

SAVONIA

ammattikorkeakoulu

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

VETEEN LIUENNEIDEN METALLIEN KENTTÄMITTAUSMENETELMÄN VALIDOINTI

TEKIJÄ: Joonas Holopainen

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala			
Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma			
Työn tekijä(t) Joonas Holopainen			
Työn nimi Veteen liuenneiden metallien kenttämittausmenetelmän validointi			
Päiväys	25.5.2023	Sivumäärä/Liitteet	34/37
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) 3AWater Oy, Ramboll Finland Oy			
Tiivistelmä			
<p>Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli verrata 3AWater yrityksen kehittämän veteen liuenneiden metallien kenttämittausmenetelmän Multimetal Water Analysis System (MWAS) tarkkuutta kaupallisten laboratorioiden analyysitarkkuuksiin. Yritys halusi kolmannen osapuolen tuottaman validointiraportin mittalaitteen tarkkuudesta. Opinnäytetyössä kerätystä mittaustiedosta tehtiin Ramboll Finland Oy:n toimesta validointiraportti ja opinnäytetyön tekijä sai käyttää aihetta ja tuloksia opinnäytetyön tekemiseen.</p> <p>Opinnäytetyössä tehtiin joukko mittauksia käyttäen MWAS mittausmenetelmää. Mittauksia suoritettiin näytteenoton yhteydessä kaivosalueilla ja laboratoriotilassa, jossa mitattiin yhteistyökumppaneiden lähettämiä vesinäytteitä kaivos- ja ampumaratakohteista. Kenttämittausmenetelmällä mitattiin veteen liuenneiden metallien pitoisuuksia ja metallit, joita kenttämittausmenetelmällä mitattiin, olivat kupari (Cu), lyijy (Pb), mangaani (Mn), nikkeli (Ni), sinkki (Zn) ja uraani (U). MWAS:lla mitattuja näytteitä oli yhteensä 22 kappaletta, jokaisesta näytteestä tehtiin kymmenen rinnakkaismittausta ja lähetettiin rinnakkaiset näytteet kahteen kaupalliseen laboratorioon analysoitavaksi. Saatujen mittaus- ja analyysitulosten pohjalta tehtiin tulosten vertailua kenttämittausmenetelmän ja laboratorioanalyysien välillä. MWAS:n kenttämittaustuloksia verrattiin laboratorioanalyysien tuloksiin ja kaikki mittausdata koottiin Microsoft Exceliin. Tulosten perusteella eroista mittausmenetelmien välillä tehtiin kuvaajia, joissa MWAS:n tulosten eroa laboratorion tuloksiin verrattiin ja mittaus-tarkkuutta arvioitiin.</p> <p>Opinnäytetyön tavoitteet täytyivät ja MWAS mittausmenetelmän voidaan todeta soveltuvan veteen liuenneiden metallien mittaamiseen. Lisäksi tulosten perusteella tehtiin validointiraportti, jota 3AWater voi käyttää mittausmenetelmän esittelyssä.</p>			
Avainsanat liuenneet metallit, kenttämittaus, mittausmenetelmä, XRF, MWAS			

Field of Study Technology, Communication and Transport	
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology	
Author(s) Joonas Holopainen	
Title of Thesis Validation of a Field Measurement Method for Metals Dissolved in Water	
Date 25.5.2023	Pages/Appendices 34/37
Client Organisation /Partners 3AWater Oy, Ramboll Finland Oy	
<p>Abstract</p> <p>The aim of this thesis was to compare the accuracy of the Multimetal Water Analysis System (MWAS) field measurement method for metals dissolved in water developed by the company 3AWater with the analysis accuracy of commercial laboratories. The company wanted a third-party validation report on the accuracy of the measuring device. A validation report was made by Ramboll Finland Oy of the measurement data collected during the thesis process, and the author of the thesis used the topic and results for the purpose of this thesis.</p> <p>During the thesis process, several measurements were made using the MWAS measurement method. Measurements were carried out at the same time with the sampling in mining areas and in a laboratory space where water samples from mining and shooting range sites sent by partners were also measured. The field measurement method was used to measure the concentrations of metals dissolved in water. The metals that were measured using the field measurement method were copper (Cu), lead (Pb), manganese (Mn), nickel (Ni), zinc (Zn) and uranium (U). There were a total of 22 samples measured with MWAS. Ten parallel measurements were made of each sample and the parallel samples were sent to two commercial laboratories for analysis. Based on the obtained measurement and analysis results, a comparison of the results between the field measurement method and laboratory analyses was made. The field measurement results of MWAS were compared with the results of laboratory analyses, and all measurement data were compiled in Microsoft Excel. Based on the results, graphs were made of the differences between the measurement methods, where the difference between the MWAS results and the laboratory results was compared, and the measurement accuracy was evaluated.</p> <p>The objectives of the thesis were met and the MWAS measurement method can be found to be suitable for measuring metals dissolved in water. In addition, a validation report was made based on the results, which 3AWater can use in the presentation of the measurement method.</p>	
<p>Keywords dissolved metals, field measurement, XRF, MWAS</p>	

