



LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Lahti University of Applied Sciences

**S::CAN OPTISEN VEDENLAADUN
MITTALAITTEEN SOVELTUVUUS
VESISTÖN MONITOROINNISSA –
LAITTEEN KALIBROINTI**

LAHDEN
AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Ympäristötekniikan ko
Ympäristöbiotekniikka
Opinnäytetyö
Syksy 2011
Taru Hämäläinen

Lahden ammattikorkeakoulu
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

HÄMÄLÄINEN, TARU: S::can optisen vedenlaadun mittalaitteen soveltuvuus
vesistön monitoroinnissa – laitteen kalibrointi

Ympäristöbiotekniikan opinnäytetyö, 41 sivua, 12 liitesivua

Syksy 2011

TIIVISTELMÄ

Tämä opinnäytetyö tehtiin Helsingin yliopiston Lammin biologisella asemalla osana Ympäristön tilan seurannan uudet ratkaisut, YMPANA-tutkimusprojektia. Työn tarkoituksena oli kalibroida kaksi Luode Consulting Oy:n S::can UV-Vis-spektrometriä, optista vedenlaadun mittauslaitetta, erilaisille luonnonvesille. Kalibrointi tehtiin nitraatin ($\text{NO}_3\text{-N}$), liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) sekä sameuden (FTU) ja kokonaisfosforin (TotP) suhteen. Laitteen kalibroinnilla pyrittiin selvittämään tulosten luotettavuus sekä laitteen soveltuvuus vesistön seurannassa. Työssä selvitettiin myös raja-arvot tutkittaville muuttujille, jolloin saatiin selville, millä pitoisuusalueella mittalaite toimii luotettavasti.

Vesinäytteet haettiin Lammin ympäristöstä sekä Vantaanjoelta. Näytteet otettiin erilaisista vesistä, jotta saatiin mahdollisimman suuri vaihtelu tutkittavien muuttujien pitoisuuksiin. Näytteistä tehtiin lisäksi laimennussarjat. S::can-mittalaitteella mitattiin viisi rinnakkaisnäytettä, joiden keskiarvoa käytettiin tulosten tarkastelussa.

S::can-mittalaitteen kalibrointitulokset validoitiin vertaamalla saatuja tuloksia laboratoriossa standardimenetelmin tehtyihin analyysituloksiin. S::can-mittalaitteella ja standardimenetelmällä saatuja tuloksia tarkasteltiin lineaarisella regressioanalyysillä. Vertailun perusteella voitiin todeta, että S::can-laitteella ja standardimenetelmällä saatujen tulosten välillä oli erittäin voimakas positiivinen korrelaatio DOC-tulosten osalta, mutta NO_3 -tulokset erosivat eri laitteiden osalta. Sameuden ja kokonaisfosforin osalta tulokset korreloivat huomattavasti. Sameus ja kiintoainekas vaikuttivat mittauksiin heikentäen tarkkoja tuloksia. Vaikka S::can-mittalaitteen antamat tulokset korreloivat laboratoriotulosten kanssa, tulokset saattoivat olla kuitenkin eri skaalassa johtuen S::can-laitteiden sisäisestä kalibroinnista.

Avainsanat:

UV-Vis-spektrometri, s::can spectro::lyser™, validointi, jatkuvatoiminen mittaus

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Environmental Technology

HÄMÄLÄINEN, TARU: The suitability of Scan, an optical water quality measurement device, in environmental monitoring – calibration of the device

Bachelor's Thesis in Environmental Biotechnology, 41 pages, 12 appendices

Autumn 2011

ABSTRACT

This Bachelor's Thesis was commissioned by the University of Helsinki and carried out in the Lammi biological station as part of a project called YMPANA, New solutions for environmental monitoring. The aim of the study was to calibrate two different Scan UV-VIS spectrometers, optical water quality measurement devices, to natural waters by analysing nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$), dissolved organic carbon (DOC) and turbidity (FTU)/ total phosphorus (TotP). The reliability of the results and the applicability of the equipment in environmental monitoring were examined by calibrating the Scan. In this thesis the limit values for the different parameters were also determined, in order to discover how the concentration range of the instrument operates reliably.

The water samples were collected from lake and brooks in Lammi and from river Vantaa. The samples were taken from different kinds of waters in order to get more range to the concentration of the analyzed parameters. In addition a dilution of the samples was carried out. By Scan the measurements were done five times as replicate samples, and the average value of the results were used in this study.

The validation of calibration was carried out by comparing the results of Scan and the results of the samples analyzed in the laboratory made by standard methods. The results of Scan measuring device and the standard methods were compared by using linear regression analysis. The results suggested a very strong correlation of the results between the Scan and the standard methods concerning DOC. The results of NO_3 differed strongly among the different devices, and the turbidity and total phosphorus results correlated significantly. The solid particles and turbidity had an effect on reliable results by Scan.

The correlation between the results of the Scan measuring device and the results made by standard methods were in different scale, due to inner calibration. To ensure that the results can be used reliably, the device needs to be calibrated to the desired parameters, and the coefficient needs to be defined to convert the Scan measurements to laboratory results.

Key words:

spectrometry, Scan spectrolyserTM, validation, continuous measurement/measuring

Alkusanat

Kiitos professori Lauri Arvolalle opinnäytetyömahdollisuudesta, opastuksesta ja neuvoista. Kiitos Silja Kostialle, Helsingin yliopiston Lammin biologiselle asemalle tilojen ja laitteiden lainasta, Riitta Iiolalle ja Jaakko Vainionpäälle laboratoriomäärityksistä sekä Leena Vitielle näytteenottoavusta. Markolle suuri kiitos tuesta.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	AINEISTO JA MENETELMÄT	3
2.1	S::can-mittalaite	4
2.2	Näytteenotto	7
2.3	Laboratoriomittaukset	10
2.4	Nitraatti (NO ₃)	12
2.4.1	Laboratorioanalyysi	14
2.4.2	Menetelmä	15
2.5	Sameus (ja kokonaisfosfori (Tot P))	15
2.5.1	Laboratorioanalyysi	17
2.5.2	Menetelmä	18
2.6	Liennut orgaaninen hiili (DOC, Dissolved Organic Carbon)	19
2.6.1	Laboratorioanalyysi	19
2.6.2	Menetelmä	22
3	AINEISTON KÄSITTELY	23
4	TULOKSET	25
4.1	Nitraatti (NO ₃)	25
4.2	Sameus (ja kokonaisfosfori (Tot P))	28
4.3	Liennut orgaaninen hiili (DOC)	30
4.4	Mitta-alue	33
5	TULOSTEN TARKASTELU	34
6	YHTEENVETO	36
	LÄHTEET	39
	LIITTEET	42

1 JOHDANTO

Vesien ja muun ympäristön monitoroinnin tarkoituksena on seurata ympäristön tilaa ja siinä tapahtuvia muutoksia. Saatavalla tiedolla pyritään vastaamaan vesiensuojelun tarpeisiin, mikä taas laajemmin vaikuttaa ympäristön, luonnon sekä ihmisen hyvinvointiin. Näytteenotto ja näytteiden analysointi ovat keskeisessä osassa arvioitaessa tulosten luotettavuutta ja käyttökelpoisuutta.

Monet eri muuttujat vaikuttavat veden laatuun hetkellisesti tai pidempiaikaisesti. Pintaveden laatu voi muuttua nopeasti muun muassa sääilmiöiden, kuten sateiden seurauksena (van den Broeke, 2007, 55). Veteen joutuu ravinteita luonnollisena huuhtoutumana maaperästä (Kettunen, Mäkelä & Heinonen, 2008, 25) ja pohjasedimentistä liukenemalla. Myös ihmisen toiminnalla on vaikutuksensa vesistöihin ja veden laatuun. Erilaisten saasteiden ja päästöjen lisäksi vesistöjen säännöstely ja rakentaminen, metsä-, kala- ja maatalous, pohjaveden pinnan alentaminen sekä globaalit ilmiöt, kuten ilmastonmuutos ja otsonikato, vaikuttavat vesiin biologisten ja kemiallis-fysikaalisten muuttujien kautta (Särkkä 1996, 125).

Terveydellisistä ja taloudellisista syistä ympäristössä tapahtuva kemiallinen tai biologinen saastuminen tulee analysoida mahdollisimman nopeasti tarkoilla ja kustannustehokkailla mittaus- ja analyysimenetelmillä (Kostia 2011). Perinteisen manuaalisen ympäristönäytteenoton rinnalle kehitetään ja testataan uusia tutkimusmenetelmiä veden laadun seurantaan. Manuaalisilla menetelmillä saatu tieto on lähinnä paikallista, eikä se ole tarpeeksi informatiivista selittämään vedessä tapahtuvia ilmiöitä ja prosesseja sekä näiden keskinäisiä vuorovaikutussuhteita.

Perinteinen satunnaisiin näytteenotokertoihin perustuva monitorointi antaa hetkellisen kuvan veden laadusta (van den Broeke 2007, 55). Jotta ympäristössä tapahtuvat muutokset havaittaisiin ajoissa, tarvitaan yhä tarkempia, luotettavampia ja reaaliaikaisempia mittaus- ja analyysimenetelmiä. Jatkuvatoimisella monitoroinnilla saadaan tietoa nopeista vedenlaadun muutoksista. Verrattuna perinteiseen näytteenottoon sillä saadaan kerättyä enemmän tietoa nopeista vedenlaadun muutoksista (van den Broeke 2007, 55). Jatkuvatoiminen

vedenlaadun mittaaminen antaa apua päätöksentekoon ja mahdollisuuden reagoida nopeasti, jos vesistön tila sitä edellyttää.

Uudet ympäristömittausmenetelmät liiketoimintamahdollisuutena (YMLI) -hankkeen tavoitteena on kehittää, testata ja tuotteistaa uusimpia ympäristötutkimusmenetelmiä. Hankkeen osaprojektin, Ympäristön tilan seurannan uudet ratkaisut: reaaliaikaisen tiedon keruu, tuotetun tutkimus- ja seurantatiedon hyödyntäminen ja liiketoimintakehitys (YMPANA), tarkoituksena on kehitetään uusia jatkuvatoimisia vedenlaadun ja ympäristön mittaussuunnitelmia. Toinen lähtökohta projektissa on uusien menetelmien tuottaman mittaustulosten keskitetty tiedonkeruu ja sitä kautta tavoiteltava sensorifuusio ja mittaustulosten havainnollistaminen. (Kostia 2011.)

Jatkuvatoimisen UV-Vis (Ultraviolet-Visible) spektroskopian avulla on mahdollista tunnistaa veden laadun muutokset reaaliaikaisesti (van den Broeke 2007, 55). S::can UV-Vis-spektrometri on optinen jatkuvatoiminen vedenlaadunmittauslaite, jonka toiminta perustuu ultraviolettisäteilyn ja näkyvän valon spektroskopiaan. Siinä aineiden pitoisuuksia määritetään sähkömagneettisen säteilyn ja aineen välistä vuorovaikutusta hyödyntäen UV-säteilyn ja näkyvän valon alueella (Jaarinen & Niiranen 2005, 46, 166). UV-Vis-spektrometri antaa laajan mittausalueen aineiden pitoisuuksille. Luonnonvesistä tutkittavan aineen pitoisuudet ovat usein hyvin pieniä, mikä luo vaatimuksia mittaustarkkuudelle ja tulosten luotettavuudelle (Arvola, Huitu, Arola, Thessler & Huttula 2011, 17).

Tässä opinnäytetyössä tarkasteltiin S::can UV-Vis-spektrometrilla tehtäviä mittaustuloksia, ja verrattiin niitä laboratorioissa tehtyihin standardimenetelmillä saatuihin tuloksiin. Kalibroinnissa selvitettiin laitteen ja standardimenetelmien mittaustulosten välinen korrelaatio sekä S::can-laitteiden käyttösoveltuvuus erilaisissa vesissä esiintyvien yleisimpien ravinteiden suhteen.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

Työssä verrattiin kahta eri S::can (s::can spectro::lyser™) -mittalaitetta, jotka erosivat toisistaan valoteiden pituuksien suhteen. Valotiet olivat 5 mm ja 35 mm. S::can-mittalaitteilla analysoitiin seitsemästä erilaisesta vesinäytteestä nitraattityppi ($\text{NO}_3\text{-N}$), kokonaisfosfori (Tot P), liuennut orgaaninen hiili (DOC) sekä sameus (FTU, Formazin Turbidity Units). Analysoitavat vesinäytteet haettiin laboratorioon S::can-mittalaitteilla analysoitaviksi, ja validointi tehtiin samojen näytteiden analysoinnilla standardimenetelmiin perustuvilla laboratorioanalyseilla.

Mittalaitteiden kalibroinnilla selvitettiin mittalaitteiden antamien sekä standardimenetelmillä saatujen tulosten välinen yhteys. Vesinäytteistä analysointiin standardimenetelmin tutkittavat muuttujat, ja näitä tuloksia käytettiin vertailumateriaalina kalibroinnissa. Näytteiden pitoisuudet tiedettiin tarkasti, ja saaduista tuloksista tehtiin laskennalliset laimennokset, joita käytettiin kalibroinnissa.

S::can-mittalaitteella tehtäviä mittauksia varten näytteistä tehtiin laimennokset (kuvio 1). Jokainen näyte mitattiin viisi kertaa, ja näiden tulosten keskiarvoa käytettiin vertailussa.

Nitraatin osalta tehtiin ylimääräiset S::can-mittaukset sekä standardimääritykset Laaviosuonojan ja Löyttynlähteen vesinäytteistä. Vesinäytteisiin lisättiin kantaliuosta, jonka pitoisuus oli 1000 mg/l, 0,05 ml, 0,2 ml, 0,8 ml, 1,6 ml ja 3,2 ml. Lisätyt NO_3 -pitoisuudet olivat: 50 $\mu\text{g/l}$, 200 $\mu\text{g/l}$, 800 $\mu\text{g/l}$, 1600 $\mu\text{g/l}$ sekä 3200 $\mu\text{g/l}$.



KUVIO 1. Yhden näytteen laimennossarja

Tulokset koottiin Excel-taulukoihin, joiden pohjalta tehtiin havainnollistavat kuvaajat. Tuloksia tarkasteltiin lineaarisella regressioanalyysillä.

