



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

TUOTTEEN VAIKUTUS KASVUALUSTAN TYPPIPITOISUUTEEN

Annastiina Romppanen

Opinnäytetyö
Lokakuu 2018
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikka



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikka

ROMPPANEN, ANNASTIINA:

Tuotteen vaikutus kasvualustan typpipitoisuuteen

Opinnäytetyö 48 sivua, joista liitteitä 16 sivua
Lokakuu 2018

Opinnäytetyö tehtiin biotalousalalla toimivan yrityksen toimeksiantona Tampereen ammattikorkeakoulun ympäristö- ja kemian laboratorioissa kesän 2018 aikana. Työn tavoitteena oli tutkia hyötymikrobeja sisältävästä EM-mikrobiseoksesta valmistetun tuotteen kykyä sitoa typpeä lietelannalla lannoitettuun kasvualustaan laboratorio-olosuhteissa. Tuotetta käytetään muun muassa kasviravinteena, hajunpoistoon ja kompostoinnin tehostamiseen ja käytössä havaittujen vaikutusten kerrotaan perustuvan esimerkiksi seoksen mikrobien kykyyn sitoa ammoniakkaa, typpeä, fosforia ja rikkivetyä biomassoihin.

Työtä varten tehtiin näytteitä, jotka sisälsivät pelkkää peltomultaa, peltomultaa ja lietelantaa sekä peltomultaa ja tuotteella käsiteltyä lietelantaa. Tarkoituksena oli määrittää näytteiden kokonaistyppipitoisuus kiinteistä näytteistä TOC/TNb-analysointorilla ja nitraattipitoisuus vesiuutetuista näytteistä ionikromatografisesti. Tarkoituksena oli myös vertailla tuloksia erilaisten näytteiden välillä sekä kuuden viikon ajanjakson kuluessa.

Tuloksissa on hajontaa, sillä maanäytteistä ei ole mahdollista saada täysin tasalaatuisia, ja suurin virhelähde työssä olikin näytteenotto. Kokonaistypen pitoisuus ei vaihdellut säännönmukaisesti erilaisten näytteiden välillä tai ajan kuluessa. Tuotteella käsiteltyjen näytteiden nitraattipitoisuus oli sen sijaan jatkuvasti suurempi kuin pelkällä lannalla käsiteltyjen, mutta ero oli suhteellisen pieni, maksimissaan kymmeniä milligrammoja kilogrammassa. Laboratorio-olosuhteissa saatujen tulosten perusteella vaikuttaa mahdolliselta, että tuotteen käytöllä voi olla positiivinen vaikutus kasvualustan nitraattipitoisuuteen. Opinnäytetyön tavoite saavutettiin ja tuloksista saadaan suuntaa antava kuva tuotteen vaikutuksesta kasvualustan typpipitoisuuteen sekä pohja jatkotutkimuksille.

Tutkimusta kannattaisi jatkaa kenttäkokeilla, jotta nähtäisiin todellisten olosuhteiden, kuten maaperän, sään ja kasvien vaikutus tuotteen toimintaan. Toisaalta EM-mikrobiseokseen liittyen on tehty myös aikaisempia tutkimuksia, joissa on tämän opinnäytetyön tapaan todettu sillä olevan vain vähäinen tai ei ollenkaan vaikutusta maan tai lietelannan typpipitoisuuteen. Kompostoinnin tehostamisessa seoksella on sen sijaan havaittu olevan enemmän merkitystä, joten se voisi olla myös tutkitulle tuotteelle kannattavampi käyttö-tarkoitus ja jatkotutkimuskohde.

Asiasanat: typpi, nitraatti, mikrobit, TOC-analysointori, ionikromatografia

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

ROMPPANEN, ANNASTIINA:

The Effect of a Product on the Nitrogen Content of a Seedbed

Bachelor's thesis 48 pages, appendices 16 pages
October 2018

The objective of this thesis was to study the ability of a product to bind nitrogen to a seedbed fertilized with liquid manure. The product is manufactured from Effective Microbes (EM) which is a mixture of beneficial microbes. The product is used for example as a plant nutrient and for enhancing composting process and its effects are said to result from the ability of the microbes to bind nutrients into biomasses. The purpose was to analyse total nitrogen content with a TOC/TNb analyser and nitrate concentration with an ion chromatograph from untreated samples and samples treated with the product.

The amount of nitrogen varied considerably but nitrate concentration was highest in samples containing the product. The differences were not great but these results from a laboratory scale setup suggest that the product might possibly have a positive effect on the nitrate concentration of a seedbed. The results meet the objective of the study and can be used as a background for future studies.

It would be advisable to also analyse real field samples. Furthermore, previous studies show that EM has a greater effect on the quality of composting than it has on soil or manure, so also the product might be better suited for use with composts.

Key words: nitrogen, nitrate, microbes, TOC analyser, ion chromatography

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	TEORIA	6
	2.1 Typpi kasviravinteena.....	6
	2.2 Typensidonta.....	8
	2.3 Menetelmien periaatteet.....	10
	2.3.1 Alkuaineanalyysi TOC/TNb-analyssaattorilla.....	10
	2.3.2 Ionikromatografia.....	12
3	TYÖN KOKEELLINEN OSA	15
	3.1 Tutkittava tuote	15
	3.2 Näytteet	15
	3.3 Kokonaistypen määrittäminen	17
	3.4 Nitraatin määrittäminen	18
4	TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY	22
5	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	27
	LÄHTEET	31
	LIITTEET	33
	Liite 1. Kokonaistypen standardisuorat	33
	Liite 2. Nitraatin standardisuora	37
	Liite 3. Kokonaistypen tulostaulukot	38
	Liite 4. Nitraatin tulostaulukot	45
	Liite 5. pH:n ja johtokyvyn tulostaulukot	48

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin biotalousalalla toimivan yrityksen toimeksiantona Tampereen ammattikorkeakoulun ympäristö- ja kemian laboratorioissa kesän 2018 aikana. Yritys kehittää ja valmistaa biologisia lannoitevalmisteita, maanparannusaineita ja eläinsuojien apuaineita muun muassa maa- ja eläintalouden tarpeisiin (Toimeksiantajan kotisivut 2016).

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia laboratorio-olosuhteissa toimeksiantajan valmistaman tuotteen kykyä sitoa lietelannalla lannoitettuun kasvualustaan typpeä, joka on kasveille tärkeä ravinne. Tuote valmistetaan sekoittamalla melassiin hyötymikrobeja sisältävää Effective Microbes (EM) –mikrobiseosta ja fermentoimalla noin kuukauden ajan. Tuotetta käytetään kasviravinteena, hajunpoistoon, kompostoinnin tehostamiseen sekä lemmikki- ja tuotantoeläinten pinnallisten mikrobiperäisten vaivojen hoitoon. (Tuotteen esite 2017.)

Työn tarkoituksena oli määrittää tuotteella käsiteltyjen ja käsittelemättömien maanäytteiden kokonaistyyppipitoisuus (TNb, Total Nitrogen bound) kiinteistä näytteistä TOC/TNb-analysointorilla ja nitraattipitoisuus vesiuutetuista näytteistä ionikromatografisesti (IC). Tarkoituksena oli myös vertailla tuloksia erilaisten näytteiden välillä sekä kuuden viikon ajanjakson kuluessa.

2 TEORIA

2.1 Typpi kasviravinteena

Ravinteet ovat kemiallisia aineita, joita eliöt tarvitsevat elääkseen. Tärkeimpiä ravinteita ovat hiili, happi, vety, typpi, rikki ja fosfori, joista suurin osa eliöiden soluista koostuu. Kasvit tarvitsevat ravinteita yhteyttämisessä ja kasvamisessa toimivien järjestelmien rakennusaineeksi ja ylläpitoon. Tietyn ravinteen puute voi aiheuttaa kasvin tai muun eliön kasvun hidastumista. (Sherwood, Willey & Woolverton 2009, 110, 595.)

Typpi on jaksollisen järjestelmän viidennen ryhmän epämetalli, joka voi esiintyä erilaisina molekyyleinä useilla eri hapetusluvuilla (taulukko 1). Alkuaineena se esiintyy suurimmaksi osaksi inerttinä, kaksiatomisena kaasuna ilmakehässä, josta typen osuus on 78 %. (Zumdahl & Zumdahl 2007, 211, 901–903; Klotz & Stein 2016, R94.)

TAULUKKO 1. Typen molekyylejä eri hapetusluvuilla (Sherwood ym. 2009, 595; Klotz & Stein 2016, R94)

hapetusluku	molekyyli	kaava
-III	ammoniakki	NH ₃
-III	monet orgaaniset yhdisteet	
-III	ammoniumioni	NH ₄ ⁺
-II	hydratsiini	N ₂ H ₄
-I	hydroksyyliamiini	NH ₂ OH
0	dityppi	N ₂
+I	dityppimonoksidi	N ₂ O
+II	typpimonoksidi	NO
+II	nitraatti-ioni	NO ₃ ⁻
+III	dityppitrioksidi	N ₂ O ₃
+III	nitriitti-ioni	NO ₂ ⁻
+III	typpihapoke	HNO ₂
+IV	typpidioksidi	NO ₂
+V	typpihappo	HNO ₃

Typeä on solujen biomassassa neljänneksi eniten (Klotz & Stein 2016, R94) ja sitä tarvitaan esimerkiksi biomolekyyliden synteesissä (Zumdahl & Zumdahl 2007, 906). Kasvit tarvitsevat kaikista ravinteista määrällisesti eniten typeä, jolla on tärkeä rooli monissa

kasvuun liittyvissä rakenteissa ja toiminnoissa. Kasvit voivat ottaa typpeä maasta ammonium- tai nitraattimuodossa ja se liikkuu kasveissa esimerkiksi nuorten lehtien kasvusolukoihin. (Kapuinen 2013; Yara 2018.)

Ammoniumioni muodostuu ammoniakista, joka on myrkyllinen, väritön ja pistävän hajuisen kaasu (Zumdahl & Zumdahl 2007, 906). Nitraatti taas on tyypeistä ja hapesta muodostuva ioni, joka on vesiliukoinen ja liikkuu hyvin esimerkiksi maaperässä veden mukana (Zumdahl & Zumdahl 2007, 144).

Suurimman osan ottamastaan tyypeistä kasvit käyttävät aminohapoista koostuvien valkuaisaineiden muodostamiseen. Valkuaisaineiden tuotto on jatkuvaa, joten typpeä tarvitaan riittävästi koko kasvukauden ajan. Typen puutos vaikuttaa kasvien aineenvaihduntaan, rajoittaa niiden kasvua ja huonontaa sadon laatua. Jos typen määrä kasvualustassa ei ole riittävä, sitä voidaan lisätä lannoittamalla. (Kapuinen 2013; Yara 2018.)

Lannoitteet ovat aineita tai valmisteita, joita käytetään parantamaan kasvien kasvua sekä sadon laatua (Evira 2018). Ne voidaan jakaa orgaanisiin ja epäorgaanisiin riippuen siitä, missä muodossa niiden sisältämät ravinteet ovat. Epäorgaaniset typpilannoitteet sisältävät esimerkiksi nitraatteja, jotka ovat suoraan kasvien käytettävissä muodossa. Orgaanisissa lannoitteissa typpi on sitoutuneena orgaanisiin yhdisteisiin, kuten ureaan. (Kolehmainen, Pellikka & Virtanen 2006; Seuri 2018).

Lannoitteet voidaan jakaa myös niiden valmistustavan perusteella. Synteettiset lannoitteet valmistetaan teollisesti esimerkiksi Haber-Bosch-prosessilla, jossa ilman typpi sidotaan ammoniakiksi, jota käytetään lannoitteiden raaka-aineena. Luonnollisina lannoitteina voidaan käyttää esimerkiksi eläinten lantaa tai kompostoituneita jätteitä. (Kolehmainen ym. 2006; Rajala 2006, 41; Klotz & Stein 2016, R94).

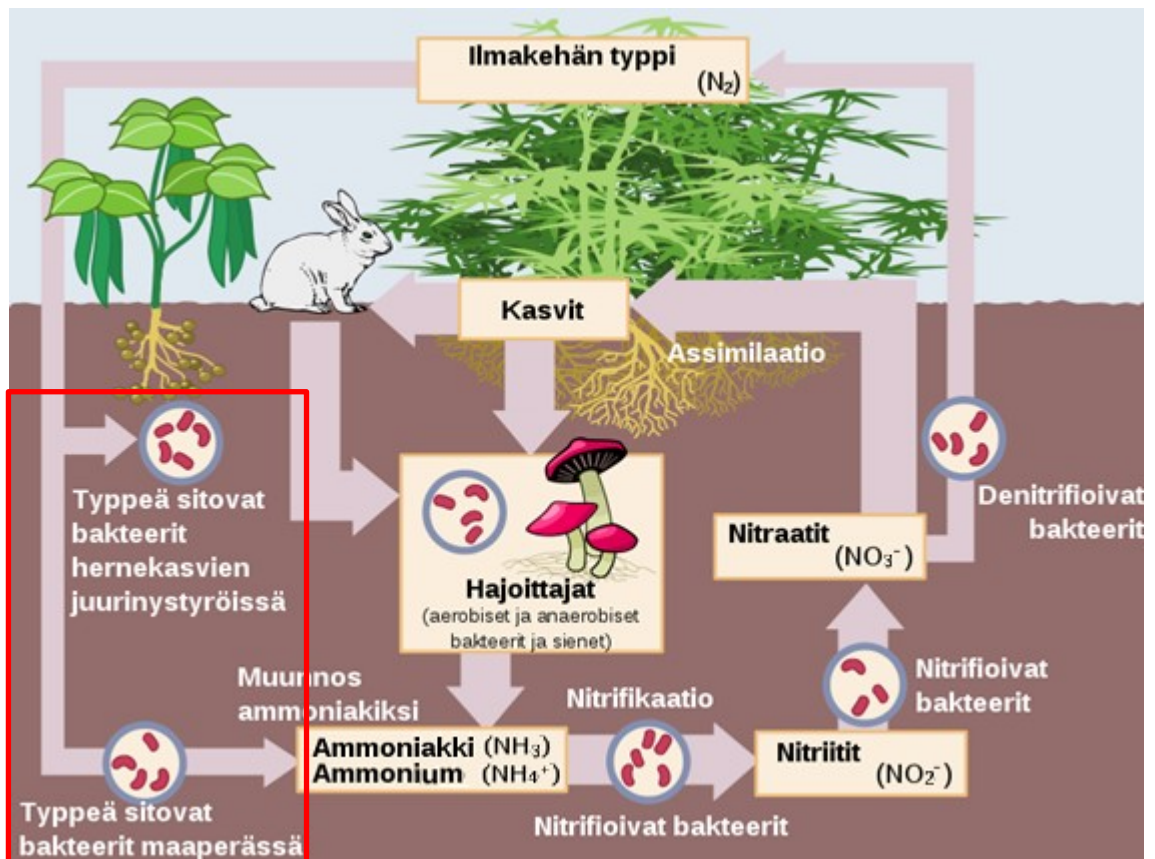
Orgaanisen lannan ravinnepitoisuuteen vaikuttaa eläinlaji, eläinten ruokavalio, käytetty kuivike sekä lannan käsittely ennen levitystä, kuten kompostointi. Lannoitteen käytön lopulliseen hyötyyn vaikuttavat myös lannan levitystapa ja -aika sekä säätila levityksen ja seuraavan kasvukauden välillä. (Kapuinen 2013; Organic Manures 2017; Seuri 2018; Yara 2018.)

Myös liian suurella typen pitoisuudella voi olla huono vaikutus sadon laatuun ja määrään. Lisäksi se kuormittaa ympäristöä tarpeettomasti (Kapuinen 2013) ja aiheuttaa ympäristössä kulkeutuessaan rehevöitymistä, jolloin vesistöihin kasvaa levää ja muita epähaluttuja organismeja, vesistöjen happikatoa, pohjavesien pilaantumista, ympäristön happamoitumista sekä otsonikerroksen ohentumista. Typen oksidit ovat kasvihuonekaasuja, joita muodostuu yhä enemmän typpeä sisältävien lannoitteiden käytön sekä valmistuksen kiihdyttäessä typen kiertoa (Kolehmainen ym. 2006; Sherwood ym. 2009, 637; Klotz & Stein 2016, R97.)

