

# **UV/Vis-määritysmenetelmän häiriötekijöiden etsiminen eri luonnonvesimatriiseista**

**UV/Vis- ja ICP-tekniikoilla saatujen tulosten vertailu ja tilastollinen  
käsittely**

LAB-ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

2023

Anu Mansikkasalo

## Tiivistelmä

Tekijä Anu Mansikkasalo	Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK Sivumäärä 41	Valmistumisaika 2023
Työn nimi <b>UV/Vis-määritysmenetelmän häiriötekijöiden etsiminen eri luonnonvesimatriiseista</b> UV/Vis- ja ICP-tekniikoilla saatujen tulosten vertailu ja tilastollinen käsittely		
Tutkinto ja koulutusala Insinööri (AMK), energia- ja ympäristötekniikan koulutus		
Toimeksiantajaorganisaatio Eurofins Environment Testing Finland Oy		
Tiivistelmä <p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia tilastollisia menetelmiä hyödyntäen mahdollisia UV/Vis-spektrofotometriin vaikuttavia häiriötekijöitä. Työn taustalla oli havainto UV/Vis-spektrofotometrisen menetelmän antamista fosfaattifosforipitoisuuksista, jotka lähestyivät tai ylittivät kokonaisfosforipitoisuuksia.</p> <p>Opinnäytetyössä oli mukana yli 6500 näytettä, jotka oli analysoitu vuosina 2020–2022. Työssä selvitettiin, onko UV/Vis-spektrofotometri- ja ICP-MS-/ICP-OES-menetelmillä määritettyjen kokonaisfosforitulosten poikkeavaisuuksilla ja korkeilla alumiini-, arseeni-, kromi-, kupari-, pii-, rauta- ja rikkipitoisuuksilla lineaarista korrelaatiota. Työssä selvitettiin myös hapenkyllästysasteen merkitystä menetelmien väliseen poikkeamaan. Työssä ei havaittu tällä menetelmällä edellä mainittujen alkuaineiden tai hapenkyllästysasteen ja menetelmien välisten poikkeavaisuuksien välillä lineaarista korrelaatiota.</p> <p>Opinnäytetyössä tutkittiin myös näytteitä, joissa fosfaattifosforipitoisuus oli lähellä tai yli kokonaisfosforipitoisuuden. Työssä etsittiin yhteistä tekijää, joka aiheuttaa sen, että fosfaattifosfori- ja kokonaisfosforipitoisuudet ovat lähellä toisiaan. Työssä havaittiin, että erityisesti raudan rajaaminen korkeammalle lisää tapauksia, joissa fosfaattifosforipitoisuus on lähellä tai yli kokonaisfosforipitoisuuden. Murtovesinäytteissä myös korkeampi saliniteettipitoisuus lisää tapauksia, joissa fosfaattifosforipitoisuus on lähellä tai yli kokonaisfosforipitoisuuden. Matalalla hapenkyllästysasteella huomattiin myös olevan vaikutusta siihen, että fosfaattifosfori- ja kokonaisfosforipitoisuudet ovat lähellä toisiaan.</p>		
Asiasanat fosfori, fosfaattifosfori, ICP-MS, ICP-OES, hapenkyllästysaste, saliniteetti, UV/Vis-spektrofotometri		

## Abstract

Author Anu Mansikkasalo	Type of Publication Thesis, UAS Number of Pages 41	Published 2023
Title of Publication <b>Identification of interfering factors in UV/Vis determination methods across various natural water matrices</b> A comparative analysis and statistical treatment of results obtained via UV/Vis and ICP techniques		
Degree, Field of Study Engineer (UAS), Energy and environmental engineering		
Organisation of the client Eurofins Environment Testing Finland Oy		
Abstract <p>The objective of the thesis was to investigate interference factors impacting the UV/Vis spectrophotometer through the application of statistical methods. The background of the study originated from the observation of phosphate phosphorus concentrations obtained through the UV/Vis spectrophotometric method, which approached or exceeded total phosphorus concentrations.</p> <p>The thesis encompassed the analysis of over 6,500 samples examined between 2020 and 2022. The study aimed to determine if there exists a linear correlation between anomalies in total phosphorus results obtained through the UV/Vis spectrophotometer and ICP-MS/ICP-OES methods, as well as high concentrations of aluminum, arsenic, chromium, copper, silicon, iron, and sulfur. Additionally, the research delved into the significance of oxygen saturation levels in the discrepancies between the methods. The analysis revealed no linear correlation between the anomalies of the aforementioned elements and methods using this approach.</p> <p>Furthermore, the thesis explored samples where the phosphate phosphorus content closely approached or exceeded the total phosphorus content. The investigation sought to identify any common factors in these samples. Specifically, elevated iron levels were found to increase instances where the phosphate phosphorus content approached or exceeded the total phosphorus content. In brackish water samples, higher salinity and iron concentration correlated with situations where the phosphate phosphorus concentration approached or exceeded the total phosphorus concentration. The study also observed that low oxygen saturation levels had an impact on the proximity of phosphate phosphorus and total phosphorus concentrations.</p>		
Keywords ICP-MS, ICP-OES, phosphate phosphorus, phosphorus, UV/Vis-spectrophotometer, salinity, oxygen saturation level		

## Sisällys

1	Johdanto.....	1
2	Vesien tilan seurantaan liittyvä lainsäädäntö Suomessa ja Euroopan unionissa .....	2
2.1	Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY .....	2
2.2	Meristrategiadirektiivi 2008/56/EY.....	3
2.3	Itämeren ympäristönsuojelusopimus HELCOM.....	3
2.4	Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä 1299/2004 .....	4
2.5	Ympäristönsuojelulaki 527/2014 .....	5
3	Vesien tilan luokittelut .....	6
3.1	Pintavesien tilan luokittelu.....	6
3.2	Pohjavesialueen luokittelu .....	6
3.3	Itämeren luokittelu .....	7
4	Ravinteet ja niiden vaikutukset.....	8
4.1	Rehevöityminen.....	8
4.2	Typpi.....	8
4.3	Fosfori .....	9
5	Fosforin määrittämiseen liittyvät standardit .....	11
5.1	Standardit ISO 6878, SFS-EN ISO 17294-1, SFS-EN ISO 17294-2 ja SFS-EN ISO 15587-2.....	11
5.2	Standardissa SFS-EN ISO 6878 esitetyt häiriötekijät kokonaisfosforin määrittämisessä .....	12
6	Kokonaisfosforin analysointimenetelmät .....	14
6.1	UV/Vis-spektrofotometrin toimintaperiaate.....	14
6.2	ICP-OES-/ICP-MS-menetelmät.....	15
6.3	Pitoisuusalue ja mittausepävarmuus kokonaisfosforille.....	17
7	UV/Vis-spektrofotometrisen menetelmän mahdolliset häiriötekijät .....	18
7.1	Alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta ja rikki.....	18
7.2	Saliniteetti ja suolaisuus.....	19
7.3	Hapenkyllästysaste ja happipitoisuus.....	19
8	Tutkimusmenetelmät .....	20
8.1	Tutkimuskysymykset.....	20
8.2	Tutkimuksen kuvaus ja käytetyt menetelmät.....	20
8.2.1	Aritmeettinen keskiarvo, keskihajonta ja menetelmien välinen poikkeama ..	20
8.2.2	Pearsonin korrelaatiokerroin .....	22
8.2.3	Korrelaatiokerroimen tilastollinen merkitsevyys.....	23

8.3	Aineiston otantamenetelmät ja näytteiden järjestely.....	24
9	Tulosten esittely.....	26
9.1	Aritmeettinen keskiarvo, keskihajonta ja menetelmien väliset poikkeamat .....	26
9.2	Pearsonin korrelaatiokertoimet, testisuureet ja sirontakuviot.....	26
9.3	Näytteet $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ .....	27
9.4	Hapenkyllästysasteen vaikutukset näytteisiin.....	30
10	Tulosten tulkinta.....	33
10.1	Aritmeettinen keskiarvo, keskihajonta ja menetelmien väliset poikkeamat .....	33
10.2	Pearsonin korrelaatiokertoimet, testisuureet ja sirontakuviot.....	33
10.3	Näytteet $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ .....	33
10.4	Yhteenveto tuloksista.....	35
11	Yhteenveto ja pohdinta .....	36
	Lähteet .....	38

Liite 1. T-testin kriittiset arvot

Liite 2. Sirontakuviot: Pinta-, pohja- ja murtovedet. Menetelmien väliset poikkeamat ja alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta ja rikki

Liite 3. Sirontakuvio: Murtovedet. Menetelmien välinen poikkeama ja saliniteetti

Liite 4. Sirontakuviot: Menetelmien väliset poikkeamat rikin eri pitoisuuksilla

Liite 5. Sirontakuviot: Menetelmien väliset poikkeamat ja hapenkyllästysaste

## 1 Johdanto

Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä (1299/2004) sisältää EU:n parlamentin ja neuvoston direktiivin (2000/60/EY) ja meristrategiadirektiivin (2008/56/EY) ohjaaman lainsäädännön. Lain ja sen asetusten yhtenä keskeisenä tavoitteena on pinta- ja pohjavesien sekä Itämeren tilan seuranta. Itämeren ympäristö- ja kuormitusseurantaa varten on lisäksi solmittu kaikkien Itämeren maiden kesken HELCOM-sopimus, jotta Itämeren tilan seuraaminen olisi kattavaa ja yhtenäistä. Vesien tilaa seurataan havaintopaikoista näytteitä ottamalla, joista määritetään muun muassa typpi- ja fosforipitoisuudet. Kokonaisfosforin määrä vedessä indikoi voimakkaasti veden rehevyyttä, ja on siten tärkeää, että sen määrittäminen tehdään huolellisesti ja asianmukaisesti.

Opinnäytetyö tehdään Eurofins Environment Testing Finland Oy:lle, joka on FINASin akkreditoima T039 SFS-EN ISO/IEC 17025:2017 standardin mukaisesti. Opinnäytetyön aihe sai alkunsa, kun huomattiin UV/Vis-spektrofotometrisellä menetelmällä määritettyjen fosfaattifosforipitoisuuksien lähestyvän, tai joissain näytteissä jopa ylittävän kokonaisfosforipitoisuuksia. Uskotaan, että jokin häiritsee UV/Vis-spektrofotometristä menetelmää ja häiriötä ei ICP-MS-/ICP-OES-menetelmillä ole.

Opinnäytetyössä tutkitaan UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS/ICP-OES:n kokonaisfosforitulosten poikkeavuuksia ja löytyykö korrelaatiota menetelmien välisen suuren poikkeavuuden ja tutkittavan alkuaineen suuren pitoisuuden välillä. Korrelaatiota tutkitaan myös menetelmien välisen poikkeaman ja hapenkyllästysasteen välillä sekä murtovesinäytteissä myös saliniteetin ja menetelmien välisen poikkeaman välillä.

Opinnäytetyössä tutkitaan myös näytteitä, joissa fosfaattifosforipitoisuus on lähellä tai yli kokonaisfosforipitoisuuden. Työssä etsitään, onko alumiini-, arseeni-, kromi-, kupari-, pii-, rauta- ja rikki- pitoisuuksilla vaikutusta fosfaattifosforin ja kokonaisfosforin väliseen käyttäytymiseen. Edellä mainittujen alkuaineiden lisäksi, opinnäytetyössä selvitetään hapenkyllästysasteen vaikutusta näytteisiin, joissa fosfaattifosforipitoisuus on lähellä tai yli kokonaisfosforipitoisuuden. Murtovesiaineistossa lisäksi selvitetään veden saliniteetin vaikutusta asiaan.

Tutkimuksessa on mukana Eurofins Environment Testing Finland Oy:n analysoimia luonnonvesinäytteitä vuosilta 2020, 2021 ja 2022. Kokonaisuudessaan näytteitä on tutkimuksessa mukana yli 6500. Tutkimuksessa käytetään kvantitatiivisen tutkimuksen tilastollisia menetelmiä. Työ tehdään Excel-ohjelmistolla.

## 2 Vesien tilan seurantaan liittyvä lainsäädäntö Suomessa ja Euroopan unionissa

### 2.1 Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY

Vuonna 2000 voimaan tullut Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (2000/60/EY) (jäljempänä vesipuidedirektiivi) Euroopan unionin yhteisön vesipolitiikan puitteista ohjaa Suomen lainsäädäntöä. Vesipuidedirektiivin johdanto-osan kohdissa 23–26 mainitaan muun muassa, että Euroopan unionin jäsenvaltioiden yhteiset periaatteet ovat tarpeen vesien laadun ja määrän suojelun parantamiseksi. Jäsenvaltioiden tulisi pyrkiä vähintään hyvään vesien tilaan yhdenmukaisesti toimenpiteiden avulla. Paikat, joissa vesien tila on jo hyvä, tulee säilyttää sellaisenaan.

Vesistöalueiden tilan seurannasta vesipuidedirektiivin (2000/60/EY) johdanto-osan kohdassa 36 mainitaan, että vesistöalueiden ominaispiirteitä ja ihmistoiminnasta johtuvia vaikutuksia tulee ryhtyä analysoimaan. Jäsenvaltioiden tulisi seurata veden tilan muutoksia järjestelmällisesti sekä tavalla, joka on vertailukelpoinen yhteisön alueella. Direktiivissä (2000/60/EY) sanotaan, että tämä on tarpeellista, jotta jäsenvaltiot voivat kehittää toimenpideohjelmia, siten kun vesipuidedirektiivissä on asetettu.

Vesipuidedirektiivin (2000/60/EY) artiklassa 4, koskien ympäristötavoitteita asetetaan tavoitteeksi pintavesien osalta muun muassa, että jäsenvaltioiden tulee ennallistaa, parantaa ja suojella kaikkia pintavesimuodostumia, tavoitteena saavuttaa pintaveden hyvä tila. Pintaveden hyvälle tilalle on annettu vaatimukset vesipuidedirektiivin liitteessä V. Näissä vaatimuksissa määritellään muun muassa ravinneolot pintavesien ekologisen tilan luokittelussa koskeviksi laadulliseksi tekijäksi, järvissä, joissa, jokisuiden vaihtumisalueilla ja rannikkovesissä.

Vesipuidedirektiivin (2000/60/EY) artikla 8 määrittää, että jäsenvaltioiden tulee huolehtia pinta- ja pohjaveden tilan sekä suojelualueiden seuranta. Jäsenvaltioiden tulee laatia ohjelmia yhtenäisen sekä monipuolisen kokonaiskuvan selvittämiseksi vesien tilasta jokaisessa vesienhoitoalueessa. Ohjelmaan tulee kuulua pintavesien osalta kemiallinen ja ekologinen tila, sekä ekologinen potentiaali. Ekologinen potentiaali on tarkoitettu vesimuodostumille, joita on esimerkiksi vesivoiman tuottamisen takia voimakkaasti muutettu. Näille voimakkaasti muutetuille pintavesimuodostumille on annettu hyvää tilaa lievempi tavoite. Ohjelmaan tulee kuulua myös pohjavesien osalta kemiallisen ja määrällisen tilan seuranta. Myös näiden ohjelmien seurantojen tulee olla vesipuidedirektiivin (2000/60/EY) liitteen V vaatimusten mukaisia.

Vesipuidedirektiivin (2000/60/EY) artikkelit 13–15 ohjaavat, kuinka jäsenvaltioiden tulee huolehtia näiden vesienhoitoalueiden hoitosuunnitelmista, kansalaisille tiedottamisesta sekä kuulemisesta ja raportoinnista. Jokaiselle alueella sijaitsevalle vesienhoitoalueelle tulee laatia hoitosuunnitelma, johon on sisällytettävä pinta- ja pohjavesien osalta muun muassa arvio ihmisen toiminnan vaikutuksista veden tilaan.

Vuosille 2022–2027 Suomen valtioneuvosto on hyväksynyt merenhoitosuunnitelman sekä seitsemän alueellista vesienhoitosuunnitelmaa. Vesienhoitoalueessa on yleensä useampia vesistöalueita. Hoitosuunnitelman tavoitteena on laatia hoitosuunnitelma hyvän vesien tilan saavuttamiseksi. (Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu 2022.) Vesienhoitoalueet on järjestetty valtioneuvoston asetuksen (1303/2004) 1 § mukaisesti.

## 2.2 Meristrategiadirektiivi 2008/56/EY

Itämeri kuuluu meriympäristön säilyttämiseen ja suojeluun laaditun meristrategiadirektiivin 2008/56/EY:n piiriin. Meristrategiadirektiivin keskeinen tavoite on saavuttaa merille hyvä ekologinen tila. Hyvän ekologisen tilan saavuttamiseen vaikuttaa ihmisen aiheuttamat suorat tai epäsuorat toimenpiteet. Jäsenvaltioiden tulee laatia päivittyvä merienhoitosuunnitelma kuuden vuoden välein. (Meristrategiadirektiivi 2008/56/EY.)

Merienhoitosuunnitelmassa tulee olla arvio meriympäristön tilasta ja ihmisen toiminnan vaikutuksista. Meristrategiadirektiivi määrittää, että merienhoitosuunnitelmassa tulee ilmetä selkeät ympäristötavoitteet ja toimenpiteet kuinka hyvä ekologinen tila saavutetaan. Hoitosuunnitelmassa tulee olla myös seurantaohjelma näiden tavoitteiden edistymisen seuraamiseksi. Itämeren, Koillis-Atlantin, Välimeren sekä Mustanmeren alueilla tulee EU maiden tehdä yhteistyötä merialueidensa naapurimaiden kanssa. (Meristrategiadirektiivi 2008/56/EY.)

## 2.3 Itämeren ympäristönsuojelusopimus HELCOM

HELCOM on yleissopimus Itämeren suojelusta, jonka tarkoitus on vähentää Itämeren pilaantumista. Sopimus on allekirjoitettu kaikkien Itämeren rannikon maiden kesken (Viro, Venäjä, Tanska, Suomi, Saksa, Ruotsi, Puola, Liettua ja Latvia). Myös Euroopan unioni on sopimuksen osapuoli. (European Commission.) Sopimus on ensimmäisen kerran tullut voimaan vuonna 1980, mutta on myöhemmin korvattu uudella vuonna 2000 voimaan tulleella sopimuksella. Itämeren pilaantumisen syyt ovat peräisin useasta lähteestä, kuten jokien ja laskuojien kautta kulkeutuvista päästöistä, jätteiden laskemisesta mereen, ilmasta laskeutuvista pilaamisen aiheuttajista ja meressä liikkuvien alusten käytöstä. Sopimus velvoittaa vähentämään näiden kaikkien päästölähteiden kuormitusta. (Penttinen & Niinimäki 2010,

152–153.) Vuonna 2007 hyväksyttiin HELCOMin Itämeren toimintasuunnitelma, joka päivitettiin vuonna 2021. Päivitetyn toimintasuunnitelman neljä pääteemaa ovat: biologinen monimuotoisuus, rehevöityminen, vaaralliset aineet ja roskat sekä merelliset aktiviteetit. (HELCOM a.)

