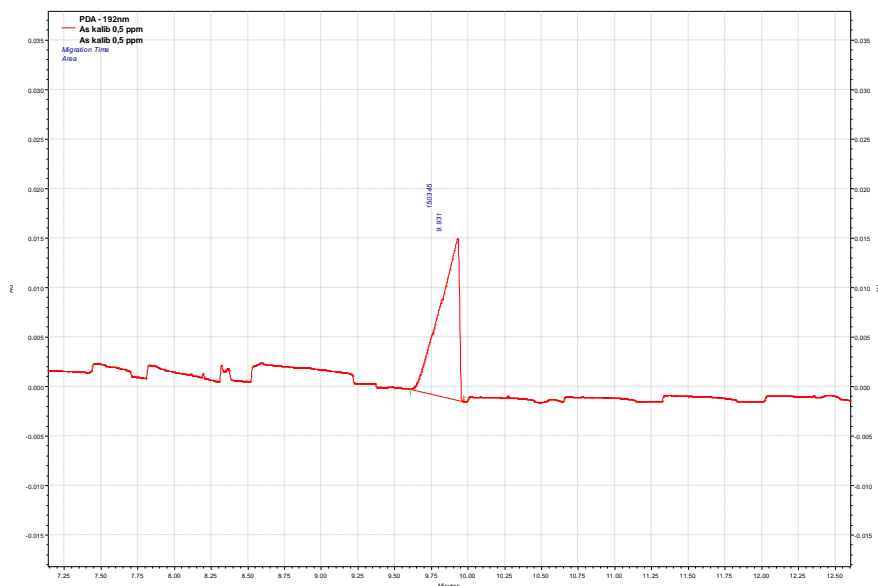
Näyte:	As		keskiarvon	As [mg/l]
	[mg/l]	keskihajonta	keskihajonta	(tod.)
Kaatopaikkavesi 1	0,0382	0,0176	0,0102	0,0184
Kaatopaikkavesi 2	0,0125	0,0024	0,0014	0,0072
Kaatopaikkavesi 3	0,0478	0,0113	0,0065	0,0251
Kaatopaikkavesi 4	0,0433	0,0008	0,0004	0,0227
Järvivesi 1	<0,01	-	-	-
Järvivesi 2	<0,01	-	-	-
Järvivesi 3	<0,01	-	-	-
Järvivesi 4	<0,01	-	-	-
Järvivesi 5	<0,01	-	-	-
Järvivesi 6	<0,01	-	-	-
Järvivesi 7	<0,01	-	-	-

Kaatopaikkavesien keskimääräisiksi arseenipitoisuuksiksi saatiin ICP-AES:llä noin 0,01 – 0,025 mg/L, mutta järvivesien As-pitoisuus jäi alle määrittämissä rajan. Tämä oli kuitenkin odotettavissa, sillä aiemman kirjallisuustutkimuksen perusteella Suomen sisävesien keskimääräinen arseenipitoisuus on noin 0,34 µg/L, mikä on selvästi alle laitteistolla saavutettavan teoreettisen havaitsemisrajan (10 µg/L).

## 5.2 Kapillaarielektroforeesi (CE)

Mittalaitteistona käytettiin Beckman Coulterin P/ACE MDQ kapillaarielektroforeesia, johon oli liitetty UV-absorbanssitetektori. Kapillaarin kokonaispituus oli 60 cm, pituus detektorille 50 cm ja sisähalkaisija 50 µm. Näytteen injektointiin käytettiin 10 kV jännitettä ja 2 psi painetta 1 min ajan. Erotus suoritettiin 25 kV jännitteellä 20 min ajan. Ajojen välinen pesu suoritettiin 3 min 30 psi paineessa. Analysointiin käytettiin 192nm aallonpituutta 28 °C lämpötilassa. Elektrolyytinä käytettiin 10 mM natriumlauryylisulfaattia ja 15 mM natriumvetyfosfaattia sisältävää liuosta, jonka pH-arvoksi mitattiin 8,89 (Greschonig et al. 1998).

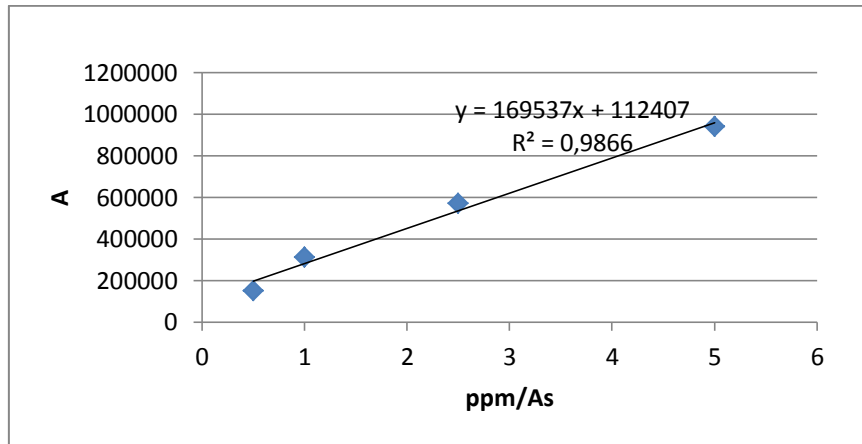
Analyyssiä varten valmistettiin ensin As-kalibrintiliuokset 0,5 – 50 ppm pitoisuuksien alueelle. Menetelmän havaittiin antavan selkeästi havaittavan piikin jopa 0,5 ppm pitoisuuksilla.