2.2 Typensidonta

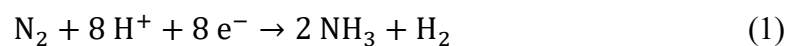
Ravinteiden kierto mahdollistaa elämän maapallolla, sillä uusia ravinteita ei synny tyhjästä ja ilman sitä käytetyt ravinteet eivät palautuisi eliöiden hyödynnettävissä olevaan muotoon. Ravinteiden kiertoa ympäristössä biologisten ja kemiallisten reaktioiden ja prosessien välityksellä kutsutaan biokemialliseksi kierroksi. Suurin osa kiertoon liittyvistä reaktioista on hapetus-pelkistysreaktioita. (Sherwood ym. 2009, 593–594, 607.)

Eliöt vaikuttavat ravinteiden biokemialliseen kiertoon ottamalla niitä ympäristöstään ja muuttamalla niitä toisiin muotoihin aineenvaihduntareaktioissaan ennen vapauttamista takaisin ympäristöön. Assimilatiivisissa prosesseissa ravinteet sitoutuvat eliöiden biomassaan ja dissimilatiivisissa ravinteet vapautuvat takaisin ympäristöön. Mikrobeja on joka puolella ja ne liittyvätkin useimpiin ravinnekiertojen biologisista prosesseista. Ne käyttävät typpeä muun muassa aminohappojen synteesiin, ja niillä on tärkeä rooli typen biokemiallisessa kierrossa. (Sherwood ym. 2009, 113–114, 348, 593–594, 607.) Typen biokemiallinen kierto esitetään kuviossa 1, jossa on rajattu punaisella kohdat, joissa typensidonta tapahtuu.



KUVIO 1. Typen biokemiallinen kierto (Johan Dréo 2007, suom. Stefan Parviainen, muokattu)

Suurin osa eliöistä ei pysty käyttämään hyödykseen ilmakehän kaasumaista typpeä, vaan se täytyy muuttaa niille käyttökelpoiseen muotoon. Typensitobakteerit sitovat ilmakehän typpeä ammoniakiksi (kaava 1), joka joko assimiloidaan eliöiden biomassaan esimerkiksi proteiineihin, nukleiinihappoihin ja aminohappoihin tai se vapautuu maaperään ja jatkaa kierrossa eteenpäin ammoniakkia hapettavien mikrobien toimesta. Lopulta eliöiden biomassaan sitoutunut typpi vapautuu takaisin ympäristöön erilaisina typpiyhdisteinä eläinten jätteiden mukana sekä ammoniumioneina kuolleiden eliöiden hajotessa bakteerien ja sienien toiminnan seurauksena. (Sherwood ym. 2009, 230, 519, 597; Klotz & Stein 2016, R94.)

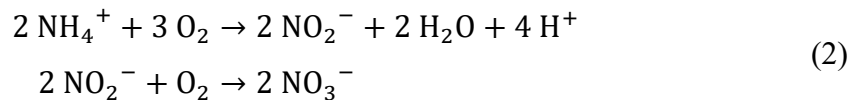


Typeä pystyvät sitomaan tietyt bakteerit ja arkit, jotka ovat bakteerien kaltaisia yksinkertaisia mikrobeja, reaktiota katalysoivan nitrogenaasientsyymin avulla (Sherwood ym. 2009, 405; Klotz & Stein 2016, R94). Tällaisia ovat esimerkiksi palkokasvien ja apilan juurinyströissä symbioottisesti elävät bakteerit kuten *Rhizobium* ja *Bradyrhizobium* sekä

vapaista mikrobeista esimerkiksi *Azobacteria*, *Klebsiella*, *Clostridium*, *Methanococcus* ja syanobakteerit. (Rajala 2006, 61; Sherwood ym. 2009, 229, 597.)

Typensidonta on ainoa tapa saada typpeä maaperään kasvien ja eliöiden käyttöön, joten se on rajoittava tekijä typen kierrossa ja rajoittaa myös eliöiden kasvua (Sherwood ym. 2009, 229). Pieni määrä typpeä sitoutuu luonnossa myös salamaniskuissa, mutta ennen teollisuuden kehitystä lähes kaikki typensidonta tapahtui mikrobien toimesta. Nykyään ilmakehän typpeä sitoutuu myös esimerkiksi lannoitteiden valmistuksessa Haber-Bosch-prosessissa ja autojen moottoreiden polttoprosessissa. (Zumdahl & Zumdahl 2007, 906; Klotz & Stein 2016, R94.)

Toinen tärkeä reaktio typen kierrossa on nitrifikaatio, jossa ammonium hapettuu mikrobien energiantuotantoreaktioissa ensin nitriitiksi ja sitten kasveille käyttökelpoiseen muotoon nitraatiksi (kaava 2). Nitrifikaatiossa voi vapautua sivutuotteena dityppimonoksidi-kaasua. (Sherwood ym. 2009, 209, 597; Klotz & Stein 2016, R95.)



Denitrifikaatiossa nitraatti-ionien tyyppi vapautuu mikrobien dissimilatiivisissa hengitysaineenvaihdunnan pelkistysreaktioissa ilmakehään typpikaasuna, ja samalla voi vapautua typpimonoksidia ja dityppioksidia. Nitraatti huuhtoutuu helposti maasta jokiin ja vesistöihin, joten ilman denitrifikaatiota kaikki tyyppi päätyisi lopulta meriin. (Sherwood ym. 2009, 209, 597; Klotz & Stein 2016, R95.)

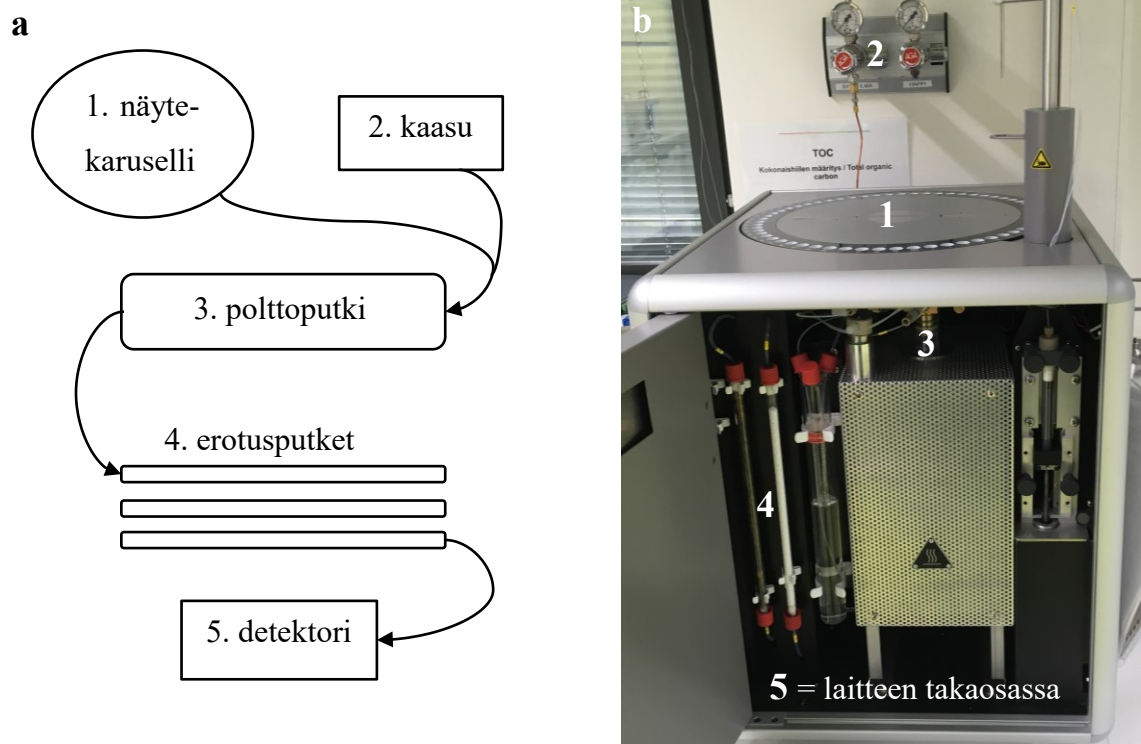
2.3 Menetelmien periaatteet

2.3.1 Alkuaineanalyysi TOC/TNb-analysointorilla

Alkuaineanalyysissä määritetään esimerkiksi näytteen hiili-, vety- tai typpipitoisuutta. Näytteiden esikäsittelyä käytetään yleensä polttomenetelmiä. Kuivapolttomenetelmät perustuvat näytteen polttamiseen puhtaassa hapessa ja korkeassa lämpötilassa, jolloin näytteen sisältämistä yhdisteistä muodostuu esimerkiksi hiilidioksidia, vesihöyryä tai ty-

pen oksideja. Syntyneet kaasut detektoidaan ja tulokseksi saadaan näytteen alkuainepitoisuus. (Orgaanisen kemian verkosto 2005.) Märkäpolttomenetelmissä näytteen orgaaninen aine hajotetaan ja sen sisältämät yhdisteet hapetetaan käsittelemällä hapolla (Suomi 2009, 142–143).

Työssä käytetyllä TOC/TNb-analysointilaitteella voidaan analysoida sekä kiinteitä että neste-mäisiä näytteitä ja näytteiden poltto tapahtuu polttoputkessa kuivapolttomenetelmällä (Elementar Analysensysteme GmbH 2018). Näytteet syötetään näytekarusellista (kuva 1, kohta 1) kuparioksidilla täytettyyn polttoputkeen (kuva 1, kohta 3), jossa ne palavat putkeen ohjatussa synteettisessä ilmassa (kuva 1, kohta 2). Palaessa muodostuneet kaasumaiset yhdisteet kulkeutuvat erotusputkiin (kuva 1, kohta 4), joissa tapahtuu muun muassa halogeeniyhdisteiden absorptio ja kaasujen kuivaus. (Elementar Analysensysteme GmbH 2017b, 34–36, 39.)



KUVA 1. a: TOC/TNb-analysointilaitteen pelkistetty rakennekuva (perustuen Elementar Analysensysteme GmbH 2017b, 34–36, 39), b: TOC/TNb-analysointilaitteen osat (Kuva: Annastiina Romppanen 2018)

Lopuksi kaasut detektoidaan (kuva 1, kohta 5). Detektorin signaalin eli piikin pinta-alan perusteella saadaan tutkittujen aineiden pitoisuudet näytteissä. (Elementar Analysensysteme GmbH 2017b, 40–41.)

2.3.2 Ionikromatografia

Ionikromatografisesti voidaan analysoida ionisia tai vahvasti poolisia yhdisteitä tai epäorgaanisia ioneja. Tällaisia sisältävät esimerkiksi aminohapot, peptidit, proteiinit, hiilihydraatit ja monet lääkeaineet. (Bhattacharyya & Rohrer 2012, xi.)

Kromatografia perustuu näytteen jakautumiseen liikkuvan faasin ja stationäärifaasin välille. Liikkuva faasi voi olla esimerkiksi kaasu tai neste ja stationäärifaasi esimerkiksi neste tai kiinteä. Jakautuminen johtuu näytteen komponenttien ja faasien välisistä vuorovaikutuksista, kuten poolisten yhdisteiden dipoli-dipoli-vuorovaikutus, ionivuorovaikutus, adsorptio tai liukoisuus. Stationäärifaasiin vahvemmin sitoutuvat yhdisteet kulkeutuvat erotuskolonnin läpi hitaammin kuin heikommin sitoutuvat, jolloin niillä on pidempi retentioaika, ja näin yhdisteiden komponentit erottuvat toisistaan. (Jaarinen & Niiranen 2008, 140–142.)

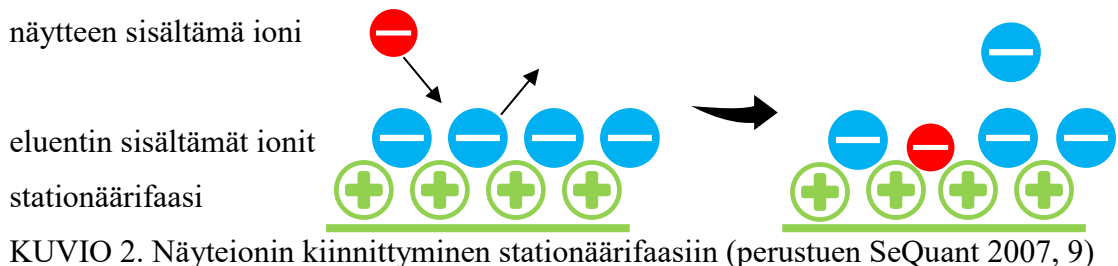
Ionikromatografia on nestekromatografian muoto, eli siinä liikkuvana faasina on neste, jota kutsutaan eluentiksi (Jaarinen & Niiranen 2008, 140–142). Ionikromatografiassa eluettina käytetään yleisesti happoja, emäksiä tai suoloja sisältäviä puskuriliuoksia (Bhattacharyya & Rohrer 2012, xii, 9), esimerkiksi karbonaattiliuoksia (SeQuant 2008, 4).

Myös näytteen on oltava ionikromatografiassa nestemäinen ja se on suodatettava, etteivät näytepartikkelit vahingoita kolonnia. Kiinteä näyte saadaan nestemäiseen muotoon liuottamalla (Suomi 2009, 152) tai sen sisältämä analyytti voidaan siirtää nesteeseen uutamalla. Uutossa kiinteän aineen sisältämät tai sen pintaan sitoutuneet analyytit desorboituvat eli irtoavat näytteestä ja liukenevat määritettävän analyytin perusteella valittuun uuttoliuokseen, joka voi olla esimerkiksi jokin liuotin tai pelkkä vesi. Uuttumiseen vaikuttaa näytteen heterogeenisuus sekä se, miten analyytit pääsevät vapautumaan näytteestä. Myös uutto-olosuhteiden, kuten lämpötilan, paineen ja uuttoajan muuttaminen vaikuttaa uutun lopputulokseen. (Suomi 2009, 42–44, 59.)

Näytteen komponenttien erottuminen perustuu ionikromatografiassa yleisimmin ioninvaihtoon, jolloin kolonnissa oleva stationäärifaasi toimii ikään kuin ioninvaihtohartsina. Erottuminen johtuu vuorovaikutuksista näytteen sisältämien ionisten tai polaaristen mo-

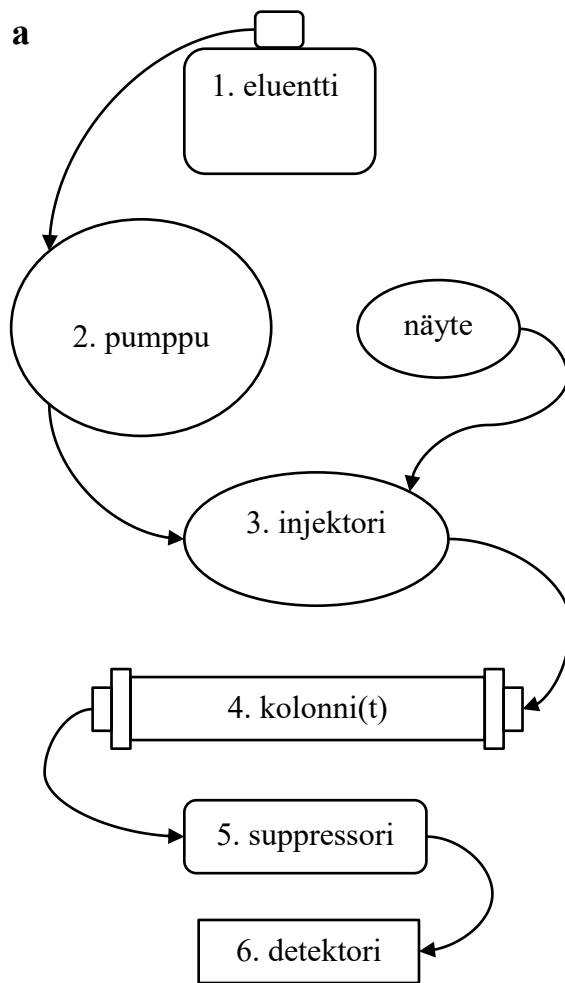
lekyyliin, eluentin sisältämien ionisten molekyyliin sekä stationäärifaasin inerttiin materiaaliin kiinnitettyjen ionisten funktionaalisten ryhmien välillä. Jos stationäärifaasissa on positiivisesti varautuneita kohtia ja näytteessä erotellaan negatiivisesti varautuneita ioneja eli anioneja, kyseessä on anioninvaihtokromatografia, ja päinvastoin. (SeQuant 2007, 3; Jaarinen & Niiranen 2008, 141, 158; Bhattacharyya & Rohrer 2012, 4–5.)