Rannikkovesiä määriteltäessä tulee noudattaa HELCOMin laatimia ohjeita. HELCOM on koonnut erilliset ohjeet sekä näytteenottoon, että fosfaatti- sekä kokonaisfosforipitoisuuden määrittämiseen. Ohjeet on laadittu meriveden rehevöitymistä aiheuttavien ravinteiden määrien määrittämiseksi ja tunnistamiseksi. Ohjeissa on kuvailtu seurantamenetelmät, tietojen raportointia ja tallennusta ja laadunvalvontaa koskevat ohjeet ja standardit, joita tulee noudattaa. (HELCOM b.)

## 2.4 Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä 1299/2004

Valtioneuvosto on säätänyt lain (1299/2004) vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä. Lain tarkoitus on Euroopan komission vesipuitedirektiivin mukaisesti säätää vesien ja merenhoidon järjestäminen siten, että pintavesien, pohjavesien ja Itämeren tila on vähintään hyvä. Lain keskeisenä tavoitteena on, että vesien- ja merenhoito keskittyy suojelemaan, parantamaan sekä ennallistamaan vesiä ja Itämeren tilaa. (Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä 1299/2004, 1 luku 1 §.)

Laissa vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä (1299/2004, 1 luku 4–5 §) veloitetaan muun muassa, että elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen (jäljempänä ELY-keskus) tehtävänä on huolehtia toimialueillaan tämän lain mukaisista tehtävistä. ELY-keskuksen tulee muun muassa selvittää vesien ominaispiirteitä, selvittää ihmisen aiheuttamat vaikutukset vesiin ja vesien tilan luokittelun valmistelu. (Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä 1299/2004, 1 luku 4–5 §.)

Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä (1299/2004, 2 luku 7 §) velvoittaa, että pintavedet tulee jaotella eri tyyppisiin luonnontieteellisen ja maantieteellisen ominaispiirteiden mukaan. Tämän lain 2. luvussa, 8 § määrittää pinta- ja pohjavesien tilojen luokittelun kemialliseen tai ekologiseen tilaan. Luokittelu tehdään ihmisten aiheuttaman veden laadun heikkenemisen perusteella. Pinta- ja pohjaveden kemiallinen tai ekologinen tila määräytyy huonoimman mukaan. Pohjaveden kemiallinen tila luokitellaan hyvään tai huonoon. Pintavedellä on hyvä kemiallinen tila sen täyttäessä yhteisöläinsäädännössä annetut ympäristölaatuvaatimukset. Pintavedet voivat olla ekologiselta tilaltaan; huono, välttävä, tyydyttävä, hyvä tai erinomainen. Pintavesien luokittelu suhteutetaan vertailuoloihin. (Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä, 2 luku 8 §.)

Pinta- ja pohjavesien seurannasta vesienhoitoalueella laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä (1299/2004, 2 luvun 9 §) velvoittaa, että vesien tilaa tulee seurata siten, että niiden ekologisesta tai kemiallisesta tilasta saavutetaan monipuolinen ja yhtenäinen kokonaiskuva.

## 2.5 Ympäristönsuojelulaki 527/2014

Ympäristönsuojelulain (527/2014) keskeinen tavoite on luonnon säästäminen ja suojeleminen sekä kestävän kehityksen ja luonnonvarojen kestävän käytön edistäminen. Ympäristönsuojelulaki koskee maata, vettä ja ilmaa. Ympäristönsuojelulaki (527/2014, 209 §) käsittelee mittausten ja tutkimusten laadunvarmistusta. Lain edellyttämät testaukset, mittaukset, selvitykset sekä tutkimukset tulee tehdä tarkoituksenmukaisin menetelmin, jotka ovat luotettavia ja päteviä. Mittausten ja tutkimusten laadunvarmistukseen voidaan antaa valtioneuvoston asetuksella tarkempia säännöksiä. Tarkemmat säädökset koskevat mm. testausmenetelmiä sekä standardeja. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 209 §.)

Valtion ympäristölupaviranomaisen tulee tallentaa tietojärjestelmään lain (527/2014, 223 §) velvoittamat tiedot ja päätökset. Ympäristönsuojelulain 223 §:n kolmannessa momentissa kohdassa viisi, koskien ympäristön tilan seurantaa määritellään, että 143 §:ssä tarkoitettuja seurantatietoja voi tallentaa tietojärjestelmiin myös tutkimus- ja asiantuntijalaitosten hyväksymät tahot.

### 3 Vesien tilan luokittelut

#### 3.1 Pintavesien tilan luokittelu

Euroopan unionin vesipuitedirektiivin tavoitteleva hyvä ekologinen ja kemiallinen tila pinta- ja pohjavesimuodostumille pyritään saavuttamaan ja ylläpitämään kuuden vuoden välein päivittyvillä vesienhoitosuunnitelmissa. Käynnissä on vesienhoidon kolmas kausi (2022–2027). Suunnitelman oleellinen osa on ekologisen tilan arviointi- ja luokittelu. Vesien tilan luokittelussa arvioidaan sitä, kuinka paljon ihmisen toiminta on aiheuttanut muutosta ekologisessa tilassa. Pintavedet ovat ominaisuuksiltaan erilaisia ja tämän vuoksi niiden luokittelu vain yhdellä asteikolla on vaikeaa. Pintavedet onkin tyypitelty luontaisilta ominaisuuksiltaan ryhmiin, ja näille on annettu vertailuolot sekä oma luokitteluasteikko. (Aroviita ym. 2020, 20.) Erilaisia järvityyppejä ovat muun muassa pienet humusjärvet, suuret humusjärvet ja matalat humusjärvet. Suomessa on erilaisia järvi-, joki- ja rannikkovesityyppejä 35. (Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu 2020.) Ensimmäisellä vesienhoitokaudella tapahtunut pintavesityypittely on tehty siten, että luontaisesti samankaltaiset vedet, jotka ovat vertailukelpoisia keskenään, kuuluvat samaan tyyppiin. Luokittelujärjestelmää kehitettäessä yhtenä yleisperiaatteena on käytetty, että ihmistoiminnasta johtuvia muutoksia tulee pystyä ilmentämään mahdollisimman luotettavasti. (Aroviita ym. 2019, 20.) Suomessa Vesienhoidossa tarkasteltavia vesimuodostumia ovat vesienhoidon kolmannella kaudella 6875 pintavesimuodostumaa, jotka on jaoteltu järvi-, joki- ja rannikkomuodostumiksi. Pienimmät vedet on kuitenkin jätetty luokittelun ulkopuolelle. (Aroviita ym. 2019, 12.)

Euroopan unionin vesipuitedirektiivissä (2000/60/EY) sanotaan, että jäsenvaltioiden tulee tehdä jokaisesta vesienhoitoalueesta kartta, jossa ilmenee ekologisen tilan luokittelu. Luokittelussa käytetään seuraavia värejä: erinomainen – sininen, hyvä – vihreä, tyydyttävä – keltainen, välttävä – oranssi, huono – punainen. Vesipuitedirektiivin liitteessä V on kuvailtu ekologiset tilat sanallisesti erinomaisesta huonoon. Erinomaisessa ekologisessa tilassa ihmisen toiminnasta aiheutuvia muutoksia on hyvin vähän. Suomessa tämä avoin tietojärjestelmä löytyy Suomen ympäristökeskuksen ylläpitämänä Hertta-järjestelmänä.

#### 3.2 Pohjavesialueen luokittelu

Pohjavesialueet luokitellaan suojelutarpeensa ja käyttökelpoisuutensa mukaan kahteen luokkaan: 1-luokkaan kuuluvat vedenhankintaa varten tärkeät pohjavesialueet ja 2-luokkaan kuuluvat muut vedenhankintaan soveltuvat pohjavesialueet. Lisäksi pohjavedestä voidaan käyttää E-merkintää, mikäli alueeseen liittyy pohjavedestä suoraan riippuvainen pintavesi- tai maaekosysteemi. ELY-keskus on velvollinen muuttamaan pohjavesialueen

luokitusta tai rajausta, jos niihin vaikuttava tieto sitä edellyttää. (Laki vesienhoidon ja meren hoidon järjestämisestä 1299/2004, 10 b-c §.)

Suomessa muodostuu vuorokauden aikana arviolta yli viisi miljoonaa kuutiometriä pohjavettä. Tästä määrästä yli puolet syntyy 1-luokan pohjavesialueilla ja noin kolmasosa 2-luokan pohjavesialueilla. Suomessa kulutetaan vuorokaudessa noin 0,7 miljoonaa kuutiometriä pohjavettä. Vaikka pohjavesialueita on runsaasti, niiden jakaantuminen maan eri osiin ei ole tasaista. Kolmannes Suomen pohjavesialueista sijaitsee Lapin ELY-keskuksen alueella. Ahvenanmaalla on niukimmat pohjavesialueet. (Suomen ympäristökeskus 2022a.)

### 3.3 Itämeren luokittelu

Meriympäristön tila luokitellaan joko hyväksi tai heikoksi. Meristrategiadirektiivissä (2008/56/EY) on osoitettu yksitoista laadullista kuvaajaa, jotka on huomioitava ympäristön hyvää tilaa määritettäessä. Laadulliset kuvaajat koskevat muun muassa monimuotoisuuden ylläpitämistä, rehevöitymisen minimoimista sekä epäpuhtauksien pitämistä tasoilla, jotka eivät vaikuta haitallisesti. (Meristrategiadirektiivi 2008/56/EY.)

Hyvä meriympäristön tila saavutetaan, vaikka ihmisen vaikutus on havaittavissa. Ihmisen toiminnasta ei kuitenkaan saa aiheutua palautumattomia tai merkittäviä muutoksia meriympäristön tilassa. Rehevöityminen on voimakkain meriympäristön tilaa heikentävä tekijä. (Korpinen ym. 2019, 14.)

## 4 Ravinteet ja niiden vaikutukset

### 4.1 Rehevöityminen

Rehevöityminen johtuu lähes aina fosforikuormituksen noususta. Fosfori on ns. minimiravinne, jonka esiintyminen lisää perustuotantoa järvissä. Rehevöitymiseen liittyy runsaasti negatiivisia vaikutuksia: vesi samenee, sini- ja syanobakteerit voivat runsastua, vesikasvillisuus lisääntyy ja matalat järvet voivat kasvaa umpeen. Rehevöityminen vaikuttaa myös järvien kalakantaan vähentäen petokaloja ja lisäten särkikalojen määrää. (Helminen ym. 1995, 74.) Fosforikuormasta kolme neljäsosaa tulee ihmisen toiminnan kautta. Rehevöityminen on yleisin syy miksi ei päästä tavoiteltuun hyvään ekologiseen tilaan. (Suomen ympäristökeskus 2022b.)

Ihmisen toiminta on vaikuttanut järvien rehevöitymiseen etenkin viimeisen 100 vuoden aikana. Päästöt, kuten kaupunkivalumat, maataloudesta ja hoidetuista metsistä peräisin olevat valumat ja talousjätevedet ovat johtaneet ravinteiden rikastumiseen ja siten kiihdyttäneet rehevöitymistä. (Connell 2005, 307.)

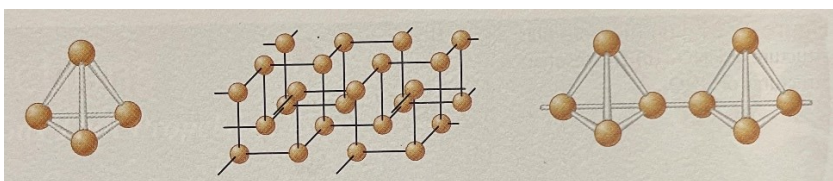
### 4.2 Typpi

Typpi on järjestysluvultaan 7 ja atomimassaltaan 14,007 u (dalton). Typpiryhmään kuuluvat typpi (N), fosfori (P), arseeni (As), antimoni (Sb), vismutti (Bi) ja moskovium (Mc). Hapetusasteet niillä vaihtelevat -III:sta +V:een, mutta vain typpi voi esiintyä yhdisteissään näillä kaikilla hapetusasteilla. Fosfori, arseeni ja antimoni voivat olla allotrooppiselta muodoltaan sekä epämetallisia että metallisia. Vismutti esiintyy ainoastaan metallisena ja moskovium radioaktiivisena metallina. (Hänninen ym. 2022, 371.)

Vedessä typpi esiintyy molekylaarisena typpenä ( $N_2$ ), nitriittityppenä ( $NO_2-N$ ), nitraattityppenä ( $NO_3-N$ ) tai ammoniumtyppenä ( $NH_4-N$ ), tai erilaisina orgaanisina yhdisteinä. Vesistöihin ja mereen typpiä pääsee mm. sateen mukana ilmasta, kuivalaskeumana tai huuhtoutumana vesistön valuma-alueilta. Tällöin typpi on yleensä nitraattina. Typpi on fosforin ohella toinen vesiekosysteemin tuotantoon vaikuttava ravinne. Fosforin tavoin typpi ei kuitenkaan ole ns. minimiravinne. Ilmassa oleva molekylaarinen typpi ( $N_2$ ) on typen pääasiallinen lähde. Vedessä esim. sinilevät sitovat käyttöönsä ensin ammoniumtypen ja vasta sen jälkeen nitraattityppen ja molekylaarisen typen. (Helminen 1995, 30.)

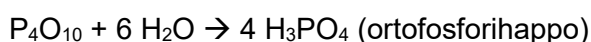
### 4.3 Fosfori

Fosfori (P) on järjestysluvultaan 15 ja atomimassaltaan 30,974 u. Se on yksi maailman yleisimmistä alkuaineista. Fosfori on löydetty jo vuonna 1669, ja se esiintyy erilaisissa muodoissa. Luonnossa fosfori esiintyy fosfaattimineraaleissa, joista tärkein on apatiitti  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . Fosforia voidaan valmistaa kuumentamalla apatiittia hiekan ja koksen kanssa pelkistysreaktiota hyödyntäen. Fosforin yleisimmät allotrooppiset muodot ovat valkoinen, punainen ja musta (Kuvio 1). Näistä valkoinen fosfori on reaktiivisin, sillä se syttyy tuleen päästessään kosketuksiin ilman kanssa, jonka vuoksi sitä tulee säilyttää vedessä. Valkoinen fosfori hapettuu ilmassa hitaasti, vapauttaen kemiallista energiaa, joka säteilyksi muuttuessaan saa fosforin loistamaan pimeässä. Valmistettaessa teknisiä sovelluksia valkoisesta fosforista, tulee se muuttua punaiseksi fosforiksi, joka tapahtuu lämmön tai valon avulla. Punainen fosfori on stabiilimpi ja syttyy vasta  $250^\circ\text{C}$ :ssa. (Hänninen ym. 2022, 374.)

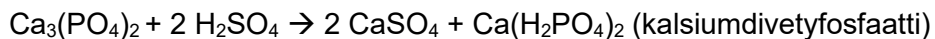


Kuvio 1. Fosforin yleisimmät allotrooppiset muodot vasemmalta oikealle: valkoinen, musta, punainen (Zumdahl & Zumdahl 2014, 950)

Fosforin pysyvin hapetusluku on +V. Kuumenttaessa fosforia riittävässä määrässä happea muodostuu tetrafosforidekaoksidia  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Yhdessä veden kanssa ne muodostavat fosforihappoja:



Fosfori on välttämätön kasveille. Maaperä sisältää suuria määriä fosforia, mutta se on yleensä liukenemattomissa mineraaleissa, joten kasvit eivät saa sitä käyttöönsä. Tämän vuoksi fosforista valmistetaan liukoista fosfaattilannoitetta, kuten ammoniumdivetyfosfaattia  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , joka sisältää sekä fosforia, että typpeä. (Zumdahl & Zumdahl 2014, 951). Lannoiteteollisuus valmistaa fosforihapon suoraan liottamalla apatiittia rikkihappoon. Lannoitteissa käytettävät fosfaatit ovat ortofosforihapon suoloja. Lannoitteita valmistettaessa tulee ne muuttaa liukoiseen muotoon esimerkiksi käsittelemällä kalsiumfosfaattia rikkihapolla muodostaen kalsiumdivetyfosfaattia:



(Hänninen ym. 2022, 374.)

Vesistöissä fosfori esiintyy fosfaatti-ioneina ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Eloperäiseen aineeseen sitoutunutta fosforia kutsutaan orgaanisesti sitoutuneeksi fosforiksi. Hajotuksessa fosfori vapautuu liukoisena fosforina veteen tai sedimenttiin. Sedimentti sisältää myös rautaioneja ( $\text{Fe}^{3+}$ ), joihin fosfori yleensä sitoutuu. Mikäli vesistöpohja muuttuu hapettomaksi, saa se aikaan fosforin vapautumisen. (Penttinen & Niinimäki 2010, 18.)

Vedessä kokonaisfosfori (kokonais-P) käsittää nimensä mukaisesti kaiken vedessä olevan eläviin ja kuolleisiin eliöihin ja kiinteisiin partikkeleihin sitoutuneen fosforin, mukaan lukien liuenneessa muodossa olevan fosforin (Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu). Fosfaattifosfori ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) on ainoastaan liuenutta epäorgaanista fosforia (Oravainen 1999, 19). Kokonaisfosforin määrä on siten aina joko suurempi, tai yhtä suuri kuin fosfaattifosfori.

Fosforin merkitys vesien luokittelussa on suuri. Järvi-, joki- ja rannikkovesien luokittelun raja-arvoja soveltaessa painotetaan fosforituloksia, koska se on tärkein biomassan kasvua rajoittava tekijä, ja luokkarajojen asettaminen typelle on epävarmempaa. Kokonaisfosforista käytetään yksikköä  $\mu\text{g/l}$  luonnonvesille. (Aroviita ym. 2019, 63, 79, 85.)

## 5 Fosforin määrittämiseen liittyvät standardit

### 5.1 Standardit ISO 6878, SFS-EN ISO 17294-1, SFS-EN ISO 17294-2 ja SFS-EN ISO 15587-2

#### **ISO-6878:2004**

Eurofins Environment Testing Finland Oy määrittää kokonaisfosforin UV/Vis-spektrofotometrillä mukaillen standardia ISO-6878:2004 Water quality – determination of phosphorus – ammonium molybdate spectro-metric method.

Tämä kansainvälinen standardi määrittelee eri pitoisuuksina, liuenneena ja liukenemattomana olevien eri fosforiyhdisteiden muotojen määrittämisen pinta- ja pohjavesissä sekä jätevesissä. Standardi on tarkoitettu ortofosfaatin määrittämiseen, ortofosfaatin määrittämiseen liuotinuuton jälkeen, hydrolysoituvan fosfaatin ja ortofosfaatin sekä kokonaisfosforin määrittämiseen hajotuksen jälkeen. Menetelmä sopii käytettäväksi kaikenlaisille vesille (ml. merrivesi). Näytteissä, joissa fosforipitoisuus on välillä 5–800 µg/l, voidaan määrittää ilman laimennusta.

#### **SFS-EN ISO 17294-1, SFS-EN ISO 17294-2 ja SFS-EN ISO 15587-2**

Kokonaisfosforin määrittämiseksi induktiivisesti kytketyn plasmamassaspekttrin avulla sovelletaan standardeja SFS-EN ISO 17294-1 (2006), SFS-EN ISO 17294-2 (2016) ja SFS-EN ISO 15587-2:2002.