2.1 S::can-mittalaite

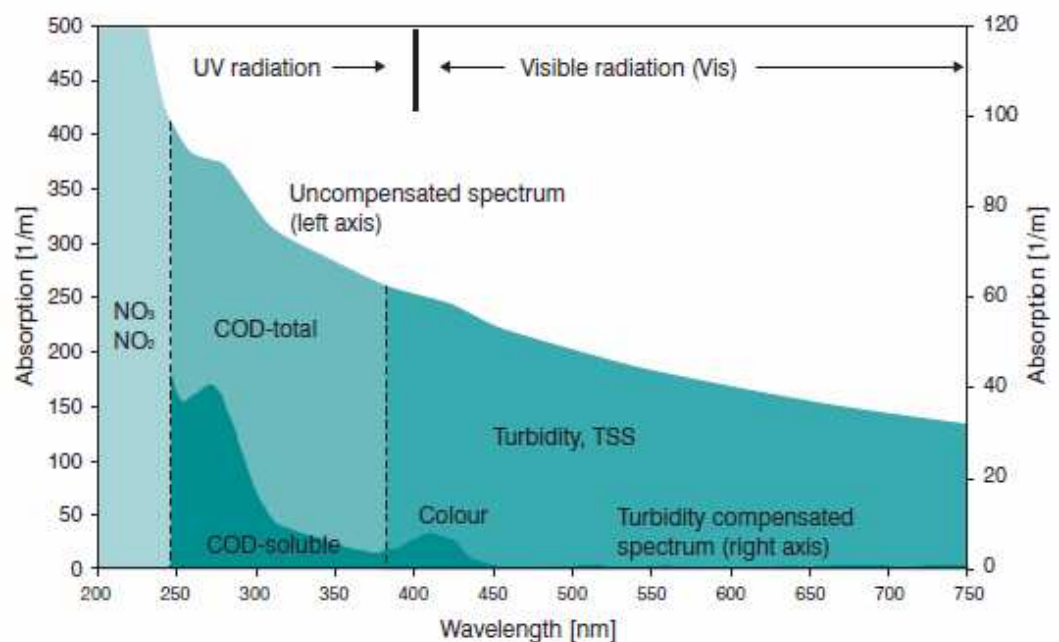
UV-Vis spektroskopian käyttö analyttisessä kemiassa ulottuu jo 1950 - 1960 - luvuille, mutta laitteita on ollut käytössä vain rajoitetusti johtuen niiden saatavuudesta sekä niiden kyvystä määrittää vain yhtä tai kahta aallonpituutta samaan aikaan (van den Broeke 2007, 55, 56). 1990-luvulla mittauksia alettiin tehdä kentällä laboratoriomittausten sijaan, mutta laitteet olivat vielä isoja, monimutkaisia ja kalliita, kunnes viime vuosien kehitys elektroniikan ja optiikan saralla on mahdollistanut laitekokojen pienentämisen (van den Broeke, Langergraber & Weingartner 2006, 1). Viime vuosien teknologiakehityksen johdosta uusien mittasensorien- ja tekniikoiden käyttö on kehittynyt (Arvola ym. 2011, 17), ja kehitys on antanut myös uudenlaisia mahdollisuuksia UV-Vis-tekniikan käyttöön. Vaatimukset ja kysyntä laadukkaasta ja nopeasta vesinäytteenotosta sekä analysoinnista ovat nopeuttaneet laitteiden suunnittelua, testausta ja käyttöönottoa.

Spektrometri on laite, joka kykenee erottelemaan eri aallonpituudet toisistaan ja mittaamaan näytteeseen tulevan ja sen läpi kulkevan valon intensiteettien suhteen aallonpituuden funktiona (Jaarinen & Niiranen 2005, 46, 55). Spektrometrilla voidaan tutkia materiaalin lähettämä säteily (Peltonen, Perkkiö & Vierinen 1999,

362). Eri yhdisteillä on niille ominaiset valon elektromagneettisen säteilyn absorptiominaisuudet. Tutkittavien parametrien pitoisuuksien aallonpituusominaisuuksien perusteella laite suorittaa pitoisuuksien mittauksen.

S::can-mittalaitteiden toiminta perustuu optiseen UV-Vis spektrometriaan, jossa näytteen määrittäminen tapahtuu näkyvän valon ja ultraviolettisäteilyn aallonpituusalueella. UV-Vis sähkömagneettisen säteilyn spektrin aallonpituusalue on noin 190 - 1000 nm (Jaarinen & Niiranen 2005, 54). Tässä opinnäytetyössä käytettyjen S::can-mittalaitteiden aallonpituusalue on 220 - 720 nm.

S::can-mittalaitteilla mitataan valon absorbanssia, joka kuvaa valon imeytymistä aineeseen. Mittauksessa analysoidaan näytteeseen tulevan ja siitä läpäisseen säteilyn voimakkuuksien suhdetta. Absorbanssi on suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon (Jaarinen & Niiranen 2005, 52).



KUVIO 2. S::can spectro::lyser™ -mittalaitteella analysoitavien parametrien ominaisten absorbanssien ja vastaavien spektrien aallonpituuksien suhde. Kuva: van den Broeke 2007,

http://www.scan.at/medialibrary/publications/p_2007_03.pdf

Kuviossa 2 on esitetty, millä aallonpituusalueella S::can spectro::lyser™ -mittalaitteella voidaan tehdä mittaukset eri muuttujien osalta. Kuviossa on eroteltu UV-valon sekä näkyvän valon aallonpituusalueet. Esimerkiksi nitriitti ja nitraatti absorboivat aallonpituusalueella 200 – 250, ja sameuden aallopituusalue on laaja.

Tässä opinnäytetyössä käytetyt S::can spectro::lyser™ -mittalaitteet toimivat kokonaan veteen upotettavina mitta-antureina. Laitteiden UV-Vis spektrofotometrinen toimintaperiaate mahdollistaa anturin kyvyn mitata useampaa muuttujaa samanaikaisesti. Laitteen optiikan puhdistus tapahtuu laitteen ohjelmoitavan paineilmapuhdistuksen avulla. Siten laitetta ei tarvitse nostaa vedestä pois puhdistamista varten. Toimiakseen laite tarvitsee säännestävän virtalähteen (100 - 230 V) tai akun (12V). Valmistukseen käytettyjen materiaalien ansiosta se soveltuu käytettäväksi erilaisissa vesissä, puhtaasta vedestä aina jätevesiin. S::can-laitteen antama mittausdata tallentuu sisäiseen muistiin tai tietokoneelle ja mittausten välistä aikaa pystytään säätämään tarpeen mukaan. Laitteeseen voidaan asentaa hälytysohjelma ilmoittamaan mittausdatan poikkeamista, ja tieto siitä voidaan asentaa vastaanotettavaksi GSM-modeemilla tai digitaalisena datana. (U.S. EPA ORD NHSRC, 2009.)

S::can-mittalaitteilla tehdään mittaukset *in-situ* eli paikan päällä ilman erillistä näytteiden ottoa tai näytteiden esikäsittelyä, kuljetusta ja säilytystä. Laite mittaa yhden näytteen 20 - 60 sekunnissa, mikä mahdollistaa näytekertojen suuren määrän ja siten vedessä tapahtuvien nopeiden muutosten havaitsemisen. (van den Broeke ym. 2006, 1.)

S::can-mittalaitteilla voidaan mitata vedestä reaaliaikaisesti ja samalla kerralla seuraavia vedenlaadun muuttujia: orgaaninen kokonaishiili (TOC), liuennut orgaaninen hiili (DOC), nitraatti (NO_3^-), nitriitti (NO_2^-), biologinen hapenkulutus (BOD), kemiallinen hapenkulutus (COD), väri (UV-254), sameus, fenolit ja bentseeni. Laitetta markkinoidaan soveltuvaksi vedenottamoiden, jätevedenpuhdistamoiden, panimoteollisuuden, meijereiden ja puunjalostusteollisuuden sovelluksiin sekä ympäristövalvontaan ja -tutkimukseen. (Luode Consulting Oy, 2011.)



KUVIO 3. S::can-mittalaitteella tehtävä mittaus laboratorio-oloissa

2.2 Näytteenotto

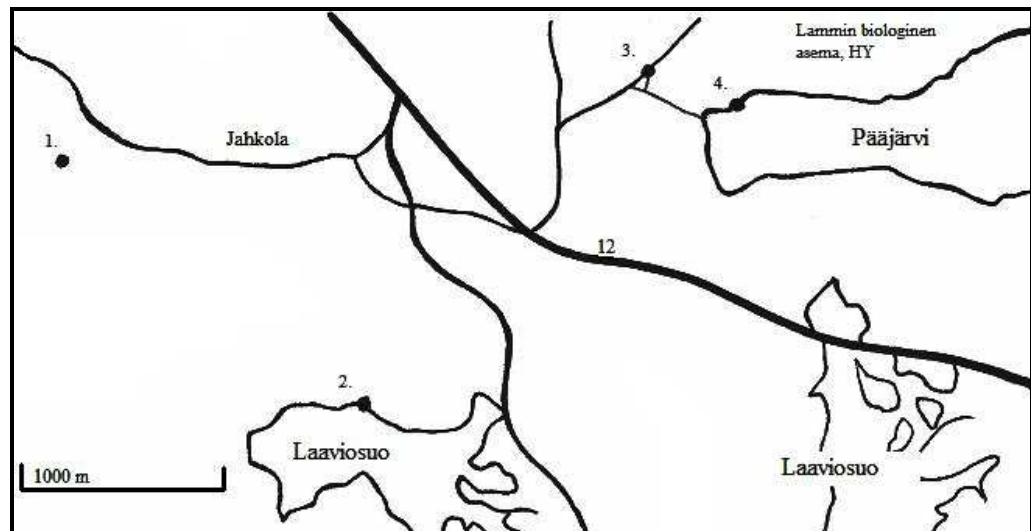
Työssä käytetyt vesinäytteet haettiin kuudesta eri paikasta. Näytteenottopaikat olivat Vantaanjoen sivujoki Luhtaanmäenjoki, Hämeenkoskella sijaitseva Teuronjoki (kuvio 4) sekä Lammilla sijaitsevat Laaviosuonoja, Löyttynlähde (kuvio 6), Letkunoja ja Pääjärvi. Erilaisten näytevesien valinnalla pyrittiin saamaan mahdollisimman paljon vaihtelua nitraattitypen ($\text{NO}_3\text{-N}$), sameuden ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuuksiin, jotta tutkittava mitta-alue olisi mahdollisimman laaja.

Seitsemäs analysoitava näyte oli 50/50 yhdistelmä Laavionsuonojan ja Luhtaanmäenjoen vettä.



KUVIO 4. Näytteenottoaika, Teurojoki

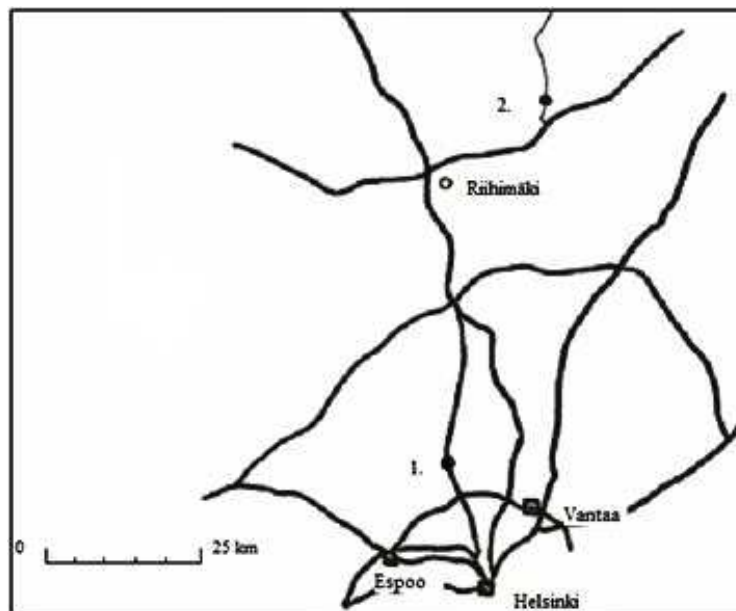
Kuviossa 5 esitettyyn karttaan on merkitty näytteenottpisteet Laaviosuonoja, Löyttynlähde, Letkunoja sekä Pääjärvi ja karttaan kuviossa 7 on merkitty näytteenottpisteet Luhtaanmäenjoki ja Teuronjoki. Näytteenottpisteiden koordinaatit on esitetty taulukossa 1 WGS84 -koordinaatiston (EUREF-FIN) mukaan.



KUVIO 5. Näytteenottoaikat: 1. Löyttynlähde, 2. Laaviosuonoja, 3. Letkunoja, 4. Pääjärvi



KUVIO 6. Näytteenotto Löyttynlähteellä Lammilla



KUVIO 7. Näytteenottoaikat: 1. Luhtaanmäenjoki, 2. Teuronjoki

TAULUKKO 1. Näytteenottopaikat WGS84 -koordinaatiston (EUREF-FIN) mukaan

	lat.	lon.
Luhtaanmäenjoki	60.3425	24.8129
Teuronjoki	60.8578	25.0574
Laaviosuonoja	61.0358	25.0064
Löyttynlähde	67.6983	35.3905
Letkunoja	61.0532	25.0354
Pääjärvi	61.0518	25.0445

Teurojoen vesi on melko runsaravinteista, mikä johtuu muun muassa ympäröivien peltoalueiden sekä Hämeenkosken vedenpuhdistamon kuormituksesta (Hämeen ELY, 2010). Teurojoella vesi on tummaa ja sameaa. Laaviosuonoja on ojitetun Laaviosuon lähtöuoma ja ojaan valuu ravinteita Laaviosuolta, mikä tekee vedestä humuspitoista ja tummaa. Vedessä on korkeat DOC-pitoisuudet. Löyttynlähteen vesi on sen sijaan kirkasta ja vähäravinteista pohjavettä. Letkunojan vesi on runsaravinteista; erityisesti nitraattipitoisuus on korkea. Pääjärvi on lievästi humuspitoinen, fosforin suhteen köyhä ja nitraattitypen suhteen rikas. Luhtaanmäenjoen vesi on humuspitoista ja sameaa sekä ravinnerikasta (Vahtera & Männynsalo, 2011). Savipitoisuus on Luhtaanmäenjoella suuri ja se vaikuttaa veden sameutta lisäävästi.

2.3 Laboratoriomittaukset

S::can-mittaukset tehtiin Helsingin yliopiston Lammin biologisen aseman laboratoriossa. Kuviossa 8 on havainnollistettu kahden käytettävän mittalaitteen valoteiden erot, ylempi kuvaa laitteen 35 mm:n valotietä ja alempi 5 mm:n valotietä.



KUVIO 8. S::can-mittalaitteiden valotiet, ylempänä 35 mm:n valotie ja alempana 5 mm:n valotie

Laboratoriossa S::can-mittalaite liitettiin tietokoneeseen, jossa AnaPro - tietokoneohjelma tallensi mittalaitteen antamia tuloksia mittausten aikana.

Vesinäytteet esikäsiteltiin (suodatettiin tarvittaessa) samanaikaisesti S::can-määritysten kanssa ja analysoitiin näytteenottopäivää seuraavana päivänä sekä viimeiset näytteet analysoitiin viiden päivän kuluessa. Jokaisen näytepisteen näyte laimennettiin MQ-vedellä viiteen eri pitoisuuteen 500 ml:n mittapulloihin. Laimennoksissa käytettiin näytevettä 500 ml, 375 ml, 250 ml, 125 ml ja 50 ml, sekä MQ-vettä aina 500 ml:aan saakka. Laimennokset olivat 1:0, 0,1:0,9, 0,5:0,5, 0,25:0,75 sekä 0,75:0,25. Jokaisesta näytteestä tehtiin viisi eri rinnakkaismittausta. Näiden mittausten keskiarvoa käytettiin tulosten tarkastelussa. Mittalaite puhdistettiin mittausten välillä MQ-vedellä sekä seuraavan näytteen vedellä ennen uuden näytteen mittausta. Mittausten välillä tehtiin tarkastusmittauksia MQ-vedellä, millä varmistettiin, ettei laite ollut kontaminoitunut aikaisemmasta näytteestä.