Stationäärifaasin pinnalla on siis varauksellisia kohtia, joihin kiinnittymisestä sekä näytteen että eluentin sisältämät ionit kilpailevat. Näytteen ionit kiinnittyvät stationäärifaasin lähelle kulkeutuessaan siihen kiinni (kuvio 2). Eluentin ionikonsentraatio on kuitenkin suurempi kuin näytteiden, jolloin sen sisältämät ionit saavat irrotettua näytteen ioneja stationäärifaasista. Adsorptio eli kiinnittyminen ja desorptio eli irtautuminen toistuvat ja vahvemmat ionit sitoutuvat pidemmäksi aikaa kuin heikommät, jolloin adsorptiota ja desorptiota tapahtuu eri nopeuksilla ja eri vahvuiset ionit kulkeutuvat kolonnin läpi eri nopeuksilla ja erottuvat toisistaan. (Jaarinen & Niiranen 2008, 141, 158; Bhattacharyya & Rohrer 2012, 4–6.)



Stationäärifaasiin kiinnittymiseen vaikuttavat varauksien vahvuus ja varauksellisten kohtien määrä stationäärifaasissa. Myös käytetyt olosuhteet, kuten eluentin pH, virtausnopeus, suolapitoisuus ja lämpötila, ionien liukoisuus liikkuvaan faasiin sekä käytetyn kolonnin ominaisuudet, vaikuttavat kiinnittymiseen. (SeQuant 2008, 4; Bhattacharyya & Rohrer 2012, 4.)

Ionikromatografissa eluentti kulkeutuu eluenttipullosta (kuva 2, kohta 1) pumpun (kuva 2, kohta 2) kautta kolonniin (kuva 2, kohta 4). Näytteet injektoidaan laitteeseen (kuva 2, kohta 3) ja ne kulkeutuvat eluentin mukana kolonniin. Ennen varsinaista erotuskolonnia (kuva 2, kohta 4b) voidaan käyttää esikolonnia (kuva 2, kohta 4a), joka suojaaa erotuskolonnia likaantumislta. (SeQuant 2007, 3–4.)



KUVA 2. a: Ionikromatografian pelkistetty rakennekuva (perustuen SeQuant 2007, 3–4),
b: Ionikromatografian osat (Kuva: Annastiina Romppanen 2018)

Lopulta erottuneet ionit kulkeutuvat detektorille (kuva 2, kohta 6) ja tulokseksi saadaan ionien pitoisuudet näytteissä. Jos laitteessa on ionikromatografiassa yleisimmin käytössä oleva johtokykydetektori, voidaan sitä ennen käyttää suppressoria (kuva 2, kohta 5), joka vähentää eluentin johtokykyä ja sen aiheuttamaa taustahäiriötä sekä parantaa näytteen ionien havaitsemista. (SeQuant 2007, 12; Bhattacharyya & Rohrer 2012, xi, 6.)

3 TYÖN KOKEELLINEN OSA

3.1 Tutkittava tuote

Tutkittavan tuotteen raaka-aineena on professori Teruo Higan vuosina 1972–83 Okinawan yliopistossa, Japanissa kehittämä Effective Mikrobis (EM) –mikrobiseos, jota käytetään maailmanlaajuisesti muun muassa maataloudessa ja kasvinviljelyssä. EM:n tarkka koostumus ei ole julkista tietoa, mutta sen tiedetään sisältävän erilaisia synergisesti toimivia, luonnossa esiintyviä hyötymikrobeja, kuten maitohappo- ja fotosynteesibakteereja sekä hiivoja, eikä siinä ei ole kemikaaleja eikä geenimuunneltuja mikrobeja. Tuote valmistetaan sekoittamalla EM-seosta melassiin ja fermentoimalla noin kuukauden ajan. (Buerkert, Elango, Formowitz, Müller & Okumoto 2007, 649; Tuotteen esite 2017.)

Tuotetta käytetään kasviravinteena, hajunpoistoon, kompostoinnin tehostamiseen sekä lemmikki- ja tuotantoeläinten pinnallisten mikrobiperäisten vaivojen hoitoon. Käytössä havaittujen vaikutusten kerrotaan perustuvan seoksen mikrobien kykyyn sitoa ammoniakkia, typpeä, fosforia ja rikkivetyä biomassoihin sekä syrjäyttää ja korvata ympäristön haitalliset mikrobit. (Tuotteen esite 2017.)

3.2 Näytteet

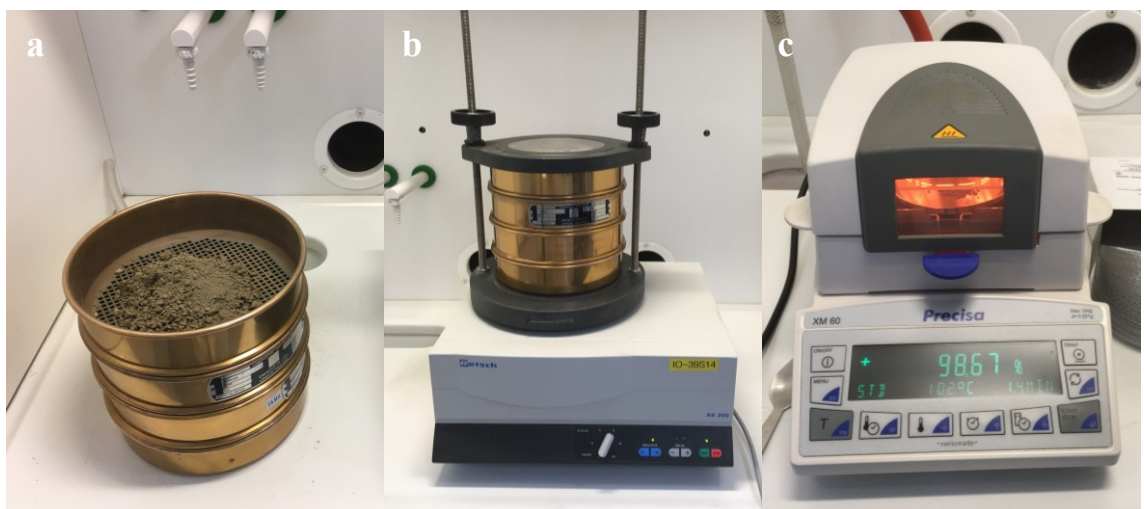
Näyteastioina käytettiin muovisia laatikoita ja ämpäreitä (kuva 3), joiden pohjalle laitettiin parin sentin kerros Biolan Kevytsoraa, suodatinkangas ja noin 3,6 l kasvialustaa. Eräänlaisina nollanäytteinä käytettiin pelkkää toimeksiantajan toimittamaa peltomultaa, josta poistettiin näytteiden tasalaatuistamiseksi suurimmat kasvinosat, kivet ja muut mahdolliset häiriötekijät, jotta saatiin käsitys myös mullan typpipitoisuudesta ennen minkäänlaisen lannoitteiden tai muiden maanparannusaineiden lisäämistä. Verrokinäytteissä oli samaa peltomultaa, jonka pinnalle levitettiin noin 100 ml lietelantaa ja sekoitettiin. Varsinaisia näytteitä varten lietelantaan oli lisätty toimeksiantajan ohjeistuksen mukaisesti 2 promillea tuotetta, jonka oli annettu vaikuttaa kahden viikon ajan.



KUVA 3. Näyteastioita vetokaapissa (Kuva: Annastiina Romppanen 2018)

Näyteastioista otettiin viikoittain pienemmät näytteet, joiden annettiin kuivua hieman normaalia huoneenlämpöä lämpimämmässä tilassa. Astioiden koko sisällön kuivumista ehkäistiin kastelemalla tarpeen mukaan sekä peittämällä suodatinkankaalla.

Kuivuneita näytteitä murskattiin raekoon pienentämiseksi ja seulottiin Retsch AS 200 -laitteella (kuva 4a, 4b) alle 4 mm kokoisen jakeen erottamiseksi määrittämiä varten (SFS-EN 12457-3 2002, 16). Näytteiden kuiva-aine- ja kosteuspitoisuusprosentit määritettiin noin 2 g näytettä Precisa XM 60 -kosteusanalysointilaitteella (kuva 4c).

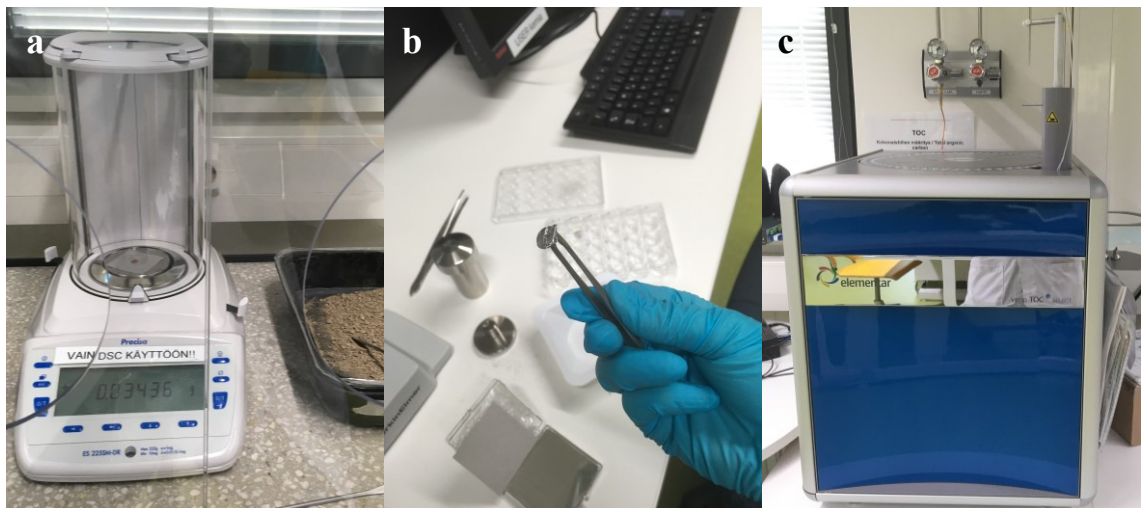


KUVA 4. a ja b: Seulonta, c: Kosteusanalysointilaitteet (Kuvat: Annastiina Romppanen 2018)

3.3 Kokonaistypen määrittäminen

Työssä käytettiin Elementar vario TOC select TOC/TN_b-analysointilaitetta (kuva 5c), jossa on NDIR (Non-Dispersive Infrared, valo hajottamaton) –detektori hiilidioksidin detektioita varten sekä NO-sensitiivinen elektrokemiallinen EC-detektori typpimäärittäykseen (Elementar Analysensysteme GmbH 2018). Polttolämpötila määrittäyksissä oli 850 °C (Elementar Analysensysteme GmbH 2017a, 5).

Standardinäytteenä käytettiin Elementarin maastandardia, jonka kokonaistyyppipitoisuus on $0,110 \pm 0,008 \%$, ja nollänäytteenä pelkkää tinafoliota. Näytteitä punnittiin 10–100 mg tinafolioneliöiden päälle (kuva 5a), foliot taiteltiin, puristettiin ilmatiiviiksi (kuva 5b) ja asetettiin laitteen näytekaruselliin ajoa varten (Elementar Analysensysteme GmbH 2017b, 135).



KUVA 5. a: Näytteen punnitus, b: Valmis näyte, c: TOC/TN_b-analysointilaitte (Kuvat: An-nastiina Romppanen 2018)

Ajon jälkeen standardinäytteen tuloksista luotiin standardisuora, jonka perusteella ohjelma laskee tulokset näytteille. Laitteen käyttöohjeen mukaan standardisuora kannattaa uusua jopa jokaisena työpäivänä, sillä ulkoisilla olosuhteilla on suuri vaikutus määrittäykseen (Elementar Analysensysteme GmbH 2017b, 49–50), joten työssä tehtiin niin. Jokaisen ajon lopussa ajettiin myös ylimääräiset standardinäytteet tulosten luotettavuuden varmistamiseksi. Lopulliset tulokset laskettiin kaavalla

$$c = \frac{m_N \cdot 100}{m_{kg} \cdot \text{kuiva} - \%}, \quad (3)$$

jossa c on typpipitoisuus (mg/kg kuiva-ainetta), m_N on näytteen sisältämän typen massa (mg), m_{kg} on näytteen massa (kg) ja $\text{kuiva} - \%$ on kuiva-aineen osuus näytteessä (%) (SFS-EN 16168 2012, 7).

Esikokeet

Ennen varsinaisia määrittämiä tehtiin esikokeita, joissa testattiin näytteiden analysoimista kosteina eli suoraan näytteenoton jälkeen ilman kuivaamista. Tulosten perusteella päätettiin käyttämään kuivattuja näytteitä.

3.4 Nitraatin määrittäminen

Määrittämiset tehtiin Dionex ICS-1000 –ionikromatografilla (kuva 7b), jossa oli automaattinen näytteensyöttäjä, Dionex IonPac AS14A –kolonni ja ASRS-ultra 4 mm –supressori. Eluenttina käytettiin 8 mM Na₂CO₃ / 1 mM NaHCO₃ –puskuriliuosta, jonka virtausnopeudeksi asetettiin 1 ml/min. Suppressorin virraksi määritettiin 43 mA.

Määrittämiseen sekä näytteiden käsittelyyn käytettiin aikaisemmin ammattikorkeakoulun ympäristölaboratoriossa standardin SFS-EN 12457-3 (2002) soveltuvien osien pohjalta kehitettyä ionien määrittämismenetelmää. Menetelmä ei siis ole täysin standardin mukainen, mutta se on todettu käyttötarkoitukseen sopivaksi.

Alussa tehtiin Merckin analyysilaatuisesta kaliumnitraatista UHP (Ultra High Purity, ultrapurhdas) –veteen 1000 mg/l kantaliuos, josta laimennettiin 10–100 mg/l nitraattia sisältävät standardiliuokset (taulukko 2). Niistä luotiin standardisuora, jota vasten kaikki analysoitavat näytteet ajettiin. Näyteputkien korkit loppuivat kesken opinnäytetyön teon eivätkä uudet ehtineet saapumaan ennen työn lopettamista, joten nitraattipitoisuuksia ei ehditty määrittää koko seurantajakson ajalta.