Standardi SFS-EN ISO 17294 ensimmäinen osa käsittelee induktiivisesti kytketyn plasmaspektrometrian (ICP-MS) yleisiä ohjeita, ja periaatteita määriteltäessä alkuaineita vedestä. Standardissa kerrotaan induktiivisesti kytketyn plasmamassaspektrometrian periaatteista ja laitteista yleisesti. Standardissa käsitellään myös muiden samanaikaisten alkuaineiden aiheuttamia häiriöitä ja laitteiden säätöä. Mittaus voidaan suorittaa veden lisäksi myös kaasusta, höyrystä tai hienojakoisista hiukkasista. Tämän standardin soveltamiseksi käytetään myös seuraavia standardeja:

- ISO Guide 30, referenssimateriaalien yhteydessä käytetyt termit ja määritelmät
- ISO Guide 32, kalibrointi analyttisessä kemiassa ja sertifioidujen vertailumateriaalien käyttö
- ISO Guide 33, sertifioidujen vertailumateriaalien käyttö
- ISO 3534-1, tilastot – sanastot ja symbolit – osa 1: todennäköisyys ja yleiset tilastotermit

- ISO 3696:1987, vesi analyttiseen laboratorio käyttöön – erittely ja testausmenetelmät
- ISO 5725-1, mittausmenetelmien ja tulosten tarkkuus – Osa 1: yleistä periaatteista ja määritelmistä
- ISO 5725-2, mittausmenetelmien ja tulosten tarkkuus osa 2: perusmenetelmä standardimittausmenetelmän toistettavuuden määrittämiseksi
- ISO 6206, kemialliset tuotteet teollisuuden käyttöön – näytteenottosanasto
- ISO 6955, analyttiset spektroskooppiset menetelmät – liekkiemissio, atomiabsorptio ja fluoresenssi.

Tämän standardit termit ja määritelmät on annettu standardeissa ISO 5725-1, ISO 6202, ISO 6955 ja ISO Guide 32. Näiden lisäksi tässä standardissa on annettu muutamia määritelmiä muun muassa sille, kuinka mittaustulos ilmoitetaan, tai menetelmän tunnistusraja, eli pienin analyttinen pitoisuus, joka voidaan havaita tietyllä analyysimenetelmällä. SFS-EN ISO 17294 (2016) toinen osa käsittelee tarkemmin induktiivisesti kytketyn plasmamassaspektrometrin laitteiden ominaisuuksia, häiriöitä, reagensseja, näytteenottoa sekä näytteiden esikäsittelyä.

Käytettäessä ICP-MS analyysimenetelmää näyte liuotetaan yleensä typpihappoon, sillä muut mineraalihatot aiheuttavat enemmän häiriöitä massaspektrometrillä. (Jaarinen & Niiranen 2005, 205). Tässä typpihappohajotuksessa sovelletaan standardia SFS-EN ISO 15587-2:2002 Veden laatu – hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittämistä varten vedessä. Osa 2. Typpihappohajotus.

## 5.2 Standardissa SFS-EN ISO 6878 esitetyt häiriötekijät kokonaisfosforin määrittämisessä

Standardissa SFS-EN ISO 6878 mainitaan spektrometrin menetelmän häiriötekijöiksi:

- Silikaattipitoisuuden ollessa alle 5 mg/l ei häiritse, mutta suuremmat pitoisuudet lisäävät absorbanssia.
- Arseniitti tuottaa samanlaista väriä kuin ortofosfaatti. Tämä häiriö voidaan kuitenkin poistaa pelkistämällä arseniitti natriumtiosulfaattilla.
- Rikkipitoisuuden ollessa alle 2 mg/l ei häiritse.
- Fluoripitoisuuden ollessa alle 70 mg/l ei häiritse.

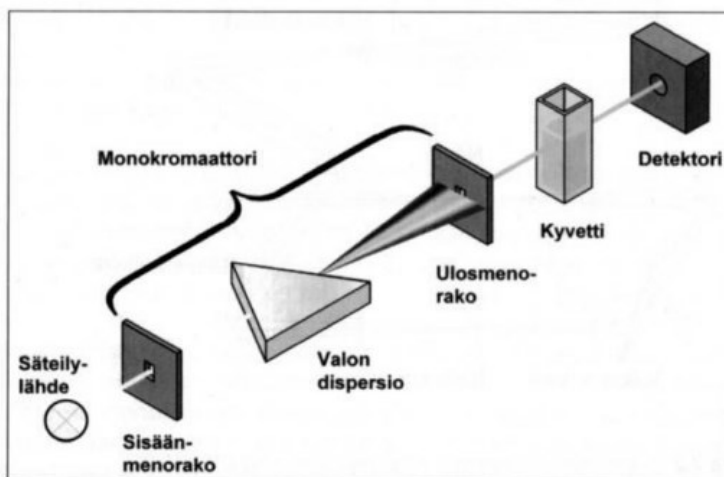
- Rautapitoisuuden ollessa 10 mg/l sen vaikutus on alle 5 %.
- Kromi(III) ja kromi(VI) pitoisuuden ollessa alle 10 mg/l ei häiritse.
- Kuparipitoisuuden ollessa alle 10 mg/l ei häiritse.

Meriveden suolapitoisuudella ei katsota olevan vaikutusta tulokseen. (SFS-EN ISO 6878:2004.)

## 6 Kokonaisfosforin analysointimenetelmät

### 6.1 UV/Vis-spektrofotometrin toimintaperiaate

UV/Vis-spektrofotometri koostuu säteilylähteestä, monokromaattorista, näytetilasta ja valodetektorista. UV/Vis-spektrofotometri mittaa näytteen läpi kulkevan valon intensiteettien suhdetta aallonpituuden funktiona. Säteilylähteinä toimivat deuteriumlamppu (UV-säteily) ja volframi- tai volframihalogeenilamput (näkyvän valon säteily). Säteily kulkee monokromaattoriin, jossa siitä erotellaan kokonaissäteilystä haluttu aallonpituus tai aallonpituusalue (190–1000 nm). Haluttu aallonpituus tai aallonpituusalue kulkee näytekyvetin läpi, jolloin tietyt näytteessä olevat molekyylit absorboivat säteilyä. Näytteen absorptiosta vähennetään taustan osuus eli näyteastian pintojen heijastukset ja matriisin absorptio. Jäljelle jää tutkitavan aineen absorptio. Taustan vähentämiseksi käytetään joko yksisädetekniikkaa (Kuvio 2) tai kaksisädetekniikkaa. Kaksisädelaitteessa kahteen osaan hajotettu säteily vuorottelee referenssikyvetin (taustanäyte) ja näytekyvetin läpi. Valodetektorin muuttama valo sähkösignaaliksi, jolloin tutkittavasta näytteestä saadaan spektri. (Jaarinen & Niiranen 2005, 55–57.) Kokonaisfosforilla käytetään säteilylähteenä näkyvää valoa ja aallonpituutena 880 nm (Pulkkinen 2023).



Kuvio 2. Yksisädespektrofotometrin rakenne (Jaarinen & Niiranen 2005, 55)

#### Kyvetit ja liuottimet

Näyte asetetaan valosäteelle tielle kyvetissä. Kyvetin paksuudella on merkitystä sillä, Lambert-Beerin lain mukaan absorbanssi on suoraan verrannollinen valon kulkemaan matkaan. Paksuus vaikuttaa siten suoraan absorbanssin tarkkuuteen. Mittausvalo kulkee kyvetin

kahden yhdensuuntaisen optisen pinnan läpi. Kyvetit ovat yleensä nelikulmaisia, mutta pyöreitäkin kyvettejä voidaan käyttää. Pyöreitä kyvettejä käytettäessä kyvetin asennon tulee olla oikea. UV-alueella käytetään kvartsikyvettejä, kun taas näkyvän valon alueella käytetään joko lasisia kyvettejä tai kertakäyttöisiä muovikyvettejä. Kvartsikyvetit läpäisevät UV-säteilyä 190 nm:stä alkaen, kun lasi- ja muovikyvetit läpäisevät näkyvää valoa 310 nm:stä alkaen. (Jaarinen & Niiranen 2005, 58–59.)

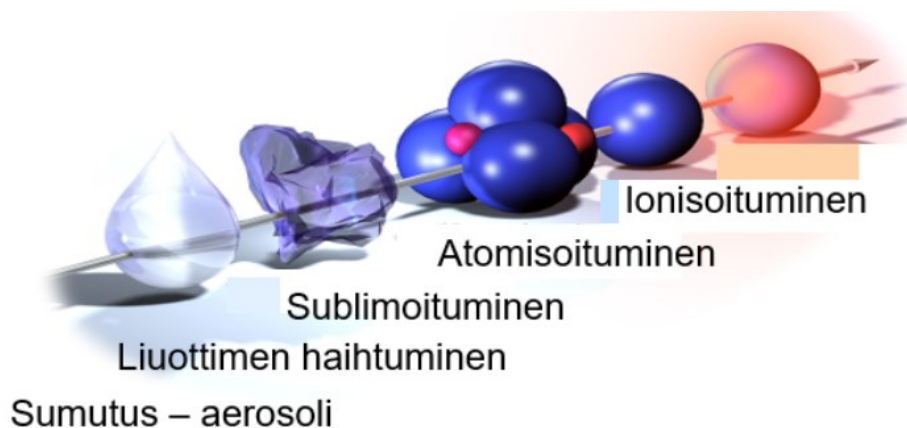
## 6.2 ICP-OES-/ICP-MS-menetelmät

### **Näytteiden esikäsittely**

ICP (Inductively Coupled Plasma) on lyhenne sanoista induktiivisesti kytketty plasma. ICP-menetelmää varten näytteet tulee esikäsitellä märkäpoltolla. Yleensä siihen käytetään typpihappoa, sillä muita happoja käytettäessä tulee häiriöitä massaspektriin. Typpihappohajotuksessa sovelletaan standardia SFS-EN ISO 15587-2. Typpihappopitoisuus tulee olla näytteessä 1...5 %. Näytteen kiintoaine ei saisi olla yli yhden prosentin, sillä kiintoaine likaa sekä plasman että massaspektrometrin komponentteja. Koska herkkyys ei yleensä ole ongelma, käytetään usein laimeampia liuoksia. Alkuaineet pyritään saamaan ionimuotoon, jotta plasmaan ei vapautuisi elektroneja, jotka laskevat tutkittavien ionien pitoisuutta ja pienentävät signaalia. (Jaarinen & Niiranen 2004, 205–206.)

### **ICP-menetelmän toimintaperiaate**

Induktiivisesti kytketty plasma (ICP) on yleisin plasmatyyppejä. Plasmaemissiospektrometria perustuu näytteen atomisoitumiseen (Kuvio 3). Näyteliuos johdetaan aerosolina argonvirtauksen mukana plasmasoituun, jossa näyte vapautuu liuottimesta, höyrystyy ja atomisoituu. Tällöin osa näytteen atomeista ionisoituu. Plasma on ionisoitua argonkaasua, jossa korkean lämpötilan (6000–10 000 K) aiheuttama partikkeleiden kineettinen energia saa atomit ja ionit virittymään. Virittyneiden ionien ja atomien emissio mitataan. (Jaarinen & Niiranen 2005, 83–84.)



Kuvio 3. Näytteen olomuoto ja tila plasmassa (Köymäri, 14)

### Detektorit MS ja OES

Induktiivisesti kytkettyyn plasmaan voidaan liittää detektoriksi OES (Optical Emission Spectrometry) tai MS (Mass Spectrometry). MS eli massaspektrometri määrittää alkuaineiden atomit niiden massan perusteella. OES mittaa alkuaineiden emission spektriviivoja. (Köymäri, 49.) OES eli optisessa emissiospektrometrissä näytteen atomit säteilevät valoa itselleen ominaisella aallonpituudella, jotka erotellaan. Valo ohjataan detektorille, joka muodostaa siitä sähkösignaalin. (Perämäki.)

### ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoiden erot

ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoiden vahvuuksia ovat nopeat analyysiajat, hyvä herkkyys ja useiden alkuaineiden yhtäaikainen määrittäminen. ICP-MS-tekniikka mahdollistaa lähes kaikkien alkuaineiden mittaamisen, ja sillä on mahdollista mitata samanaikaisesti useampaa alkuainetta. ICP-OES-tekniikka sopii paremmin korkeampien pitoisuuksien mittaamiseen, kun taas ICP-MS-tekniikkaa käytetään pienempien pitoisuuksien mittaamisessa. (Agilent Technologies 2005, 2.)

### 6.3 Pitoisuusalue ja mittausepävarmuus kokonaisfosforille

Mikään mitattu tulos ei ole absoluuttisen varma, vaan siihen liittyy aina mittausepävarmuus. Mittaustulokseen vaikuttaa usea eri tekijä, ja näitä on mahdoton tuntea täysin tarkasti. Tämä mittausepävarmuus tulee huomioida tuloksia raportoidessa, jotta tuloksia voidaan pitää luotettavina. Mittausepävarmuus kertoo mitattavalle aineelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua. (Finas 2023.)

Kokonaisfosforin määrän ollessa pitoisuusalueella 3-10 µg/l mittausepävarmuutena pidetään ±1,5 µg/l. Kokonaisfosfori määrän ollessa > 10 µg/l mittausepävarmuus on ±15 %. (Näykki & Väisänen 2016, 33.)

## 7 UV/Vis-spektrofotometrisen menetelmän mahdolliset häiriötekijät

### 7.1 Alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta ja rikki

Alumiini (Al) on maankuoren yleisin metalli. Se on järjestysluvultaan 13 ja atomimassaltaan 26,982 u. Alumiini on merkittävä alkuaine etenkin teollisuudessa, sillä se on maailman toiseksi eniten valmistettu metalli. Verrattuna muihin metalleihin on alumiinilla suhteellisen matala sulamispiste (660°C). (Antila ym. 2008, 226–227.)

Arseeni (As) on typpiin kuuluva puolimetalli. Se on järjestysluvultaan 33 ja atomimassaltaan 74,923 u. Arseenin hapetusluvut ovat -III, +III, +V. Arseenia käytetään metalliteollisuudessa lisäämään metalliseosten lujuutta ja lasin kirkastamiseen. (Hamilo ym. 2007, 75.)

Kromi (Cr) on järjestysluvultaan 24 ja atomimassaltaan 51,996 u. Sitä esiintyy maankuorella suhteellisen paljon. Kromi on väriltään valkoinen ja se on sekä mekaanisesti että kemiallisesti kestävä metalli. Kromia käytetään laajasti ruostumattoman teräksen valmistuksessa. (Antila ym. 2008, 252.)

Kupari (Cu) on punainen metalli. Se on järjestysluvultaan 29 ja atomimassa 63,546 u. Kupari on erinomainen sähkönjohtavuudessa, jonka vuoksi sitä käytetään laajasti sähköjohtimissa. Yhdisteissään kuparin yleisimmät hapetusluvut ovat +I ja +II. (Antila ym. 2008, 258–259.)

Pii (Si) on hapen jälkeen maankuoren toiseksi yleisin alkuaine. Se on järjestysluvultaan 14 ja atomimassaltaan 28,086 u. Pii on puolimetalli, joka esiintyy yleisimmin kvartsina ja silikaattina. Piitä voidaan lisätä esimerkiksi teräkseen, jolloin saadaan lisättyä teräksen lujuutta ja kovuutta. (Antila ym. 2008, 232.)

Rauta (Fe) on maankuoren toiseksi yleisin metalli. Se on järjestysluvultaan 26 ja atomimassaltaan 55,845 u. Puhtaana rauta on väriltään hopeanvalkoinen. Se on vahva magneetti, mutta menettää magneettisuutensa, jos ulkoinen magneettikenttä poistetaan. Raudan yleisimmät hapetusluvut ovat +II ja +III. (Antila ym. 2008, 254–256.)

Rikki (S) on järjestysluvultaan 17 ja atomimassaltaan 32,066 u. Se on huoneenlämmössä väriltään keltainen. Rikin yleisimmät hapetusluvut ovat -II, +I, +II, +IV, +VI viimeisen ollessa stabiilein. Useiden hapetuslukujen ansiosta rikki voi muodostaa lukuisia yhdisteitä. (Antila ym. 2008, 244.)

## 7.2 Saliniteetti ja suolaisuus

Saliniteetti kuvaa veden suolaisuutta, eli kallioperästä liuenneiden suolojen määrää. Liuenneiden suolojen määrä taas kertoo veden sähkönjohtavuudesta. Suomen sisävesissä sähkönjohtavuutta aiheuttaa lähinnä Magnesium (Mg), kalsium (Ca), Kalium (K) ja natrium (Na). Koska Suomen kallioperä on heikosti rappeutuvaa, on vedet yleensä vähäsuolaisia. Vuodenaikojen vaihtelu ei juurikaan vaikuta veden sähkönjohtavuuteen. (Oravainen 1999, 10.) Saliniteetistä käytetään yleensä yksikköä ‰.

Valtamerien suolapitoisuus on keskimäärin  $35 \frac{g}{kg}$ , mutta Itämeren suolapitoisuus on keskimäärin vain  $7 \frac{g}{kg}$ . Itämeri on maailman suurin murtovesi. Sen suolapitoisuus kuitenkin vaihtelee suuresti eri alueilla ja syvyyksissä. Itämeren suolapitoisuus pienenee liikuttaessa etelästä pohjoiseen. Eteläisimmässä Tanskan salmessa Itämeren pintaveden suolapitoisuus on noin  $20 \frac{g}{kg}$ , kun Perämeren pohjukassa se on noin  $2 \frac{g}{kg}$ . Itämereen pääsee suolaista valtamerten vettä vain Tanskan salmien kautta, mutta makeaa vettä virtaa lukuisista joista. Suolainen valtamerten vesi painuu painonsa vuoksi pohjaan, mikä aiheuttaa Itämeren kerrostuneisuuden ja veden suolapitoisuuden kasvun pinnasta pohjaan päin. Erityisen nopeasti suolapitoisuus kasvaa 40–80 metrissä, josta pohjaan päin suolapitoisuus on suhteellisen tasaista. Itämeren suolaisin kohta sijaitsee Gotlannin syvänteessä. (Suomen ympäristökeskus 2020.)

## 7.3 Hapenkyllästysaste ja happipitoisuus

Happipitoisuus kertoo veden laadusta. Veden happipitoisuuteen vaikuttaa oleellisesti mitausajankohta, sillä lämpötila vaikuttaa veteen liukenevan hapen määrään. Happea liukenee enemmän kylmään kuin lämpimään veteen. Ilman lämpötilan ollessa 0,5–1,0 °C normaali happipitoisuus päällysvedessä on 12–13 mg O<sub>2</sub>/l. Ilman lämpötilan ollessa 18–20 °C normaali happipitoisuus päällysvedessä on 8–9 mg O<sub>2</sub>/l. Molemmissa tapauksissa hapenkyllästysaste on kuitenkin 80–90 %. Hapenkyllästysaste ilmaistaan siis prosenttiosuutena saman lämpöisen veden ”täydestä” happipitoisuudesta. (Oravainen 1999, 4.)

Happipitoisuus vaikuttaa mm. raudan liukenemiseen sedimentistä. Hapeton olosuhde saa rauta(III)-ionin (Fe<sup>3+</sup>) pelkistymään rauta(II)-ioniksi (Fe<sup>2+</sup>), jonka liukoisuus veteen on suurempaa. (Oravainen 1999, 22.)