KUVIO 9. Näytteen asettelu S::can-mittalaitteeseen näytteen mittaamista varten laboratorio-oloissa

2.4 Nitraatti (NO_3)

Typpi on hyvin yleinen ja elämälle välttämätön alkuaine. Typpiä esiintyy eliöissä, maaperässä, vedessä ja ilmassa erilaisina yhdisteinä. Ilmakehässä typpipitoisuus (N_2) on 78 %. Ilmakehän kaasumaisen typen pysyvän molekyyliarakenteen vuoksi harva eliö pystyy sitä sellaisenaan hyödyntämään (Happonen, Holopainen, Sotkas, Tenhunen, Tihtarinen-Ulmanen & Venäläinen 2004, 86).

Veden syanobakteerit ja eräät maaperässä vapaana elävät sekä symbioottiset bakteerit kykenevät sitomaan ilmakehän typpikaasua sekä muuttamaan sitä kasveille käyttökelpoiseen ammoniumionimuotoon (NH_4^+). Biologisen typensidonnan lisäksi typpiä sitoutuu myös abioottisessa typensidonnassa, jossa typpimolekyyli hajoaa korkean lämpötilan seurauksena, esimerkiksi salamoinnin vaikutuksesta, ja molekyyleistä syntyy typenoksideja (NO_x) ja edelleen maaperässä nitraatti-ioneja (NO_3^-), joita kasvit pystyvät hyödyntämään. (Happonen ym. 2004, 86, 87.)

Maaperän mikrobit hajottavat orgaanisen aineen typpiyhdisteet tuottajille kelpoiseen muotoon hapen läsnäollessa nitrifikaation avulla, jossa ammoniumyhdisteet hapetetaan nitriiteiksi (NO_2^-) ja edelleen nitraateiksi. Jos happea ei ole saatavilla, nitraattitypestä syntyy takaisin ilmakehään typpikaasua tai dityppioksidia (N_2O) denitrifikaation avulla. (Happonen ym. 2004, 87, 88.)

Veteen typpeä vapautuu pohjasedimenteistä, laskeumien ja sateiden mukana, sekä monien ihmistoimintojen seurauksena. Luonnonhuuhtoumana tulevan ravinnekuormituksen määrään vaikuttavat valuma-alueen kallio- ja maaperä sekä hydrologia (Eloranta 2005, 24). Nitraatti-ioni ei ole kovin pysyvä maaperässä, mikä tekee siitä liikkuvan ja helposti maaperästä huuhtoutuvan typen muodon (Särkkä 1996, 66).

Akvaattisen ympäristön typpi on enimmäkseen kaasumaisessa muodossa liuenneena, sekä pieninä määrinä ammoniumina, nitraattina, nitriittinä, ureana ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ja orgaanisina yhdisteinä (Särkkä 1996, 66). Typpi on yleinen vesimonitoroinnissa mitattava muuttuja, koska se on tärkeä ravinne vesien tuotannon ja rehevöitymisen kannalta. Kaasumaisen typen osuus veden ravinnetaloudessa on kuitenkin vähäinen verrattuna epäorgaanisiin typpisuoloihin (Kettunen ym. 2008, 24). Merkittävin ja runsain epäorgaanisten typpisuolojen liuennut muoto on nitraattityppi (Särkkä 1996, 66).

Typpiyhdisteiden määrien esiintymisessä tavataan usein vuodenaikaisvaihtelua (Särkkä 1996, 66). Vesistön happitilanne vaikuttaa liuenneiden epäorgaanisten typpisuolojen esiintymismuotoon niin, että hapekkaassa vedessä esiintyy pääasiassa nitraatteja (Kettunen ym. 2008, 24). Happipitoisuuden ollessa alhainen, sedimentissä ja alusvedessä voi tapahtua denitrifikaatiota, jossa nitraatti pelkistyy typpikaasuksi asti (Särkkä 1996, 67).

Vesianalyseissä käytetään nitraatista yleisesti yksikköä $\mu\text{g/l}$ (mg/m^3).

2.4.1 Laboratorioanalyysi

Nitraattimääritykset tehtiin Lachat QuikChem 8000 -ravinneanalysaattorilla (kuvio 10). Analysoinnissa käytettiin standardin SFS-EN ISO 13395: 1997, Veden laatu. Nitriitti- ja nitraattitypen sekä niiden summan määrittäminen spektrometrisesti CFA- ja FIA-tekniikalla (ISO 13395:1996), mukaan QuikChem Method 10-107-04-1-B, Nitrate/Nitrite, Nitrite in Surface Water, Wastewater 0,0005 to 0,1 mg N/L as NO_3^- - or NO_2^- -menetelmän ohjeita.



KUVIO 10. Lachat QuikChem 8000 -ravinneanalysaattori

Näytettä suodatettiin sameuden vähentämiseksi 0,45 μm kalvosuodattimen läpi, ja suodosta mitattiin mittapulloon 50 ml. Suodos laitettiin ravinneanalysaattorin omiin putkiin, joista analysaattori imi näytteen analysoitavaksi.

Ravinneanalysaattoriin tarvittavat reagenssit oli tehty valmiiksi. Reagenssit olivat analyysipuhtaita eli niiden valmistuksessa ja laimennuksissa on käytetty ultrapuhdasta MQ-vettä.

Sulfaniiliamidi reagenssia oli valmistettu 600 ml MQ-veden, 100 ml 85 % fosforihapon, 40 g sulfanilamidin ja 2 g N-(1-naftyyli) eetyleenidiamiini

dihydrokloridin (NED) liuksesta. Puskuriliuosta oli valmistettu 1600 ml veden, 170 g ammoniumkloridin ja 2 g Na₂EDTA:n seoksesta, ja liuoksen pH oli säädetty 8,5:een 11 ml 15-N natriumhydroksidi (NaOH) -liuoksella. 15-N NaOH-liuos oli valmistettu lisäämällä 150 g NaOH-rakeita 250 ml:aan vettä.

2.4.2 Menetelmä

Nitraatin määrittäminen spektrometrisesti CFA- ja FIA-tekniikalla perustuu pelkistysreaktioon, jossa näytteen kulkeutuessa kuparisoidun kadmiumpylvään läpi nitraatti vähenee kvantitatiivisesti nitriitiksi (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008).

Vesinäyte hapetetaan ensin emäksisessä liuoksessa kaliumpersulfaatilla autoklaavissa 120 °C:ssa, jossa orgaaniset ja epäorgaaniset typpiyhdisteet hapettuvat nitraatti-ioneiksi (NO₃⁻) (Hellstén & Nystén 2001, 19).

Analyysilaitteessa näyte kulkeutuu kantajaliuoksen mukana ja nitraatti saadaan selville, kun kokonaistypen määrästä vähennetään nitriittityypen määrä. Nitraatti-ionien pelkistyessä nitriitiksi nitriitti-ioni muodostaa happamassa liuoksessa sulfaniiliamidin kanssa diatsoyhdisteen, ja syntynyt diatsoniumioni muodostaa N-(1-naftyyli) eetyleenidiamiini dihydrokloridin kanssa vaaleanpunaisen kompleksiyhdisteen (Hellstén & Nystén 2001, 19). Vaaleanpunaisen värin absorbanssi liuksesta mitataan 520 nm aallonpituudella (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008). Mitä suurempi nitraattipitoisuus näytteessä on, sitä tummempi väri on.

2.5 Sameus (ja kokonaisfosfori (Tot P))

Orgaaninen ja epäorgaaninen aines, kuten savi, siltti, karbonaatit, hienot orgaaniset pienhiukkaset sekä plankton ja muut pienet organismit, saavat aikaan veden turbiditeetin, eli sameuden (Wetzel & Likens 2000, 21). Sameuden mittaamisessa käytetään yksikköä FTU (Formazin Turbidity Units), joka on kirkkaassa vedessä < 1,0 FTU ja lievästi sameassa vedessä välillä 1-5 FTU.

Sameus ei ole vielä silminnähtävää näillä arvoilla, jotka ovat tyypillisiä lievästi reheville järvesille. (Hämeen ELY 2011.) Kirkkaissakin vesissä voi esiintyä sameutta (5-10 FTU) syvänteissä. Vuodenaikaisvaihtelujen mukaan vesien sameus on suurempaa kesäisin päällysveden leväkasvustojen vuoksi. (Oravainen 1999, 8.) Sameus kuvaa samalla veden näkösyvyyttä.

Sameutta aiheuttavat orgaaniset ja epäorgaaniset pienhiukkaset heijastavat ja absorboivat valoa. Sameuden mittaaminen ei kuitenkaan aina selitä korrelaatiota sameuden ja pienhiukkasten välillä. (Wetzel & Likens 2000, 21.) Kun vesi on sameaa, sen kyky läpäistä valoa heikkenee verrattuna kirkaaseen veteen.

Veden epäorgaanista sekä orgaaniseen ainekseen sitoutunutta fosforia kutsutaan yhdessä kokonaisfosforiksi, ja fosfori on tärkeä tutkittava ravinne rehevyyden kannalta. Fosfori esiintyy vedessä yleensä hyvin pieninä pitoisuuksina verrattuna typen määrään (Särkkä 1996, 64).

Elottoman luonnon fosforivarastot ovat kallioperässä epäorgaanisina fosfaatteina (PO_4^{3-}). Kallioperän rapautuessa fosforia irtoaa maahan ja sitä voi huuhtoutua veteen. Vedessä fosfori on yleinen ravinne, mutta usein tuottajille kasvua rajoittava minitekijä. Fosfori sitoutuu helposti maaperän maahiukkasiin sekä vedessä pohjalietteeseen ja sedimenttiin, eikä se näin ole helposti biosaatava ja liukeneva aine. (Happonen ym. 2004, 89 - 90.) Fosfaatteja kulkeutuu vesistöihin myös maatalouden lannoitteiden, jätevesien sekä erilaisten pesuaineiden kautta.

Vedessä fosfori esiintyy liuenneena epäorgaanisena fosfaattifosforina, kasveille käyttökelpoisessa muodossa tai orgaanisena fosforina (Särkkä 1996, 64).

Orgaanisen aineksen hajotessa siihen sitoutuneet fosforiravinteet muuttuvat epäorgaaniseen mineraalimuotoon, ja hapekkaissa oloissa fosfori pysyy pohjan sedimentissä hapettuneeseen ferrirautaan (Fe(III)) sitoutuneena. Hapettomissa oloissa, varsinkin pohjavedessä, rauta pelkistyy ferroraudaksi (Fe^{2+}), ja rautaan sitoutuneena ollut fosfori vapautuu veteen nostaen veden ravinnemäärää. Tätä ravinteiden aiheuttamaa tuotannon määrän kasvua kutsutaan sisäiseksi kuormitukseksi. Pohjasedimentti voi muuttua kuormituksen seurauksena, jolloin

sen kyky pidättää fosforia heikkenee ja hapettomasta sedimentistä fosfori liukenee melko nopeasti veteen. (Kettunen ym. 2009, 24, 26.)

Fosforia mitatessa siitä käytetään yleisesti yksikköä $\mu\text{g/l}$ (mg/ m^3).

2.5.1 Laboratorioanalyysi

Fosforimääritykset tehtiin Lachat QuikChem 8000 -ravinneanalysaattorilla. Analysoinnissa käytettiin standardin, SFS-EN ISO 6878, Veden laatu. Fosforin määrittäminen spektrometrillä ammoniummolybdaattimenetelmällä, mukaan Standard Operating Procedure for Total and Total Dissolved Phosphorous (Lachat Method 10-115-01-1-F for QuikChem FIA+8000) -menetelmäohjetta.

Ennen analyysia tehtäviä mittauksia näyte esikäsiteltiin valmistamalla kaliumperoksidisulfaattiliuos, kun sekoitettiin 40 ml suodattamatonta näytettä, 10 ml kaliumpersulfaattia ja 4 mol/l rikkihappoa keskenään ja liuos autoklavoitiin Danfoss-autoklaavissa $120\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja 1 bar:in (= 100 kPa = 0,1 MPa) paineessa 45 minuutin ajan.

Analyysissä tarvittavat reagenssit oli tehty valmiiksi.

Kaliumperoksidisulfaattiliuokseen oli käytetty 50 ml 4 mol/l rikkihappoa laimennettuna vedellä 1000 ml:ksi, ja siihen oli liuotettu 50 g kaliumperoksidisulfaattia ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Askorbiinihappo oli valmistettu liuottamalla 60 g rakeista askorbiinihappoa ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 700 ml:aan MQ-vettä ja joukkoon oli lisätty 1 g dodekyylisulfaatin natriumsuolaa [$(\text{CH}_3\text{CCH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$].

Molybdaattireagenssi, joka toimi väriagenssina, oli valmistettu sekoittamalla keskenään 500 ml vettä ja 45,7 ml rikkihappoa, minkä jälkeen siihen oli lisätty 72 ml antimonikaliumtartraattiliuosta sekä 213 ml ammoniummolybdaattiliuosta.

Seos oli laimennettu MQ-vedellä 1000 ml:ksi. Ammoniummolybdaatin valmistuksessa 40 g ammoniumheptamolybdaattitetrahydraattia oli liuotettu 1000 ml:aan vettä. Antimonikaliumtartraattiliuoksen valmistuksessa 3 g kaliumantimoni(III)oksiditartraattia oli liuotettu 1000 ml:aan MQ-vettä.

2.5.2 Menetelmä

Lachat QuikChem 8000 on FIA-laite (flow injection analysis, jatkuvan virtauksen menetelmä), jossa hapetuksessa muodostuneen ortofosfaatin värjäys tapahtuu automaattisesti menetelmäkohtaisessa menetelmäkasetissa. Muodostunut väri mitataan spektrometrisesti läpivirtauskyvetissä. Laitteen toimintaa ohjaa tietokoneohjelma, johon on laadittu menetelmät pienille fosforipitoisuuksille (5-200 µg/l) ja suuremmille fosforipitoisuuksille (0,01 - 1,00 mg/l).

Kokonaisfosforin määrittämisessä epäorgaaniset fosfaattikompleksiyhdisteet ja orgaanisesti sitoutunut fosfori muutetaan ortofosfaatiksi peroksidisulfaattihajotuksella happamissa olosuhteissa. Liuoksen ortofosfaatti-ioni muodostaa ammoniummolybdaatin ja antimonikaliumtartraatin kanssa antimoni-12-fosforimolybdeenihappokompleksin, jonka askorbiinihappo pelkistää siniseksi kompleksiyhdisteeksi, ja jonka absorptioanalyyttori mittaa 880 nm aallonpituudella. (Hellstén & Nystén 2001, 19.) Absorbanssi on verrannollinen ortofosfaattipitoisuuteen ja luonnonvesinäytteillä mittausepävarmuus pitoisuusalueella < 10 µg/l on ± 15 %, pitoisuusalueella 10 - 30 µg/l ± 10 % ja pitoisuusalueella > 30 µg/l ± 5 % (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008).