TAULUKKO 2. Nitraattistandardiliuosten valmistus 50 ml mittapulloihin (* välilaimennos kantaliuoksesta, standardiliuokset välilaimennoksesta)

liuos	pipetointi * (ml)	<i>c</i> (mg/l)
kantaliuos	-	1000
välilaimennos	5	100
STD1	5	10
STD2	10	20
STD3	15	30
STD4	20	40
STD5	25	50
STD6	30	60
STD7	35	70
STD8	40	80
STD9	45	90
STD10	= välilaimennos	100

Näytteiden kosteuspitoisuuden perusteella laskettiin 40 g kuiva-ainetta vastaava massa kaavalla (2)

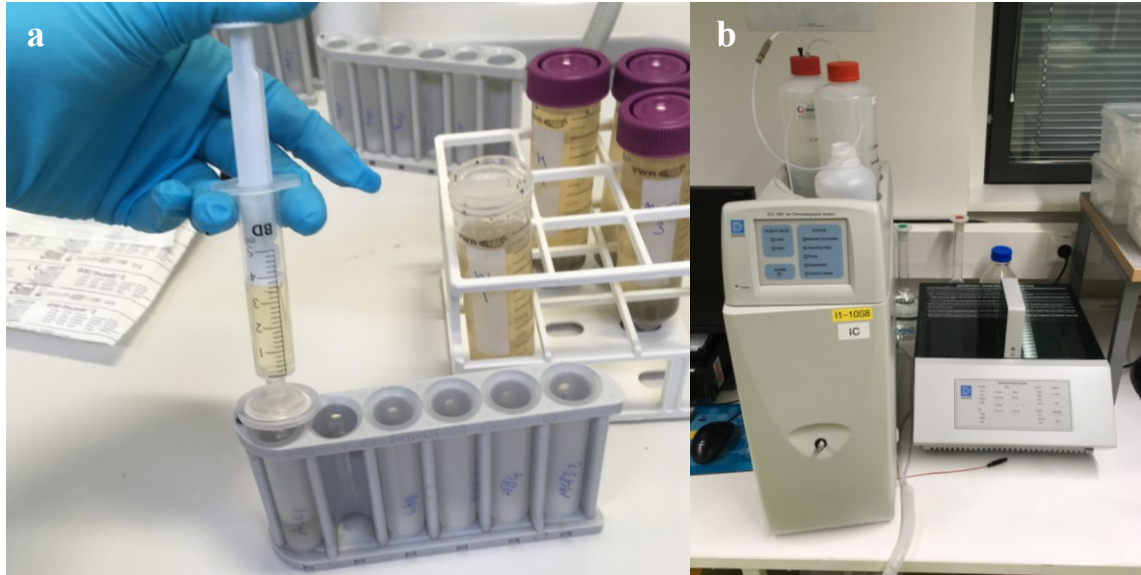
$$m = 40 \text{ g} + 40 \text{ g} \cdot \frac{\text{kosteus} - \%}{100}, \quad (4)$$

jossa m on punnittava massa (g) ja *kosteus*-% on kosteuspitoisuusprosentti (%), ja punnittiin näytteet. Näytteet ja 400 ml ionivaihdettua vettä lisättiin muovipulloihin ja sekoitettiin tasoravistelijassa 200 rpm 16 ± 0,5 tunnin ajan nitraatin uuttamiseksi veteen (kuva 6a). Uutetuista näytteistä sentrifugoitiin 45 ml 3000 rpm (kierrosta minuutissa) 25 minuutin ajan (kuva 6b). (SFS-EN 12457-3 2002, 12–36.)



KUVA 6. a: Ravistelu b: Näyte ennen ja jälkeen sentrifugoinnin (Kuvat: Annastiina Romppanen 2018)

Sentrifugoiduista näytteistä suodatettiin 5 ml 45 µm ruiskusuodattimen läpi IC-laitteen näyteputkiin (kuva 7a). Osasta näytteitä mitattiin myös pH ja johtokyky, sillä ne voivat vaikuttaa näytteen liukoisuusominaisuuksiin. (SFS-EN 12457-3 2002, 12–36.)



KUVA 7. a: Suodatus b: IC-laite (Kuvat: Annastiina Romppanen 2018)

Nollanäytteenä käytettiin UHP-vettä ja ajojen yhteydessä ajettiin myös tunnetun pitoisia standardiliuoksia ajon onnistumisen varmistamiseksi. Lopulliset tulokset laskettiin laitteen antamien tulosten perusteella kaavalla

$$c = c_{IC} \cdot \frac{V_u + V_n}{m}, \quad (5)$$

jossa c on nitraattipitoisuus (mg/kg kuiva-ainetta), c_{IC} on laitteelta saatu nitraattipitoisuus (mg/l), V_u on uuttoliuoksen tilavuus eli 400 ml (l), V_n on näytteen sisältämä kosteus (l) ja m on näytteen sisältämän kuiva-aineen massa (kg) (SFS-EN 12457-3 2002, 22).

Esikokeet

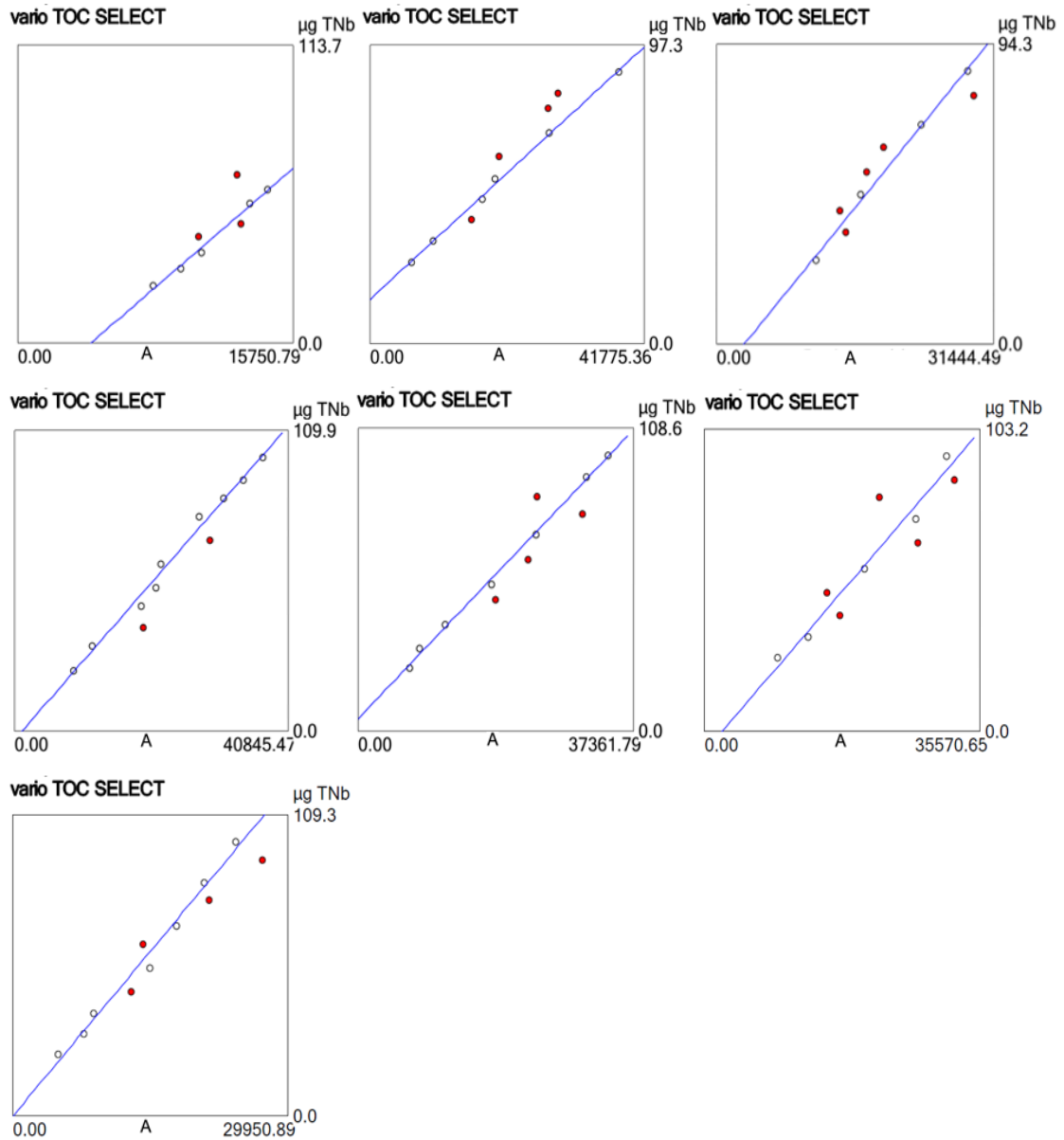
Esikokeissa testattiin kosteiden näytteiden käyttöä kuivattujen sijasta, erimuotoisia pulloja ravistelua varten sekä lyhyempää ravistelu-aikaa. Tulosten pohjalta sekä kosteiden näytteiden hankalamman käsittelyn takia päädyttiin käyttämään menetelmän mukaisesti kuivattuja näytteitä. Pyöreäpohjaisia pulloja oli laboratoriossa saatavilla enemmän kuin

kulmikas pohjaisia pulloja, joten työssä käytettiin sellaisia. Ravisteluajoja testattiin kahdesta tunnista 16 tuntiin eli yön yli ja tulosten perusteella sekä työskentelyn jaksottamisen takia päätettiin noudattaa menetelmässä annettua 16 tunnin ravistelu-aikaa.

Työn aikana kokeiltiin myös oletetusti tasalaatuisemman, kaupallisen kukkamullan käyttämistä peltomullan sijasta. Käytössä olleesta kukkamullasta tehdyt näytteet eivät kuitenkaan sentrifugoituneet kunnolla liian turvepitoisuuden takia, eikä aikaa käytetty enää toisenlaisten kukkamultien kokeilemiseen, vaan päätettiin tehdä alkuperäisestä peltomullasta mahdollisimman paljon rinnakkaisia näytteitä.

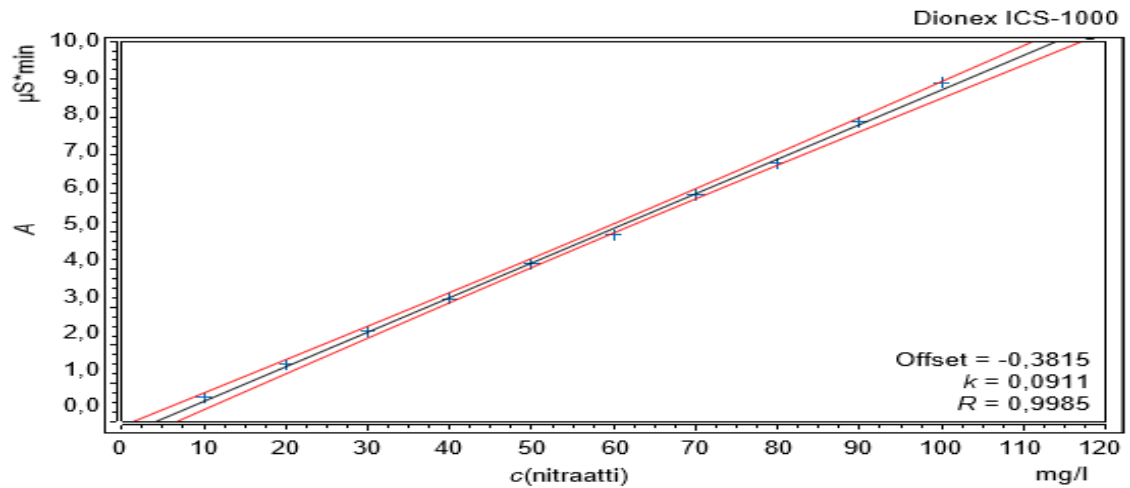
4 TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY

Kokonaistypelle tehtiin joka viikko uusi standardisuora (kuvio 3). Suorien korrelaatiokertoimet vaihtelivat välillä 0,982524–0,997964.



KUVIO 3. Kokonaistypen standardisuorat eri viikoilta

Nitraatin standardisuoran (kuvio 4) korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,9985. Kaikkien suorien korrelaatiokertoimet ovat siis yli 0,98, jolloin suoria voidaan pitää onnistuneina.



KUVIO 4. Nitraatin standardisuora

Näytteille laitteilta saadut tulokset muutettiin yksikköön mg/kg kaavalla (3)

$$\begin{aligned}
 c(\text{Ma, viikko 0}) &= \frac{m_N \cdot 100}{m_{\text{kg}} \cdot \text{kuiva} - \%} \\
 &= \frac{m \cdot \frac{\text{TNb} - \%}{100 \%} \cdot 100 \%}{\frac{m}{1000000 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}} \cdot \text{kuiva} - \%} \\
 &= \frac{26,56 \text{ mg} \cdot \frac{0,204 \%}{100 \%} \cdot 100 \%}{\frac{26,56 \text{ mg}}{1000000 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}} \cdot 98,68 \%} \\
 &= 2067 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}
 \end{aligned}$$

ja kaavalla (5)

$$\begin{aligned}
 c(\text{Mc, viikko 0}) &= c_{\text{IC}} \cdot \frac{V_u + V_n}{m} \\
 &= c_{\text{IC}} \cdot \frac{V_u + \frac{40 \text{ g} \cdot \frac{\text{kosteus} - \%}{100 \%}}{1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}}{m} \\
 &= 19,593 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot \frac{0,4 \text{ l} + \frac{40 \text{ g} \cdot \frac{1,32 \%}{100 \%}}{1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}}{0,04 \text{ kg}} \\
 &= 196 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}
 \end{aligned}$$

ja tuloksista laskettiin keskiarvot. Pitoisuuksien keskiarvot c esitetään taulukossa 3, johon on merkitty myös rinnakkaisten näytteiden määrät N sekä Excel-ohjelmalla lasketut keskihajonnat s . Laitteilta saadut tulokset kokonaisuudessaan esitetään liitteissä 3 ja 4.

TAULUKKO 3. Tulokset

näyte	t (vko)	c_{TNb} (mg/kg)	N (kpl)	s (mg/kg)	c_{NO_3} (mg/kg)	N (kpl)	s (mg/kg)
multanolla	0	1700	8	310	230	5	84
verrokki	0	1900	9	380	210	6	52
näyte	0	2000	7	500	220	7	40
multanolla	1	1800	14	210	230	5	39
verrokki	1	2000	17	370	490	7	71
näyte	1	2000	16	240	540	7	108
multanolla	2	1700	11	260	220	2	10
verrokki	2	2100	11	550	600	2	54
näyte	2	2000	12	480	610	2	53
multanolla	3	1800	10	670	200	3	31
verrokki	3	1900	10	420	480	3	201
näyte	3	2000	9	430	490	3	60
multanolla	4	1800	9	390			
verrokki	4	2200	9	430			
näyte	4	2100	9	370			
multanolla	5	1900	3	420			
verrokki	5	2100	3	560			
näyte	5	1800	3	180			
multanolla	6	1400	3	80			
verrokki	6	2400	3	110			
näyte	6	2100	3	410			

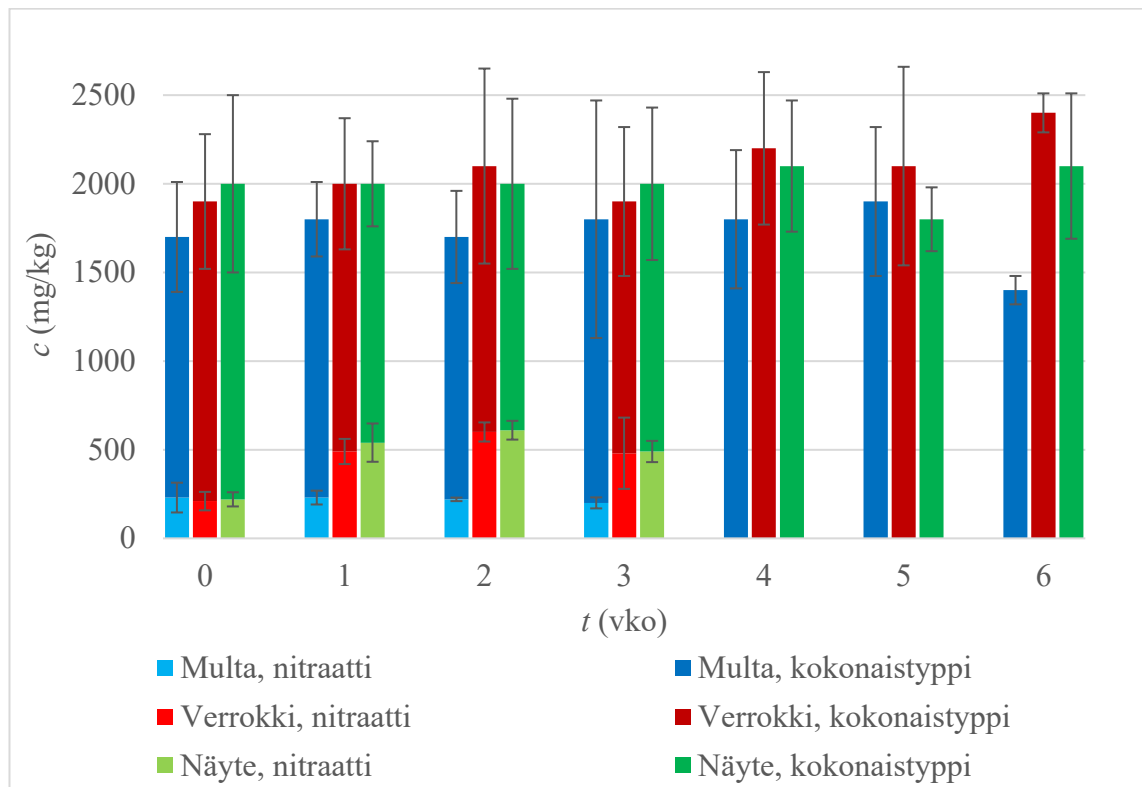
Ajojen yhteydessä ajettujen standardinäytteiden tuloksia verrattiin todellisiin pitoisuuksiin (taulukko 4). Kaikki mitatut pitoisuudet ovat lähellä oikeita, joten ajoja voidaan pitää onnistuneina ja muidenkin näytteiden tuloksia oikean suuntaisina. Standardinäytteiden tulokset on merkitty liitteiden 3 ja 4 tulostaulukoihin vihreällä värillä.