Kuva 10

Arsenin elektroferogrammi, jossa näkyy 0,5 ppm standardin UV-signaali. Elektrolyytti: 10 mM natriumlauryylisulfaatti - 15 mM natriumvetyfosfaattivesiliuos, jonka pH-arvo on 8,89. UV -mittaus 192 nm.

CE-kalibroinnissa arseenin vasteen havaittiin olevan lineaarinen 0,5-5 ppm alueella, mutta pitoisuuksien kasvaessa 20 ppm ja 50 ppm suuruuteen, piikit pyöristyivät ja vaste muodostui epälineaariseksi johtuen näytteen liian suuresta konsentraatiosta. Myös migraatioajassa havaittiin tässä kohtaa selkeä muutos. Lineaaristen pisteiden mukaan piirretty kalibrintisuora on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11

CE- analyysi: Arseenin kalibrintisuora

Kapillaarielektroforeesin varsinaisissa analyysituloksissa ei esiintynyt lainkaan tunnistettavia arseeni-piikkejä, eivätkä samasta näytteestä suoritettujen toistojen signaalit vastanneet toisiaan. Grammeissa oli havaittavissa erittäin runsaasti häiriösignaaleja ja lisäksi pohjaviivassa esiintyi jatkuvaa erittäin säännöllistä häiriötä, mikä saattaa johtua vioittuneesta kapillaarista. ICP-AES-analyysin perusteella kaatopaikkavesistä väkevöidyissä analyysinäytteissä oli kuitenkin keskimäärin vain 0,03-0,04 ppm arseenia, mikä on alle 1/10 alimmasta CE kalibrintipisteestä, joten signaalin havaitsematta jääminen oli odotettavissa. Näytettä olisikin pitänyt väkevöidä CE-analyysiä varten vielä vähintään kymmenkertaisesti, ennen kuin arseenipitoisuus olisi ollut havaittavissa CE:llä. Lisäksi, koska Suomen järvivesien keskimääräinen arseenipitoisuus on noin 0,34 µg/L, järvivesinäytteitä olisi myös pitänyt väkevöidä moninkertaisesti ennen kuin ICP-AES tekniikan 10 µg/L havaitsemisraja olisi saavutettu.

## 8 Yhteenveto ja johtopäätökset

Kandidaatin työssä keskityttiin ainoastaan arseenin analysointiin vesinäytteistä kahdella eri menetelmällä, sillä elohopean analysointiin tarvittavaa laitteistoa ei ollut käytettävissä. Näytteinä

oli sekä Pien-Saimaasta otettuja vesinäytteistä, että tuntemattomalta kaatopaikalta toimitettuja valumisvesisiä.

ICP-AES-menetelmän toistettavuus oli huomattavasti CE-menetelmää parempi, jonka lisäksi myös sen määritysraja oli huomattavasti alhaisempi. Lisäksi ICP-AES analyysi antaa tulokseksi arseenin kokonaismäärän, kun taas CE analyysillä kyetään havaitsemaan ainoastaan ioniset spesiekit. Tämä on syytä ottaa huomioon tuloksia tarkastellessa ja veden laatua arvioitaessa. Kaatopaikan suotovesien keskimääräisiksi arseenipitoisuuksiksi saatiin ICP:llä noin 0,01 – 0,02 mg/L, mutta kaikkien Pien-Saimaasta otettujen vesinäytteiden pitoisuus jäi väkevöinninkin jälkeen alle menetelmän määritysrajan. Tästä johtuen on selvää, että mikäli vertailuanalyysiä halutaan tehdä näytteessä luonnollisesti ionisessa ja molekyyllisessä muodossa esiintyvän arseenin välillä, näytteitä on väkevitävä huomattavasti enemmän jotta arseenipitoisuudet saadaan kasvatettua yli CE:n havaitsemisrajan.

Johtopäätöksenä voidaan todeta ICP-AES:n soveltuvan oletusten mukaisesti erinomaisesti arseenin kokonaismäärän määrittämiseen. CE-menetelmä puolestaan vaatii vielä kehitystä jotta, analyyseissä esiintyneet häiriösignaalit saadaan karsittua pois ja ionisten arseenispesioksien analyysi on mahdollista runsaasti epäpuhtauksia sisältävistä näytteistä.