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	6
2	3AWATER JA MWAS.....	7
3	PINTAVESIEN YMPÄRISTÖLAATUNORMIT	9
4	LIUENNEET METALLIT VESISSÄ, NIIDEN LÄHTEET JA TERVEYSVAIKUTUKSET	11
4.1	Kupari.....	11
4.2	Lyijy	11
4.3	Mangaani	12
4.4	Nikkeli.....	12
4.5	Sinkki.....	13
4.6	Uraani.....	13
5	VALIDOINTISUUNNITELMA	15
5.1	Validoinnin vastualueet	15
5.2	Validoinnin toteutus.....	15
6	KENTTÄMITTAUKSET	16
6.1	Lähtökohdat	16
6.2	Käytetty laitteisto	17
6.3	Mittausten suorittaminen.....	18
6.4	Näytteiden käsittely	21
6.5	Käytetyt analyysimenetelmät	21
7	TULOKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI.....	22
7.1	Tulokset.....	22
7.2	Tulosten tarkastelu.....	27
8	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	31
9	POHDINTA.....	32
	LÄHTEET	33
	LIITE 1: YHTEENVETOTAULUKKO MITTAUSTULOKSISTA.....	35

KUVALUETTELO

KUVA 1.	MWAS kenttämittausmenetelmään kuuluva laitteisto sekä reppu (Holopainen 2023 CC BY-SA)	7
KUVA 2.	Kotalahden kaivoksen läheisyydessä sijaitseva vesistö, josta kerättiin vesinäyte (Holopainen 2023 CC BY-SA)	16

KUVA 3. Vesinäytteitä Särkiniemen kaivokselta (Holopainen 2023 CC BY-SA).....	16
KUVA 4. Särkiniemen kaivoksen louhosalue (Holopainen 2023 CC BY-SA).....	17
KUVA 5. Veden pH:n ja sähkönjohtavuuden mittaustapahtuma maastossa käyttäen YSI-vedenlaatumittaria (Holopainen 2023 CC BY-SA).....	19
KUVA 6. Avattu nanofiltteri ja oikeanpuoleisessa kappaleessa paljas filttteripinta esillä (Holopainen 2023 CC BY-SA).....	20
Kuva 7. Säteilysuoja ja sen sisällä oleva pidike nanofiltterille XRF-mittausta varten (Holopainen 2023 CC BY-SA).....	20
KUVA 8. Laboratorioon lähetettäviä näytteitä ja kestäväintiin tarkoitettua typpihappoa (Holopainen 2023 CC BY-SA).....	21
KUVA 9. MWAS:lla mitattujen mangaanipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin	22
KUVA 10. MWAS:lla mitattujen nikkelpitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin.....	23
KUVA 11. MWAS:lla mitattujen sinkkipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin.....	24
KUVA 12. MWAS:lla mitattujen lyijypitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin	24
KUVA 13. MWAS:lla mitattujen kuparipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin.....	25
KUVA 14. MWAS:lla mitattujen uraanipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin.....	26
KUVA 15. Koonti kaikista aiemmin esitetyistä mittaustuloksista (Mn, Ni, Zn, Pb, Cu ja U).....	27
KUVA 16. MWAS mittaustulosten erot ICP-MS tuloksiin jaoteltuina eri kategorioihin mittaustulosten poikkeamien perusteella.....	29

1 JOHDANTO

Vedenlaadun seuranta on osa ympäristöntarkkailua, jolla pyritään seuraamaan ympäristössä jo esiintyvien ja sinne kulkeutuvien aineiden pitoisuuksia. Ainekohtaisesti asetetut pitoisuuden raja-arvot toimivat mittarina, joiden ylittyessä ihmiselle ja ympäristölle aiheutuvan terveydellisen tai muun haitan riski kasvaa. Perinteisesti aineiden pitoisuuksia on seurattu näytteenotolla, jossa otetut näytteet aluksi lähetetään laboratorioon, jossa ne on analysoitu. Uuden tekniikan kehittyessä pitoisuuksia on mahdollista seurata myös suoraan näytteenoton aikana kenttätöiden yhteydessä.