TAULUKKO 4. Standardinäytteiden tulokset

näyte	$C_{todellinen}$	k.a.	$C_{pienin\ mitattu}$	$C_{suurin\ mitattu}$
maastandardi	0,110 %	0,120 %	0,101 %	0,141 %
STD2	20 mg/l	20,1 mg/l	19,9 mg/l	20,6 mg/l
STD4	40 mg/l	39,8 mg/l	39,7 mg/l	39,9 mg/l

Liitteessä 5 esitetään pH- ja johtokykymittausten tulokset. Tuloksista nähdään, että kolmannella viikolla pH oli kaikissa näytteissä samalla tasolla, mutta johtokyky oli selvästi suurempi lietalantaa sisältäneissä verrokki- ja varsinaisissa näytteissä kuin pelkissä multanäytteissä. Kuudennen viikon mittauksessa sekä pH että johtokyky olivat pienimpiä multanollissa ja näytteiden tulokset olivat laskeneet kolmanteen viikkoon verrattuna.

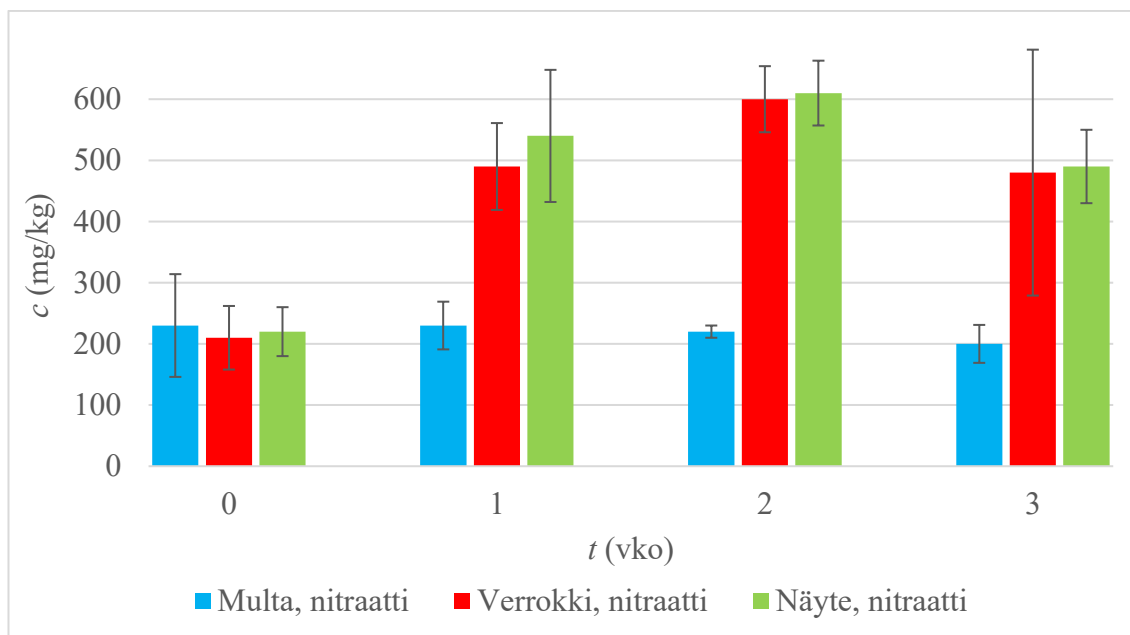
Multanolla-, verrokki- ja varsinaisten näytteiden kokonaistyyppi- ja nitraattipitoisuuksien keskiarvoista piirrettiin kuvaaja (kuvio 5), josta nähdään pitoisuuksien muuttuminen näytteissä kuuden viikon seurantajakson aikana. Pylväät virhepalkkeineen piirrettiin samaan kuvaajaan, jolloin voidaan verrata myös pitoisuuksia toisiinsa.



KUVIO 5. Kokonaistyyppi- ja nitraattipitoisuuksien muuttuminen näytteissä

Kuviosta nähdään, että kokonaistypen pitoisuus ei vaihtelee säännönmukaisesti ajan kuluessa tai erilaisten näytteiden välillä, ainoastaan pelkkää multaa sisältäneiden näytteiden pitoisuus on matalin lähes koko seurantajakson ajan, viidettä viikkoa lukuun ottamatta. Nitraattipitoisuus sen sijaan lähtee pelkkää multaa sisältäneissä näytteissä lievään laskuun ja muissa se nousee aluksi ja laskee vasta kolmannen viikon kohdalla. Tuotteella käsiteltyjen näytteiden tulos on jatkuvasti suurempi kuin pelkällä lannalla käsiteltyjen, mutta

ero on suhteellisen pieni, maksimissaan kymmeniä milligrammoja. Nitraattipitoisuudet piirrettiin myös omaan kuvaajaansa (kuvio 6), josta eron näkee selvemmin.



KUVIO 6. Nitraattipitoisuuden muuttuminen näytteissä

Esikokeiden tulokset

Molempia pitoisuuksia analysoitiin sekä kuivatuista että kosteista näytteistä. Näytteiden kokonaistyyppipitoisuudet olivat samaa kokoluokkaa, mutta kosteiden näytteiden tuloksissa oli hieman enemmän hajontaa.

Nitratipitoisuuksissa ei ollut selviä eroja kuivien ja kosteiden näytteiden välillä. Kun ravistelussa käytettiin kulkikas pohjaisia pulloja, saatiin hieman mutta ei merkittävästi suurempia pitoisuuksia kuin pyöreä pohjaisilla pulloilla. Uuton ravisteluajan muuttaminen vaikutti tuloksiin siten, että pidemmällä ravisteluajalla saatiin samalle näytteelle suurempi pitoisuus ja pienempi keskihajonta.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Opinnäytetyön tavoite saavutettiin ja tuloksista saadaan suuntaa antava kuva tuotteen vaikutuksesta kasvualustan typpipitoisuuteen sekä pohja jatkotutkimuksille. Laboratorioolosuhteissa saatujen tulosten perusteella vaikuttaa mahdolliselta, että tutkitun tuotteen käytöllä voi olla positiivinen vaikutus kasvualustan nitraattipitoisuuteen. Nitraatin määrä onkin kasvien kasvun kannalta oleellisempi kuin kokonaistypen määrä. Erot tuotteella käsiteltyjen ja käsittelemättömien näytteiden välillä ovat kuitenkin pieniä.

Tutkimusta kannattaisi jatkaa kenttäkokeilla, jotta nähtäisiin todellisten olosuhteiden, kuten maaperän, sään ja pellolla kasvavien kasvien vaikutus tuotteen toimintaan ja typen kiertoon. Näytteitä voitaisiin ottaa maan lisäksi kasveista ja tutkia niiden eri osien sisältämän typen määrän eroja tuotteella käsitellyssä ja käsittelemättömässä maassa kasvaneiden kasvien välillä. Myös muut tuotteelle luvatut vaikutukset olisivat hyviä tutkimuskohteita ja käytössä havaittu, mahdollinen kasvien kasvua parantava vaikutus perustuukin luultavasti useiden tuotteen eri ominaisuuksien yhteisvaikutukseen.

Todellisiin olosuhteisiin verrattaessa laboratoriomittakaavan koejärjestelyssä käytettiin matalia näyteastioita, suurimmaksi osaksi 10 cm korkuisia laatikkoja. Normaalisti maanäyte otetaan lapiolla tai kairalla 20 cm syvyisesti (Suomen Ympäristöpalvelu n.d.), jota ei käytössä olleilla laatikoilla pystytty toteuttamaan. Näyteastioiden sisältö myös kuivui nopeasti, jolloin niistä haihtui ainakin vettä ja mahdollisesti muitakin yhdisteitä. Astioissa oli haihduttavaa pinta-alaa enemmän kasvualustan määrään nähden, joten kaasujen haihtuminen oli oletettavasti suurempaa kuin todellisessa tilanteessa. Tämä vaikuttanee varsinkin kokonaistypen tuloksiin, sillä mikrobien toiminnan seurauksena tai sivutuotteena muodostuu typpeä sisältäviä kaasuja. Laboratoriokokeessa tärkeintä oli kuitenkin se, että näytteet olivat mahdollisimman samanlaisia ja siten vertailtavissa, vaikka ne eivät vastaakaan täysin todellista tilannetta.

Maanäytteistä, varsinkin maan, lannan ja tuotteen seoksista, ei ole kuitenkaan mahdollista saada täysin tasalaatuisia, joten tuloksissa on hajontaa. Tulosten tarkkuutta olisi voinut parantaa olosuhteiden parempi hallittavuus, sillä lietelantaa ei saatu sekoitettua multaan täysin tasaisesti, kosteustaso ei pysynyt samanlaisena eri näyteastioissa eikä näytteiden kuivattaminen tapahtunut aina täsmälleen samassa lämpötilassa. Samanlaisista näytteistä

tehdyt rinnakkaiset määritykset tasaavat kuitenkin olosuhteista johtuvaa vaihtelua, näytteiden kosteuspitoisuudet otettiin huomioon tulosten käsittelyssä ja näytteiden käsittely oli muilta osin aina samanlaista, joten tuloksia voidaan pitää vertailtavina ja vähintään suuntaa antavina.

Suurin virhelähde työssä on näytteenotto ja sen merkitys korostui varsinkin kokonaistypimäärityksessä, sillä näytettä punnittavat massat olivat hyvin pieniä. Näyteastioista otettiin kuivumaan mahdollisimman edustava näyte ottamalla maata eri puolilta astiaa ja samoin punnitukseen otettiin kuivunutta maata sieltä täältä. Astioita säilytettiin lannan hajun takia vetokaapissa ja tätä varten oli käytössä yksi vetokaappi. Jos käytettävissä olisi ollut enemmän tilaa, olisi voitu tehdä enemmän samanlaisia näyteastioita ja ottaa niistä enemmän rinnakkaisia näytteitä, sillä näytteenotossa täytyi huomioida myös näytteiden riittävyys koko seurantajakson ajalle. Uusia näytteitä pystyttiin tekemään vain, kun vanhempien astioiden sisältöjä mahtui yhdistämään. Tuloksia voisikin varmistaa ja tarkentaa suuremmalla koejärjestelyllä, sillä käytettävissä ollut tila rajoitti rinnakkaisten näytteiden määrää.

Toisaalta paljon suurempi näytemäärä olisi hankaloittanut työn aikataulutusta, sillä ionikromatografia käytettiin kesän aikana paljon myös toisessa projektissa. Aikaa meni myös uuden TOC/TNb-analysaattorin käytön opetteluun sekä ongelmiin IC:n kanssa. Lisäksi opinnäytetyön aikana kirjoitettiin käyttöohje kiinteiden näytteiden analysoinnille TOC/TNb-laitteella.

IC:lla ilmeni ongelma suppressorin vuotamisen kanssa, mutta se ei näyttänyt vaikuttavan tuloksiin ja vuoto näkyi vain pisimpien ajojen lopussa. Standardisuora saatiin onnistumaan hyvällä korrelaatiokertoimella ja joka ajon yhteydessä ajettujen standardinäytteiden tulokset olivat hyviä, joten ajojen voidaan todeta onnistuneen ja tulosten olevan sillä perusteella luotettavia vuodosta huolimatta. Myös näyteputkien korkkien loppuminen aiheutti ongelman, sillä uudet eivät ehtineet saapua ajoissa eikä kaikkia nitraattinäytteitä ehditty analysoimaan, jolloin olisi saatu parempi kuva nitraattipitoisuuksien muutoksista.

Myös kokonaistyyppiajojen standardisuorat sekä standardinäytteiden tulokset olivat onnistuneita joka ajossa. Laite antoi jatkuvasti näytteille ”TNb no peak end” –virheilmoituksen eikä virhe poistunut pitkilläkään integrointiajoilla, mutta tällä ei pitäisi olla merkittävää vaikutusta tuloksiin, sillä piikkien kuvaajissa ei näkynyt suurta häntimistä tai muuta syytä

virheilmoitukselle. Jatkossa olisi kuitenkin hyvä löytää virheilmoituksen aiheuttaja ja voitaisiin testata myös saman standardisuoran käyttöä eri päivinä ajetuille näytteille, sillä tässä työssä joka kerta erikseen tehdyt suorat ovat hyvin samanmuotoisia.

Osasta näytteitä mitattiin myös pH ja johtokyky, sillä lietelanta saattaa alentaa maan pH:ta (Seuri 2018), joka vaikuttaa näytteen liukoisuuskäyttäytymiseen (SFS-EN 12457-3 2002, 36). Johtokyky oli kaikissa mittauksissa pienin multanollissa eli ne sisälsivät vähemmän vesiliukoisia suoloja kuin lietelantaa sisältäneet näytteet. Kolmannen viikon mittauksessa pH-tulokset olivat kaikissa näytteissä samaa tasoa, mutta kuudennen viikon mittauksessa multanollat olivat selvästi lantaa sisältäneitä näytteitä happamampia. Lisäksi kuudennella viikolla näytteet olivat tulleet happamammiksi ja niiden vesiliukoisten suolojen pitoisuus oli laskenut kolmanteen viikkoon verrattuna.

Vastaavia määrittämiä varten työssä käytetyt menetelmät kannattaisi validoida esimerkiksi toistettavuuden varmistamiseksi, mutta siihen ei ollut tässä opinnäytetyössä aikaa, sillä menetelmän validointi itsessään olisi jo opinnäytetyön laajuinen aihe. Työssä ei myöskään ollut tarkoituksena saada tarkkoja arvoja pitoisuuksille vaan verrata eri näytteille saatuja tuloksia toisiinsa, ja tärkeimmät tulokset ovat erot samalla kerralla otettujen tuotteella käsiteltyjen ja käsittelemättömien näytteiden välillä.

Tulosten luotettavuuden lisäksi täytyi pohtia työn tutkimuseettisyyttä, sillä työtä tehdessä toivottiin tietenkin työn toimeksiantajalle suotuisaa tulosta. Toivotun lopputuloksen ei annettu vaikuttaa tulosten käsittelyyn, vaan kaikki tulokset huomioitiin ja esitetään lopullisessa työssä samalla painoarvolla.