## 8 Tutkimusmenetelmät

### 8.1 Tutkimuskysymykset

Opinnäytetyössä selvitetään UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS-/ICP-OES-analyysilaitteiden luonnonvesistä määritettyjen kokonais-P-pitoisuuksien poikkeavuuksia. Tämän lisäksi selvitetään, löytyykö lineaarista korrelaatiota menetelmien välisen poikkeaman ja korkean alumiini-, arseeni-, kromi-, kupari-, pii-, rauta- ja/tai rikkipitoisuuksien välillä. Murtovesien kohdalla selvitetään lineaarista korrelaatiota edellisten lisäksi myös menetelmien välisen poikkeaman ja korkean saliniteettipitoisuuden kanssa.

Opinnäytetyössä tutkitaan myös näytteitä, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Työssä tutkitaan vaikuttaako korkea alumiini-, arseeni-, kromi-, kupari-, pii-, rauta- ja/tai rikkipitoisuus siihen, että näytteessä  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Lisäksi selvitetään vaikuttaako hapenkylästysaste siihen, että  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Murtovesiaineistossa edellisten lisäksi tutkitaan, onko saliniteettipitoisuudella vaikutusta siihen, että näytteissä  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ .

### 8.2 Tutkimuksen kuvaus ja käytetyt menetelmät

Tämä opinnäytetyö on toteutettu määrällisenä eli kvantitatiivisena työnä. Tutkimusstrategiana on tuottaa havainnoivatutkimus. Kvantitatiivisessa tutkimuksessa käytetään yleensä numeroarvoja pyrittäessä löytämään vastauksia kysymyksiin ”missä”, ”mikä”, ”kuinka paljon”, ”kuinka usein”. Kvantitatiivisessa tutkimuksessa pyritään myös löytämään vastaus asioiden väliseen riippuvuussuhteeseen. Nykyisin tehtävistä tutkimuksista suurin osa on kvantitatiivisia. (Nummenmaa ym. 2019, 16–17.)

Tilastollisia menetelmiä valittaessa on tiedettävä, onko havaintoaineisto normaalijakautunut. Normaalijakaumaoletus voidaan hyväksyä, mikäli otoskoko on vähintään 30. (Taanila 2020, 4). Havaintoaineistojen noudattaessa normaalijakaumaa voidaan työssä käytetyt tilastolliset menetelmät katsoa päteviksi. Opinnäytetyössä laskujen laskemiseen sekä kuvien tekemiseen on käytetty Microsoft® Excel®-ohjelmistoa.

#### 8.2.1 Aritmeettinen keskiarvo, keskihajonta ja menetelmien välinen poikkeama

UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS/ICP-OES:n määrittämien kokonais-P-pitoisuuksien poikkeavuuksien esittämiseksi on käytetty aritmeettista keskiarvoa sekä keskihajontaa. Aritmeettinen keskiarvo saadaan laskemalla yhteen havaintoarvot ja jakamalla yhteen

saatu summa havaintojen lukumäärällä (Nummenmaa ym. 2019, 75). Aritmeettinen keskiarvo on laskettu kaavan 1 mukaisesti:

$$\bar{x} = \frac{x_1+x_2+x_3\dots+x_n}{n} \quad (1)$$

jossa

$n$  = havaintojen lukumäärä

$x_1+x_2+x_3\dots x_n$  = havainnot

$\bar{x}$  = keskiarvo.

Keskihajonta kuvaa havaintoarvojen keskimääräistä hajontaa. Keskihajontaa laskettaessa lasketaan ensin jokaisen havainnon erotus ja jakauman keskiarvosta. Erotukset nostetaan toiseen potenssiin siten, ettei negatiiviset ja positiiviset havainnot kumoa toisiaan. Lopuksi lasketaan näiden erotusten summa ja jaetaan se  $(n-1)$ :llä. Tuloksesta otetaan neliöjuuri, jotta saadaan kumottua neliöinnin vaikutus ja palautettua luvut alkuperäiselle mittausasteikolle. Sekä keskihajonnassa, että keskiarvossa mittayksikkö on sama kuin havaintojen muuttuja. (Nummenmaa ym. 2019, 83.) Keskihajonta lasketaan kaavan 2 mukaisesti:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

jossa

$s$  = keskihajonta

$n$  = havaintojen lukumäärä

$\bar{x}$  = havaintoarvojen keskiarvo

UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS/ICP-OES:n kokonais-P välinen poikkeama on laskettu kaavan 3 mukaisesti:

$$\text{menetelmien välinen poikkeama \%} = \frac{Kok.P_i - Kok.P_s}{Kok.P_s} \cdot 100 \% \quad (3)$$

jossa

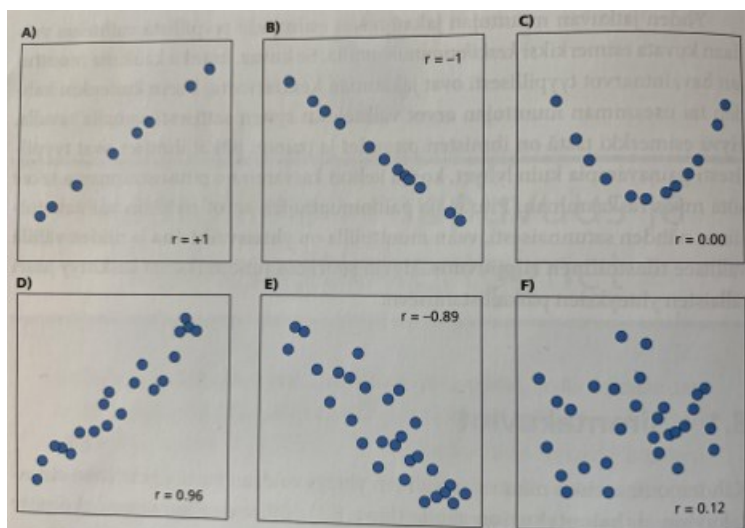
Kokonais-P<sub>i</sub> = ICP-MS/ICP-OES:n kokonais-P-pitoisuus (µg/l)

Kokonais-P<sub>s</sub> = UV/Vis-spektrofotometrin kokonais-P-pitoisuus (µg/l)

### 8.2.2 Pearsonin korrelaatiokerroin

Pearsonin tulomomenttikorrelaatiokerroin on standardoitu menetelmä, jolla mitataan muuttujaparien välistä korrelaatiota. Pearsonin korrelaatiokertoimen tulos on välillä  $[-1, 1]$ . Mitä lähempänä tulos on 1 sitä korkeampi positiivinen lineaarinen yhteys muuttujilla on. Tuloksen ollessa negatiivinen, tarkoittaa se, että toisen muuttujan arvojen kasvaessa toisen muuttujan arvot pienenevät. Jos korrelaatiokerroin on 0, ei muuttujien välillä ole lineaarista yhteyttä laisinkaan. Mitä suurempi otoskoko on, sitä pienemmät korrelaatiokertoimet voivat olla tilastollisesti merkitseviä. (Nummenmaa ym. 2019, 211–215.)

Jotta muuttujien välistä yhteyttä voidaan tarkastella korrelaation avulla, on syytä kuvata muuttujia ensin graafisesti sirontakuvion avulla. Sirontakuviossa yksi piste kuvaa kahden muuttujan X- ja Y-arvoja. Mitä selvemmin nämä pisteet sijoittuvat suoralle, sitä voimakkaampi korrelaatio X:llä ja Y:llä on toisiinsa (Kuvio 4). Sirontakuvioista käy ilmi mahdollisen korrelaation voimakkuus, suunta ja muoto. Yhteys on epälineaarinen, mikäli pisteet sijoittuvat jollekin muulle kuin suoralle käyrälle. (Nummenmaa ym. 2019, 225.)



Kuvio (4) erilaisia sirontakuvioita (Nummenmaa ym. 2019. 212)

Pearsonin korrelaatiokerroin lasketaan kaavan 4 mukaisesti:

$$r = \frac{\sum(Z_x \cdot Z_y)}{n} \quad (4)$$

jossa

$Z_x$  = X- muuttujan standardoidut arvot

$Z_y$  = Y- muuttujan standardoidut arvot

n = havaintojen lukumäärä

### 8.2.3 Korrelaatiokerroimen tilastollinen merkitsevyys

Tilastollinen merkittävyys kuvaa sitä, että saatu tulos ei ole sattuma. Tilastollista merkitsevyyttä käytetään yleensä, kun testataan hypoteeseja. Merkitsevyys on yleensä 95 % (melkein merkitsevä), 99 % (merkitsevä) ja 99,9 % (erittäin merkitsevä). Havaintojen lukumäärän kasvu pienentää keskivirhettä ja luottamusväliä. (Tilastokeskus.)

Korrelaatiokerroimen arvo testataan yleensä tilastollisesti. Testaus on tarpeellista, sillä on kyettävä arvioimaan, milloin poikkeama nolasta on riittävän suuri, ettei sitä voida katsoa sattumasta johtuvaksi. Korrelaatiokerroimen testaus ei välttämättä anna totuudenmukaista tulosta, mikäli muuttujien välinen yhteys ei ole lineaarista. Korrelaatiota testattaessa nolahypoteesi on, että Pearsonin korrelaatiokerroin on nolla ja vaihtoehtoinen hypoteesi H1 on, että korrelaatio poikkeaa nolasta. Pearsonin korrelaatiokerroimen tilastollista merkitsevyyttä testattaessa lasketaan testisuure t-kaavan 5 mukaisesti:

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{1-r^2} \quad (5)$$

jossa

t = testisuure

r = Pearsonin korrelaatiokerroin

n = näytteiden lukumäärä

Testisuure voidaan tulkita liitteen 1 avulla (t-jakaumaan liittyviä kriittisiä arvoja). Taulukosta valitaan haluttu merkitsevyystaso, jonka jälkeen katsotaan havaintojen lukumäärä ja verrataan testisuureen arvoa taulukon arvoon. Voidaan todeta, että Pearsonin korrelaatiokerroin ei ole ainoastaan sattumaa ja hypoteesi H1 astuu voimaan, mikäli testisuureen arvo on korkeampi kuin taulukon kriittinen arvo. Yleensä käytetään merkitsevyystasona 5 %, mikä tarkoittaa, että on 5 %:n todennäköisyys, ettei hypoteesi pidä paikkansa.

### 8.3 Aineiston otantamenetelmät ja näytteiden järjestely

Opinnäytetyössä mukana olevat näytteet on analysoitu Eurofins Environment Testing Finland Oy:n toimesta vuosina 2020–2022. Sekä näytteenotto, että tutkittavien parametrien analysointi ja esikäsitteilyt on tehty noudattaen asianmukaisia standardeja. Näytteitä on otettu tasaisesti vuoden ympäri. Mikään vuodenaika ei edusta selkeästi suurempaa määrää. Murtovesinäytteet on otettu Itämeren Suomenlahdelta ja Pohjanlahdelta. Pinta- ja pohjavesinäytteet on otettu Etelä-, Länsi- ja Keski-Suomen alueilta. Tutkittavia näytteitä on yhteensä 6597 kpl. Pintavesinäytteitä yhteensä 5767 kpl, pohjavesinäytteitä yhteensä 207 kpl ja murtovesinäytteitä yhteensä 623 kpl. Opinnäytetyön eri tutkimusmenetelmiin on valittu näytteitä sen mukaan, mikä on ollut tutkittava parametri ja muuttuja.

Eurofins Environment Testing Finland Oy toimitti vuosina 2020–2022 analysoituja vesistöjen kokonais-P-tuloksia. Opinnäytetyöhön rajattiin mukaan näytteet, joissa on UV/Vis-spektrofotometrillä määritettynä kokonaisfosforipitoisuus  $>10 \mu\text{g/l}$  sekä näytteet, joissa UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS/ICP-OES menetelmien poikkeavaisuudet ovat välillä -99...150 %.

Opinnäytetyön työllistävimpiä osuuksia oli saada kaikki näytteet, ja niiden tulokset keskenään vertailtavaan muotoon. Vasta sen jälkeen pystyi tekemään opinnäytetyön tutkimusosuutta. Näytteiden alkuaine-, saliniteetti- ja hapenkyllästysastetulokset olivat keskenään erilaisissa taulukoissa. Kaikista näytteistä ei ollut määritetty kaikkia tutkittavia muuttujia, vaan piti etsiä ne näytteet, joissa tutkittavat alkuaineet (alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta, rikki), kokonaisfosfori, saliniteetti, fosfaattifosfori ja hapenkyllästysaste oli määritetty.

Tutkittavien näytteiden järjestelyn lopputulos oli kolme eri taulukkoa eli havaintoaineistoa: pinta- ja pohjavedet ja murtovedet. Kaikissa kolmessa havaintoaineistossa tuli olla sarakkeet alumiinille, arseenille, kromille, kuparille, piille, raudalle, rikille, fosfaattifosforille sekä hapenkyllästysasteelle. Lisäksi murtovesitaulukossa tuli olla sarake myös saliniteetille.

$\text{PO}_4\text{-P}$  ja kokonais-P-pitoisuuksien vertailua varten tuli jakaa omiin sarakkeisiin näytteet, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$  ja  $\text{PO}_4\text{-P} < \text{kokonais-P}$ . Vertailua varten kokonais-P tulos

kerrottiin 0,85, koska uskotaan, että mittauksessa on häiriötä jo silloin, kun fosfaattifosforipitoisuus on lähellä kokonaisfosforipitoisuutta. Kokonais-P-pitoisuudesta laskettiin 85 %, joka on luonnonvesistä tehtävän mittausepävarmuuden (yli 10 µg/l sisältävillä näytteillä ±15 %) mukainen.

## 9 Tulosten esittely

### 9.1 Aritmeettinen keskiarvo, keskihajonta ja menetelmien väliset poikkeamat

UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS/ICP-OES menetelmien määrittämien kokonaisfosforitulosten välisiä poikkeavuuksia on tutkittu laskemalla näytteiden keskiarvot ja keskihajonnat. Menetelmien kokonaisfosforin määritysten keskiarvot ja keskihajonnat olivat taulukon 1 mukaiset:

	Keskiarvo UV/VIS	Keskiarvo ICP- MS/OES	Keskihajonta UV/VIS	Keskihajonta ICP- MS/OES
<b>Pintavedet</b>	58,98 µg/l	64,36 µg/l	101,71 µg/l	100,34 µg/l
<b>Pohjavedet</b>	61,94 µg/l	70,64 µg/l	129,41 µg/l	125,92 µg/l
<b>Murtovedet</b>	60,30 µg/l	78,86 µg/l	124,22 µg/l	149,14 µg/l

Taulukko 1. Kokonais-P-pitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat UV/Vis-spektrofotometrillä sekä ICP-MS-/ICP-OES-menetelmillä määritettynä

### 9.2 Pearsonin korrelaatiokertoimet, testisuureet ja sirontakuviot

Pearsonin korrelaatiokertoimet ja testisuureet laskettiin kaikissa kolmessa eri havaintoaineistossa menetelmien välisen poikkeaman ja alumiinin, arseenin, kromin, kuparin, piin, raudan, ja rikin välillä. Lisäksi murtovesiaineistossa Pearsonin korrelaatiokertoimesta testisuure laskettiin menetelmien välisen poikkeaman ja saliniteetin välille. Pearsonin korrelaatiokertoimet ja testisuureet pinta- pohja- ja murtovesien havaintoaineistoissa olivat taulukon 2–4 mukaiset:

PINTAVEDET	Pearsonin korrelaatiokerroin	Testisuure
Alumiini	-0,09	-6,68
Arseeni	-0,12	-7,22
Kromi	-0,03	-2,28
Kupari	-0,03	-2,19
Pii	-0,06	-3,58
Rauta	-0,92	-6,99
rikki	0,09	5,36

Taulukko 2. Pintavesien Pearsonin korrelaatiokertoimet ja testisuureet

POHJAVEDET	Pearsonin korrelaatiokerroin	Testisuure
Alumiini	0,06	0,90
Arseeni	0,09	1,09
Kromi	0,10	1,44
Kupari	0,07	0,96
Pii	0,17	2,07
Rauta	-0,09	-1,34
Rikki	0,19	2,38

Taulukko 3. Pohjavesien Pearsonin korrelaatiokertoimet ja testisuureet

MURTOVEDET	Pearsonin korrelaatiokerroin	Testisuure
Alumiini	-0,05	-1,24
Arseeni	-0,02	-0,46
Kromi	-0,01	-0,22
Kupari	0,03	0,79
Pii	-0,06	-1,16
Rauta	-0,12	-2,92
Rikki	0,31	6,51
Saliniteetti	0,08	1,96

Taulukko 4. Murtovesien Pearsonin korrelaatiokertoimet ja testisuureet

Liitteessä 2 on sirontakuviot spektrofotometrin ja ICP-MS/ICP-OES- menetelmien välisten poikkeaman ja alumiinin, arseenin, kromin, kuparin, piin, raudan ja rikin välillä. Lisäksi liitteessä 3 on murtovesistä sirontakuviomenetelmien välisen poikkeaman ja saliniteetin välillä.

### 9.3 Näytteet $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$

Fosfaattifosforipitoisuuden ollessa lähellä tai yli kokonaisfosforipitoisuuden, on näytteen fosforipitoisuuden määrittämisessä tapahtunut jotain, mikä häiritsee fosforin määrittämistä. Tämän vuoksi opinnäytetyössä näytteet jaettiin kahteen eri ryhmään: näytteisiin, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$  ja näytteisiin, joissa  $PO_4\text{-P} < 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Taulukossa 5 on nähtävissä, kuinka monta prosenttia on näytteitä, joissa  $PO_4\text{-P}$  on ylittänyt  $0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ -pitoisuuden. Taulukossa on myös nähtävissä näytteiden määrä, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ , kun rajataan kustakin havaintoaineistoista rautapitoisuudeltaan korkeimmat näytteet. Taulukossa on nähtävissä myös murtovesiaineistossa näytteiden määrät, kun saliniteettipitoisuus on rajattu näytteisiin, joissa saliniteettipitoisuus on suurempi tai yhtä suuri kuin 5 ‰ ja näytteisiin, joissa saliniteettipitoisuus on alle 5 ‰. Taulukossa 5 on lisäksi hapenkylästysasteen keskiarvot kyseisistä näytteistä.