Opinnäytetyön tilaajana toimii kuopiolainen 3AWater, joka on kuopiolainen startup yritys ja on kehittänyt uuden mittausmenetelmän veteen liuenneiden metallien mittaamiseksi. Työssä on yhteistyössä mukana Ramboll Finland Oy.

Opinnäytetyön aiheena on röntgenfluoresenssimittaukseen perustuvalla kenttämittausmenetelmällä tehtyjen mittausten avulla selvittää, kuinka tarkka kehitetty menetelmä on liukoisten metallien mittauksessa. Menetelmää on kehitetty jo pitkään yrityksen toimesta. Tässä työssä saatavia tuloksia verrataan kaupallisessa laboratorioissa tehtyihin induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria (ICP-MS) analyysistä saatuihin tuloksiin. Liukoiset metallit, joita työssä mitataan ovat kupari, lyijy, mangaani, nikkeli, sinkki ja uraani. Mittauksia tehdään sekä kentällä näytteenoton yhteydessä, että yhteistyökumppaneiden lähettämille vesinäytteille laboratoriotiloissa. Näytteet edustavat erilaisia kaisvaympäristöjen vesiä sekä ampumaratakohdetta.

Työn tavoitteena on tutkia veteen liuenneiden metallien mittausmenetelmän tarkkuutta ja verrata sitä kahden kaupallisen laboratorion mittaustuloksiin. Työn tulokset esitetään mittaustulosten erojen vertailu- ja koontitaulukkona.

2 3AWATER JA MWAS

Opinnäytetyön tilaajana toimi kuopiolainen 3AWater, joka on vuonna 2019 perustettu startup-yritys ja jonka perustajilla on taustaa mm. Itä-Suomen yliopiston ja VTT:n tutkijoina. 3AWater on kehittänyt kenttämittausmenetelmän nimeltään 3AWater Multimetal Water Analysis System (MWAS), joka soveltuu veteen liuenneiden metallien pitoisuuksien mittaamiseen. MWAS on tarkoitettu vesinäytteiden mittaamiseen, joissa esiintyy normaalia korkeampia liukoisten metallien pitoisuuksia. MWAS:n käyttäjinä voivat olla esimerkiksi kaivosyhtiöt, jotka tarkkailevat kaivosten vesiä kaivosalueella, tuotantoyhtiöt, joilla on tarve tehdä prosessiveden mittauksia tai ympäristön tarkkailusta vastaavat viranomaiset tai konsultit. MWAS antaa mahdollisuuden tehdä nopeita mittauksia jo kenttätöiden aikana luoden mahdollisuuden kohdennetumpaan näytteenottoon alueilta, joilla kohonneita pitoisuuksia tavataan. (3AWater 2023)

MWAS kenttämittauslaitteistoon kuuluu röntgenfluoresenssimittari (XRF-mittari), kertakäyttöruiskuja 0,45 µm filtereillä, 3AWaterin kehittämä nanofiltteri, ruiskupumppu, säteilysuoja mittauksia varten ja tarvikereppu, jolla laitteistoa kuljetetaan (kuva 1).



KUVA 1. MWAS kenttämittausmenetelmään kuuluva laitteisto sekä reppu (Holopainen 2023 CC BY-SA)

MWAS-mittausmenetelmä perustuu veden johtamiseen yrityksen kehittämän nanofiltterin lävitse, jolloin liuenneena ollut metalli konsentroituu filtterin pinnoille. Konsentroituneet metallien pitoisuudet voidaan mitata XRF-mittarilla, jota varten yrityksen kalibroima mittausohjelmisto on asennettu mittariin. Opinnäytetyötä tehtäessä mitattavia metalleja olivat kupari (Cu), lyijy (Pb), mangaani (Mn), nikkeli (Ni), sinkki (Zn) ja uraani (U).