Effective Microbes –mikrobiseoksen vaikutuksesta kasvualustan laatuun ja ravinnepitoisuuden on tehty myös aikaisempia tutkimuksia, mutta tulokset ovat ristiriitaista. Esimerkiksi Brutschin, Mnkenin ja Ncuben (2011, 652–653) tutkimuksessa EM:n lisääminen kasvatti maan sekä siinä kasvaneiden kasvien lehtien typpipitoisuutta sadonkorjuuaikana. Toisaalta Müller ja Schenck zu Schweinsberg-Mickan (2009) totesivat tutkimuksessaan EM:n lisäämisen kasvattavan maan typpipitoisuuksia vain vähän tai ei ollenkaan ja vaikutuksen olevan samanlainen lisättäessä steriloitua seosta, joten tulosten arvellaan johtuvan tutkitun EM-tuotteen sisältämistä muista ainesosista eikä mikrobien toiminnasta.

Myös pelkkää EM:llä käsiteltyä lietelantaa on tutkittu. Temminghoff, van der Stelt, van Vliet ja van Riemsdijk (2007) tulivat siihen tulokseen, ettei EM:n tai muiden tutkittujen lisäaineiden lisääminen lietelantaan vaikuttanut sen kemiallisiin ominaisuuksiin, kuten pH, kokonaistyyppi- tai nitraattipitoisuus.

Ajithan, Ignesh, Saravanan ja Sathish Kumar (2013, 16) tutkivat EM:n vaikutusta kompostointiin ja totesivat, että EM:llä käsitelty komposti kompostoitui nopeammin ja oli ravinnerikkaampi kuin tavallinen komposti. Syyksi esitetään mikrobien tuottamien entsyymien toiminta. Lisäksi EM:llä käsitellyn kompostin käyttö paransi kotitalouksien vihannes- ja koristekasviviljelysten saantoa verrattuna tavalliseen kompostiin.

Myös Jusoh, Latiff ja Manaf (2013, 1) esittävät EM:n käytön lisäävän ravinteiden mineralisaatiota kompostoinnissa. Toisaalta Buerkert, Elango, Formowitz, Müller ja Okumoto (2007, 654) eivät huomanneet EM:n lisäämisellä olevan vaikutusta kompostoitumiseen. Kompostoinnin tehostaminen voisi kuitenkin olla myös tässä työssä tutkitulle tuotteelle kasviraavinnetta kannattavampi käyttötarkoitus ja jatkotutkimuskohde.

LÄHTEET

- Ajithan, C., Ignesh, A., Saravanan, P. & Sathish Kumar, S. 2013. Eco-friendly practice of utilization of food wastes. *International Journal of Pharmaceutical Science Invention* 2 (1), 14–17.
- Bhattacharyya, L. & Rohrer, J. S. 2012. *Applications of Ion Chromatography for Pharmaceutical and Biological Products*. Hoboken/NJ: John Wiley & Sons, Inc.
- Brutsch, M. O., Mnkeni, P. N. S. & Ncube, L. 2011. Agronomic suitability of effective micro-organisms for tomato production. *African Journal of Agricultural Research* 6 (3), 650–654.
- Buerkert, A., Elango, F., Formowitz, B., Müller, T. & Okumoto, S. 2007. The role of “effective microorganisms” in the composting of banana (*Musa ssp.*) residues. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170 (5), 649–656.
- Elementar Analysensysteme GmbH. 2017a. Short Manual. vario TOC cube vario TOC select
- Elementar Analysensysteme GmbH. 2017b. vario TOC cube vario TOC select TOC/TN Analyzer. Operating instructions. Luettavissa laitteen tietokoneella.
- Elementar Analysensysteme GmbH. 2018. vario TOC select. Luettu 13.4.2018. <https://www.elementar.de/en/products/toc-water-analysis/vario-toc-select.html>
- Evira. 2018. Lannoitteet ja lannoitevalmisteet. Luettu 22.5.2018. <https://www.evira.fi/kasvit/lannoitevalmisteet/lannoitteet-ja-lannoitevalmisteet/>
- Jaarinen, S. & Niiranen, H. 2008. *Laboratorion analyysitekniikka*. 5.–6. painos. Helsinki: Edita.
- Jusoh, M. L. C., Latiff, P. A. & Manaf, L. A. 2013. Composting of rice straw with effective microorganisms (EM) and its influence on compost quality. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 10 (17).
- Kapuinen, P. 2013. *Orgaaniset lannoitevalmisteet kasvinravitsemuksessa*. MTT Kasvin tuotannon tutkimus. PDF-dokumentti. Luettu 13.4.2018. http://www.mtt.fi/wwwdoc/kestavastikiertoon/Kapuinen_Orgaaniset_lannoitevalmisteet_kasvinravitsemuksessa.pdf
- Klotz, M. G. & Stein, L. Y. 2016. The nitrogen cycle. *Current Biology* 26, R83–R101.
- Kolehmainen, E., Pellikka, H. & Virtanen, S. 2006. *Maatalouden lannoitteet*. Luettu 13.4.2018. <https://www.slideserve.com/vinson/maatalouden-lannoitteet>
- Müller, T. & Schenck zu Schweinsberg-Mickan, M. 2009. Impact of effective microorganisms and other biofertilizers on soil microbial characteristics, organic-matter decomposition, and plant growth. Abstract. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 172 (5), 704–712.

Orgaanisen kemian verkosto. 2005. Alkuaineanalyysi. Luettu 19.6.2018. <http://virtuaali.tkk.fi/fi/orgaaninenkemialabraopas/metodit/karakterisointi/alkuaineanalyysi.htm>

Organic Manures. 2017. Teagasc. Luettu 13.4.2018. <https://www.teagasc.ie/crops/soil-soil-fertility/organic-manures/>

Rajala, J. 2006. Luonnonmukainen maatalous. Julkaisuja no 80. Mikkeli: Helsingin yliopiston Maaseudun tutkimus- ja koulutuskeskus.

Seuri, P. 2018. Kierrätysravinteiden käyttö (Orgaaninen lannoitus). PDF-dokumentti. Luettu 27.6.2018. <http://www.ilmase.fi/site/wp-content/uploads/2018/01/Kierr%C3%A4tysravinteiden-k%C3%A4ytt%C3%B6.pdf>

SeQuant. 2007. A practical guide to ion chromatography. An introduction and troubleshooting manual. PDF-dokumentti. Luettu 14.7.2018. http://nestgrp.com/pdf/Zp1/Sp1/ION_Manual.pdf

SFS-EN 12457-3. 2002. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti uutto-liuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 l/kg ja 8 l/kg materiaaleille, joiden kiintoaineksen osuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa). Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 22.5.2018. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

SFS-EN 16168. 2012. Sludge, treated biowaste and soil. Determination of total nitrogen using dry combustion method. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 15.5.2018. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

Sherwood, L., Willey, J. & Woolverton, C. 2009. Prescott's Principles of Microbiology. 7. painos. New York/NY: McGraw-Hill.

Suomen Ympäristöpalvelu. N.d. Viljavuustutkimukset. Luettu 14.7.2018. <http://www.suomenymparistopalvelu.fi/index.php?p=Viljavuustutkimus2012>

Suomi, J. 2009. Kemiallisen näytteen esikäsittely. Helsinki: Otava.

Temminghoff, E. J. N., van der Stelt, B., van Riemsdijk, W. H. & van Vliet, P. C. J. 2007. Volatilization of ammonia from manure as affected by manure additives, temperature and mixing. Abstract. Bioresource Technology 98 (18), 3449–3455.

Toimeksiantajan kotisivut. 2016. Tarkempia tietoja ei esitetä opinnäytetyössä.

Tuotteen esite. 2017. PDF-dokumentti. Tarkempia tietoja ei esitetä opinnäytetyössä.

Yara. 2018. Typpi. Luettu 13.4.2018. <https://www.yara.fi/lannoitus/ravinteet/typpi/>

Zumdahl, S. A. & Zumdahl, S. S. 2007. Chemistry, 7. painos. Boston/MA: Houghton Mifflin Company.

LIITTEET

Liite 1. Kokonaistypen standardisuorat

1 (4)

MERKINTÖJEN SELITYKSET

nolla = pelkkä tinafolio

m = näytteen massa

TNb = kokonaistyyppipitoisuus

yliviivattu/kuvaajassa punainen pallo = jätetty pois standardisuoralta

r = korrelaatiokerroin

STD = standardimaa 0,110 %

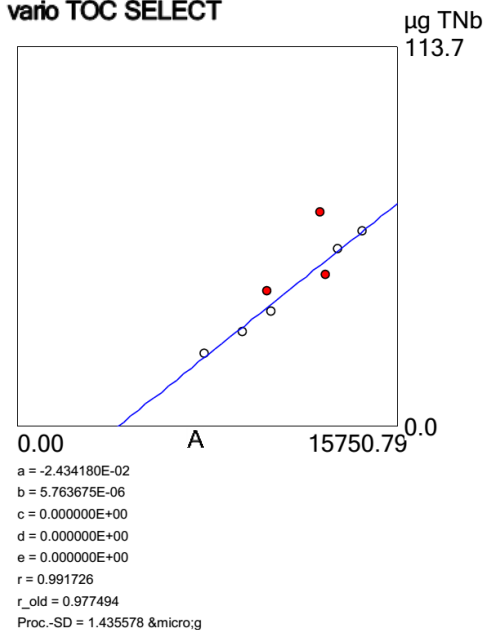
TNb A = piikin pinta-ala

a-e = suoran yhtälön kertoimia

VIIKKO 0

näyte	m (mg)	TNb A	TNb (%)
nolla	181,16	195	0
STD	20,00	7936	0,101
STD	25,84	9544	0,114
STD	31,30	10699	0,116
STD	36,79	10565	0
STD	41,22	12985	0
STD	48,21	13462	0,108
STD	53,13	14514	0,110
STD	58,15	12753	0

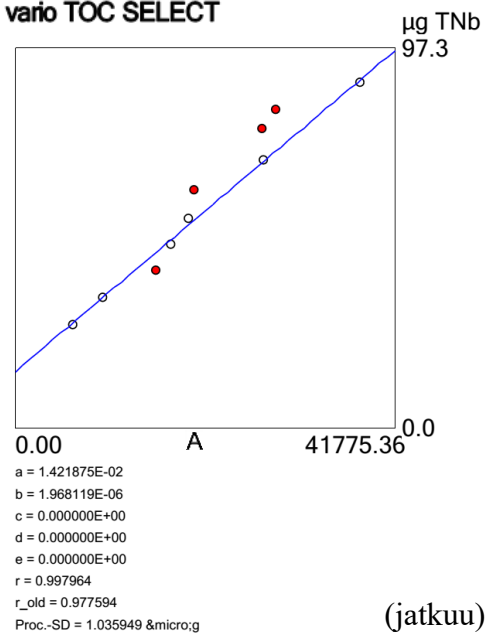
vario TOC SELECT



VIIKKO 1

näyte	m (mg)	TNb A	TNb (%)
nolla	181,78	133	0
STD	23,81	6476	0,112
STD	30,33	9770	0,109
STD	36,53	15571	0
STD	42,48	17283	0,113
STD	48,62	19182	0,106
STD	55,32	19760	0
STD	62,14	27473	0,109
STD	69,53	27241	0
STD	74,01	28761	0
STD	80,4	38111	0,111

vario TOC SELECT

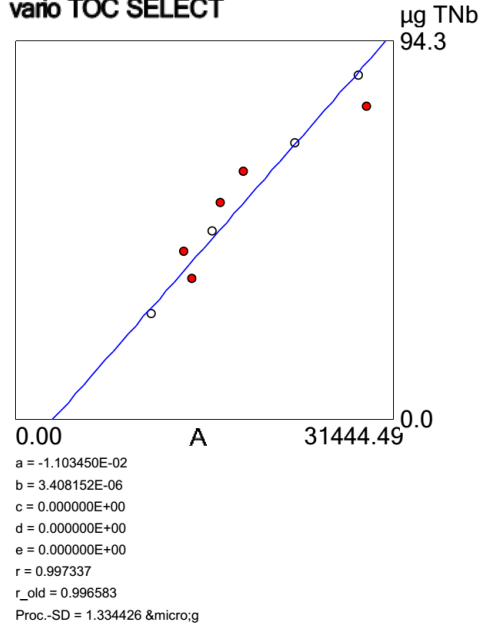


(jatkuu)

VIKKO 2

näyte	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)
nolla	177,71	294	0
STD	23,95	11647	0,115
STD	31,83	15022	0
STD	37,85	14301	0
STD	42,46	16721	0,106
STD	49,06	17322	0
STD	56,07	19235	0
STD	62,46	23618	0,11
STD	70,83	29486	0
STD	77,91	28880	0,111

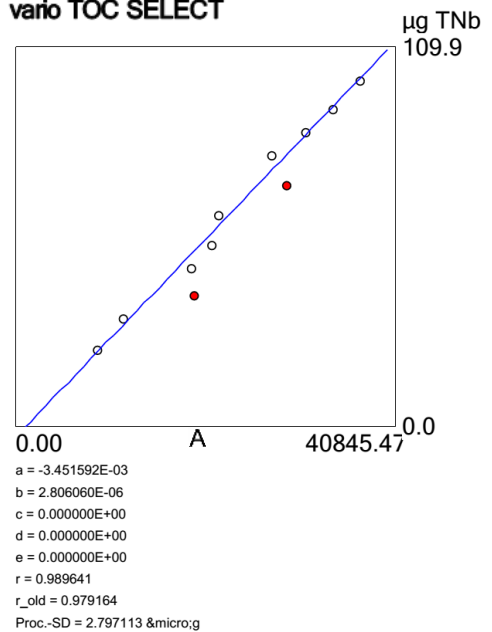
vario TOC SELECT



VIKKO 3

näyte	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)
nolla	183,61	309	0
STD	19,72	9192	0,109
STD	28,21	11922	0,103
STD	34,36	19613	0
STD	41,38	19301	0,12
STD	47,57	21494	0,118
STD	55,16	22221	0,105
STD	63,38	29448	0
STD	70,96	27853	0,104
STD	77,21	31541	0,109
STD	83,29	34508	0,111
STD	90,83	37441	0,111

vario TOC SELECT

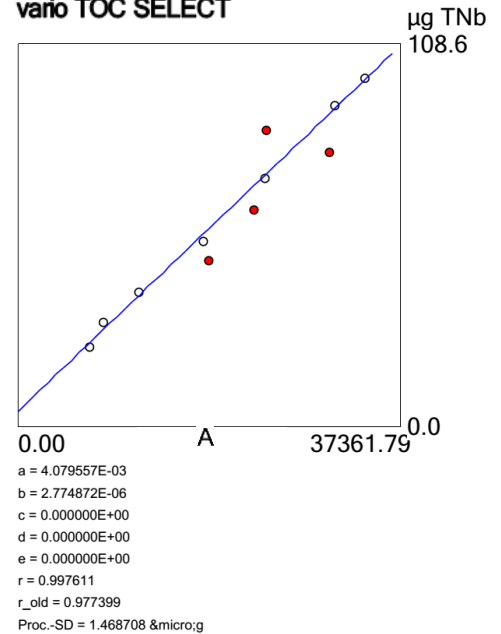


(jatkuu)

VIKKO 4

näyte	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)
nolla	185,24	117	0
STD	20,4	7151	0,116
STD	26,57	8461	0,102
STD	34,58	12014	0,107
STD	42,48	18826	0
STD	47,51	18232	0,114
STD	55,87	23249	0
STD	63,7	24293	0,112
STD	70,74	30538	0
STD	76,11	24472	0
STD	82,79	31100	0,109
STD	89,74	34082	0,11