	PO <sub>4</sub> -P > 0,85·ko- konais-P  Näytteitä kpl	PO <sub>4</sub> -P < 0,85·ko- konais-P  Näytteitä kpl	Yhteensä näytteitä kpl	Kuinka monta % kaikista näytteistä PO <sub>4</sub> - P > 0,85·koko- nais-P	Hapenkyllästysaste keskiarvo näyt- teissä %
<b>PINTAVEDET</b>					
<b>Kaikki näytteet</b> (Fe 11,9–45670 µg/l)	60	4646	4706	1 %	78,63
Fe 2935–45670 µg/l	39	542	581	7 %	67,81
Fe 11–2935 µg/l	21	4104	4125	1 %	80,30
<b>POHJAVEDET</b>					
<b>Kaikki näytteet</b> (Fe 0,68–56220 µg/l)	108	99	207	52 %	54,90
Fe 2198–56220 µg/l	41	13	54	76 %	27,59
Fe 0,5–2198 µg/l	67	86	153	44 %	64,00
<b>MURTOVEDET</b>					
<b>Kaikki näytteet</b> (Fe 1,8–2929 µg/l)	91	532	623	15 %	81,82
Fe 577–2929 µg/l	18	11	29	62 %	6,56
Fe 1,8–577 µg/l	73	521	594	12 %	86,10
Saliniteetti ≥ 5 ‰	91	373	464	20 %	76,43
Saliniteetti < 5 ‰	0	159	159	0 %	96,30

Taulukko 5. Näytteiden määrä, joissa PO<sub>4</sub>-P > 0,85·kokonais-P sekä näytteiden määrä, joissa 0,85·kokonais-P < PO<sub>4</sub>-P

Murtovesiaineistossa näytteet rajattiin näytteisiin, joissa rautapitoisuus oli > 577 µg/l ja saliniteetti ≥ 5 ‰ sekä näytteisiin, joissa rautapitoisuus ≤ 577 µg/l ja saliniteetti < 5 ‰. Taulukossa 6 on näytteiden määrä, joissa PO<sub>4</sub>-P > 0,85·kokonais-P ja näytteiden määrä, joissa PO<sub>4</sub>-P < 0,85·kokonais-P. Taulukossa on myös, kuinka monta prosenttia kaikista näytteistä on sellaisia, joissa PO<sub>4</sub>-P > 0,85·kokonais-P.

	<b>PO<sub>4</sub>-P &gt; 0,85·kokonais- P Näytteitä kpl</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P &lt; 0,85·koko- nais-P Näytteitä kpl</b>	<b>Yhteensä näytteitä kpl</b>
Fe > 577 µg/l ja saliniteetti ≥ 5 ‰	17	5	22
Fe ≤ 577 µg/l ja saliniteetti < 5 ‰	0	153	153

Taulukko 6. Murtovesiaineisto. Rajattu saliniteetti- ja rautapitoisuus

Vertailua varten näytteistä, joissa PO<sub>4</sub>-P > 0,85·kokonais-P ja näytteistä, joissa PO<sub>4</sub>-P < 0,85·kokonais-P laskettiin keskiarvot (Taulukko 7). Taulukossa 7 näytteistä, joissa PO<sub>4</sub>-P < 0,85·kokonais-P on laskettu rautapitoisuuksien ja hapenkyllästysasteen keskiarvot. Lisäksi murtovesiaineistosta on laskettu saliniteettipitoisuuksien keskiarvot.

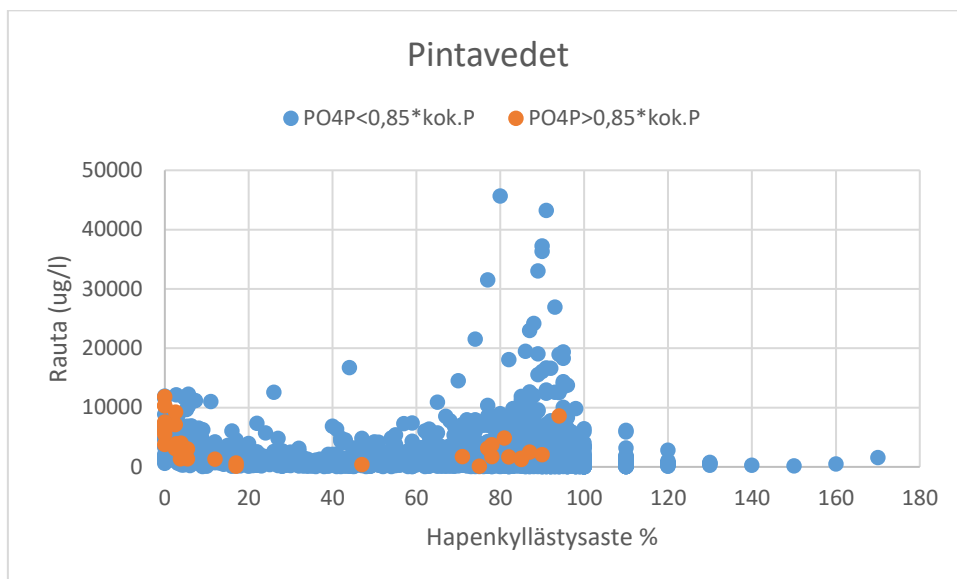
	<b>PO<sub>4</sub>-P &gt; 0,85·kokonais-P</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P &lt; 0,85·kokonais-P</b>
<b>PINTAVEDET</b>		
Keskiarvo rauta (µg/l)	5208,06	1615,66
Keskiarvo hapenkyllästysaste %	31,78	79,19
<b>POHJAVEDET</b>		
Keskiarvo rauta (µg/l)	4645,60	1430,95
Keskiarvo hapenkyllästysaste %	44,64	67,02
<b>MURTOVEDET</b>		
Keskiarvo rauta (µg/l)	319,39	115,97
Keskiarvo hapenkyllästysaste %	50,13	88,91
Keskiarvo saliniteetti ‰	6,28	5,33

Taulukko 7. Pinta- pohja- ja murtovesien rauta- ja hapenkyllästeasteepitoisuuksien keskiarvot, kun näytteet on jaettu PO<sub>4</sub>-P > 0,85·kokonais-P ja PO<sub>4</sub>-P < 0,85·kokonais-P

## 9.4 Hapenkyllystysasteen vaikutukset näytteisiin

### Pintavedet

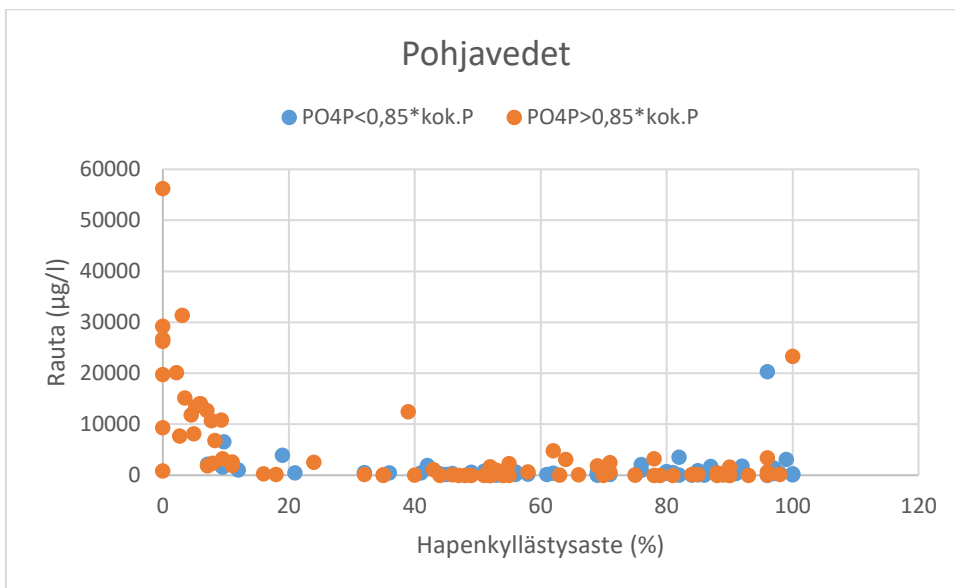
Pintavesiaineistossa oli 2996 näytettä, joista oli määritetty sekä rauta, että hapenkyllystysaste. Näytteistä 35 oli sellaisia, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Kuviossa 5 näkyy kuinka kyseiset näytteet asettuvat, kun y-akselilla on näytteen rautapitoisuus ( $\mu\text{g/l}$ ) ja x-akselilla näytteen hapenkyllystysaste (%).



Kuvio 5. Pintavedet. Hapenkyllystysaste (%) ja rautapitoisuus ( $\mu\text{g/l}$ )

### Pohjavedet

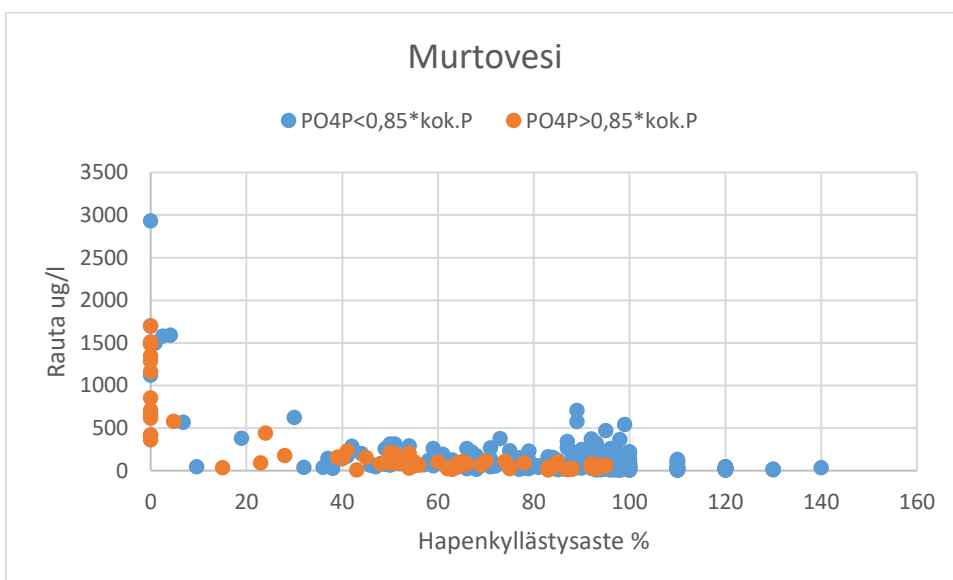
Pohjavesiaineistossa oli 144 näytettä, joista oli määritetty sekä rauta, että hapenkyllystysaste. Näytteistä 87 oli sellaisia, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Kuviossa 6 näkyy, kuinka kyseiset näytteet asettuvat, kun y-akselilla on rautapitoisuus ( $\mu\text{g/l}$ ) ja x-akselilla on hapenkyllystysaste (%).



Kuvio 6. Pohjavedet. Hapenkylästysaste (%) ja rautapitoisuus (µg/l)

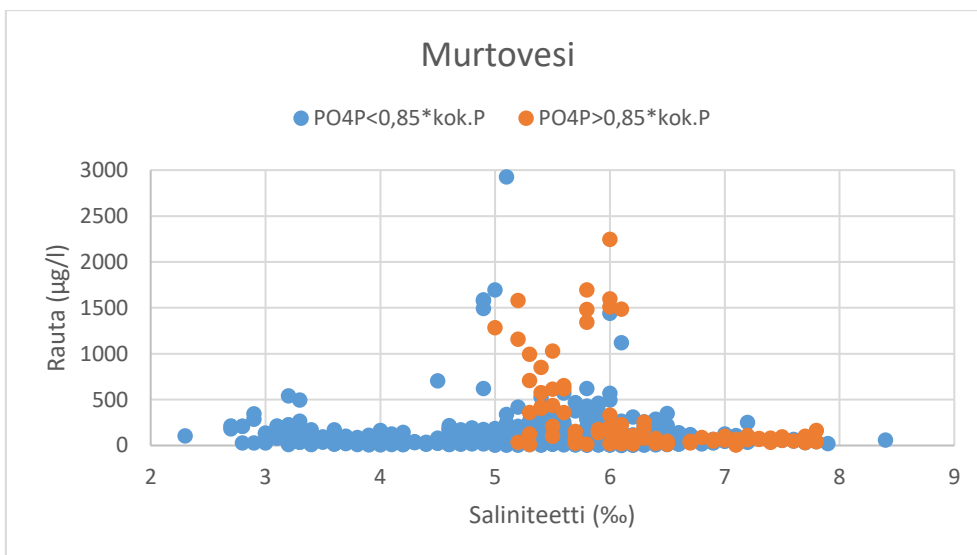
### Murtovedet

Murtovesiaineistossa oli 372 näytettä, joista oli määritetty sekä rauta että hapenkylästysaste. Näytteistä 68 oli sellaisia, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Kuviossa 7 näkyy kuinka näytteet ovat kaaviossa, jossa rautapitoisuus (µg/l) on y-akselilla ja hapenkylästysaste (%) on x-akselilla.



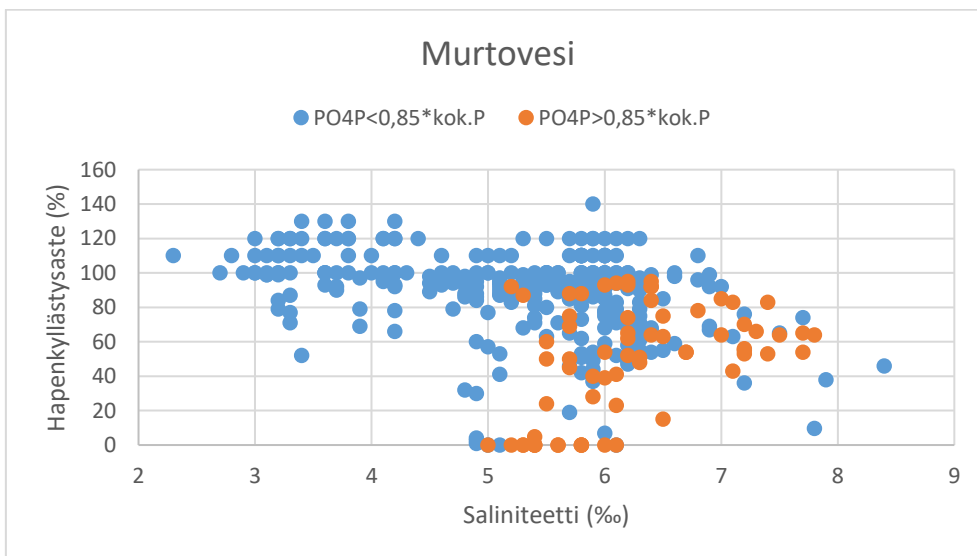
Kuvio 7. Murtovesi. Hapenkylästysaste (%) rautapitoisuus (µg/l)

Murtovesiaineistossa oli lisäksi määritetty veden saliniteettipitoisuus. Näytteitä oli yhteensä 623 näytettä. Näytteistä 91 oli sellaisia, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Kuviossa 8 näkyy kuinka näytteet ovat kuviossa, jossa x-akselilla on saliniteetti (‰) ja y-akselilla on rautapitoisuus ( $\mu\text{g/l}$ ).



Kuvio 8. Murtovesi. Saliniteetti (‰) ja rautapitoisuus ( $\mu\text{g/l}$ )

Murtovesiaineistosta kuviossa 9 on x-akselilla saliniteetti (‰) ja y -akselilla hapenkylästyssaste (%). Näytteet, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ , ovat kaikki saliniteettipitoisuuden 5 ‰ yläpuolella eivätkä mene hapenkylästyssasteen 100 % yläpuolelle.



Kuvio 9. Murtovesi. Saliniteetti ‰ ja hapenkylästyssaste %

## 10 Tulosten tulkinta

### 10.1 Aritmeettinen keskiarvo, keskihajonta ja menetelmien väliset poikkeamat

Kaikissa havaintoaineistoissa ICP-MS/ICP-OES antaa (vaihteluvälillä 8,7–18,56 µg/l) korkeampia kokonais-P-pitoisuuksia kuin UV/Vis-spektrofotometri. Menetelmien välillä keskihajonnat eivät juuri poikkea toisistaan. Pintavesi- ja pohjavesiaineistossa UV/Vis-spektrofotometrin keskihajonta on hieman suurempi (pintavesissä 1,37 µg/l ja pohjavesissä 3,49 µg/l) ja murtovesiaineistossa keskihajonta on hieman pienempi (24,92 µg/l).

Suurimmassa osassa näytteitä UV/Vis-spektrofotometri antoi matalampia kokonais-P-pitoisuuksia kuin ICP-MS/ICP-OES-menetelmä. Aineistossa oli kuitenkin myös näytteitä, joissa ICP-MS/ICP-OES-menetelmä oli antanut matalamman kokonais-P-pitoisuuden.

### 10.2 Pearsonin korrelaatiokertoimet, testisuureet ja sirontakuviot

Pearsonin korrelaatiokertoimien ja testisuureella laskettuna 5 %:n merkitsevyystasolla korrelaatiota löytyy murtovesiaineistossa menetelmien välisen poikkeaman ja raudan ja rikin välillä. Pintavesinäytteissä alumiinin, arseenin, kromin, kuparin, piin, raudan, rikin ja menetelmien välisen poikkeaman välillä ja pohjavesinäytteissä menetelmien välisen poikkeaman ja piin ja rikin välillä. Sirontakuvioita tarkasteltaessa ei kuitenkaan ole nähtävissä selkeää lineaarisuutta edellä mainittujen välillä. Ainoa lievä lineaarisuus on nähtävillä murtovesiaineistossa rikin kanssa. Kuitenkin tarkasteltaessa murtovesissä rikkipitoisuuksia välillä 10–100 mg/l lineaarisuus on hennosti havaittavissa. Rikkipitoisuuden noustessa välille 100 mg/l – 200 mg/l lineaarisuus ei ole enää niin selkeää (Liite 4). Edellä mainittuja korrelaatioita ei voida pitää tilastollisesti merkitsevinä, koska sirontakuvioista ei ole nähtävillä lineaarisuutta.

Hapenkyllystysasteen ja menetelmien välisen poikkeaman välillä ei ole havaittavissa lineaarista korrelaatiota missään aineistossa (Liite 5). Murtovesiaineistossa saliniteetin ja menetelmien välisen poikkeaman välillä ei myöskään ole havaittavissa lineaarisuutta.

### 10.3 Näytteet $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$

#### Pintavedet

Pintavesinäytteitä, joista oli määritetty kokonaisfosfori, alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta, rikki, hapenkyllystysaste ja fosfaattifosfori oli yhteensä 4706. Näytteiden rautapitoisuus oli välillä 11–45670 µg/l. Näytteistä 1 % oli sellaisia, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Kun rautapitoisuus rajattiin  $> 2935$  µg/l, näytteitä jäi 581. Näytteistä 7 %:ssa  $PO_4\text{-P} >$

0,85·kokonais-P. Näytteiden rautapitoisuuden rajaaminen korkeammalle lisäsi näytteiden määrää, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ .

Työn tulokset osoittavat, että hapenkyllästysasteen noustessa lähellä 100 ja sen yli ei ole yhtään näytettä, jossa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ . Hapenkyllästysasteen ollessa lähellä nolaa näytteiden määrää, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$  on selvästi lisääntynyt.

### **Pohjavedet**

Pohjavesinäytteitä, joista oli määritetty kokonaisfosfori, alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta, rikki, hapenkyllästysaste ja fosfaattifosfori oli yhteensä 207. Näytteiden rautapitoisuus oli välillä 0,5–56220  $\mu\text{g/l}$ . Näytteistä 52 % oli sellaista, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ . Rautapitoisuuden rajaaminen  $> 2198 \mu\text{g/l}$  nosti näytteiden määrän, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$  76 %:iin.

Pohjavesinäytteistä kaikki, joissa hapenkyllästysaste on vähemmän kuin 7,1 %, on sellaisia, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ . Näytteissä on rautapitoisuudet välillä 0,7-56221  $\mu\text{g/l}$ . Hapenkyllästysasteen kasvaessa on kohtalaisen tasaisesti sekä näytteitä, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ , että näytteitä, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} < 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ .

### **Murtovedet**

Murtovesinäytteitä, joissa oli määritetty kokonaisfosfori, alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta, rikki, hapenkyllästysaste, fosfaattifosfori ja saliniteetti oli yhteensä 623. Näytteiden rautapitoisuudet olivat välillä 1,8–2929  $\mu\text{g/l}$ . Näytteistä 15 % oli sellaisia, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ . Rautapitoisuuden rajaaminen  $> 577 \mu\text{g/l}$  nosti näytteiden määrää, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$  62 %:iin.

Murtovesinäytteissä saliniteettipitoisuuden rajaaminen  $\geq 5 \text{ ‰}$  (rautapitoisuudet 1,8-2929  $\mu\text{g/l}$ ), vaikutti siihen, että näytteitä, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$  oli 20 % kaikista (464) näytteestä. Alle 5 ‰:n saliniteettipitoisuudella ei ollut yhtään näytettä, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ . Rajatessa murtovesinäytteiden rautapitoisuus  $> 577 \mu\text{g/l}$  ja saliniteettipitoisuus  $\geq 5 \text{ ‰}$ , jäi näytteitä yhteensä 22, joista 17 oli näytteitä, joissa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ . Näytteet, joissa rautapitoisuus oli  $\leq 577 \mu\text{g/l}$  ja saliniteetti  $< 5 \text{ ‰}$  ei ollut yhtään näytettä, jossa  $\text{PO}_4\text{-P} > 0,85\cdot\text{kokonais-P}$ .

## 10.4 Yhteenveto tuloksista

Menetelmien välinen poikkeaman ja alumiini-, arseeni-, kromi-, kupari-, pii-, rauta-, rikki- ja hapenkyllästysastepitoisuuksien välisillä sirontakuviolla ei ollut havaittavissa lineaarisuutta. Lineaarisuutta ei ollut havaittavissa myöskään murtovesiaineistossa menetelmien välisen poikkeaman ja saliniteetin kanssa. Vaikka joissakin tapauksissa Pearsonin korrelaatioker-toimen ja testisuureen laskemisen kautta tuloksesta saadaan tilastollisesti merkitsevä, ei korrelaatiota voida todeta olevan, lineaarisuuden puuttumisen vuoksi.

Jaettaessa näytteet niihin, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$  ja niihin, joissa  $PO_4\text{-P} < 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$  selviää, että rautapitoisuuden kasvaessa, yhä useampi näytteistä on sellaisia, joissa,  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Rautapitoisuuden kasvun vaikutus näkyy myös lasketta-essa näytteiden rautapitoisuuksien keskiarvot. Näytteissä, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$  on korkeammat rautapitoisuuksien keskiarvot kuin näytteissä, joissa  $PO_4\text{-P} < 0,85 \cdot \text{kokoi-nais-P}$ . Hapenkyllästysaste on sen sijaan matalampi kaikissa havaintoaineistoissa näyt-teissä, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Näytteet, jotka ovat hapenkyllästysasteeltaan lä-hellä 0, on selkeästi enemmän näytteitä, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Hapenkyllästys-asteen ja raudan vaikutus näkyy kaikissa havaintoaineistoissa. Näytteissä, joissa hapen-kyllästysaste on korkeampi kuin 100 %, ei missään havaintoaineistossa löydy näytettä, jossa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Työn tulosten perusteella murtovesiaineistossa 5 ‰:n sa-liniteettipitoisuus on raja, jonka alapuolelta ei löydy yhtään näytettä, jossa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{ko-konais-P}$ .

Työssä tutkittiin myös muiden alkuaineiden (alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rikki) vaiku-tusta näytteisiin, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Työssä ei havaittu edellä mainittujen al-kuaineiden korkeilla pitoisuuksilla olevan vaikutusta  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$  näytteiden määrään.

## 11 Yhteenveto ja pohdinta

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli Eurofins Environment Testing Finland Oy. Opinnäytetyön aihe sai alkunsa toimeksiantajan havainnosta UV/Vis-spektrofotometrisen menetelmän antamista fosfaattifosforipitoisuuksista, jotka lähestyivät, tai jopa ylittivät kokonaisfosforipitoisuuden. Joku tai jokin aiheuttaa menetelmään häiriötä. Opinnäytetyössä hyödynnettiin tilastollisia menetelmiä, kuten keskiarvoja, keskihajontaa ja korrelaatiokerrointa. Toimeksiantaja oli analysoinut näytteet vuosina 2020–2022. Työhön valittiin mukaan suuri määrä näytteitä, jotta tutkimus olisi mahdollisimman kattava. Suurella näytemäärällä haluttiin myös varmistaa mahdolliset vuosien eroavaisuudet. Näytteet olivat valmiiksi analysoitu ennen työn aloittamista.

Opinnäytetyön kokeellinen osa aloitettiin selvittämällä ensin UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS-/ICP-OES-menetelmien antamien kokonaisfosforitulosten eroavaisuuksia. Menetelmien välisten tulosten eroja tutkittiin laskemalla kokonaisfosforitulosten keskiarvoja ja keskihajontoja. Opinnäytetyössä tutkittiin UV/Vis-spektrofotometrin ja ICP-MS-/ICP-OES-menetelmien välisiä poikkeavuuksia sekä löytyykö lineaarista korrelaatiota menetelmien välisen poikkeaman ja alumiinin, arseenin, kromin, kuparin, piin, raudan, rikin ja hapenkyllästysasteen välillä. Joissain tapauksissa Pearsonin korrelaatiokerroin oli testisuure t:llä tarkasteltuna tilastollisesti merkitsevä. Ei voida todeta korrelaatiota kuitenkaan olevan, sillä sirontakuviot eivät olleet lineaarisia. Mikäli sirontakuvioiden ei ilmene minkäänlaista säännönmukaisuutta, ei Pearsonin korrelaatiokertoimen avulla tehtävää tilastollista tarkastelua kannata tehdä (Nummenmaa 2019, 214).

Opinnäytetyön toinen menetelmä etsiä mahdollista UV/Vis-spektrofotometriin vaikuttavaa häiriötekijää oli jakaa näytteet näytteisiin, joissa fosfaattifosforipitoisuus oli lähellä tai yli kokonaisfosforipitoisuuden. Työssä etsittiin, löytyykö kyseisistä näytteistä, jokin yhteinen tekijä, joka häiriötä mahdollisesti aiheuttaa. Opinnäytetyössä tehty havainto osoittaa, että korkeampi rautapitoisuus ja matala hapenkyllästysaste voivat vaikuttaa UV/Vis-spektrofotometrisen menetelmän kykyyn määrittää luotettavasti kokonaisfosforipitoisuuksia. Murtoveisinäytteissä saliniteettipitoisuuden ollessa yli 5 ‰, näyttää se myös lisäävän riskiä saada tuloksia, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ .

Opinnäytetyössä tutkittiin myös alumiini-, arseeni-, kromi-, kupari-, pii- ja rikkipitoisuuksien vaikutuksia näytteisiin, joissa  $PO_4\text{-P} > 0,85 \cdot \text{kokonais-P}$ . Opinnäytetyössä ei havaittu näillä olevan korkean rautapitoisuuden kaltaista vaikutusta, vaikka standardimenetelmässä kyseisiä alkuaineita mainitaan häiriön aiheuttajiksi.

Tässä opinnäytetyössä on noudatettu tiedeyhteisön (Tutkimuseettinen neuvottelukunta 2023) tunnustamia toimintatapoja, jotka ovat rehellisyys, huolellisuus sekä tarkkuus tutkimustyötä tehdessä, tulosten tallentamisessa sekä esittämisessä. Opinnäytetyön tavoite on ollut saada tulokseksi mahdollisimman luotettavia tuloksia. Työssä on käytetty hyväksytyjä tilastollisia menetelmiä.

Työssä löytyneet havainnot osoittavat tarpeen tarkastella nykyisiä menetelmiä ja niiden rajoituksia. Seurannan kehittämisessä Suomi on usein kansainvälisessä kärkipäässä ja ainoastaan altistamalla nykyisin käytössä olevat seurantamenetelmät aika-ajoin kriittisen tarkastelun alle, voidaan ratkaista seurannan modernisaatiotarpeet ja nopeuttaa uusien ja sopivien menetelmien käyttöönottamista (ympäristöministeriö 2022, 14). Euroopan komission vesiputedirektiivissä (2000/60/EY) korostetaan yhtenäisten ja vertailukelpoisten seurantamenetelmien tärkeyttä Itämeren ja EU-maiden vesistöjen tilan seurannassa. Itämeren maista ainakin Tanska käyttää fosforin määrittämisessä ICP-OES-menetelmää (Vange 2023).

## Lähteet

- Agilent Technologies. 2005. ICP-MS. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. USA: Agilent Technologies, Inc. Ei saatavissa.
- Antila, A.-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2008. Tekniikan kemia. 10. painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- Aroviita, J., Mitikka, S. & Vienonen, S. 2019. Pintavesien tilan luokittelu ja arviointiperusteet vesienhoidon kolmannella kaudella. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 37/2019. Viitattu 4.3.2023. Saatavissa <http://hdl.handle.net/10138/306745>
- Connell, D. W. 2005. Basic Concepts of Environmental Chemistry. 2. painos. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY. Yhteisön vesipolitiikan puitteista. Viitattu 24.3.2023. Saatavissa <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32000L0060>
- European Commission. Our Oceans, Seas and Coasts. Viitattu 22.3.2023. Saatavissa [https://ec.europa.eu/environment/marine/international-cooperation/regional-sea-conventions/helcom/index\\_en.htm](https://ec.europa.eu/environment/marine/international-cooperation/regional-sea-conventions/helcom/index_en.htm)
- Finas. 2023. Mittausepävarmuus. FINAS Finnish Accreditations Service. Viitattu 11.10.2023. Saatavissa <https://www.finas.fi/akkreditointi/jaljitettavuys/Sivut/Mittausepavarmuus.aspx>
- Hamilo, M., Niinistö, L., Paukku, T., Mannila, J. & Björkholm, S. 2007. Alkuaineet. Helsinki: Gummerus kirjapaino Oy.
- HELCOM. a. Baltic Sea Action Plan. Viitattu 4.3.2023. Saatavissa <https://helcom.fi/baltic-sea-action-plan/>
- HELCOM. b. Guidelines for sampling and determination of phosphate. Viitattu 23.3.2023. Saatavissa <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Guidelines-for-sampling-and-determination-of-phosphate.pdf>
- Helminen, H., Mäkinen, A. & Horppila, J. 1995. Järvien ympäristöekologia. 1. painos. Turku: Turun yliopiston täydennyskoulutuskeskus.
- Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M. & Pohjakallio, H. 2022. 16. painos. Tekniikan kemia. Helsinki: Edita.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. uudistettu painos. Helsinki: Edita Prima Oy.

Korpinen, S., Laamanen, M., Suomela, J., Paavilainen, P., Lahtinen, T. & Ekebom, J. 2019. Suomen meriympäristön tila 2018. SYKEN julkaisuja 4. 2. painos. Helsinki: Grano Oy.

Köymäri, H. Plasmaemissiospektrometria. Hosmed Oy. AEL:n koulutusmateriaali. Ei saatavissa.

Laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä 1299/2004.

Meristrategiadirektiivi 2008/56/EY. Yhteisön meriympäristöpolitiikan puitteista. Viitattu 23.3.2023. Saatavissa <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32008L0056&from=EN#d1e1087-19-1>

Nummenmaa, L., Holopainen, M. & Pulkkinen, P. 2019. Tilastollisten menetelmien perusteet. Helsinki: Sanoma Pro Oy.

Näykki, T. & Väisänen, T. 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturakiste-reihin vietävälle tiedolle. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 16/2016. 2. uudistettu painos. Viitattu 23.3.2023. Saatavissa [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/163532/SYKEra\\_22\\_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/163532/SYKEra_22_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Oravainen, R. 1999. Vesistötulosten tulkinta –opasvihkonen. Kokemäen vesistön vesien-suojeluyhdistys ry. Viitattu 24.3.2023. Saatavissa <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>

Penttinen, K. & Niinimäki, J. 2010. Vesiensuojelun perusteet ja vesistöjen kunnostus. Helsinki: Juvenes Print – Tampereen Yliopistopaino Oy.

Perämäki, S. ICP-laitetekniikat. Jyväskylän yliopisto. Viitattu 9.11.2023. Saatavissa <https://m3.jyu.fi/jyumv/ohjelmat/science/kemia/icp-laitetekniikat/235234>

Pulkkinen, M. 2023. Laboratoriovastaava. LAB-ammattikorkeakoulu. Haastattelu 20.11.2023.

SFS-EN ISO 6878. 2004. Water quality. Determination of phosphorus. Ammonium molybdate spectrometric method. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-EN ISO 15587-2. 2002. Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittystä varten vedestä. Osa 2: typpihappohajotus. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-EN ISO 17294-1. 2006. Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 1: General guidelines. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-EN ISO 17294-2. 2016. Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

Suomen ympäristökeskus. 2020. Itämeren lämpötilaan, suolaisuuteen ja kerrostuneisuuteen vaikuttavat monet tekijät. Viitattu 30.3.2023. Saatavissa [https://www.itameri.fi/fi-FI/Luonto\\_ja\\_sen\\_muutos/Ainutlaatuinen\\_Itameri/Suolaisuus\\_lamportila\\_ja\\_kerrostuneisuus](https://www.itameri.fi/fi-FI/Luonto_ja_sen_muutos/Ainutlaatuinen_Itameri/Suolaisuus_lamportila_ja_kerrostuneisuus)

Suomen ympäristökeskus. 2022a. Pohjavesialueet. Viitattu 11.12.2023. Saatavissa <https://www.vesi.fi/vesitieto/pohjavesialueet/>

Suomen ympäristökeskus. 2022b. Rehevöittävä kuormitus. Viitattu 7.3.2022. Saatavissa <https://www.vesi.fi/vesitieto/rehevoittava-kuormitus/>

Taanila, A. 2020. Tilastollinen päättely. Viitattu 6.10.2023. Saatavissa <https://taanila.fi/paattely.pdf>

Tilastokeskus. Tilastollinen merkitsevyys. Viitattu 12.10.2023. Saatavissa [https://www.stat.fi/meta/kas/til\\_merkitsevy.html](https://www.stat.fi/meta/kas/til_merkitsevy.html)

Tutkimuseettinen neuvottelukunta. 2023. Hyvä tieteellinen käytäntö. Viitattu 11.10.2023. Saatavissa <https://tenk.fi/fi/tiedevilppi/hyva-tieteellinen-kaytanta-htk>

Valtioneuvoston asetus vesienhoitoalueista 1303/2004.

Vange, C. 2023. RE: DK\_ENV\_Enquiry. Sähköpostiviesti. Vastaanottaja Mansikkasalo, A. Lähetetty 2.11.2023.

Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu. Tietoa mitattavista muuttujista. Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, SYKE ja LUODE Consulting. Viitattu 24.3.2023. Saatavissa <http://wwwi2.ymparisto.fi/i2/vesimittari/muuttujat.html>

Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu. 2020. Pintavesien tyypittely. Viitattu 7.3.2023. Saatavissa [https://www.ymparisto.fi/fi-fi/vesi/pintavesien\\_tila/pintavesien\\_tyypittely](https://www.ymparisto.fi/fi-fi/vesi/pintavesien_tila/pintavesien_tyypittely)

Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu. 2022. Vesienhoitoalueet. Viitattu 16.3.2023. Saatavissa [https://www.ymparisto.fi/fi-fi/vesi/vesiensuojelu/vesienhoidon\\_suunnitelu\\_ja\\_yhteistyovesienhoitoalueet](https://www.ymparisto.fi/fi-fi/vesi/vesiensuojelu/vesienhoidon_suunnitelu_ja_yhteistyovesienhoitoalueet)

Ympäristöministeriö. 2022. Ympäristön tilan seurannan strategia. Ympäristöministeriön julkaisuja 2022:28. Viitattu 29.3.2023. Saatavissa [https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/164455/YM\\_2022\\_28.pdf](https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/164455/YM_2022_28.pdf)

Ympäristönsuojelulaki 527/2014.

Zumdahl, S.S. & Zumdahl, S.A. 2014. Chemistry. 9. painos. Belmont: Mary Finch.

Liite 1. T-testin kriittiset arvot

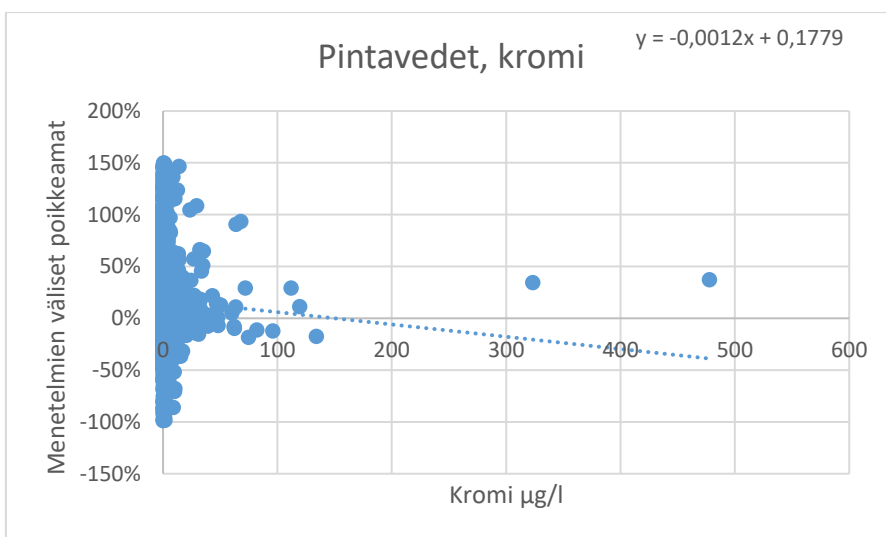
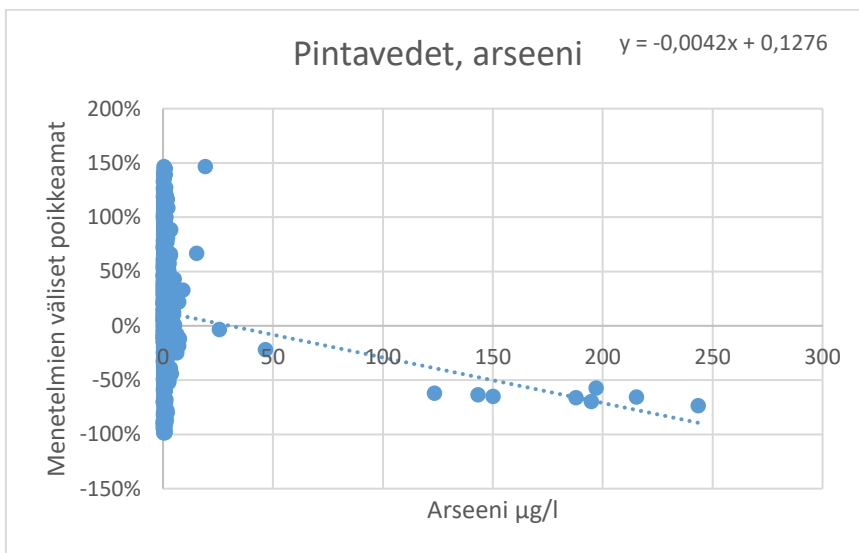
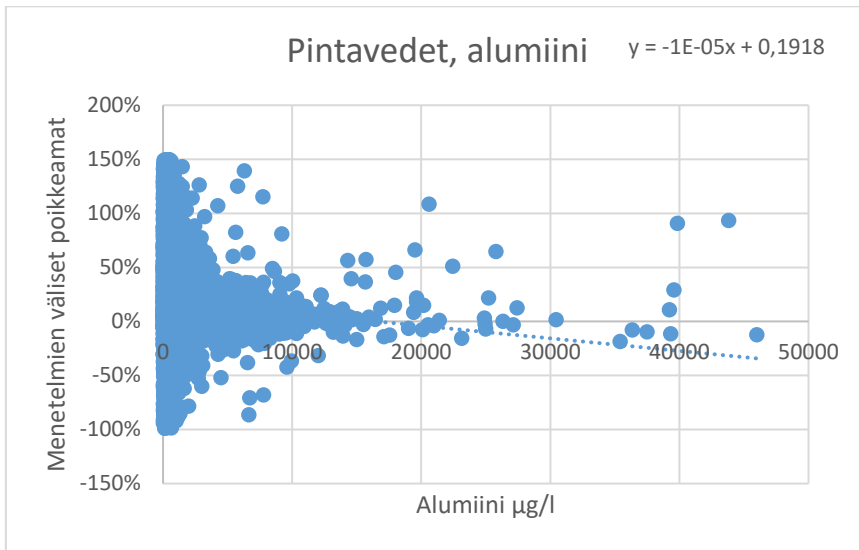
f	Merkitsevyystaso yksisuuntaisessa testissä							
	10 %	5 %	2.5 %	1 %	0.5 %	0.1 %	0.05 %	0.01 %
	Merkitsevyystaso kaksisuuntaisessa testissä							
	20 %	10 %	5 %	2 %	1 %	0.2 %	0.1 %	0.02 %
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707	4.324
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.689	4.299
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674	4.276
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.660	4.254
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646	4.234
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551	4.094
50	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261	3.496	4.014
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460	3.962
80	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195	3.416	3.899
100	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	3.174	3.390	3.861
150	1.287	1.655	1.976	2.351	2.609	3.145	3.357	3.813
200	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131	3.340	3.789
300	1.284	1.650	1.968	2.339	2.592	3.118	3.323	3.765
500	1.283	1.648	1.965	2.334	2.586	3.107	3.310	3.747
∞	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.290	3.719