Syksyllä 2021 3AWater otti yhteyttä Ramboll Finland Oy:hyn, tuoden esille tarpeen saada ulkopuolisen toimijan tekemä validointiraportti, jossa MWAS:in tarkkuutta liuenneiden metallin mittaukseen arvioitiin ja käyttökokemusta kenttämittauslaitteena kommentoitiin Ramboll Finland Oy:n työntekijän toimesta. Validointiraportti tehtiin englanninkielisenä, jota yritys voisi käyttää mittausmenetelmän markkinoinnissa ja esittelyssä myös ulkomaalaisille toimijoille. Validointiraportti tehtiin yhteistyössä 3AWaterin, Ramboll Finland Oy:n ja Savonia-ammattikorkeakoulun kanssa ja tekemiseen osallistui opinnäytetyön tekijä sekä Ramboll Finland Oy:n ja 3AWaterin työntekijöitä. Opinnäytetyöntekijä sai luvan käyttää validointiraportin materiaaleja opinnäytetyönsä aiheena.

3 PINTAVESIEN YMPÄRISTÖLAATUNORMIT

Suomessa seurataan vedenlaadun tietoja vesistöistä sekä ympäristöstä ja tähän tarkoitukseen käytetään ympäristölaatunormeja, jotka asettavat pitoisuuden rajat haitallisille- ja vaarallisille aineille pintavedessä, sedimentissä tai eliöissä, joita ei saa ihmisen terveyden tai ympäristön suojelun takia ylittää. Valtioneuvoston asetuksessa (VNA) 1308/2015 säädetään haitta-aine kohtaiset ympäristölaatunormit. Kyseisen asetuksen 1 § mukaan sen tarkoitusta kuvataan seuraavasti:

Tämän asetuksen tarkoituksena on suojella pinta- ja pohjavesiä sekä merivesiä ja parantaa niiden laatua ehkäisemällä vaarallisista ja haitallisista aineista aiheutuvaa pilaantumista ja sen vaaraa asettamalla päästökieltoja, päästöraja-arvoja sekä ympäristölaatunormeja. Tavoitteena on lopettaa kerralla tai vaiheittain vesiympäristölle vaarallisten aineiden päästöt ja huuhtoutumat pintavesiin, vähentää vaiheittain haitallisten aineiden päästöjä ja huuhtoutumia sekä ehkäistä ja rajoittaa vaarallisten aineiden päästöjä pohjaveteen. (Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta 1308/2015 1 §)

Vaarallisten aineiden asetuksessa pintavesistä puhuttaessa tarkoitetaan sisämaan vesistöjä sekä alue-, rannikko ja talousalueen vesiä. Vesilain määritelmän mukaan vesistöt ovat puroja, jokia, lampia järviä ja muita luonnollisia vesialueita tai kanavia, tekojärviä tai muita vastaavanlaisia keinotekoisia vesialueita. Kuitenkaan vesistöksi ei luokitella lähdettä, ojaa tai noroa, joten niihin ei sovelleta asetuksen ympäristölaatunormia koskevia säännöksiä, mutta niihin on mahdollista kuitenkin soveltaa asetuksen tarkkailusäännöksiä. (Kangas 2018, luku 4)

Opinnäytetyön vesinäytteissä mitataan VNA 1308/2015 mukaan vaaralliseksi ja haitalliseksi säädettyjä nikkeliä ja lyijyä. Näiden haitta-aineiden liukoisten pitoisuuksien raja-arvot on esitetty taulukossa 1. Muille opinnäytetyössä tutkittaville metalleille ei ole esitetty ympäristölaatunormissa raja-arvoja.

TAULUKKO 1. VNA 1308/2015 mukaiset ympäristölaatunormi lyijylle ja sinkille (Valtioneuvoston asetus 1308/2015 liite 1 kohta 2)

N:o	Aineen nimi	AA-EQS Sisämaan pintavedet	AA-EQS Merivedet ja muut pintavedet	MAC-EQS Sisämaan pintavedet	MAC-EQS Merivedet ja muut pintavedet
(20)	lyijy- ja lyijy-yhdisteet	1,2 µg/l	1,3 µg/l	14 µg/l	14 µg/l
(23)	nikkeli – ja nikkeliyhdisteet	4 µg/l	8,6 µg/l	34 µg/l	34 µg/l