Analyyttoriimi neulalla näytettä ja reagenssit, ja näyte kulkeutui 37 °C asteen lämpöhauteeseen. Neulassa vuorottelivat näyte ja vesi, ja reaktiossa lämpötila toimi katalyyttinä. Analyyttorin kalibrointi tehtiin aina ennen näytteiden ajoa standardiliuoksilla, joiden pitoisuudet olivat tunnettuja.

Laite kalibroidaan tunnettujen pitoisuuksien sisältävillä kalibrointiliuoksilla ja kontrollinäytteillä, ja sameus ja väri tarkastetaan korjausreagensseilla. Laite laskee tulokset vertaamalla saatuja näytteiden absorbansseja kalibrointisuoran absorbansseihin. (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008.)

2.6 Liuennut orgaaninen hiili (DOC, Dissolved Organic Carbon)

Hiili (C) on elollisen luonnon yleisin alkuaine. Orgaanisen aineen hajotuksessa, mm. hengityksessä, sitä vapautuu epäorgaanisena hiilidioksidina (CO_2) ilmakehään, josta se fotosynteesin kautta sitoutuu taas orgaaniseksi hiileksi. Hiiltä sitoutuu vesiin liukenemalla hiilidioksidina sekä myös veden pintakerroksen tuottajien yhteyttäessä. Hiiltä sitoutuu myös pohjasedimentteihin orgaanisen aineen hajotuksen seurauksena. (Happonen ym. 2004, 82 - 85.)

Liuennut orgaaninen aines kulkeutuu vesistöön alloktonisesti eli vesistön ulkopuolelta, vesistössä hajoamisen seurauksena, kasviplanktonin sekä kasvillisuuden erittämien aineiden kautta, humuksesta sekä eläinten tuottamista ja erittämistä aineista (Särkkä 1996, 71). Liuennut orgaaninen hiili korreloi yleensä voimakkaasti vedessä olevan humuksen määrän kanssa (Hämeen ELY 2011).

Humus vaikuttaa veden väriin ja sitä kautta sameuteen. Happamuuden noustessa humus värjää veden ruskeaksi tai keltaiseksi. Humus koostuu enimmäkseen hiilestä, kun alkuvaiheen humuksen typpi ja fosfori kuluvat hajottajien toimesta. Humus saostuu vedessä suolapitoisuuden kasvaessa. Suomen vesistöissä humus on pääosin liuennessa muodossa ja se on runsain vedessä liuennessa muodossa esiintyvä aine. Humusvedet ovatkin yleisiä Suomen järvissä. (Särkkä 1996, 71 – 72.)

2.6.1 Laboratorioanalyysi

Liuennut orgaaninen hiili määritettiin Shimadzu TOC-5000A total organic carbon analyzer sekä Shimadzu ASI-5000A auto sampler -laitteilla (kuviot 11 ja 13). Näytteet suodatettiin ennen analysointia $0,45 \mu\text{m}$ kalvosuodattimen läpi, ja suodatettu näyte tehtiin happamaksi $40 \mu\text{l}$:n vetykloridi (HCl) -lisäyksellä (kuvio 12).



KUVIO 11. Hiilianalysointilaitteet: Shimadzu TOC-5000A total organic carbon analyzer sekä Shimadzu ASI-5000A auto sampler -laitteet



KUVIO 12. DOC-näytteen esivalmistelua ennen analysointia

Laitteen kalibrointia varten tehtiin perusliuos 1000 mg C/l pitoisuudella, liuottamalla 1,0625 g kaliumvetyftalaattia ($C_8H_5KO_4$) 500 ml:aan MQ-vettä.

Valmistetusta perusliuoksesta tehtiin kalibrointiliuokset, joiden pitoisuudet olivat 5 mg C/l, 10 mg C/l, 15 mg C/l, 25 mg C/l ja 30 mg C/l. Kalibrointiliuokseen lisättiin 0,4 ml suolahappoa (HCl). Nollanäytteenä käytettiin MQ-vettä.



KUVIO 13. Shimadzu ASI-5000A auto sampler -laitteen näytekiekkko analysoitaville näytteille

Näytteet suljettiin parafilmillä pieniin putkiin ja hiilianaalysaattori kuplitti näytteen tyypestä ja hapestä koostuvalla synteettisellä ilmalla (80 % N₂ ja 20 % O₂).

Happamuuden ja kuplituksen ansiosta hiilidioksidi (CO₂) ja karbonaatti (CO₃²⁻) kuplittuivat pois ja haihtuivat suoraan ilmaan. Analysaattorin neula annosteli (kuvio 14) yhtä näytettä viisi kertaa rinnakkaismittauksina. Tuloksena saatiin yksi luku ja hajonta yhdestä putkesta otetuista rinnakkaisista mittauksista.

Analysaattorissa näyte kulki ilman mukana laitteen sisällä olevaan uuniin, joka lämpeni 680 °C:een ja poltti näytteen hiilidioksidiksi. Uunissa poltetusta näytteestä syntynyt CO₂ kulki kaasun mukana IR (infrared radiation)-detektorille, jossa CO₂ kykeni absorboimaan infrapunasäteilyä.



KUVIO 14. Hiilianalyssaattorin neula annostelee näytteen analysoitavaksi

2.6.2 Menetelmä

Liennut orgaaninen hiili saadaan näytteestä analysoitua periaatteella, joka perustuu epäorgaanisen hiilen poistamiseen näytteestä happamia olosuhteita hyväksikäyttäen. Menetelmässä liennut orgaaninen hiili muutetaan hiilidioksidiksi korkeassa lämpötilassa.

3 AINEISTON KÄSITTELY

S::can-mittalaitteilla mitatut tulokset tallennettiin mittausten aikana AnaPro-ohjelmalla. Analyyseistä saatuja mittaustuloksia käsiteltiin Excel- taulukkolaskenta-ohjelman avulla, ja tuloksia tarkasteltiin lineaarisen korrelaatioanalyysin avulla, jossa kahden muuttujan, eli S::can-mittalaitteen ja standardimenetelmien, tuloksien välinen suhde kuvattiin graafisesti.

Standardimenetelmällä mitatut kokonaisfosforitulokset kalibroitiin vastaamaan S::can-mittalaitteilla saatuja sameusarvoja.

Korrelaatio kuvaa eri muuttujien välistä tilastollista riippuvuutta ja sitä mitataan korrelaatiokertoimella r avulla (Mäkinen, Sivonen & Rahikka 1994, 53,55). Korrelaatiokerroin r osoittaa kahden muuttujan lineaarista riippuvuutta r :n arvon vaihdella välillä $-1 \dots +1$ (Wuolijoki & Norlamo 1996, 108). Optimaalisin korrelaatio on kertoimen ollessa 1 tai -1 , jolloin muuttujien välillä on voimakas positiivinen tai negatiivinen lineaarinen riippuvuus.

Korrelaatiokertoimen ollessa $0 - 0,3$, korrelaatiota pidetään merkityksettömänä. Kun kerroin on $0,3 - 0,6$ korrelaatio on kohtalainen, $0,6 - 0,8$ korrelaatio on huomattava ja voimakkaan korrelaation ollessa kyseessä r :n arvo on $0,8 - 1$. (Mäkinen ym. 1994, 53,55.)

Tilastollinen tunnusluku, joka kuvaa kahden muuttujan keskinäisen riippuvuussuhteen voimakkuutta, on Pearsonin tulomomenttikorrelaatiokerroin r , joka lasketaan kaavalla:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n s_x s_y}$$

jossa n on lukuparien x_i ja y_i lukumäärä, s_x ja s_y ovat muuttujien x ja y keskihajonnat sekä \bar{x} ja \bar{y} ovat muuttujien x ja y keskiarvot (Yhteiskuntatieteellinen tietoaarkisto 2004).

Kun muuttujien välillä on olemassa lineaarinen korrelaatio, se voidaan esittää yhtälön, $y = a + bx$, avulla, jossa x on selittävä muuttuja ja y selitettävä muuttuja. Selitettävän muuttujan arvo pystytään ennustamaan suoran x -arvon perusteella. (Wuolijoki & Norlamo 1996, 108.)

Korrelaatiokertoimen neliö r^2 kertoo, kuinka paljon y :n muutoksesta x :n funktiona selittyy lineaarisella mallilla.

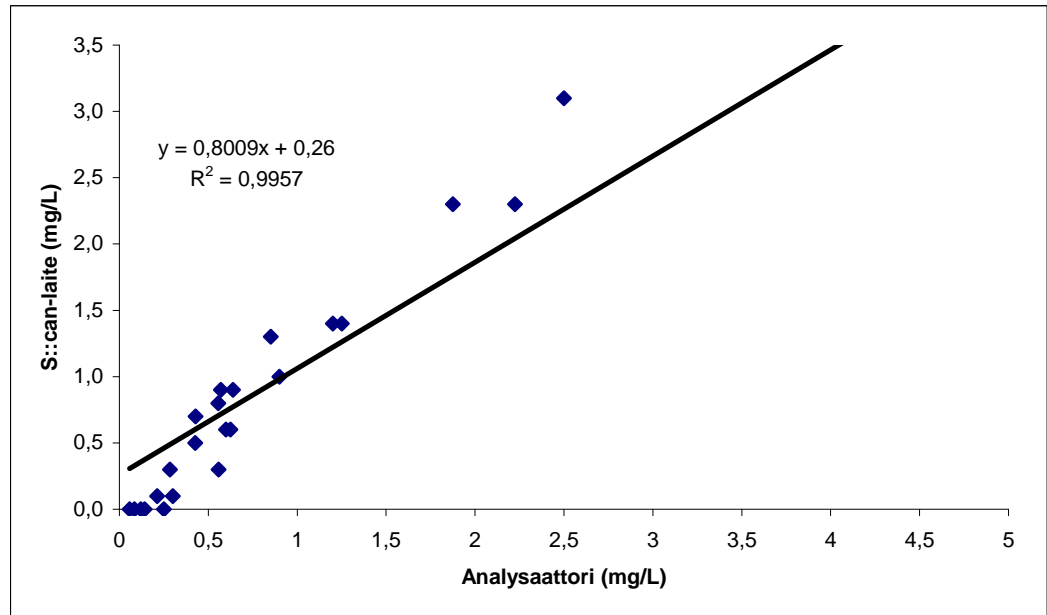
4 TULOKSET

Kuvioissa 15 – 21 on esitetty eri S::can-mittalaitteiden sekä kaikkien näytteenottopaikkojen standardimenetelmillä saadut mittaustulokset. Laboratorioissa standardimenetelmillä tehdyt mittaustulokset on merkitty x-akselille ja S::can-mittalaitteella tehdyt mittaukset on esitetty y-akselilla.

4.1 Nitraatti (NO₃)

Kuviossa 15 ja 16 on esitetty S::can-mittalaitteen 5 mm:n valotiellä saadut tulokset ja niiden korrelaatiot ravinneanalysaattorilla saatuihin tuloksiin verrattuna. Kuviossa 17 on S::can-mittalaitteen 35 mm:n valotiellä saadut tulokset.

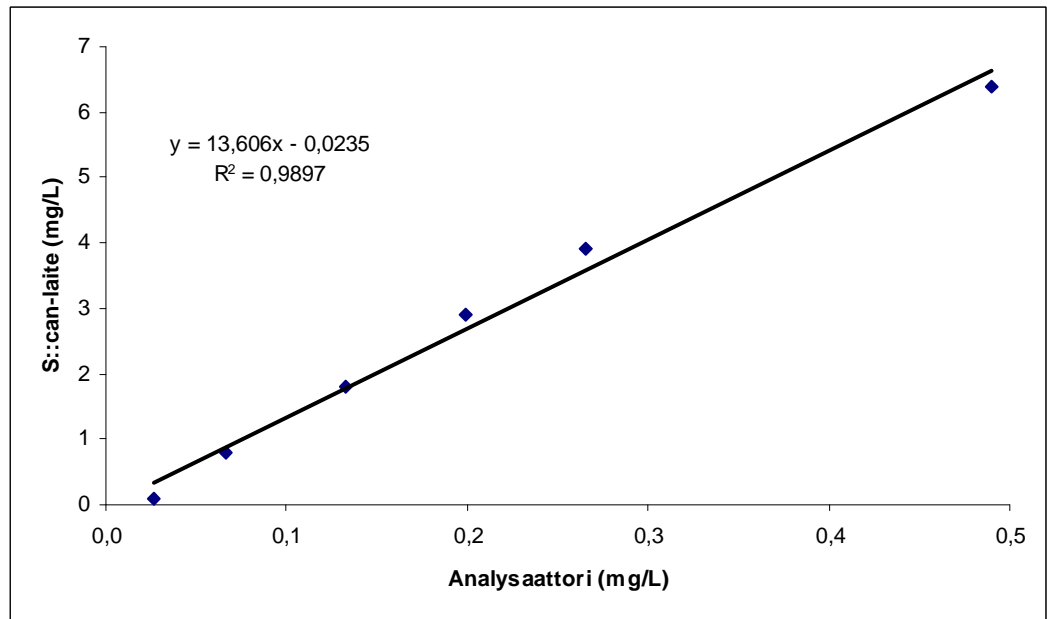
S::can-mittalaitteen 5 mm:n valotien ja standardimenetelmillä saatujen tulosten vastaavuus oli liki 100 %, kun tuloksissa tarkasteltiin Teurojoen, Luhtaanmäenjoen, Letkunojan, Pääjärven ja Löyttynlähteen näytteitä (kuvio 15). Laaviosuonojan sekä Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen näytteiden tulokset erosivat muihin tuloksiin nähden korkeiden DOC-pitoisuuksien takia, ja siitä syystä niitä tarkasteltiin erikseen kuviossa 16. Alkuperäisistä näytteistä laite pystyi mittaamaan NO₃-pitoisuuksia, kun DOC-pitoisuus oli < 10 mg/l. DOC-pitoisuudet olivat liian suuria pitoisuuksien ollessa 18,5 – 74 mg/l. Näytteistä, joihin oli lisätty nitraattia ja nitraattipitoisuudet olivat suurempia, laite mittasi NO₃-pitoisuudet veden korkeasta DOC-pitoisuudesta huolimatta.