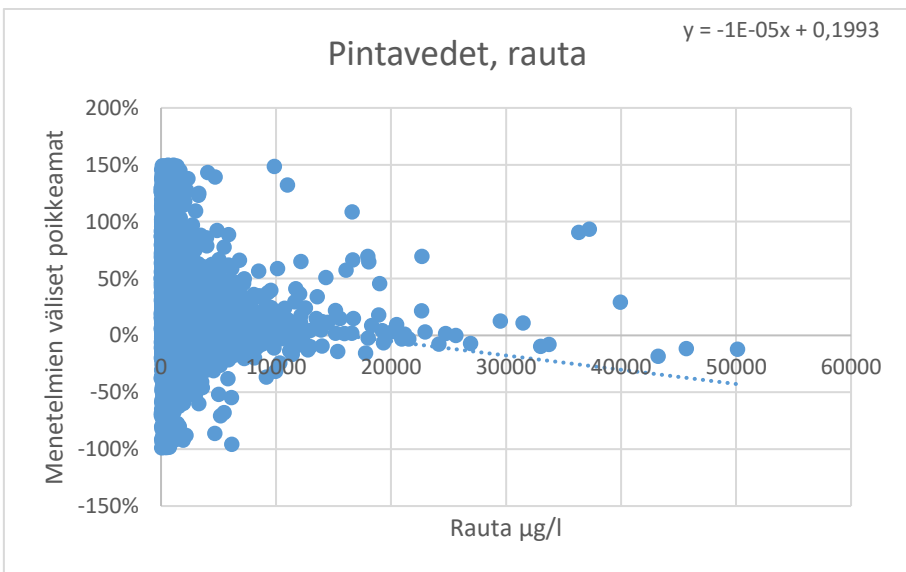
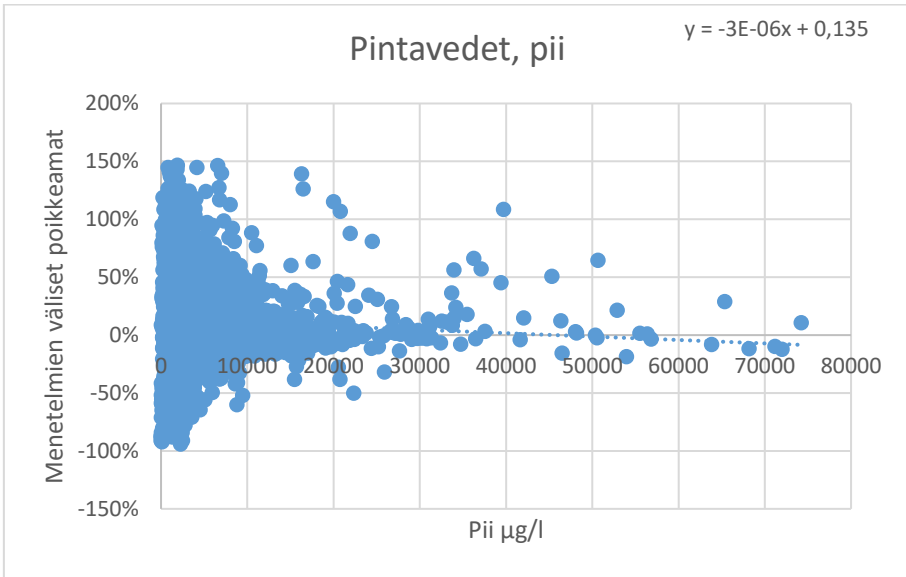
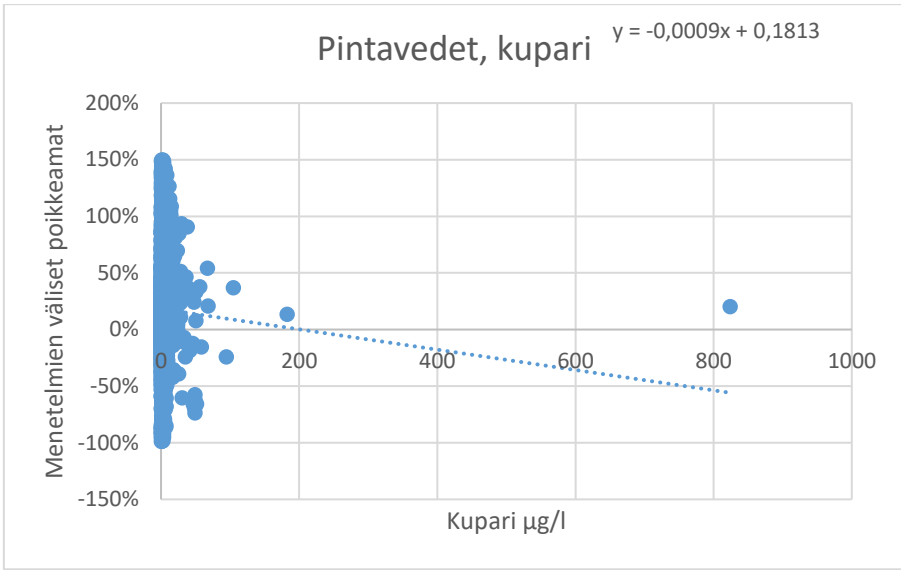
(Nummenmaa 2019, 339)

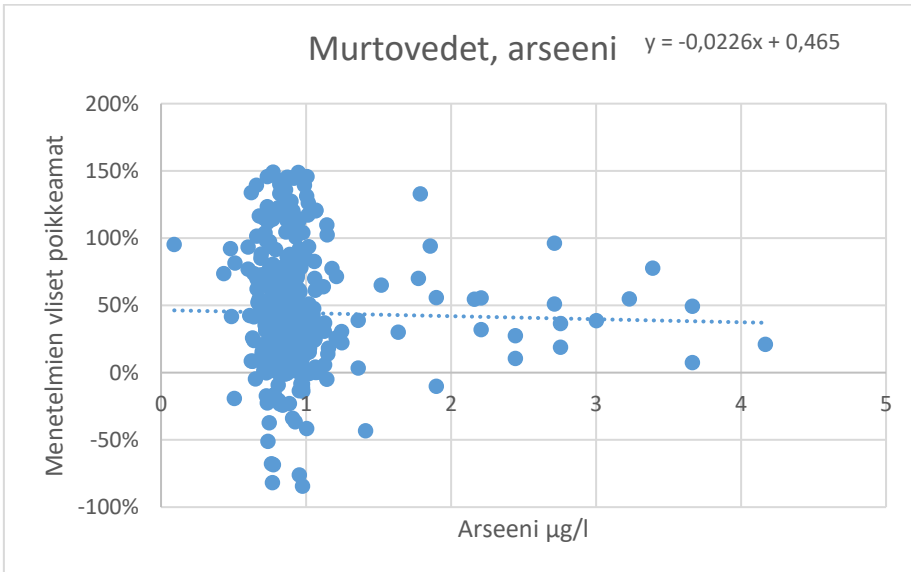
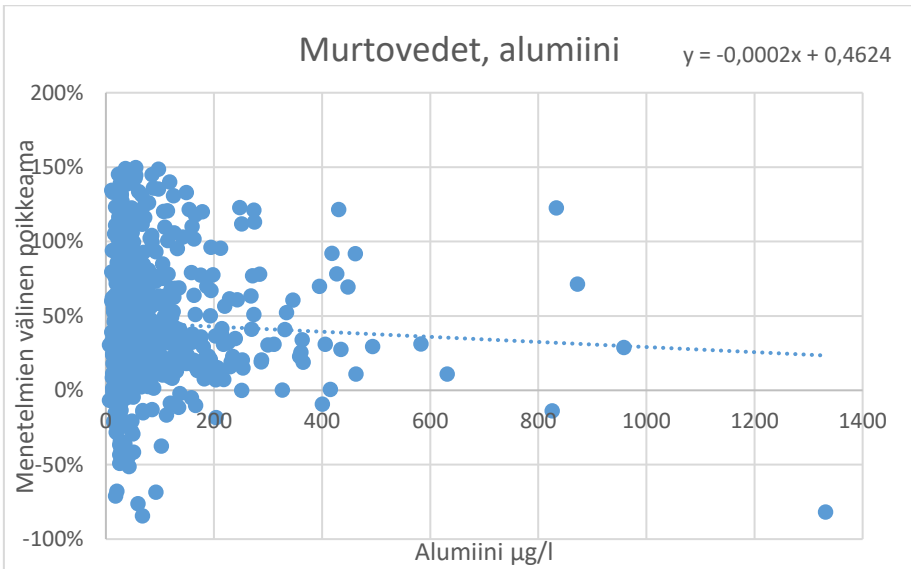
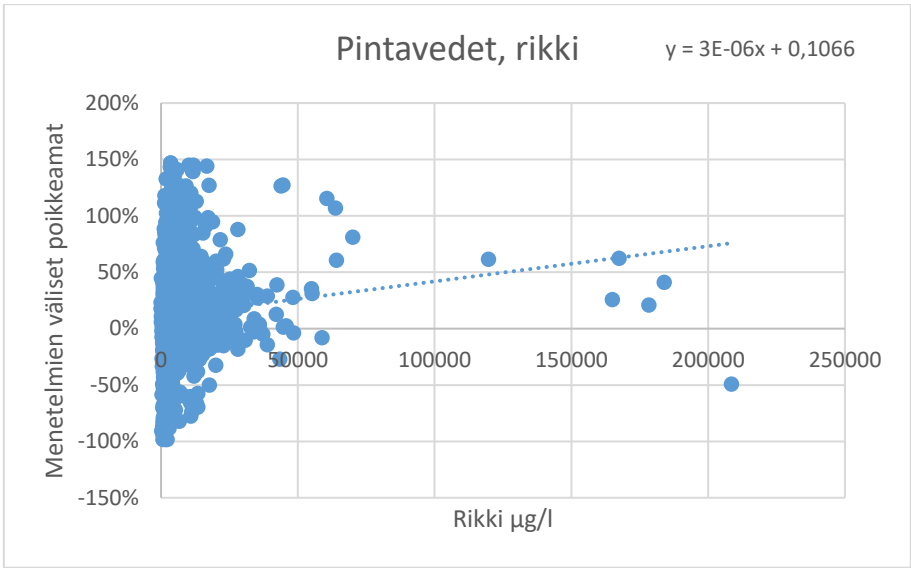
**Lähde:**

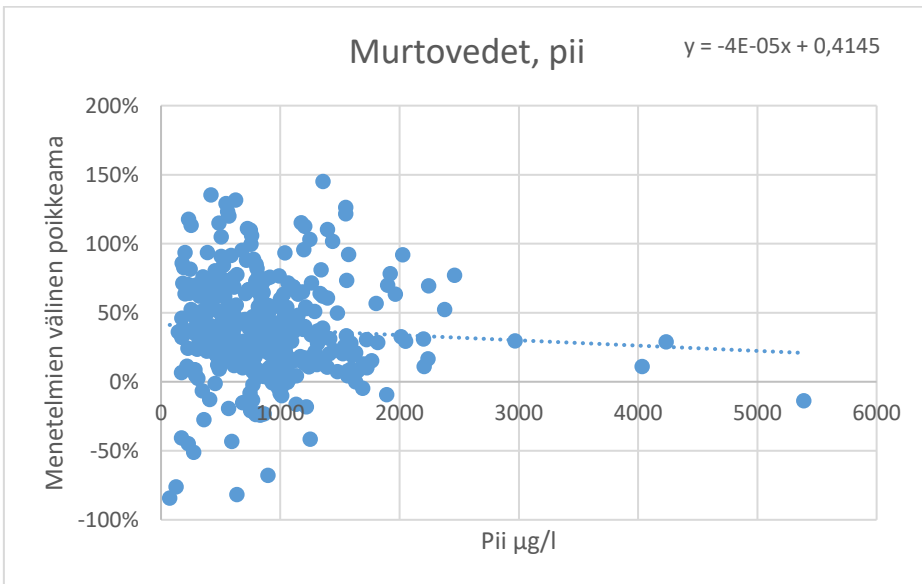
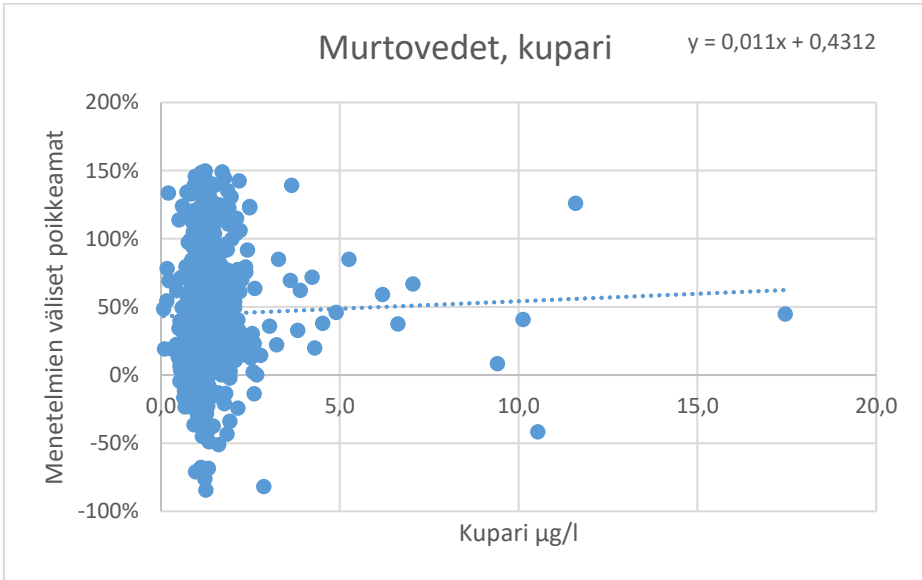
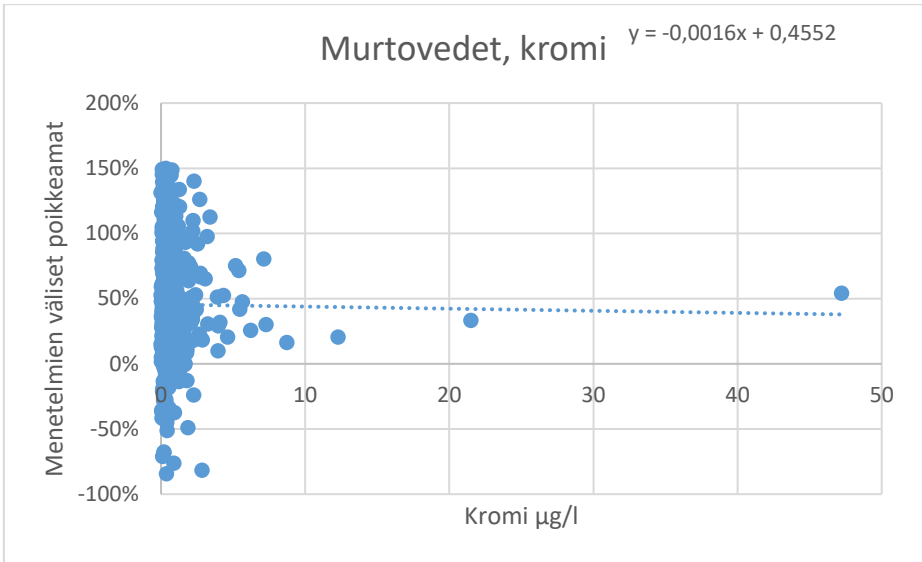
Nummenmaa, L., Holopainen, M. & Pulkkinen, P. 2019. Tilastollisten menetelmien perusteet. Helsinki: Sanoma Pro Oy.