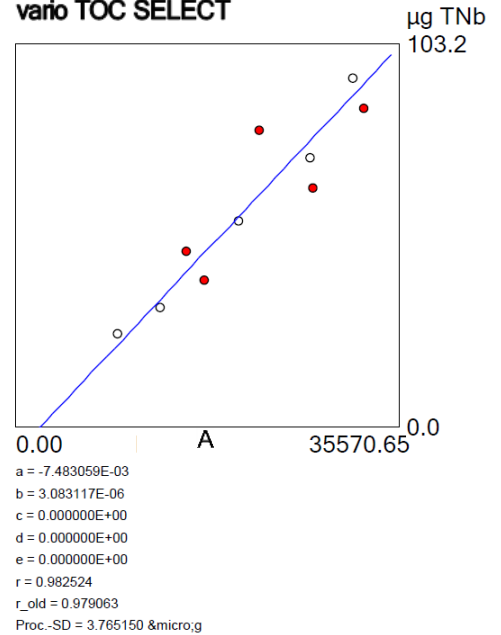
vario TOC SELECT



VIKKO 5

näyte	<i>M</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)
nolla	182,63	220	0
STD	22,55	9730	0,097
STD	28,97	13619	0,117
STD	35,76	17710	0
STD	42,92	16099	0
STD	50,14	20876	0,112
STD	58,36	27760	0
STD	65,64	27563	0,117
STD	72,5	22891	0
STD	77,82	32557	0
STD	85,25	31553	0,105

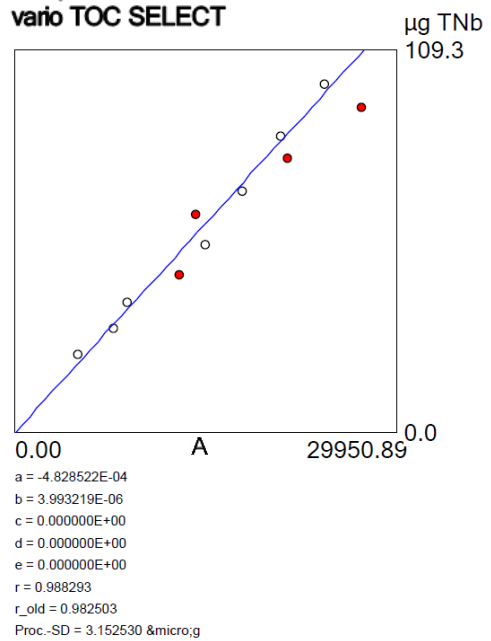
vario TOC SELECT



VIKKO 6

näyte	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)
nolla	181,44	139	0
STD	20,01	5111	0,097
STD	26,82	7945	0,114
STD	33,56	9037	0,104
STD	40,78	13088	0
STD	48,8	15147	0,122
STD	56,46	14355	0
STD	62,61	18019	0,113
STD	70,91	21524	0
STD	76,94	20975	0,108
STD	84,21	27367	0
STD	90,35	24503	0,107

vario TOC SELECT



Liite 2. Nitraatin standardisuora

MERKINTÖJEN SELITYKSET

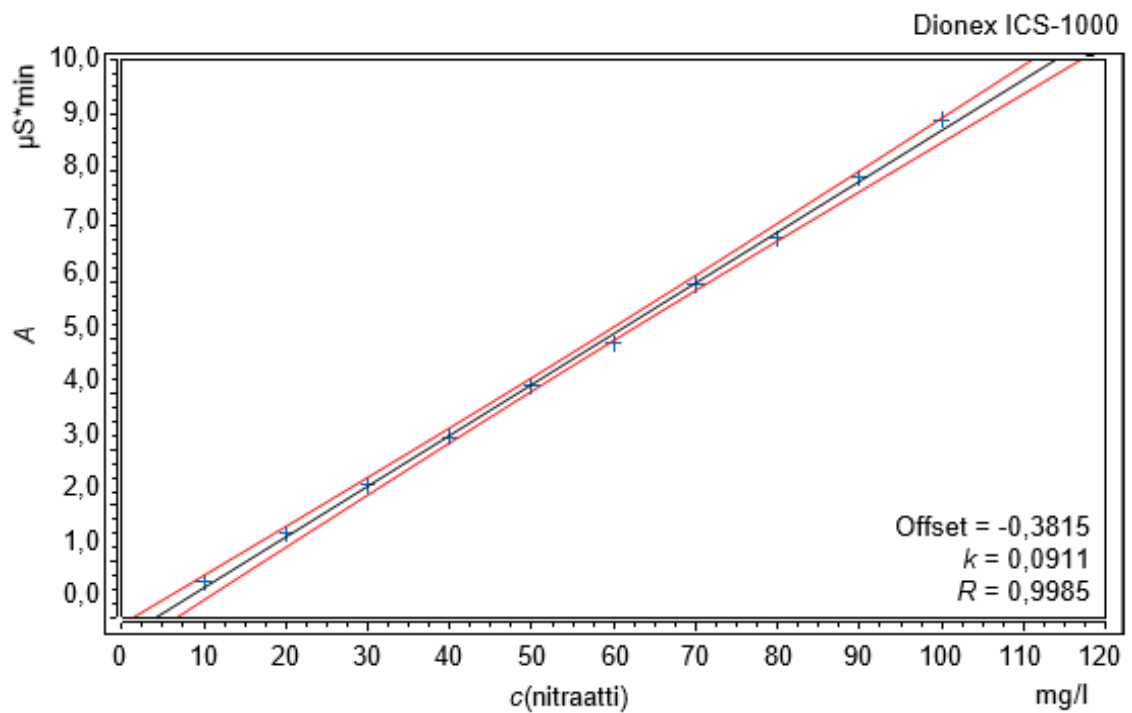
STD = standardiliuos kaliumnitraatista

 c = konsentraatio A = piikin pinta-ala h = piikin korkeus

Offset = y-akselin leikkauspiste

 k = kulmakerroin R = korrelaatiokerroin

näyte	c (mg/l)	A ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	h (μS)
STD1	10	0,630	2,676
STD2	20	1,491	6,450
STD3	30	2,362	10,274
STD4	40	3,226	14,165
STD5	50	4,139	18,394
STD6	60	4,905	22,327
STD7	70	5,962	26,830
STD8	80	6,786	31,040
STD9	90	7,876	35,843
STD10	100	8,911	40,820



Liite 3. Kokonaistypen tulostaulukot

1 (7)

MERKINTÖJEN SELITYKSET

nolla = pelkkä tinafolio

M = multanolla

ML = verrokki eli multa ja lietelanta

MLT = näyte eli multa, lietelanta ja tuote

a/b/c... = näyteastian tunnus

STDN = standardinäyte 0,110 %

 m = näytteen massaTNb A = piikin pinta-ala

TNb = kokonaistyyppipitoisuus

TNbpe = ”TNb no peak end”, typen piikki häntii

yliviivattu = tulosta ei huomioida

TNbo/u = tyyppipitoisuus standardisuoran yli/ali

VIIKKO 0

näyte	kuiva-aine (%)	m (mg)	TNb A	TNb (%)	huom.	TNb (mg/kg)
nolla	-	181,16	195	0		
Ma	98,68	26,56	13831	0,204	TNbpe	2067
Ma	98,68	50,63	24237	0,226	TNbpe, TNbo	-
Mb	98,70	22,02	10423	0,157	TNbpe	1591
Mb	98,70	41,67	15856	0,158	TNbpe, TNbo	-
Mc	98,68	21,95	14576	0,267	TNbpe, TNbo	-
Mc	98,68	44,39	20349	0,207	TNbpe, TNbo	-
MLa	98,61	27,05	15025	0,226	TNbpe, TNbo	-
MLa	98,61	45,34	21724	0,220	TNbpe, TNbo	-
MLb	98,56	24,58	10887	0,152	TNbpe	1542
MLb	98,56	36,42	14778	0,164	TNbpe, TNbo	-
MLc	98,56	11,92	8117	0,179	TNbpe	1816
MLc	98,56	30,07	17337	0,248	TNbpe, TNbo	-
MLTa	98,69	11,46	9971	0,279	TNbpe	2827
MLTa	98,69	35,86	24499	0,323	TNbpe, TNbo	-
MLTb	98,72	31,55	19451	0,275	TNbpe, TNbo	-
MLTb	98,72	23,01	15821	0,286	TNbpe, TNbo	-
MLTc	98,71	31,23	0	0	ajo keskeytynyt	-
MLTc	98,71	22,15	20456	0,417	TNbpe, TNbo	-
STDN	-	28,29	11332	0,141	TNbpe	1410
STDN	-	44,49	14083	0,125	TNbpe	1250

(jatkuu)

VIKKO 1

näyte	kuiva-aine (%)	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)	huom.	TNb (mg/kg)
nolla	-	181,78	133	0		0
Ma	98,51	19,98	12190	0,190	TNbpe	1929
Ma	98,51	39,01	28670	0,180	TNbpe	1827
Mb	98,48	20,24	12031	0,186	TNbpe	1889
Mb	98,48	22,44	13036	0,177	TNbpe	1797
Mc	98,38	15,52	9259	0,207	TNbpe	2104
Mc	98,38	23,72	14667	0,181	TNbpe	1840
MLa	98,29	13,92	10257	0,245	TNbpe	2493
MLa	98,29	30,56	32350	0,254	TNbpe	2584
MLb	98,26	22,33	9998	0,151	TNbpe	1537
MLb	98,26	17,38	11094	0,206	TNbpe	2096
MLc	98,24	22,20	15093	0,197	TNbpe	2005
MLc	98,24	18,70	10594	0,186	TNbpe	1893
MLTa	98,43	16,62	9775	0,200	TNbpe	2032
MLTa	98,43	22,76	15756	0,198	TNbpe	2012
MLTb	98,33	19,38	12538	0,199	TNbpe	2024
MLTb	98,33	26,26	17599	0,185	TNbpe	1881
MLTc	98,35	31,08	23633	0,195	TNbpe	1983
MLTc	98,35	20,22	17260	0,237	TNbpe	2410
STDN	-	42,75	16149	0,107	TNbpe	1070
STDN	-	40,99	19497	0,128	TNbpe	1280

VIKKO 2 (c-astioiden sisällöt jaettu a- ja b-astioihin, tehty uudet näytteet d ja e)

näyte	kuiva-aine (%)	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)	huom.	TNb (mg/kg)
nolla	-	177,71	294	0		-
Ma	98,19	13,00	6365	0,074	TNbpe,TNbu	-
Ma	98,19	22,98	15261	0,174	TNbpe	1772
Mb	98,29	20,73	10792	0,119	TNbpe,TNbu	-
Mb	98,29	33,03	13564	0,104	TNbpe	1058
Md	98,21	26,98	12400	0,112	TNbpe	1140
Md	98,21	15,98	13094	0,204	TNbpe	2077
MLa	97,82	11,41	7040	0,105	TNbpe,TNbu	-
MLa	97,82	21,43	14394	0,173	TNbpe	1769
MLb	98,02	19,68	9524	0,104	TNbpe,TNbu	-
MLb	98,02	23,29	14472	0,160	TNbpe	1632
MLd	97,95	33,17	16875	0,137	TNbpe	1399
MLd	97,95	27,48	22454	0,235	TNbpe	2399
MLTa	97,91	16,06	11016	0,159	TNbpe,TNbu	-
MLTa	97,91	21,99	13211	0,150	TNbpe	1532
MLTb	98,07	25,84	15795	0,162	TNbpe	1652
MLTb	98,07	30,37	19763	0,182	TNbpe	1856
MLTd	98,15	19,84	11734	0,141	TNbpe	1437
MLTd	98,15	25,74	16210	0,168	TNbpe	1712
Me	98,12	14,51	10203	0,157	TNbpe,TNbu	-
Me	98,12	20,47	11595	0,134	TNbpe,TNbu	-
Me	98,12	27,78	15020	0,141	TNbpe	1437
MLe	97,99	15,99	10210	0,142	TNbpe,TNbu	-
MLe	97,99	23,88	15740	0,174	TNbpe	1776
MLe	97,99	32,14	18333	0,157	TNbpe	1602
MLTe	98,10	15,35	11264	0,172	TNbpe,TNbu	-
MLTe	98,10	20,05	14847	0,192	ajo keskeytynyt	-
MLTe	98,10	28,83	16841	0,157	TNbpe	1600
STDN	100	33,96	16511	0,130	TNbpe	1300
STDN	100	55,65	31528	0,171	TNbpe	-

(jatkuu)

VIKKO 3

näyte	kuiva-aine (%)	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)	huom.	TNb (mg/kg)
nolla	-	183,61	309	0		-
Ma	98,24	17,25	11198	0,157	TNbpe	1598
Ma	98,24	46,41	29969	0,172	TNbpe	1751
Mb	98,12	26,25	31854	0,324	TNbpe	3302
Mb	98,12	39,85	27193	0,181	TNbpe	1845
Md	98,17	14,38	8461	0,135	TNbpe, TNbu	-
Md	98,17	27,04	15538	0,145	TNbpe	1477
Md	98,17	48,67	77692	0,439	TNbpe, TNbo	-
Md	98,17	35,96	23395	0,171	TNbpe	1742
Me	98,09	15,99	12524	0,193	TNbpe	1968
Me	98,09	24,11	18857	0,202	TNbpe	2059
Me	98,09	34,17	18503	0,139	TNbpe	1417
Me	98,09	53,30	41612	0,211	TNbpe, TNbo	-
MLa	97,92	16,44	13803	0,209	TNbpe	2134
MLa	97,92	35,27	16248	0,117	TNbpe	1195
MLb	97,89	27,00	14277	0,132	TNbpe	1348
MLb	97,89	44,31	34347	0,208	TNbpe	2125
MLd	98,04	44,56	23528	0,138	TNbpe	1408
MLd	98,04	15,79	11685	0,180	TNbpe	1836
MLd	98,04	23,48	21272	0,236	TNbpe	2407
MLd	98,04	39,34	24093	0,161	TNbpe	1642
MLe	97,89	22,78	19010	0,215	TNbpe	2196
MLe	97,89	42,10	24506	0,153	TNbpe	1563
MLe	98,03	41,49	24283	0,154	TNbpe	1571
MLe	98,03	22,84	21451	0,245	TNbpe	2499
MLTa	98,03	34,65	24280	0,184	TNbpe	1877
MLTa	98,03	17,39	15816	0,230	TNbpe	2346
MLTb	97,40	23,63	24873	0,277	TNbpe	2844
MLTb	97,40	48,04	51311	0,291	TNbpe, TNbo	-
MLTd	98,07	33,85	25371	0,198	TNbpe	2019
MLTd	98,07	27,86	18704	0,173	TNbpe	1764
MLTd	98,07	43,35	32852	0,203	TNbpe	2070
MLTd	98,07	18,26	11171	0,148	TNbpe	1509
MLTe	97,89	20,15	17487	0,222	TNbpe	2268
MLTe	97,89	41,54	36483	0,236	TNbpe	2411
MLTe	98,17	19,74	15927	0,205	TNbpe	2088
MLTe	98,17	42,26	39100	0,249	TNbpe, TNbo	-
STDN	-	22,59	10288	0,109	TNbpe	1090
STDN	-	42,59	21369	0,131	TNbpe	1310

(jatkuu)