KUVIO 15. S::can 5 mm:n valotiellä saadut NO₃-tulokset Teurojoen, Luhtaanmäenjoen, Letkunojan, Pääjärven ja Löyttynlähteen näytteistä

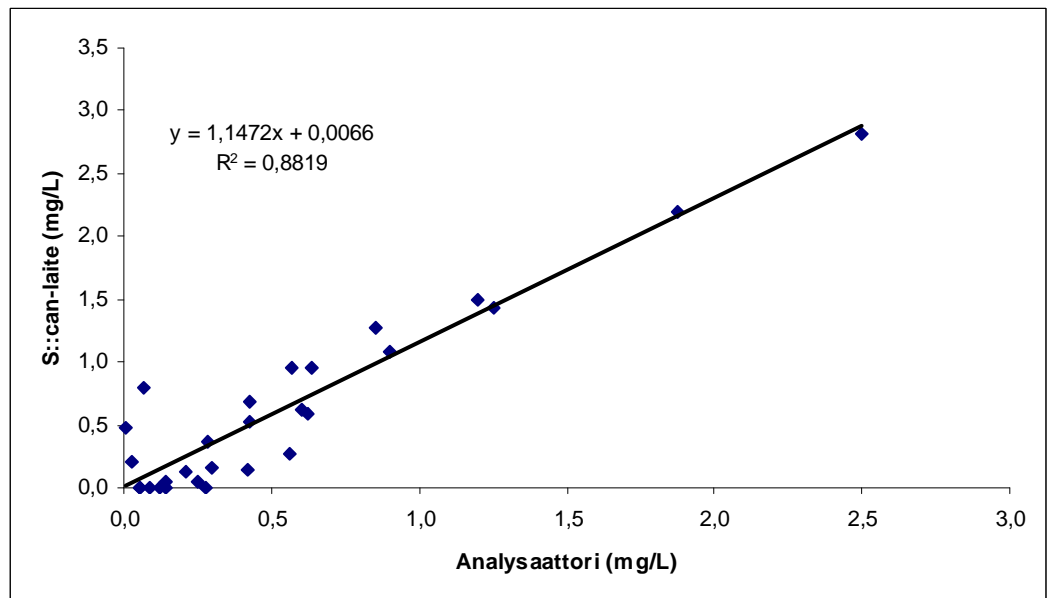
Laaviosuonojan ja Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen tulokset vastasivat analyssaattorilla saatuja tuloksia 99 %:n tarkkuudella (kuvio 16), kun Laaviosuonojan tuloksista oli mukana yksi. Kun kaikki mittaustulokset olivat mukana tarkastelussa, korrelaatio oli vain 68 %. DOC-pitoisuus oli Laaviosuonojan näytteissä välillä 18,5 – 74 mg/l, eivätkä tulokset olleet lineaarisia Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen-näytteiden kanssa nitraatin osalta.

Korrelaatio oli huomattava suurimmissa NO₃-pitoisuuksissa ja heikkeni kohti pienempiä pitoisuuksia. S::can-mittalaitteella saadut mittaustulokset olivat noin 18 % suurempia 5 mm:n valotiellä sekä noin 10 % 35 mm:n valotiellä, kuin ravinneanalyssaattorilla saadut tulokset. Korrelaatio 35 mm:n valotien S::can-mittalaitteen tuloksissa huononi, kun näytteiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä.



KUVIO 16. S::can 5 mm:n valotiellä saadut NO₃-tulokset Laaviosuonojan sekä Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen näytteistä

35 mm:n valotien S::can-laitteella tulosten korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,8819, mikä selittää tulosten vastaavuuden noin 90 %:lla (kuvio 17).



KUVIO 17. S::can 35 mm:n valotiellä saadut NO₃-tulokset

Suuremman valotien mittalaitteella ei voitu analysoida kaikista vesinäytteistä tuloksia. Laaviosuonojan ja Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen näytteistä saatiin tulos ainoastaan kolmesta pitoisuudesta: Laaviosuonojan 0,01 mg/l ja Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen 0,0265 mg/l ja 0,06625 mg/l pitoisuuksista. Nämä olivat pienimmät pitoisuudet, jotka laite pystyi mittaamaan. Nämä tulokset huomioitiin mittalaitteen ja analyysilaitteen tulosten korrelaatiossa. Jos kolmea tulosta ei otettu huomioon, tulosten vastaavuudeksi olisi saatu 95 %. Laaviosuonojan ja Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen kolmea tulosta ei tarkasteltu erikseen.

Mittauksen osalta 35 mm:n valotien laitteella 50 % saaduista tuloksista olivat pienempiä kuin analysaattorilla tehdyt mittaukset. Sama tulos 5 mm:n valotien laitteella oli 20 %.

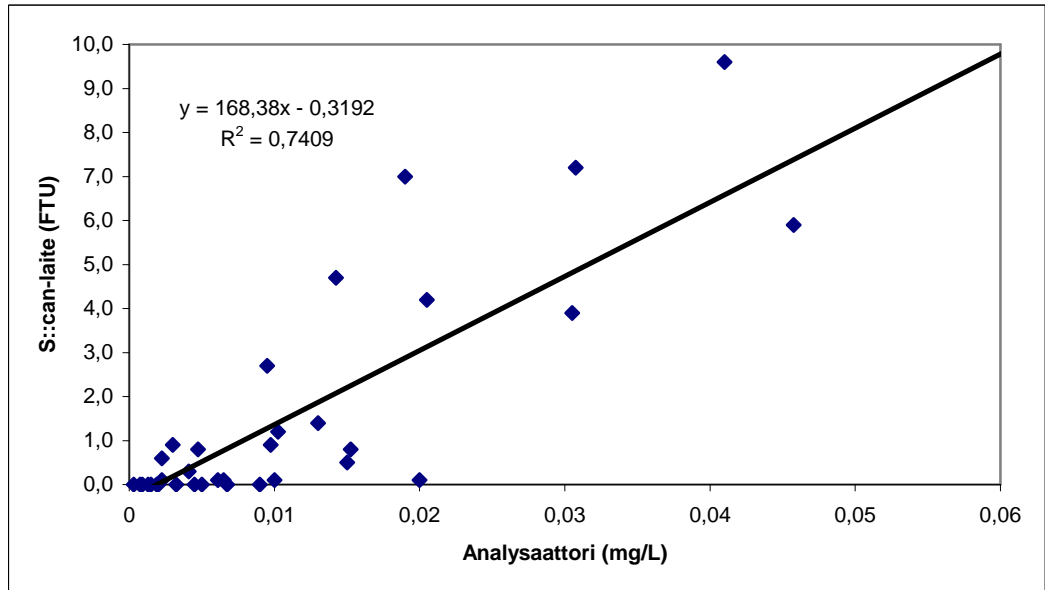
Pienemmän valotien laitteella mitattujen arvojen ja analysaattorin tulosten vastaavuus oli eri näytekohtaisesti välillä 96 – 100 %, kun ainoastaan Löyttynlähteen pienien pitoisuuksien vastaavuudeksi saatiin 76 %. Suuremman valotien laitteen ja analysaattorin tulosten vastaavuus oli 98 – 100 %, muilta osin kuin Löyttynlähteen pienten pitoisuuksien osalta, jolloin tulosten vastaavuudeksi saatiin 67 %.

Pienemmän valotien laitteella mitta-alue oli 0 – 28 mg/l ja tulosten keskihajonta 0,22. Suuremman valotien laitteen mitta-alue oli 0 – 3 mg/l ja tulosten keskihajonta 0,01.

4.2 Sameus (ja kokonaisfosfori (Tot P))

Sameus ja kokonaisfosforitulokset on esitetty kuvioissa 18 ja 19. S::can-mittalaitteiden antamat sameuden tulokset kalibroitiin vastaamaan kokonaisfosforipitoisuuksia, ja näiden välisten tulosten vastaavuudet on esitetty tuloksissa.

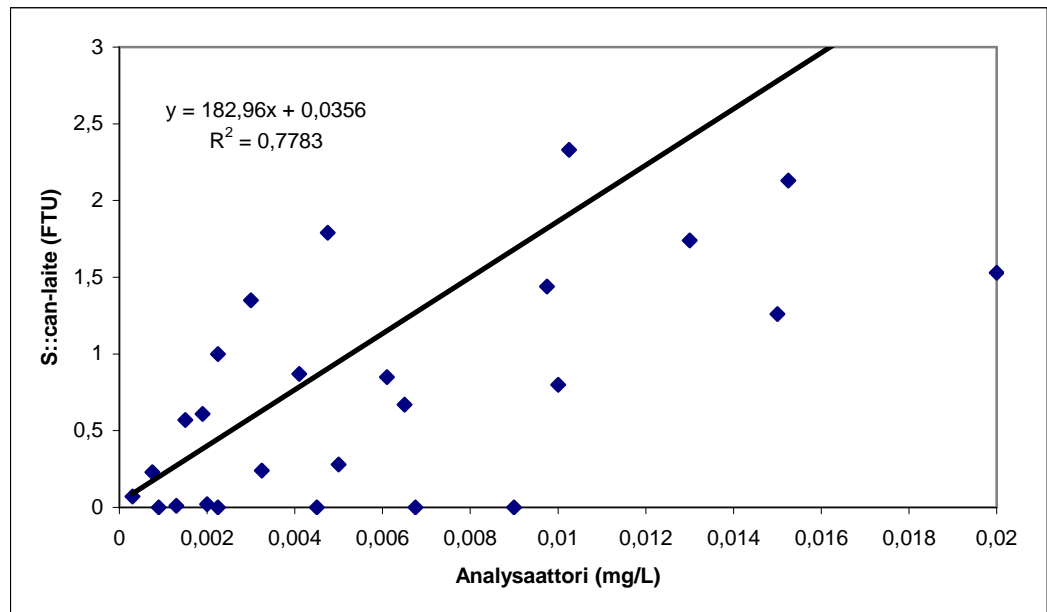
S::can 5 mm:n valotien laitteella (kuvio 18) tulokseksi saatiin huomattava (0,6 – 0,8 Mäkinen ym. 1994) korrelaatio sameuden ja kokonaisfosforin välille. Analysaattorilla määritetyt mittaustulokset selittivät S::can-mittalaitteen tulokset 74 %:sesti. Mittalaitteella mitatut sameustulokset poikkesivat suuresti standardimenetelmällä saatuihin fosforimittaustuloksiin nähden kummankin mittalaitteen osalta.



KUVIO 18. S::can 5 mm:n valotien turbiditeettimittausten tulosten sekä standardimenetelmällä analysoitujen kokonaisfosforitulosten korrelaatio

5 mm:n valotien laitteella mitatuista tuloksista 31 % oli nollatuloksia. Vastaava 35 mm:n valotien laitteella oli 14 %.

35 mm:n valotien antamien tulosten perusteella saatiin myös huomattava korrelaatio sameuden sekä kokonaisfosforin suhteen, kun korrelaatiokerroin oli 0,7783 (kuvio 19). Tällä tuloksella selittyi 77 %:n lineaarisuus, vaikka tulokset olivat eri mittaskaalassa.



KUVIO 19. S::can 35 mm:n valotien turbiditeettimittausten tulosten sekä standardimenetelmällä analysoitujen kokonaisfosforitulosten korrelaatio

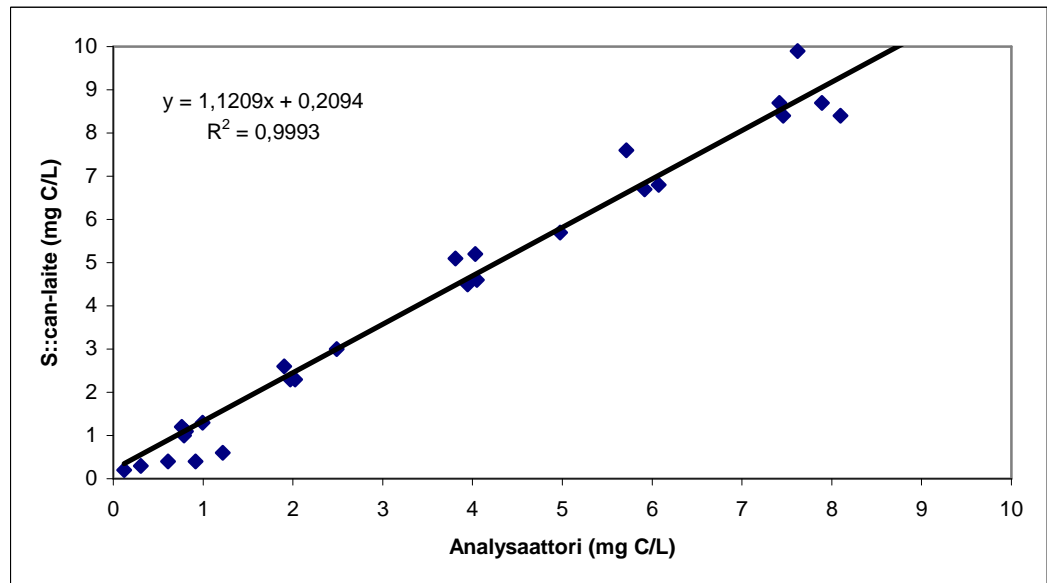
Kun katsottiin molempien laitteiden antamia mittaustuloksia sameuden suhteen, 35 mm:n valotien mittalaitteella saatiin hieman suurempia arvoja kaikkien vesinäytteiden osalta. Kuitenkin verrattuna standardimenetelmällä mitattuihin kokonaisfosforipitoisuuksiin ero mittaustuloksissa oli merkittävä molemmilla laitteilla. Analyssaattorilla saadut tulokset olivat alle 0,1 mg/l ja S::can-mittalaitteilla 0,1 – 10 mg/l.

Mittaustuloksia S::can-mittalaitteella saatiin kaikilla mittauskerroilla välillä 0 – 10 FTU molemmilla laitteilla, 5 mm:n laitteella hieman alle 10 FTU. Laitteilla saatujen tulosten keskihajonnat menivät seuraavasti: 5 mm:n valotiellä se oli 0,47 ja 35 mm:n valotiellä 0,11.

4.3 Liuenut orgaaninen hiili (DOC)

Liunneen orgaanisen hiilen (DOC) mittaustulokset S::can-mittalaitteella korreloivat erinomaisesti korrelaation ollessa voimakas hiilianalyssaattorin tuloksiin nähden, etenkin S::can-mittalaitteen 5 mm:n valotiellä, jossa korrelaatiokerroin oli $r^2 = 0,9993$. Korrelaatio on esitetty kuviossa 20. Tuloksista

selittyi vastamuuttuja melkein täydellisesti kalibroinnin ollessa erinomaisesti onnistunut.