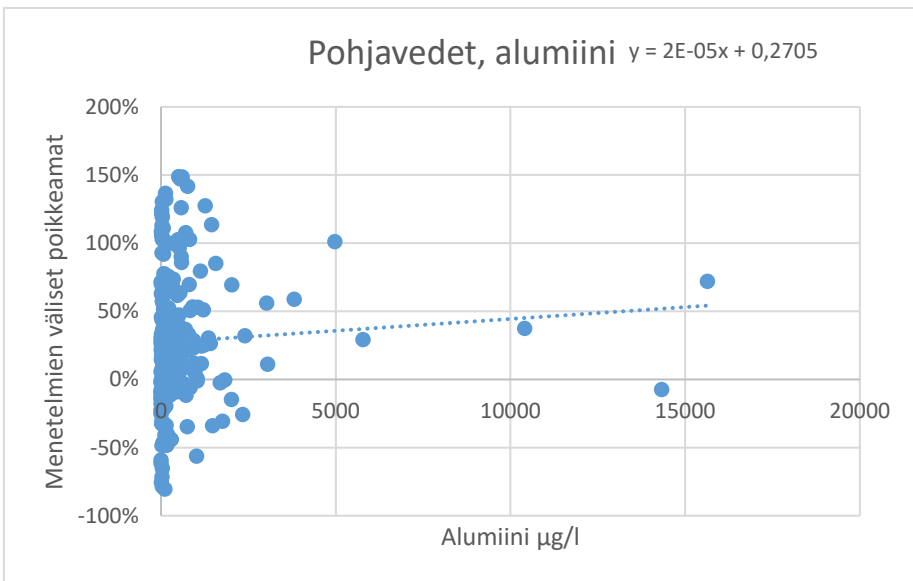
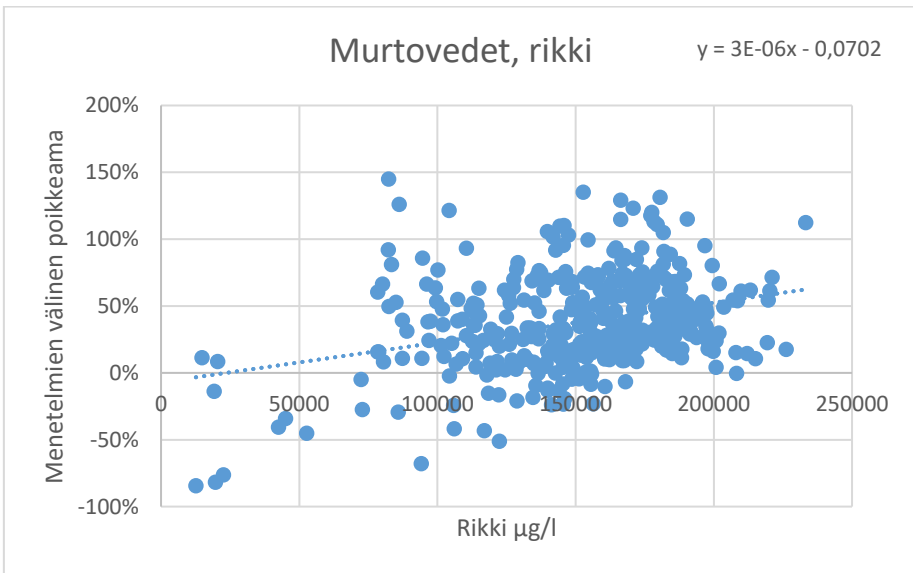
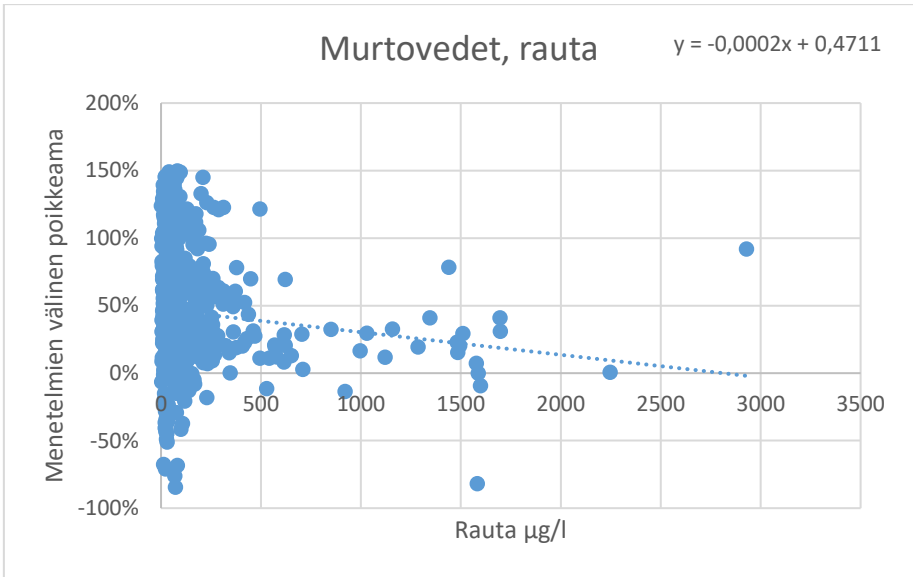
Liite 2. Sirontakuviot: Pinta-, pohja ja murtovedet. Menetelmien väliset poikkeamat ja alumiini, arseeni, kromi, kupari, pii, rauta ja rikki

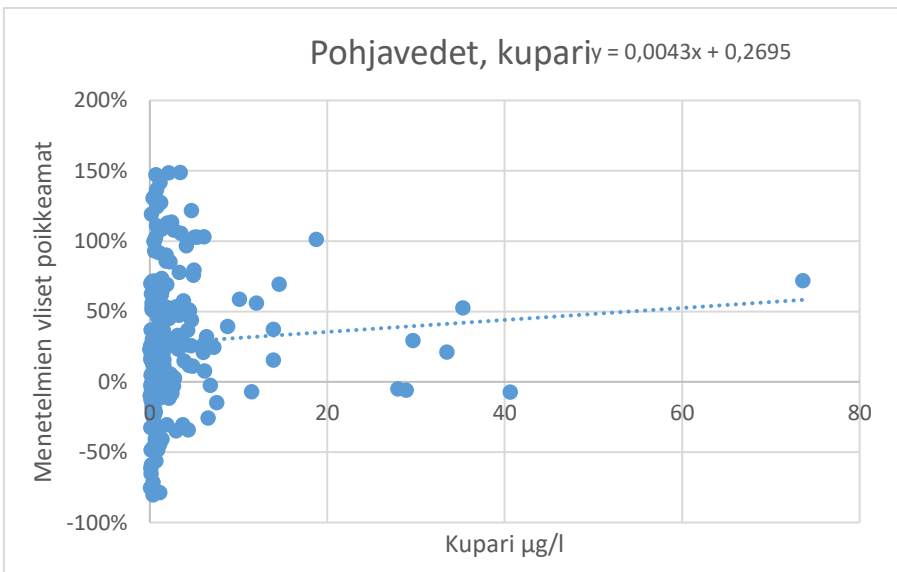
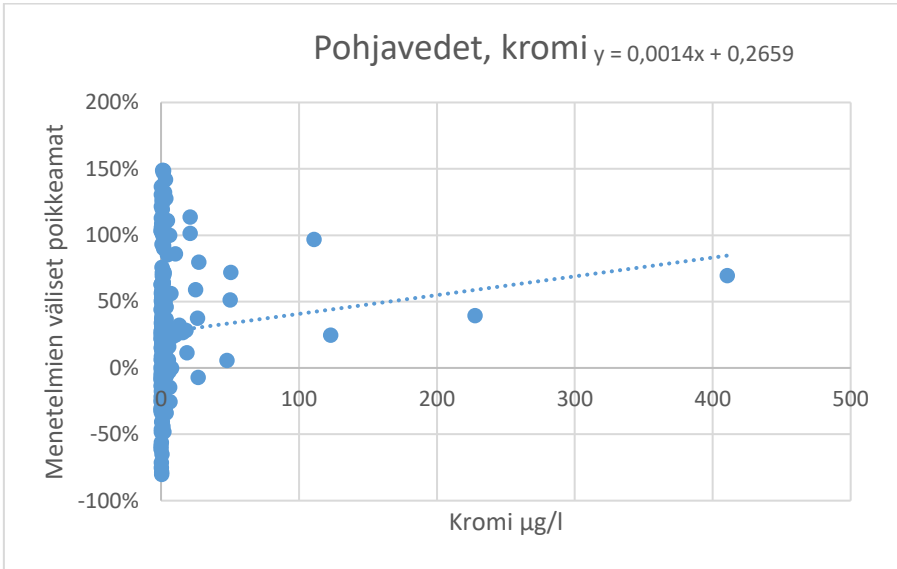
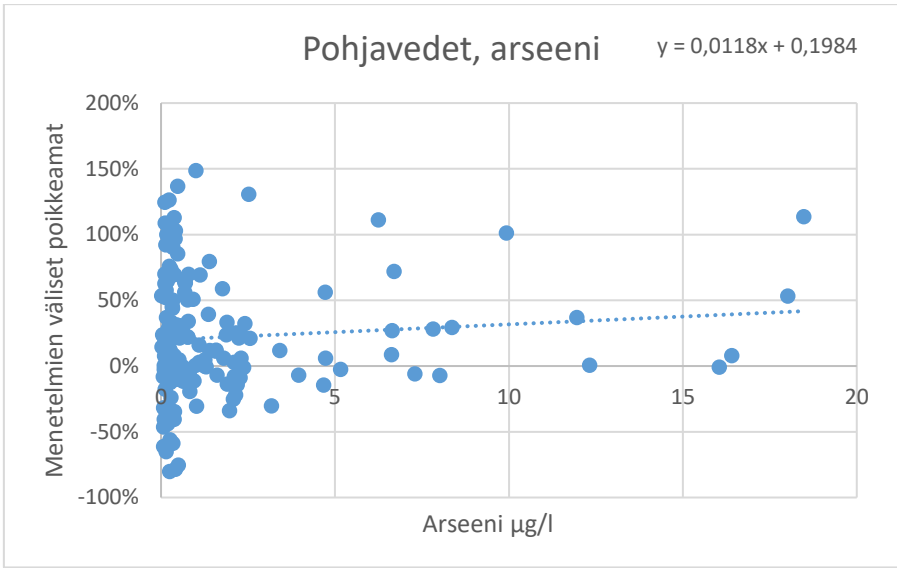


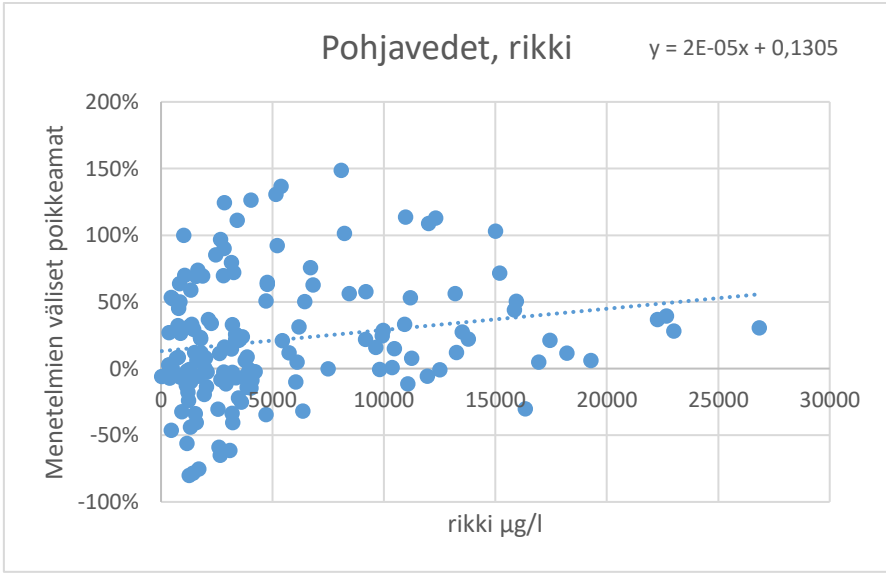
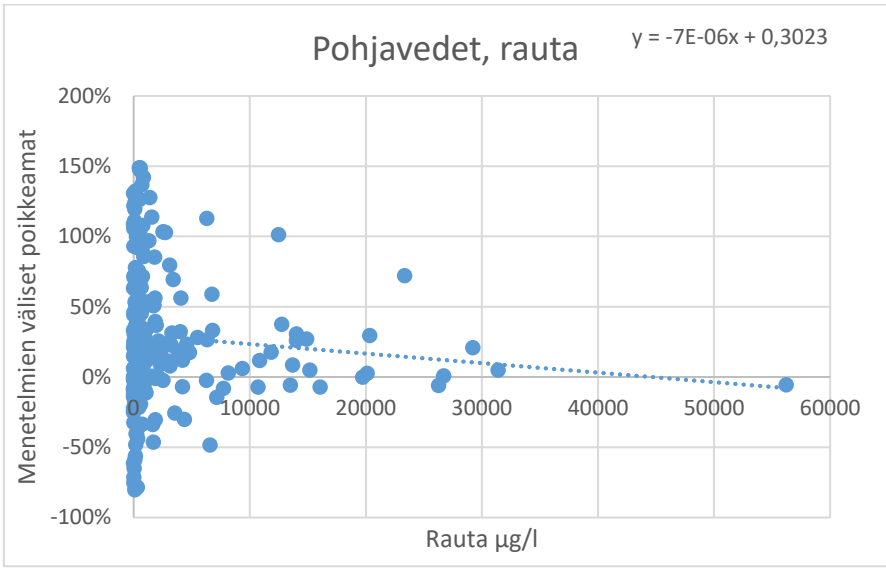
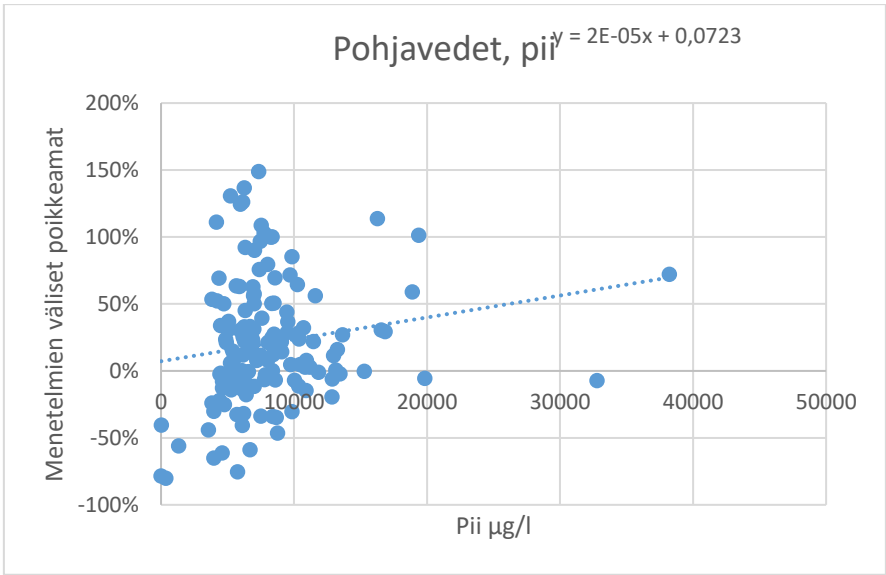




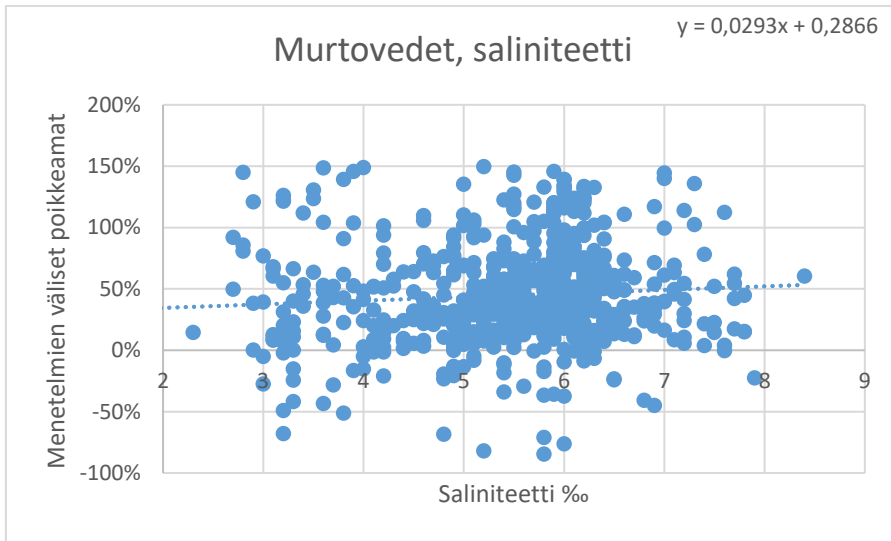




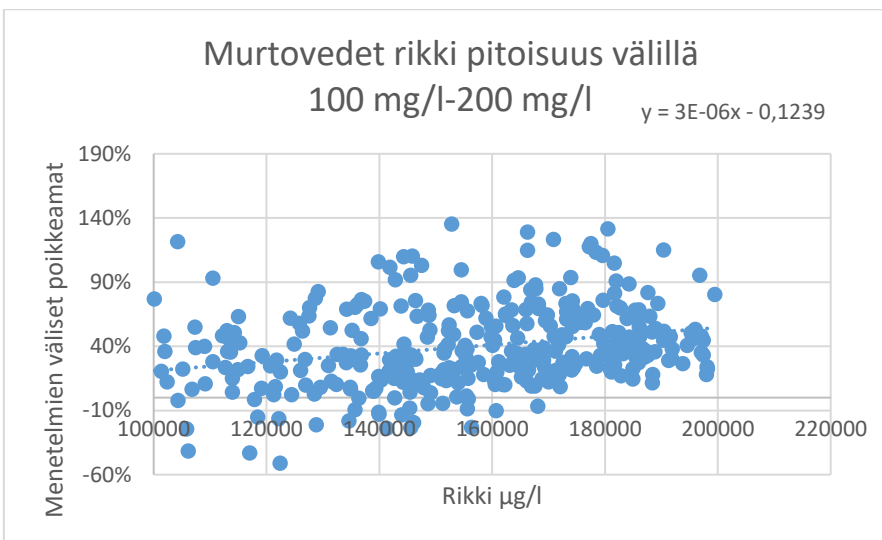
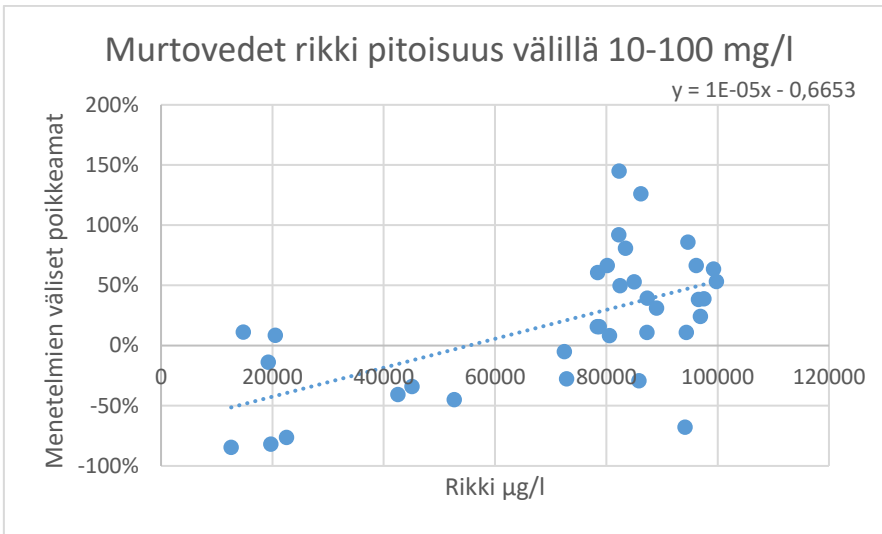




Liite 3. Sirontakuvio: Murtovedet. Menetelmien välinen poikkeama ja saliniteetti



Liite 4. Sirontakuviot murtovesiaineistossa rikin eri pitoisuuksilla



Liite 5. Sirontakuviot, menetelmien väliset poikkeamat ja hapenkyllästysaste