## LÄHDELUETTELO

Abernathy, C.O., Liu, Y.P., Longfellow, D., Aposhian, H.V., Beck, B., Fowler, B., Goyer, R., Menzer, R., Rossman, T., Thompson, C., Waalkes, M., 1999, "Arsenic: Health Effects, Mechanisms of Actions, and Research Issues" *Environmental Health Perspectives*, 107

Agilent Technologies, "A Comparison of the Relative Cost and Productivity of Traditional Metals Analysis Techniques Versus ICP-MS in High Throughput Commercial Laboratories" <<http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5989-1585EN.pdf>> 12.01.2014

Analytical Instruments, "Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer" <<http://analyticalprofessional.blogspot.fi/2013/06/inductive-coupled-plasma-optical.html>> 12.01.2014

Bartnicki, J, Gusev, A., Barret, K., Simpson, D., 2002, "Atmospheric Supply of Nitrogen, Lead, Cadmium, Mercury and Dioxins/Furans to the Baltic Sea in 1996 - 2000", *Baltic Marine Environment Protection Commission*,

BGS, "BGS arsenic research by area" <<http://www.bgs.ac.uk/arsenic/>> 16.05.2013

Chem wiki, "Capillary Electrophoresis" (3.12.2013) <[http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Capillary\\_Electrophoresis](http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Capillary_Electrophoresis)>

Chemicool, "Arsenic." (17.2.2013) <<http://www.chemicool.com/elements/arsenic.html>>

Chemicool, "Mercury." (17.2.2013) <<http://www.chemicool.com/elements/mercury.html>>

FDA, "Mercury Levels in Commercial Fish and Shellfish (1990-2010)" <<http://www.fda.gov/food/foodsafety/product-specificinformation/seafood/foodbornepathogenscontaminants/methylmercury/ucm115644.htm>> (24.4.2013)

Finlex, "Maaperän haitallisten aineiden pitoisuuksien kynnys- ja ohjearvot" <<http://www.finlex.fi/data/sdliite/liite/5382.pdf>> (24.11.2013)

Finlex, "Talousveden laatuvaatimukset ja -suositukset" <<http://www.finlex.fi/data/sdliite/liite/4136.pdf>> (24.11.2013)

Global Volcanism Program, <<http://www.volcano.si.edu/>> (10.01.2014)

Greschonig, H., Schmid, M. G., Gübitz, G., 1998, "Capillary electrophoretic separation of inorganic and organic arsenic compounds", *Fresenius J Anal Chem*, 362 : 218–223

Hou, X., Jones, B. T., 2000, "Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.) pp. 9468–9485

Juntunen, R., Vartiainen, S., Pullinen, A., 2004 "Arseeni Pirkanmaan Porakaivovesissä", *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset jariskit. Geologiantutkimuskeskus, 111–122*

Kahelin, H., Kallio, E., 2004, "Arseenin Kemiallinen Analysointi", *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit*, Geologian tutkimuskeskus, 19-28

Koljonen, T., 1992, "Kartoituksen tulokset", *Suomen Geokemian Atlas. Osa 2. Moreeni.*, Geologian tutkimuskeskus, s.106–125

Lederer, W.H., Fensterheim, R.J., "Industrial, Biomedical and Environmental Perspective", Van Nostrand Reinhold Company, 1983, p. 393.

Mandal, B.K., Suzuki, K.T., "Arsenic round the world: a review", *Talanta*, 58 (2002) 201–235

Mannio, J., Salminen, R., Leppänen, S., Väisänen, U., Räinen, P., Poikolainen, J., Kubin, E., Piispanen, J., Verta, M., 2002, "AMAP II – Lapin ympäristön tila ja ihmisen terveys" *Suomen ympäristö*, 581

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006, "Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000", *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 4048–4063

Qiu, G., Feng, X., Meng, B., Sommar, J., Gu, C., 2012, "Environmental geochemistry of an active Hg mine in Xunyang, Shaanxi Province, China", *Applied Geochemistry* 27 (2012) 2280–2288

Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., Dewild, J.F., Susong, D.D., Green, J.R., Abbott, M.L., 2002, "Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources", *Environmental Science & technology*, Jun 1;36(11):2303-10.

Swinney, K., Bornhop, D. J., "Detection in capillary electrophoresis", *Electrophoresis*, 2000, 21, 1239-1250

Tarvainen, T., 2004, ”Arseeni Maaperässä”, *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit*, Geologian tutkimuskeskus, 45–49

Tarvainen. T., Mannio, J., 2004, “Arseeni Pintavesissä Ja Purosedimenteissä” , *Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit. Geologian tutkimuskeskus, 97–101*

U.S. Environmental protection agency, “Metals by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectroscopy (AES) EPA Method 200.7” <[http://www.epa.gov/region9/qa/pdfs/200\\_7dqi1.pdf](http://www.epa.gov/region9/qa/pdfs/200_7dqi1.pdf)> (11.01.2014)

U.S. Environmental protection agency, Fish Consumption Advisories, ”Mercury” <<http://www.epa.gov/hg/advisories.htm>> (20.02.2013)

Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Bahlman, E., Costa, P., et al. (2001) Atmospheric mercury distribution in northern Europe and in the Mediterranean region. *Atmos Environ.* 35: 3019–3025.

Williams, P.N., Islam, M.R., Adomako, E.E., Raab, A., Hossain, S.A., Zhu, Y.G., Feldmann, J., Meharg, A.A., 2006, “Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwaters”, *Environmental Science & Technology*, 40, 4903e4908.