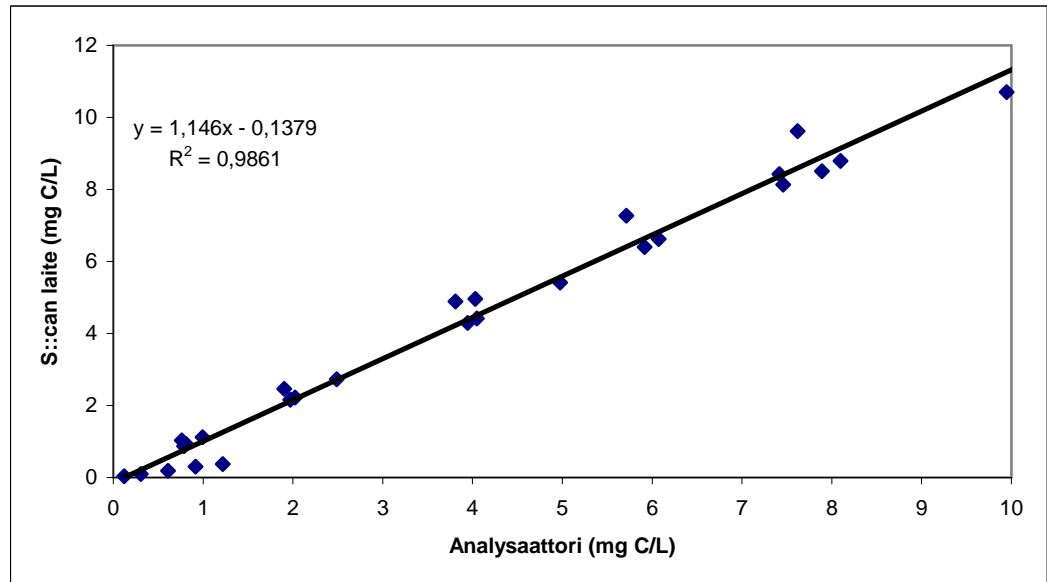
KUVIO 20. S::can 5 mm:n valotiellä saadut DOC-tulokset

Kuviosta 20 näkee pienten pitoisuuksien ($< 1 \text{ mg C/l}$) eroavan pääjoukosta. Jos näitä Löyttynlähteen näytteestä mitattuja arvoja ei huomioitu korrelaatiossa, olisi tulosten vastaavuus ollut edelleen liki 100 % ($r^2 = 0,9994$).

Mittalaitteella ja analysaattorilla saatujen tulosten väliset erot olivat pieniä. Mittalaitteen mittaamat arvot olivat hieman suurempia, kun näytteiden DOC-pitoisuudet kasvoivat. Erot olivat hieman suurempia 5 mm:n valotien laitteen antamissa tuloksissa.

Pienemmän valotien mittalaitteella kaikista erilaisista vesinäytteistä saatiin tulos jokaisella mittauksella, kun taas suuremman valotien laitteella Laaviosuonojan näytteestä, sekä sekoituksesta Laaviosuonojan ja Luhtaanmäenjoen vedestä saatiin huonoimmat tulokset. Tulosten keskiarvoista koottuihin tuloksiin saatiin lukema vain kolmeen kymmeneen. Ainoastaan Laaviosuonojan vettä sisältävistä näytteistä saatiin yksi tulos tulosten tarkasteluun. Tällöin tulos saatiin, kun näytettä oli 1/10, eli $7,4 \text{ mg C/l}$. Laaviosuonojan + Luhtaanmäenjoen näytteestä saatiin tulokset pitoisuusvälillä $4 - 10 \text{ mg C/l}$.

Suuremman valotien mittalaitteen ja analysaattorin välisten tulosten lineaarisuus selittyi melkein 99 %:sti (kuvio 21). Verrattavat tulokset poikkesivat toisistaan vähemmän kuin 5 mm:n valotien laitteella mitatut arvot. Myös 35 mm:n valotien laitteen < 1 mg C/l Löylylähteen tulokset poikkeavat pääjoukosta, ja jos näitä tuloksia ei huomioitaisi, tulosten korrelaatio olisi ollut 0,9871.



KUVIO 21. S::can 35 mm:n valotiellä saadut DOC-tulokset

Laitteita vertaillaessa keskenään mitattujen DOC-tulosten osalta, 5 mm:n valotien laitteilla tulokset olivat koko ajan hieman suurempia, mutta pitoisuuserot eivät olleet huomattavia. Selitysasteet 35 mm:n valotien laitteella näytepaikoittain pysyivät 99 – 100 %:n välillä muiden näytteiden, paitsi Laaviosuon osalta, josta ei saatu tulosta. Selitysasteet 5 mm:n valotien laitteella olivat myös 100 % muilta osin paitsi Löylylähteen näytteen pienissä pitoisuuksissa se oli 83 %.

S::can-mittalaitteella mittausravot olivat välillä 0 - 82 mg/l 5 mm:n valotien laitteella sekä 0 – 11 mg/l 35 mm:n valotien laitteella. Laitteilla saatujen tulosten keskihajonnat menivät seuraavasti: 5 mm:n valotiellä se oli 0,06 ja 35 mm:n valotiellä 0,008.

4.4 Mitta-alue

Tässä opinnäytetyössä mitattaviksi pitoisuusalueiksi saatiin erilaisilla vesinäytteillä standardimenetelmillä mitattuna seuraavat: NO₃: 0,01 – 36,5 mg/l, kokonaisfosfori 0,0003 – 0,061 mg/l ja DOC 0,122 – 74,15 mg C/l. Taulukossa 2 on esitetty laitteittain sekä muuttujittain mitattujen pitoisuuksien mitta-alueet, jotka laitteilla pystyttiin luotettavasti mittaamaan.

TAULUKKO 2. S::can-mittalaitteella mitattujen pitoisuuksien mitta-alue laitteiden sekä muuttujien osalta

S::can	5 mm		35 mm	
	min	max	min	max
NO ₃ (mg/l)	1,0	35,6	1,0	2,5
Sameus (FTU)	0,0061	0,061	0,0003	0,061
DOC (mg C/l)	1,0	74,2	1,0	10,1

Vesinäytteissä oli nitraattia enimmillään 2,5 mg/l, mutta nitraattilisäyksen jälkeen sitä oli 35,6 mg/l. Mitattavissa laimennoksissa ei ollut DOC-pitoisuuksia väliltä 10 – 18,5 mg C/l. Jos DOC-pitoisuus oli > 10 mg C/l, 35 mm:n valotien S::can-mittalaitteella ei pystytty sitä mittaamaan. 35 mm:n valotien laitteella ei pystytty mittaamaan pieniä nitraattipitoisuuksia, jos DOC-pitoisuus oli korkea. 5 mm:n valotien mittalaite pystyi mittaamaan suuria DOC-pitoisuuksia. Alle 1 mg C/l DOC-pitoisuuksilla ei pystytty mittaamaan sameutta.

5 TULOSTEN TARKASTELO

Tässä työssä vesinäytteet suodatettiin standardimenetelmillä tehtäviä analyyseja varten sameuden eli hiukkasten poistamiseksi liuenneen orgaanisen hiilen sekä nitraatin osalta. S::can-mittalaitteella ei tarvinnut tehdä näytteiden esikäsitelyä ennen mittauksia, mikä tarkoittaa sitä, että sillä voitiin suorittaa mittaukset suoraan luonnonvesistä.

Tulosten analysoinnissa käytettiin rinnakkaisnäytteiden keskiarvolukua. Tulosten keskihajontojen mukaan rinnakkaiset mittaustulokset poikkesivat toisistaan hyvin vähän. Satunnaisen virheen mahdollisuuden poissulkeminen sekä näytteiden kontaminaation minimoiminen pyrittiin saamaan aikaa laitteilla tehtävien mittausten välissä MQ-vedellä tehtävillä kontrollimittauksilla. Laitteet toimivat moitteettomasti mittausten aikana, ja siihen liittyvä systemaattisen virheen mahdollisuus oli vähäinen. Mittalaitteilla mittausten suurella lukumäärällä vaikutettiin siihen, että tuloksista saataisiin satunnaisvirheet rinnakkaisnäytteiden avulla pois. Näytteiden lineaarisuus varmistettiin laajalla pitoisuusalueella kunkin muuttujan kohdalla.

NO₃-tulokset erosivat eri laitteiden osalta. Lyhyemmän valotie laitteella DOC-pitoisuus muodostui vahvasti mittauksia häiritseväksi tekijäksi. Osa tuloksista tarkasteltiin tämän takia erikseen.

Vesinäytteessä oleva nitriitti hapettuu ilman hapen johdosta nitraatiksi muutamassa päivässä. Tämän johdosta näyte tulisi kestävöidä sen vaatimalla tavalla, jos analyysiä ei tehdä vuorokauden sisällä näytteenotosta. Osa tämän työn NO₃-näytteistä odotti hieman yli vuorokauden jääkaapissa ilman kestävöintiä, mikä on voinut aiheuttaa muutoksia näytteissä. Tämä voi selittää hieman S::can-mittalaitteella saatujen nitraattitulosten olevan suurempia verrattuna heti tehtyihin standardimenetelmämittausten tuloksiin nähden. Pitoisuuksien erot ovat voineet todellisuudessa olla pienempiä, ja näin ollen ne olisivat voineet korreloida paremmin.

Nitraatin analysoinnissa ravinneanalyysointilaitteella näytteestä oli poistettu sameus ja kiintoaineet, jotta saatiin mitattua puhtaasti vain NO_3 . Sameus ja kiintoaineet ovat voineet vaikuttaa mittaustuloksiin mittalaitteiden osalta, koska ne vaikuttavat valon läpäisevyyteen näytteessä.

Sameuden osalta tulokset vastasivat 74 ja 77 %:sesti ravinneanalyysointilaitteen mittaamia kokonaisfosforituloksia. Mittalaitteiden antamat tulokset olivat kuitenkin huomattavan suuria verrattuna analyysointilaitteen antamiin tuloksiin. Tämä antaa eri kuvan, kun laitteella mitataan *in situ*, ellei laitteiden kalibrointia suoriteta.

Vaikka fosfori sitoutuu helposti kiintoaineeseen eli pienhiukkasiin ja vedessä olevat hiukkaset aiheuttavat veden sameutta, ei näiden tulosten perusteella voida sanoa suoraa yhteyttä sameuden ja kokonaisfosforin välille. Tuloksiin on voinut vaikuttaa se, että näytteet odottivat analysointia, eikä näytteiden sekoittaminen välttämättä ollut tehnyt näytteistä tasalaatuisia.

Tulosten pohjalta voidaan todeta, että liuennon orgaanisen hiilen kohdalla tulosten vastaavuus mittalaitteen sekä standardimenetelmällä tehtyjen analyysien välillä oli erittäin hyvä.

Pääosin sameus ja kiintoaineet vaikuttavat mittauksiin heikentäen tarkkoja tuloksia johtuen siitä, että ne heikentävät valon absorptiota näytteessä mittaushetkellä. Kun S::can-mittalaitteen antamat tulokset korreloivat laboratoriotulosten kanssa, ne ovat kuitenkin eri skaalassa, minkä takia laitteiden kalibrointi on suoritettava. Jotta tuloksia pystytään käyttämään luotettavasti, on laite kalibroitava halutulle parametrille ja muunnettava mittaustulokset kertoimella vastaamaan laboratoriotuloksia.

Kun tehdään fotometrisiä mittauksia, näytteen absorptio voi jäädä liian pieneksi, jolloin se katoaa taustakohinaan. Suurilla pitoisuuksilla ongelmaksi voi muodostua hajavalon, mikä rajoittaa lineaarista aluetta. (Jaarinen & Niiranen 2005, 60.)

6 YHTEENVETO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli kalibroida kaksi S::can UV-Vis-spektrometriä (S::can spectro::lyser™), jatkuvatoimista optista vedenlaadunmittauslaitetta, erilaisille luonnonvesille nitraatin (NO₃-N), liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) sekä sameuden (FTU) ja kokonaisfosforin (TotP) suhteen. Kalibroinnin tarkoituksena oli selvittää saatujen tulosten luotettavuus sekä laitteen soveltuvuus vesinäytteenotossa. Työn tarkoituksena oli myös selvittää raja-arvot tutkittaville muuttujille, jolloin saatiin selville, millä pitoisuusalueella mittalaite toimi.

Kalibroinnin luotettavuuden parantamiseksi mittalaitteilla tehtiin rinnakkaismittauksia. Standardimenetelmillä tehdyt analyysit teki Lammin biologisen aseman laboratoriomestarit. Henkilöiden kokemus ja osaaminen vähensivät virheiden mahdollisuutta. Kalibroinnin laadunvarmistuksesta vastasi menetelmän validointi standardimenetelmillä. Näin vertailunäytteiden tulokset olivat tarkkoja ja luotettavia.

Monet tekijät tulee ottaa huomioon ympäristönäytteenottoa ja analyysijä tehdessä. S::can-mittalaitteiden *in situ* -toiminnan takia näytteenottolanteessa ei tarvitse kiinnittää huomiota näytteenottotapaan ja ottimiin samalla tavalla kuin manuaalisessa näytteenotossa. Toki laitteen tulee olla toimintavalmis ja hyvin huollettu käytössä, jotta tulokset olisivat käyttökelpoisia. Näytteenotossa jäävät pois myös näytteiden kestäväntoiminta, säilytys, kuljetus ja varastointi, mikä tekee S::can-mittalaitteiden käytön yksinkertaiseksi ja nopeaksi yksittäisten näytteiden ottojen sijaan. Tärkeä tekijä S::can-mittalaitteiden käytössä on helppokäyttöisyyden lisäksi kustannustehokkuus.

S::can-mittalaitteet antavat tuloksia nopeista vedenlaadun muutoksista reaaliaikaisesti. Kun ottaa huomioon tässä opinnäytetyössä saadut tulokset, niin laitteet soveltuvat erinomaisesti näytteenottoon, jossa ei tarvitse saada täysin eksaktisti oikeita pitoisuusarvoja. Laitteiden antamia tuloksia voidaan pitää suuntaa-antavina, ja ne antavat mahdollisuuden selvittää vedessä tapahtuvia nopeita muutoksia. Esimerkiksi vedenpuhdistamoilla nopeasti saatu tieto vedessä

tapahtuvista muutoksista prosessien eri vaiheissa antaa mahdollisuuden ryhtyä nopeasti vaadittaviin korjaaviin toimenpiteisiin. Talousvedessä tapahtuvat muutokset on voitava havaita reaaliaikaisesti vahinkojen minimoimiseksi.

S::can-mittalaitteiden käyttöönotossa tulee perehtyä laitteen käyttöominaisuuksiin lisäksi myös tutkittavan kohteen olosuhteisiin, ja varmistaa laitteen soveltuvuus kyseiseen paikkaan. S::can spectro::lyser™ soveltuu optiikan automaattisen paineilmapuhdistuksen ansiosta hyvin ravinteikkaaseen veteen.

Luonnonvesissä vedenlaadun muutokset liittyvät usein nitraattitypen, sameuden ja liuenneen orgaanisen hiilen muutoksiin. Luonnonvesien korkean NO₃- ja DOC-pitoisuuksien takia laitteet soveltuvat mittauskäyttönsä vuoksi niissä käytettäväksi. Tuloksien perusteella 5 mm:n valotien mittalaite pystyy mittaamaan paremmin korkeita pitoisuuksia näiden muuttujien osalta, kun taas 35 mm:n valotien laite antaa parempia tuloksia pienillä pitoisuusalueilla. NO₃-ja fosforipitoisuudet vedessä muuttuvat nopeasti (Wetzel & Likens 2000, 85), minkä takia reaaliaikaisen tiedon saanti vedenlaadun muutoksista on tärkeää.