Taulukossa 1 esitetyt lyhenteet tarkoittavat seuraavaa: lyhenne EQS tulee sanoista Environmental Quality Standard ja tarkoittaa ympäristölaatunormia, AA tulee sanoista Annual Average ja tarkoittaa

vuosikeskiarvoa, AA-EQS on siis vuoden keskiarvopitoisuuden ympäristölaatumormi. MAC tulee sanoista Maximum Allowable Concentration ja tarkoittaa suurinta sallittua pitoisuutta ja MAC-EQS tarkoittaa hetkellisen pitoisuuden ympäristölaatumormia. Esitetyt pitoisuudet ovat metallin liukoisessa muodossa ja yksikössä µg/l (Valtioneuvoston asetus 1308/2015 liite 1 kohta 2)

Asetuksen 7 § mukaan ympäristöluvanvaraista toimintaa harjoittavan tahon on myös tarkkailtava asetuksen liitteen 1 ja kohdan 2 mukaisten haitta-aineiden pitoisuuksia vedessä, sedimentissä ja eliöissä, kun niitä päästetään pintaveteen tai niitä huuhtoutuu sinne. Kyseiseen liitteeseen kuuluvat myös taulukon 1 mukaiset lyijy- ja lyijy-yhdisteet sekä nikkeli- ja nikkeliyhdisteet (Valtioneuvoston asetus 1308/2015 7 §).

Ympäristölaatumormi ei sisällä raja-arvoja muille opinnäytetyön metalleille, joten niille muissa tapauksissa asetettuja suositusarvoja sekä raja-arvoja on esitetty kappaleessa 4.

4 LIUENNEET METALLIT VESISSÄ, NIIDEN LÄHTEET JA TERVEYSVAIKUTUKSET

4.1 Kupari

Kuparia esiintyy kaikkialla Suomen luonnossa, se on yksi yleisimmistä Suomen metallimalmeista ja sen arvioitujen esiintymien kokonaismäärä on 932 kt. Veteen liuenneena kuparia voi esiintyä kohonneina pitoisuuksina muun muassa happamien sulfaattimaiden yhteydessä. (Autiola 2022, 27; Kaiva.fi 2023)

Ihmistoiminnan seurauksena kuparia esiintyy vesissä tai sitä voi päästä vesiin esimerkiksi pilaantuneilta maa-alueilta, jätteenpolton pohjakuonista, ampumaradoilta sekä ampumapaikoilta, kaivostoiminnan yhteydessä syntyvistä päästöistä, veneiden maalauksessa käytettävistä maaleista, teollisuudesta ja yhdyskuntien jätevesistä. (Kangas 2018, 152; Tukes 2019, 3–6)

Kuparille ei ole määritelty ympäristölaatonormin mukaisia enimmäisarvoja. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laadusta ja valvonnasta sekä rakennusten vesilaitteistojen riskienhallinnasta 2015/1352 mukaan laatuvaatimuksen enimmäispitoisuus talousvedessä kuparille on 2 mg/l. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista annetun sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta 683/2017 Liite 1 taulukko 2)

Ihmiselle pidempiaikaiset suuret juomaveden mukana nautitut kuparipitoisuudet aiheuttavat mm. vatsaoireita, kun pitoisuudeksi vedessä on 73–92 µg/l. Ympäristövaikutuksena suurien kuparipitoisuuksien on havaittu vaikeuttavan vesieliöiden sekä kalojen lisääntymistä ja heikentävän levien sekä kasvien yhteyttämistä. Vesieliöille yli 2,6 µg/l pitoisuuksia pidetään rajana, jonka jälkeen haittavaikutukset alkavat. (Tukes 2019, 3–6; Työsuojeluhallinto 2015, 4)

4.2 Lyijy

Metallimalmina lyijyä esiintyy Suomessa arvion mukaan kohtalaisesti, eikä se ole Suomen yleisimpien metallien joukossa 11 kt arvioidulla kokonaismäärällä. Veteen liuenneena lyijyä voi esiintyä kohonneina pitoisuuksina muun muassa happamien sulfaattimaiden yhteydessä. (Autiola 2022, 27; Kaiva.fi 2023)