VIKKO 4 (a- ja b-astioiden sisällöt yhdistetty, tehty uusi näyte f)

näyte	kuiva-aine (%)	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)	huom.	TNb (mg/kg)
nolla	-	185,24	117	0		-
Ma	98,41	17,17	8473	0,159	TNbpe	1616
Ma	98,41	24,48	15508	0,191	TNbpe	1941
Ma	98,41	37,81	15569	0,124	TNbpe	1260
Md	97,88	26,02	14845	0,173	TNbpe	1767
Md	97,88	37,72	17588	0,139	TNbpe	1420
Md	97,88	16,64	8301	0,161	TNbpe	1645
Me	97,72	16,64	8469	0,164	TNbpe	1678
Me	97,72	25,66	17777	0,207	TNbpe	2118
Me	97,72	34,28	19076	0,165	TNbpe	1688
Mf	97,37	18,94	9602	0,161	TNbpe	1653
Mf	97,37	35,96	19949	0,164	TNbpe	1684
Mf	97,37	24,62	13977	0,173	TNbpe	1777
MLa	97,43	14,37	10736	0,233	TNbpe	2391
MLa	97,43	24,75	16402	0,199	TNbpe	2042
MLa	97,43	39,31	34065	0,250	TNbpe	2566
MLd	97,45	24,69	15418	0,188	TNbpe	1929
MLd	97,45	15,36	12868	0,257	TNbpe	2637
MLd	97,45	38,03	19728	0,154	TNbpe	1580
MLe	97,37	35,06	20186	0,170	TNbpe	1746
MLe	97,37	18,08	12495	0,213	TNbpe	2188
MLe	97,37	25,59	26838	0,306	TNbpe	3143
MLf	97,37	28,15	15675	0,168	TNbpe	1725
MLf	97,37	16,75	13483	0,246	TNbpe	2526
MLf	97,37	35,18	23904	0,199	TNbpe	2044
MLTa	95,62	24,48	17540	0,214	TNbpe	2238
MLTa	95,62	15,56	9339	0,191	TNbpe	1997
MLTa	95,62	34,65	17634	0,152	TNbpe	1590
MLTd	96,02	35,70	20096	0,167	TNbpe	1739
MLTd	96,02	16,35	7544	0,151	TNbpe	1573
MLTd	96,02	25,45	13182	0,158	TNbpe	1645
MLTe	96,12	17,85	15781	0,266	TNbpe	2767
MLTe	96,12	25,14	17889	0,212	TNbpe	2206
MLTe	96,12	36,31	36851	0,292	TNbpe, TNbo	3038
MLTf	95,87	37,98	22675	0,176	TNbpe	1836
MLTf	95,87	24,02	18238	0,226	TNbpe	2357
MLTf	95,87	15,42	10699	0,217	TNbpe	2263
STDN	-	23,50	9300	0,126	TNbpe	1260
STDN	-	39,55	13337	0,103	TNbpe	1030
STDN	-	23,00	9304	0,101	TNbpe	1010

(jatkuu)

VIKKO 5

näyte	kuiva-aine (%)	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)	huom.	TNb (mg/kg)
nolla	-	182,63	220	0		-
Ma	96,45	19,71	17130	0,227	TNbpe	2354
Ma	96,45	24,19	14120	0,146	TNbpe	1514
Ma	96,45	35,51	24193	0,187	TNbpe	1939
Md	94,48	19,36	13874	0,179	TNbpe	1895
Md	94,48	24,05	16117	0,173	TNbpe	1831
Md	94,48	33,06	15223	0,117	TNbpe	1238
Me	97,58	17,95	15765	0,225	TNbpe	2306
Me	97,58	27,26	10371	0,087	TNbpe	892
Me	97,58	35,17	16053	0,118	TNbpe	1209
Mf	95,83	16,22	10489	0,149	TNbpe	1555
Mf	95,83	26,17	16509	0,163	TNbpe	1701
Mf	95,83	34,09	19427	0,152	TNbpe	1586
MLa	96,43	18,07	11028	0,143	TNbpe	1483
MLa	96,43	36,41	27340	0,209	TNbpe	2167
MLa	96,43	27,19	24724	0,250	TNbpe	2593
MLd	96,89	26,40	20647	0,210	TNbpe	2167
MLd	96,89	13,77	10677	0,180	TNbpe	1858
MLd	96,89	37,91	24148	0,175	TNbpe	1806
MLe	96,78	18,57	13898	0,187	TNbpe	1932
MLe	96,78	25,42	22820	0,245	TNbpe	2532
MLe	96,78	33,43	27134	0,226	TNbpe	2335
MLf	95,33	36,35	24784	0,188	TNbpe	1972
MLf	95,33	24,23	17958	0,195	TNbpe	2046
MLf	95,33	18,30	12284	0,162	TNbpe	1699
MLTa	95,43	17,36	11168	0,151	TNbpe	1582
MLTa	95,43	23,64	16749	0,184	TNbpe	1928
MLTa	95,43	41,78	26373	0,175	TNbpe	1834
MLTd	94,38	16,46	12968	0,193	TNbpe	2045
MLTd	94,38	25,31	17522	0,181	TNbpe	1918
MLTd	94,38	33,56	15257	0,116	TNbpe	1229
MLTe	97,89	42,15	29027	0,193	TNbpe	1972
MLTe	97,89	13,99	10822	0,180	TNbpe	1839
MLTe	97,89	33,91	23666	0,191	TNbpe	1951
MLTf	96,88	24,83	16857	0,176	TNbpe	1817
MLTf	96,88	16,08	13118	0,201	TNbpe	2075
MLTf	96,88	33,65	26804	0,221	TNbpe	2281
STDN	-	28,54	14055	0,123	TNbpe	1230
STDN	-	41,36	18403	0,117	TNbpe	1170

(jatkuu)

VIKKO 6

näyte	kuiva-aine (%)	<i>m</i> (mg)	TNb <i>A</i>	TNb (%)	huom.	TNb (mg/kg)
nolla	-	181,44	139	0		-
Ma	97,40	18,53	6195	0,128	TNbpe	1314
Ma	97,40	24,14	8590	0,138	TNbpe	1417
Ma	97,40	34,89	12715	0,143	TNbpe	1468
Md	96,53	17,22	8289	0,186	TNbpe	1927
Md	96,53	33,79	9282	0,107	TNbpe	1108
Md	96,53	26,05	14738	0,222	TNbpe	2300
Me	97,45	20,32	11062	0,212	TNbpe	2175
Me	97,45	33,53	14448	0,169	TNbpe	1734
Me	97,45	28,21	12475	0,173	TNbpe	1775
Mf	95,64	18,74	8185	0,169	TNbpe	1767
Mf	95,64	39,81	17061	0,169	TNbpe	1767
Mf	95,64	28,37	11604	0,160	TNbpe	1673
MLa	96,78	27,70	16554	0,235	TNbpe	2428
MLa	96,78	17,97	10846	0,235	TNbpe	2428
MLa	96,78	33,90	18676	0,217	TNbpe	2242
MLd	92,75	17,64	12053	0,267	TNbpe	2879
MLd	92,75	24,72	12668	0,200	TNbpe	2156
MLd	92,75	39,12	14926	0,150	TNbpe	1617
MLe	91,52	26,46	13311	0,197	TNbpe	2153
MLe	91,52	32,85	19972	0,240	TNbpe	2622
MLe	91,52	18,75	7315	0,150	TNbpe	1639
MLf	95,42	27,57	18944	0,271	TNbpe	2840
MLf	95,42	17,67	7041	0,153	TNbpe	1603
MLf	95,42	38,88	17562	0,178	TNbpe	1865
MLTa	93,43	32,78	19867	0,239	TNbpe	2558
MLTa	93,43	18,28	8017	0,169	TNbpe	1809
MLTa	93,43	28,17	12771	0,177	TNbpe	1894
MLTd	97,52	15,40	7544	0,189	TNbpe	1938
MLTd	97,52	23,73	15972	0,264	TNbpe	2707
MLTd	97,52	32,17	19514	0,239	TNbpe	2451
MLTe	95,07	34,00	13977	0,161	TNbpe	1693
MLTe	95,07	19,67	10115	0,200	TNbpe	2104
MLTe	95,07	26,11	11253	0,168	TNbpe	1767
MLTf	90,79	18,12	7094	0,151	TNbpe	1663
MLTf	90,79	34,03	14437	0,166	TNbpe	1828
MLTf	90,79	25,44	11602	0,178	TNbpe	1961
STDN	-	22,13	7409	0,129	TNbpe	1290
STDN	-	49,26	13790	0,110	TNbpe	1100

Liite 4. Nitraatin tulostaulukot

1 (3)

MERKINTÖJEN SELITYKSET

UHP = ultrapuhdas vesi

M = multanolla

ML = verrokki eli multa ja lietalanta

MLT = näyte eli multa, lietalanta ja ProBIO

a/b/c... = näyteastian tunnus

STD2 = standardiliuos 20 mg/l

STD4 = standardiliuos 40 mg/l

VIKKO 0 (yliviivatut = ongelmia ravistelijan kanssa -> ei huomioida)

näyte	kosteus (%)	<i>m</i> (g)	<i>RT</i> (min)	<i>A</i> ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	<i>h</i> (μS)	<i>c</i> (mg/l)	<i>c</i> (mg/kg)
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
STD2	-	-	6,774	1,427	6,071	19,855	-
Ma	1,32	40,46	6,764	1,127	4,762	16,557	-
Ma	1,32	40,55	6,774	0,934	3,899	14,446	-
Mb	1,30	40,49	6,773	1,091	4,597	16,169	161,898
Mb	1,30	40,55	6,780	1,101	4,630	16,274	162,955
Mc	1,32	40,54	6,780	1,403	5,910	19,593	196,185
Mc	1,32	40,54	6,784	1,440	6,067	20,000	-
MLa	1,39	40,58	6,783	1,399	5,921	19,544	-
MLa	1,39	40,61	6,787	1,132	4,772	16,614	166,375
MLb	1,44	40,58	6,783	1,379	5,823	19,326	193,534
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
STD2	-	-	6,780	1,454	6,107	20,144	-
MLb	1,44	40,58	6,787	1,269	5,346	18,119	-
MLc	1,44	40,58	6,787	1,144	4,818	16,743	167,666
MLc	1,44	40,58	6,783	1,543	6,524	21,126	211,562
MLTa	1,31	40,53	6,783	1,346	5,667	18,958	189,832
MLTa	1,31	40,52	6,783	1,408	5,984	19,648	-
MLTb	1,28	40,56	6,783	1,505	6,354	20,711	207,373
MLTb	1,28	40,55	6,783	1,426	6,001	19,838	198,637
MLTc	1,29	40,52	6,777	1,510	6,382	20,768	207,946
MLTc	1,29	40,55	6,780	1,457	6,171	20,180	202,063

(jatkuu)

VIKKO 1

näyte	kosteus (%)	<i>m</i> (g)	<i>RT</i> (min)	<i>A</i> (μS*min)	<i>h</i> (μS)	<i>c</i> (mg/l)	<i>c</i> (mg/kg)
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
STD2	-	-	6,757	1,492	6,368	20,566	-
Ma	1,49	40,6	6,753	1,387	5,902	19,410	194,392
Mb	1,52	40,61	6,743	1,392	5,948	19,463	194,929
Mc	1,62	40,65	6,737	1,736	7,456	23,240	232,773
MLa	1,71	40,68	6,724	3,606	15,880	43,775	438,496
MLb	1,74	40,69	6,727	3,738	16,458	45,222	453,007
MLc	1,76	40,70	6,727	3,775	16,622	45,633	457,132
MLTa	1,57	40,63	6,720	4,488	19,881	53,459	535,424
MLTb	1,67	40,67	6,713	5,040	22,443	59,512	596,112
MLTc	1,65	40,66	6,710	5,170	23,018	60,940	610,401
STD2	-	-	6,730	1,514	6,469	20,809	-

VIKKO 2 (c-astioiden sisällöt jaettu a- ja b-astioihin, tehty uudet näytteet d ja e)

näyte	kosteus (%)	<i>m</i> (g)	<i>RT</i> (min)	<i>A</i> (μS*min)	<i>h</i> (μS)	<i>c</i> (mg/l)	<i>c</i> (mg/kg)
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
STD4	-	-	6,720	3,237	14,143	39,723	-
Ma	1,81	40,72	6,733	1,647	7,080	22,268	223,080
Mb	1,71	40,68	6,734	1,522	6,504	20,891	209,269
Md	1,79	40,72	6,720	2,761	12,024	34,497	345,588
Me	1,88	40,75	6,720	2,334	10,138	29,809	298,649
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
MLa	2,18	40,87	6,700	5,443	24,290	63,937	640,764
MLb	1,98	40,79	6,700	4,753	21,113	56,360	564,718
MLd	2,05	40,82	6,717	2,406	10,473	30,601	306,637
MLe	2,01	40,80	6,730	1,716	7,392	23,027	230,737
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
MLTa	2,09	40,84	6,697	5,497	24,521	64,529	646,637
MLTb	1,96	40,78	6,697	4,813	21,427	57,026	571,379
MLTd	1,85	40,75	6,717	2,333	10,152	29,794	298,490
MLTe	1,9	40,76	6,720	1,996	8,662	26,100	261,498
STD4	-	-	6,707	3,253	14,248	39,898	-

(jatkuu)

VIKKO 3 (standardiliuokset jäivät ajamatta ongelmien takia)

näyte	kosteus (%)	<i>m</i> (g)	<i>RT</i> (min)	<i>A</i> ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	<i>h</i> (μS)	<i>c</i> (mg/l)	<i>c</i> (mg/kg)
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
Ma	1,76	40,70	6,707	1,067	4,570	15,905	159,326
MLa	2,08	40,83	6,680	4,644	20,617	55,171	552,856
MLa	2,08	40,83	6,703	1,927	8,298	25,338	253,911
MLTa	1,97	40,79	6,680	4,087	18,078	49,047	491,436
MLTa	1,97	40,79	6,677	4,661	20,647	55,356	554,652
MLTb	2,6	41,04	6,677	3,570	15,701	43,373	434,861
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
Mb	1,88	40,75	6,687	1,529	6,603	20,972	210,109
Mb	1,88	40,75	6,690	1,568	6,763	21,404	214,438
MLb	2,11	40,84	6,657	5,395	24,121	63,408	635,419
Md	1,83	40,73	6,677	2,154	9,332	27,837	278,884
MLd	1,96	40,78	6,667	4,326	19,206	51,678	517,794
MLTd	1,96	40,78	6,670	2,729	11,929	34,144	342,107
MLTd	1,93	40,77	6,660	4,167	18,525	49,936	500,320
MLd	1,93	40,77	6,660	4,478	19,895	53,345	534,483
UHP	-	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
Me	1,91	40,76	6,740	2,053	8,980	26,414	264,644
MLe	2,11	40,84	6,720	5,255	23,616	61,827	619,579
MLe	1,97	40,79	6,730	3,416	15,115	41,482	415,641
MLTe	2,11	40,84	6,707	5,869	26,699	68,615	687,596
MLTe	1,83	40,73	6,693	4,525	20,755	53,748	538,469

Liite 5. pH:n ja johtokyvyn tulostaulukot

VIKKO 3

näyte	pH	<i>T</i> (°C)	johtokyky ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	<i>T</i> (°C)
Ma	6,80	23,0	184,8	22,7
Mb	6,68	23,2	131,7	22,9
Mb	6,80	23,1	180,1	22,8
Md	6,91	23,4	151,7	23,3
Me	6,79	22,9	170,1	23,0
MLa	6,78	22,8	282,0	22,8
MLa	7,16	23,5	130,9	23,0
MLb	6,79	23,3	248,0	22,9
MLd	6,30	23,3	271,0	23,1
MLd	6,74	23,0	320,0	22,6
MLe	6,35	23,2	343,0	23,1
MLe	6,87	23,2	192,1	23,2
MLTa	6,53	23,2	215,0	23,0
MLTa	6,77	23,0	292,0	22,6
MLTb	6,53	23,2	197,4	23,1
MLTd	6,50	23,4	169,4	23,3
MLTd	6,86	22,9	276,0	22,6
MLTe	6,93	23,2	398,0	23,1
MLTe	6,66	23,2	240,0	23,0

VIKKO 6

näyte	pH	<i>T</i> (°C)	johtokyky ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	<i>T</i> (°C)
Ma	4,72	23,0	120,5	23,1
Md	5,58	23,2	140,7	22,8
Me	5,74	23,2	128,5	22,8
Mf	5,36	23,1	122,9	23,1
MLa	6,23	23,1	195,4	23,0
MLd	6,51	23,2	181,9	22,6
MLe	6,27	23,2	180,2	22,2
MLf	6,10	23,2	201,0	22,8
MLTa	6,42	23,3	249,0	22,2
MLTd	6,49	23,4	201,0	22,5
MLTe	6,54	23,3	173,5	22,6
MLTf	6,46	23,3	226,0	22,9