Reaaliaikaisella vedenlaadun seurannalla on monia etuja verrattuna manuaaliseen, yksittäin tehtävään, näytteenottoon. Automaattisella vedenlaatu seurannalla saadaan suuria määriä mittausdataa, joka on suoraan saatavilla sähköisessä muodossa, ja valmiina analyysien tekemiseen. Tärkeä etu on se, että manuaalisella näytteenotolla saatu hetkellinen tieto vedenlaadusta voidaan korvata mittaustekniikalla, jolla saadaan tieto vedessä tapahtuvista muutoksista pidemmällä aikavälillä. Tällä tavalla saadaan kuva koko prosessista, joka vaikuttaa vedenlaatuun. Vesistöjen ravinnekuormituksista ja sateiden vaikutuksesta saadaan arvokasta tietoa reaaliaikaisella seurannalla.

Tämän opinnäytetyön aikana S::can-mittalaitteilla saadut mittaustulokset tukevat automaattisten vedenlaadun seurantalaitteiden soveltuvuutta luonnonvesien osalta. Jatkuva toiminen vedenlaadun seuranta antaa erilaisen mahdollisuuden seurata vedenlaadun tilaa sekä vedessä tapahtuvia ilmiöitä. Kun tehdään ympäristönsuojelullisia päätöksiä, niiden tukena tulee olla kattavasti tietoa. Vesien suojelun kannalta jatkuvatoimisilla mittalaitteilla saatu laaja analyysitieto on

perusta arvioitaessa tarvittavia toimenpiteitä.

Tulevaisuudessa uudenlaisten mittaustekniikoiden kehitys tulee jatkumaan. Automaattinen ja jatkuvatoiminen seuranta näyttää lisääntyvän kysynnän kasvaessa perinteisen manuaalisen näytteenoton rinnalla. Laitekehittely ja laadunvarmistustyö mahdollistavat uusien tekniikoiden käyttöönoton tulevaisuudessa. Uuden mittaustekniikan ympärillä kehittyvä liiketoiminta laajenee. Liiketoiminta kehittyy mittalaitteiden ja antureiden valmistuksen, mittaamisen suunnitteluun liittyvien asiantuntijapalveluiden, laboratorioanalyysien sekä mittaustulosten tulkinnan ja konsultointipalveluiden saralla (Kostia 2011).

LÄHTEET

PAINETUT LÄHTEET

van den Broeke, J. 2007. On-line and In-situ UV-Vis Spectroscopy, Real time multi parameter measurements with a single instrument. AWE International 3/2007, 55 - 59.

Eloranta, P. 2005. Järvien kunnostuksen limnologiset perusteet. Teoksessa Ulvi, T. & Lakso, E.(toim.) Järvien kunnostus. Helsinki: Edita Prima Oy, 13 - 27.

Happonen, P., Holopainen, M., Sotkas, P., Tenhunen, A., Tihtarinen-Ulmanen, M. & Venäläinen, J. 2004. BIOS Ympäristöekologia. Porvoo: WS Bookwell Oy.

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

Kettunen, I., Mäkelä, A. & Heinonen, P. 2008. Vesistötietoa näytteenottajalle. Helsinki. Suomen ympäristökeskus/ Edita.

Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. 2008. Toimintakäsikirja. Versio 2.6. Veden nitriittitypen määrittäminen spektrofotometrisesti FIA-tekniikalla ja Veden nitriitti- ja nitraattitypen summan määrittäminen spektrofotometrisesti FIA-tekniikalla. Menetelmäohje. Lammin biologisen aseman ohje.

Mäkinen, K., Sivonen, H. & Rahikka, M. 1994. Lukion lyhyt matematiikka. Otava.

Peltonen, H., Perkkiö, J. & Vierinen, K. 1999. Insinöörin (AMK) Fysiikka osa II. 3. painos. N-Paino.

Särkkä, J. 1996. Järvet ja ympäristö. Limnologian perusteet. Tammer-Paino Oy Tampere.

Wetzel, R. & Likens, G. 2000. Limnological analyses. 3 painos. New York: Springer.

Wuolijoki, H. & Norlamo, P. 1996. Tutkivaa matematiikkaa 9, Lyhyen matematiikan kertaus. WSOY-yhtymä Weilin+Göös.

ELEKTRONISET LÄHTEET

Arvola, L., Huitu, H., Arola, H., Thessler, S. & Huttula T. 2011. Uudet ympäristömittausmenetelmät – haasteita, mahdollisuuksia ja liiketoimintaa. Lahden ammattikorkeakoulun julkaisu, sarja C, Artikkelikokoelmat, raportit ja muut ajankohtaiset julkaisut, osa 82. Teoksessa Kostia, S.(toim.) [online viitattu 18.8.2011] Saatavissa :

http://www.lamk.fi/material/uudet_ymparistomittausmenetelmat_verkkoversio.pdf

van den Broeke, J., Langergraber, G. & Weingartner, A. 2006. On-line and *in-situ* UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. Spectroscopy Europe 04/2006, 1 - 4. Saatavissa: http://www.s-can.at/medialibrary/publications/p_2006_03.pdf

Hellstén, P. & Nystén, T. 2001. Vaihtoehtoisten liukkaudentorjunta-aineiden kemialliset reaktiot pohjaveteen kulkeutumisessa. Helsinki: Edita Prima Oy. [online viitattu 6.11.2011] Saatavissa :

<http://www.miljo.fi/download.asp?contentid=12033&lan=FI>

Hämeen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, 2010. [online viitattu 7.3.2011] Saatavissa : <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=193367>

Hämeen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, 2011. [online viitattu 7.7.2011] Saatavissa : <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=17452&lan=fi>
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=11694&lan=fi>

Luode Consulting Oy, 2011. [online viitattu 6.6.2011] Saatavissa :
<http://www.luode.net/>

Mellin, I. 2006. Tilastolliset menetelmät, Lineaarinen regressioanalyysi. [online viitattu 5.9.2011] Saatavissa :
<http://math.tkk.fi/opetus/sovtoda/oppikirja/Regranal.pdf>

Oravainen, R. 1999. Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, opasvihkonen vesistötulosten tulkitsemiseksi havaintoesimerkein varustettuna. [online viitattu 9.9.2011] Saatavissa : <http://www.kvvy.fi/opasvihkonen.pdf>

Metsähallitus. 2010. Retkikartta. [online viitattu 6.11.2010] Saatavissa
<http://www.retkikartta.fi/retkikartta.php>

U.S. EPA ORD NHSRC: Technology Information Summary. 2009 [online viitattu 5.9.2011] Saatavissa :
<http://www.epa.gov/nhsrc/pubs/TISScanSpectrolyser.pdf>

Vahtera, H. & Männynsalo, J. 2011. Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry, Vantaanjoen yhteistarkkailu Vedenlaatu vuonna 2010 [online viitattu 18.9.2011] Saatavissa :
<http://www.vhvsy.fi/f/vy2010.pdf>

Yhteiskuntatieteellinen tietoarkisto, Menetelmäopetuksen tietovaranto. 2004 [online viitattu 5.9.2011] Saatavissa :
<http://www.fsd.uta.fi/menetelmaopetus/korrelaatio/korrelaatio.html>

LIITTEET

- LIITE 1. S::can 5 mm valotien mittalaitteen mittaustulokset
- LIITE 2. S::can 35 mm valotien mittalaitteen mittaustulokset
- LIITE 3. Standardimenetelmien tulokset

1. s::can 5 mm								
mittauskerrat	1	2	3	4	5	ka	keskihajonta	kh/ka (%)
MQ-vesi								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,00	#JAKO/0!
TOC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,00	#JAKO/0!
DOC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,00	#JAKO/0!
Teurojoki (1:0)								
Turbiditeetti	0,5	1,6	1,2	1,6	2,1	1,4	0,60	42,6
NO3-N	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	0,00	0,0
TOC	11,4	11,3	11,4	11,5	11,6	11,4	0,11	1,0
DOC	8,4	8,3	8,4	8,4	8,5	8,4	0,07	0,8
Teurojoki (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	223,6
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
TOC	1,5	1,4	1,5	1,3	1,5	1,4	0,09	6,2
DOC	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	0,05	5,2
Teurojoki (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,5	0,2	0,1	0,22	156,5
NO3-N	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,00	0,0
TOC	6,2	6,2	6,1	6,3	6,2	6,2	0,07	1,1
DOC	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	0,00	0,0
Teurojoki (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,00	0,0
TOC	3,1	3,2	3,2	3,1	3,2	3,2	0,05	1,7
DOC	2,4	2,3	2,4	2,3	2,3	2,3	0,05	2,3
Teurojoki (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	1,5	1,0	0,0	0,4	1,8	0,9	0,75	79,5
NO3-N	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	0,05	5,3
TOC	9,4	9,4	9,1	9,2	9,4	9,3	0,14	1,5
DOC	6,9	6,9	6,8	6,8	6,8	6,8	0,05	0,8
Luhtaanmäenjoki (1:0)								
Turbiditeetti	7,8	8,1	8,2	8,9	8,9	8,4	0,50	5,9
NO3-N	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,00	0,0
TOC	15,3	15,3	15,4	15,4	15,4	15,4	0,05	0,4
DOC	9,9	9,8	9,9	9,9	9,9	9,9	0,04	0,5
Luhtaanmäenjoki (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,09	149,1
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
TOC	1,7	1,8	1,6	1,7	1,8	1,7	0,08	4,9
DOC	1,2	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	0,05	4,7

Luhtaanmäenjoki (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	4,6	3,5	4,0	3,4	3,9	3,9	0,48	12,3
NO3-N	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,00	0,0
TOC	8,0	7,8	7,8	7,8	7,9	7,9	0,09	1,1
DOC	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	0,00	0,0
Luhtaanmäenjoki (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	1,0	0,0	1,5	0,6	0,8	0,8	0,55	70,5
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
TOC	4,0	3,9	4,1	3,9	4,0	4,0	0,08	2,1
DOC	2,6	2,7	2,6	2,7	2,6	2,6	0,05	2,1
Luhtaanmäenjoki (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	6,0	6,6	6,0	5,5	5,2	5,9	0,54	9,2
NO3-N	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,05	8,3
TOC	11,7	11,8	11,7	11,6	11,6	11,7	0,08	0,7
DOC	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	0,00	0,0
Letkunoja (1:0)								
Turbiditeetti	1,0	1,3	0,8	0,5	1,4	1,0	0,37	36,7
NO3-N	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	0,00	0,0
TOC	12,1	12,2	12,1	12,1	12,2	12,1	0,05	0,5
DOC	8,7	8,7	8,8	8,8	8,7	8,7	0,05	0,6
Letkunoja (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
TOC	1,4	1,4	1,4	1,5	1,3	1,4	0,07	5,1
DOC	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,00	0,0
Letkunoja (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,13	223,6
NO3-N	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	0,00	0,0
TOC	6,3	6,1	6,3	6,2	6,2	6,2	0,08	1,3
DOC	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	0,00	0,0
Letkunoja (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,05	9,8
TOC	3,2	3,2	3,1	3,2	3,1	3,2	0,05	1,7
DOC	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	0,00	0,0
Letkunoja (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	0,2	0,7	0,6	0,9	0,0	0,5	0,37	77,1
NO3-N	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	0,00	0,0
TOC	9,2	9,3	9,2	9,3	9,2	9,2	0,05	0,6
DOC	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	0,00	0,0
Laaviosuonoja (1:0)								
Turbiditeetti	7,6	6,5	6,6	6,7	7,5	7,0	0,53	7,5

NO3-N	6,5	6,7	6,8	6,7	6,4	6,6	0,16	2,5
TOC	118,0	####	####	####	####	####	0,20	0,2
DOC	82,4	82,5	82,2	82,3	82,1	82,3	0,16	0,2
Laaviosuonoja (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,00	0,0
TOC	12,4	12,4	12,5	12,4	12,3	12,4	0,07	0,6
DOC	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	0,00	0,0
Laaviosuonoja (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	3,5	2,2	2,5	2,4	2,7	2,7	0,50	18,9
NO3-N	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	0,00	0,0
TOC	59,6	59,2	59,2	59,1	59,3	59,3	0,19	0,3
DOC	41,6	41,4	41,4	41,3	41,4	41,4	0,11	0,3
Laaviosuonoja (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	1,7	0,4	1,4	0,7	0,0	0,8	0,70	83,6
NO3-N	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	0,04	2,9
TOC	30,7	30,6	30,7	30,6	30,4	30,6	0,12	0,4
DOC	21,4	21,4	21,4	21,4	21,3	21,4	0,04	0,2
Laaviosuonoja (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	4,9	5,5	4,2	4,5	4,2	4,7	0,55	11,8
NO3-N	5,2	5,1	5,3	5,3	5,1	5,2	0,10	1,9
TOC	90,0	90,0	89,8	89,8	89,7	89,9	0,13	0,1
DOC	62,9	62,9	62,9	62,9	62,8	62,9	0,04	0,1
Pääjärvi (1:0)								
Turbiditeetti	0,0	1,0	2,3	1,3	0,0	0,9	0,97	105,2
NO3-N	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	0,04	3,4
TOC	14,6	14,8	15,0	14,8	14,7	14,8	0,15	1,0
DOC	11,1	11,0	11,1	11,1	11,1	11,1	0,04	0,4
Pääjärvi (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
TOC	1,7	1,7	1,8	1,7	1,8	1,7	0,05	3,1
DOC	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,00	0,0
Pääjärvi (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,00	0,0
TOC	7,6	7,5	7,5	7,4	7,6	7,5	0,08	1,1
DOC	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	0,00	0,0
Pääjärvi (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,00	0,0
TOC	4,0	4,0	3,9	3,9	3,9	3,9	0,05	1,4
DOC	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9	3,0	0,05	1,9

Pääjärvi (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	0,0	0,9	0,2	1,0	0,7	0,6	0,44	78,4
NO3-N	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,04	4,9
TOC	11,2	11,3	11,2	11,3	11,3	11,3	0,05	0,5
DOC	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	0,00	0,0
Laavio+Luhtaanm. (1:0)								
Turbiditeetti	10,3	9,6	9,6	8,7	9,9	9,6	0,59	6,1
NO3-N	3,8	3,9	3,9	3,9	3,8	3,9	0,05	1,4
TOC	62,8	68,2	68,2	68,1	68,3	67,1	2,42	3,6
DOC	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	0,00	0,0
Laavio+Luhtaanm. (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,2	0,0	0,0	0,3	0,9	0,3	0,37	132,2
NO3-N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,00	0,0
TOC	7,7	7,7	7,7	7,7	7,8	7,7	0,04	0,6
DOC	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	0,00	0,0
Laavio+Luhtaanm. (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	3,8	3,2	3,5	5,8	4,9	4,2	1,08	25,5
NO3-N	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	0,00	0,0
TOC	34,7	34,6	34,7	34,9	34,8	34,7	0,11	0,3
DOC	23,4	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	0,04	0,2
Laavio+Luhtaanm. (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	1,6	0,7	0,9	1,4	1,2	1,2	0,36	31,4
NO3-N	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,00	0,0
TOC	17,5	17,4	17,5	17,5	17,5	17,5	0,04	0,3
DOC	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9	0,00	0,0
Laavio+Luhtaanm. (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	7,2	7,3	6,9	6,9	7,6	7,2	0,29	4,1
NO3-N	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	0,00	0,0
TOC	51,5	51,5	51,4	51,4	51,5	51,5	0,05	0,1
DOC	34,8	34,7	34,7	34,7	34,7	34,7	0,04	0,1
Löyttynlähde (1:0)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,00	0,0
TOC	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,04	6,2
DOC	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,04	7,7
Löyttynlähde (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
TOC	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,04	16,0
DOC	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,00	0,0
Löyttynlähde (0,5:0,5)								

Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!
TOC	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,05	11,9	
DOC	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,04	11,8	
Löyttynlähde (0,25:0,75)									
Turbiditeetti	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,18	223,6	
NO3-N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!	
TOC	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,08	22,0	
DOC	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,04	16,0	
Löyttynlähde (0,75:0,25)									
Turbiditeetti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	#JAKO/0!	
NO3-N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,00	0,0	
TOC	0,6	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,05	8,6	
DOC	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,05	12,4	

Uudet mittaukset scan 5 mm									
Laaviosuonoja, nitraattisisäys									
näyte 100 ml/ 0 ml nitraatti	1	2	3	4	5	ka	keskih.	kh/ka (%)	
Turbiditeetti	8,3	7,4	7,7	7,5	7,2	7,6	0,42	5,5	
NO3-N	7,8	5,9	6,2	6,6	5,5	6,4	0,88	13,8	
TOC	125,2	####	124,9	124,5	124,7	124,9	0,27	0,2	
DOC	87,8	87,7	87,7	87,3	87,5	87,6	0,20	0,2	
Laavio 0,05 ml									
Turbiditeetti	6,8	6,9	5,6	5,9	6,9	6,4	0,62	9,7	
NO3-N	7,1	6,4	6,8	6,7	6,7	6,7	0,25	3,7	
TOC	115,3	####	110,7	114,4	114,4	113,4	1,89	1,7	
DOC	80,9	78,7	77,7	80,3	80,3	79,6	1,33	1,7	
Laavio 0,2 ml									
Turbiditeetti	7,1	7,5	7,4	6,0	6,9	7,0	0,60	8,6	
NO3-N	8,3	8,4	8,1	8,2	8,4	8,3	0,13	1,6	
TOC	124,3	####	122,5	123,3	123,2	123,2	0,67	0,5	
DOC	87,2	86,2	85,9	86,6	86,5	86,5	0,49	0,6	
Laavio 0,8 ml									
Turbiditeetti	6,7	8,7	8,0	7,6	6,7	7,5	0,86	11,4	
NO3-N	12,5	12,7	12,1	13,4	11,1	12,4	0,85	6,9	
TOC	123,4	####	123,1	123,1	122,9	123,1	0,18	0,1	
DOC	86,5	86,4	86,3	86,4	86,2	86,4	0,11	0,1	
Laavio 1,6 ml									
Turbiditeetti	7,1	7,5	7,9	7,6	7,7	7,6	0,30	3,9	
NO3-N	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	####	####	#####	
TOC	122,7	####	122,4	122,0	122,2	122,4	0,31	0,3	
DOC	86,1	86,2	85,9	85,7	85,7	85,9	0,23	0,3	
Laavio 3,2 ml									
Turbiditeetti	6,7	8,4	7,8	6,7	6,7	7,3	0,80	11,0	
NO3-N	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	####	####	#####	

TOC	121,2	####	120,9	120,7	120,7	120,9	0,21	0,2
DOC	85,2	85,0	84,9	84,8	84,8	84,9	0,17	0,2
Löytynlähde nitraattisisäys								
näyte 100 ml/ 0 ml nitraatti								
Turbiditeetti	0,6	0,2	0,0	0,0	0,1	0,2	0,25	138,3
NO3-N	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,00	0,0
TOC	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	0,04	2,6
DOC	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	0,04	4,1
Löytty 0,05 ml								
Turbiditeetti	0,7	0,0	0,0	1,3	0,9	0,6	0,57	98,6
NO3-N	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,00	0,0
TOC	1,8	1,6	1,7	1,9	1,8	1,8	0,11	6,5
DOC	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	0,00	0,0
Löytty 0,2 ml								
Turbiditeetti	0,0	0,3	0,0	0,1	0,9	0,3	0,38	145,4
NO3-N	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	0,00	0,0
TOC	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8	0,04	2,5
DOC	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	0,00	0,0
Löytty 0,8 ml								
Turbiditeetti	0,0	1,0	1,1	0,2	0,8	0,6	0,49	79,3
NO3-N	8,1	7,9	7,8	7,8	7,8	7,9	0,13	1,7
TOC	1,7	1,9	2,0	1,9	1,9	1,9	0,11	5,8
DOC	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,00	0,0
Löytty 1,6 ml								
Turbiditeetti	0,4	0,0	0,8	0,9	0,7	0,6	0,36	65,1
NO3-N	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	0,00	0,0
TOC	2,0	1,9	2,1	2,1	2,1	2,0	0,09	4,4
DOC	1,3	1,3	1,4	1,3	1,4	1,3	0,05	4,1
Löytty 3,2 ml								
Turbiditeetti	0,5	0,1	1,0	1,3	0,0	0,6	0,56	97,1
NO3-N	28,1	28,2	28,0	28,1	28,0	28,1	0,08	0,3
TOC	2,3	2,3	2,4	2,4	2,3	2,3	0,05	2,3
DOC	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	0,00	0,0

Luhtaanmäenjoki (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	4,48	4,37	4,39	4,35	4,50	4,42	0,07	1,5
NO3-N	0,36	0,37	0,37	0,38	0,37	0,37	0,01	1,9
TOC	7,55	7,51	7,54	7,53	7,55	7,54	0,02	0,2
DOC	4,89	4,87	4,89	4,89	4,89	4,89	0,01	0,2
Luhtaanmäenjoki (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	2,11	2,07	2,08	2,36	2,01	2,13	0,14	6,4
NO3-N	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,01	15,2
TOC	3,79	3,78	3,77	3,81	3,77	3,78	0,02	0,4
DOC	2,46	2,45	2,45	2,46	2,46	2,46	0,01	0,2
Luhtaanmäenjoki (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	7,07	6,83	6,73	6,91	6,82	6,87	0,13	1,9
NO3-N	0,66	0,68	0,68	0,67	0,71	0,68	0,02	2,8
TOC	####	11,21	####	####	###	####	0,03	0,3
DOC	7,28	7,25	7,25	7,28	7,27	7,27	0,02	0,2
Letkunoja (1:0)								
Turbiditeetti	1,79	1,60	1,39	1,53	1,33	1,53	0,18	11,9
NO3-N	2,81	2,79	2,85	2,81	2,80	2,81	0,02	0,8
TOC	####	11,72	####	####	###	####	0,02	0,2
DOC	8,51	8,50	8,51	8,51	8,50	8,51	0,01	0,1
Letkunoja (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,00	0,00	0,00	0,09	0,02	0,02	0,04	177,2
NO3-N	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	11,8
TOC	1,19	1,18	1,18	1,21	1,21	1,19	0,02	1,3
DOC	0,86	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,00	0,5
Letkunoja (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	0,81	0,74	0,81	0,92	0,73	0,80	0,08	9,5
NO3-N	1,42	1,43	1,42	1,43	1,43	1,43	0,01	0,4
TOC	5,93	5,93	5,93	5,92	5,90	5,92	0,01	0,2
DOC	4,30	4,30	4,29	4,29	4,29	4,29	0,01	0,1
Letkunoja (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	0,24	0,40	0,26	0,28	0,23	0,28	0,07	24,4
NO3-N	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,00	0,0
TOC	2,96	2,99	2,94	2,96	2,95	2,96	0,02	0,6
DOC	2,16	2,17	2,14	2,16	2,15	2,16	0,01	0,5
Letkunoja (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	1,49	1,28	1,04	1,14	1,34	1,26	0,17	13,9
NO3-N	2,20	2,20	2,21	2,19	2,20	2,20	0,01	0,3
TOC	8,89	8,82	8,79	8,82	8,85	8,83	0,04	0,4
DOC	6,42	6,40	6,39	6,40	6,41	6,40	0,01	0,2
Laaviosuonoja (1:0)								
Turbiditeetti	7,38	7,57	7,22	7,44	7,16	7,35	0,17	2,3

NO3-N	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
TOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
DOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
Laaviosuonoja (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,79	0,48	0,74	0,63	0,42	0,61	0,16	26,2
NO3-N	0,47	0,46	0,47	0,50	0,46	0,47	0,02	3,5
TOC	####	11,98	####	####	###	####	0,02	0,2
DOC	8,44	8,43	8,42	8,43	8,44	8,43	0,01	0,1
Laaviosuonoja (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	3,61	3,57	3,47	3,63	3,64	3,58	0,07	1,9
NO3-N	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
TOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
DOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
Laaviosuonoja (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	1,76	1,69	1,77	1,85	1,87	1,79	0,07	4,1
NO3-N	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
TOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
DOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
Laaviosuonoja (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	5,73	5,83	5,45	5,64	5,80	5,69	0,15	2,7
NO3-N	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
TOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
DOC	-	-	-	-	-	####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
Pääjärvi (1:0)								
Turbiditeetti	1,23	1,41	1,54	1,39	1,16	1,35	0,15	11,3
NO3-N	1,26	1,28	1,26	1,29	1,31	1,28	0,02	1,7
TOC	####	14,22	####	####	###	####	0,02	0,1
DOC	####	10,70	####	####	###	####	0,00	0,0
Pääjärvi (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,11	0,00	0,00	0,22	0,00	0,07	0,10	149,1
NO3-N	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
TOC	1,50	1,45	1,47	1,51	1,46	1,48	0,03	1,8
DOC	1,12	1,12	1,12	1,12	1,11	1,12	0,00	0,4
Pääjärvi (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	0,73	0,49	0,76	0,37	0,51	0,57	0,17	29,2
NO3-N	0,52	0,53	0,54	0,54	0,53	0,53	0,01	1,6
TOC	7,19	7,16	7,19	7,14	7,16	7,17	0,02	0,3
DOC	5,42	5,42	5,41	5,41	5,41	5,41	0,01	0,1
Pääjärvi (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	0,36	0,21	0,21	0,19	0,19	0,23	0,07	31,1
NO3-N	0,11	0,12	0,12	0,11	0,12	0,12	0,01	4,7
TOC	3,63	3,61	3,62	3,61	3,62	3,62	0,01	0,2
DOC	2,73	2,73	2,73	2,73	2,74	2,73	0,00	0,2

Pääjärvi (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	0,83	1,06	1,08	1,07	0,94	1,00	0,11	10,9
NO3-N	0,95	0,97	0,95	0,97	0,96	0,96	0,01	1,0
TOC	#####	10,77	#####	#####	###	#####	0,01	0,1
DOC	8,13	8,12	8,13	8,12	8,13	8,13	0,01	0,1
Laavio+Luhtaanm. (1:0)								
Turbiditeetti	#####	10,25	#####	#####	###	#####	0,23	2,3
NO3-N	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
TOC	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
DOC	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
Laavio+Luhtaanm. (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,86	0,88	0,88	0,94	0,78	0,87	0,06	6,6
NO3-N	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,0
TOC	7,26	7,27	7,26	7,27	7,25	7,26	0,01	0,1
DOC	4,96	4,96	4,95	4,96	4,96	4,96	0,00	0,1
Laavio+Luhtaanm. (0,5:0,5)								
Turbiditeetti	5,11	4,83	5,00	5,13	4,91	5,00	0,13	2,6
NO3-N	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
TOC	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
DOC	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
Laavio+Luhtaanm. (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	2,25	2,43	2,35	2,26	2,35	2,33	0,07	3,2
NO3-N	0,81	0,85	0,74	0,76	0,83	0,80	0,05	5,8
TOC	#####	16,84	#####	#####	###	#####	0,04	0,3
DOC	#####	11,47	#####	#####	###	#####	0,03	0,3
Laavio+Luhtaanm. (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	7,62	7,72	7,59	7,67	7,53	7,63	0,07	1,0
NO3-N	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
TOC	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
DOC	-	-	-	-	-	#####	#JAKO/0!	#JAKO/0!
Löyttynlähde (1:0)								
Turbiditeetti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,00	0,0
TOC	0,44	0,46	0,44	0,48	0,47	0,46	0,02	3,9
DOC	0,37	0,37	0,38	0,38	0,37	0,37	0,01	1,5
Löyttynlähde (0,1:0,9)								
Turbiditeetti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
TOC	0,03	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02	0,01	47,5
DOC	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,00	11,8
Löyttynlähde (0,5:0,5)								

Turbiditeetti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
TOC	0,22	0,23	0,21	0,25	0,23	0,23	0,01	6,5
DOC	0,19	0,20	0,19	0,20	0,19	0,19	0,01	2,8
Löyttynlähde (0,25:0,75)								
Turbiditeetti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
TOC	0,13	0,11	0,08	0,12	0,07	0,10	0,03	25,4
DOC	0,11	0,09	0,09	0,11	0,10	0,10	0,01	10,0
Löyttynlähde (0,75:0,25)								
Turbiditeetti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	#JAKO/0!
NO3-N	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,00	0,0
TOC	0,34	0,35	0,36	0,34	0,35	0,35	0,01	2,4
DOC	0,29	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,01	1,9

Standardimenetelmien tulokset			
NO ₃ (mg/L)			huom
Teurojoki	1,200		
Luhtaanmäenjoki	0,57		
Letkunoja	2,5		
Laaviosuonoja	0,1	0,031	0,49 (0,05 ml lisäys)
Pääjärvi	0,852		
Laavio+Luhtaanm.	0,265		
Löyttynlähde	0,56	0,558	8,9 (0,8 ml lisäys)

Tot P (mg/L)	
Teurojoki	0,013
Luhtaanmäenjoki	0,061
Letkunoja	0,02
Laaviosuonoja	0,019
Pääjärvi	0,003
Laavio+Luhtaanm.	0,041
Löyttynlähde	0,009

DOC (mg/L)	Conc.	CV area(%)	ka
Teurojoki	8,073	1,27	8,097
Teurojoki	8,120	1,30	
Luhtaanmäenjoki	7,645	2,05	7,619
Luhtaanmäenjoki	7,592	0,617	
Letkunoja	7,870	1,90	7,890
Letkunoja	7,910	1,34	
Laaviosuonoja	73,88	0,245	74,15
Laaviosuonoja	74,42	0,538	
Pääjärvi	9,920	1,51	9,947
Pääjärvi	9,974	1,88	
Laavio+Luhtaanm.	40,34	1,34	40,30
Laavio+Luhtaanm.	40,26	1,58	
Löyttynlähde	1,426	6,40	1,220
Löyttynlähde	1,014	5,49	