Ihmistoiminnan seurauksena lyijyä esiintyy vesissä tai sitä voi päästä vesiin esimerkiksi betoni- ja tiilijätteen käsittelyn yhteydessä, pilaantuneilta maa-alueilta, ampumaradoilta sekä ampumapaikoilta, kaivostoiminnan yhteydessä ja teollisuuden kulkeutumana. (Kangas 2018, 152)

Lyijylle on asetettu VNA 1308/2015 mukaan ympäristölaatonormit, jotka on esitetty kappaleessa 3. Lyijyn terveysperusteinen enimmäismäärä talousvedessä on 10 µg/l. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus 683/2017 Liite 1 taulukko 2)

Lyijyn suurin aiheuttama terveysriski on sen hermostoon vaikuttavat ominaisuudet, jotka vaikuttavat ääreishermostoon sekä keskushermostoon. Erityisesti ihmisen kehityksen aikainen liiallinen altistuminen lyijylle vaikuttaa herkimmin keskushermoston kehittymiseen ja varsinkin älyllinen kehitys voi kärsiä, jonka seurauksena ihminen saattaa kärsiä oppimis- ja käyttäytymishäiriöistä. Älykkyydosamäärän heikentymistä on havaittu lapsilla, joiden veren lyijypitoisuudet ovat ylittäneet 5

µg/dl. Liiallinen lyijylle altistumisen on huomattu myös aiheuttavan anemiaa ja munuaismyrkyllisyyttä. (Tuomisto 2020; Valvira 2020, 20)

4.3 Mangaani

Mangaania esiintyy tavanomaisesti porakaivoissa ja se on tavallisin porakaivoveden laatua heikentävä aine. Mangaania voisi esiintyä suurina pitoisuuksina porakaivoissa missä päin Suomea vain. Tyypillinen pitoisuus tavallisissa kaivoissa on 2–3 µg/l, porakaivoissa 20–30 µg/l ja suurimmillaan jopa 4000–5000 µg/l. Veteen liuenneena mangaania voi esiintyä kohonneina pitoisuuksina myös happamien sulfaattimaiden yhteydessä. (Autiola 2022, 27; Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2023)

Ihmistoiminnan seurauksena mangaania esiintyy vesissä tai sitä voi päästä vesiin esimerkiksi kaatopaikoilta, rengasrouheesta ja kaivostoiminnan yhteydessä. Myös suljetut yhdyskuntajätteen kaatopaikat voivat olla vedessä havaittujen kohonneiden mangaanipitoisuuksien lähteitä. (Arola 2011, 18–27; Kangas 2018, 152)

Mangaanille ei ole määritelty ympäristölaatunormin mukaisia enimmäisarvoja. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laadusta ja valvonnasta sekä rakennusten vesilaitteistojen riskienhallinnasta 2015/1352 asetuksen mukaan laatutavoite mangaanille on alle 50 µg/l. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus 683/2017 Liite 1 taulukko 2)

Yleisesti juomaveden kautta saatua mangaania pidetään haitallisempänä kuin ravinnon mukana saatua. Haitallisten vaikutusten riskin kasvun rajana voidaan lapsille pitää pitoisuuksia, jotka ylittävät 100 µg/l, mutta aikuisille raja on korkeampi. Yleisimpiä liiallisen mangaanin saantiin yhdistettyjä haitallisia vaikutuksia ovat lapsille oppimis- ja käyttöhäiriöt, alentunut älykkyydosamäärä ja hienomotorinen kömpelyys. On myös todettu, että sikiö voi altistua terveydelle haitallisille pitoisuuksille jo raskauden aikana. Aikuisille liiallisen mangaanin haittavaikutukseksi on todettu motoristen toimintojen hidastuminen. (Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2023)

4.4 Nikkeli

Nikkeli on yksi Suomen yleisimmistä metallimalmeista ja sen arvioitujen esiintymien kokonaismäärä on 453 kt. Veteen liuenneena nikkeliä voi esiintyä kohonneina pitoisuuksina muun muassa happamien sulfaattimaiden yhteydessä. (Autiola 2022, 27; Kaiva.fi 2023)

Ihmistoiminnan seurauksena nikkeliä esiintyy vesissä tai sitä voi päästä vesiin esimerkiksi pilaantuneilta maa-alueilta, jätteenpolton polton pohjakuonista, ampumaradoilta sekä ampumapaikoilta ja kaivostoiminnasta. Suomen suurimmat nikkeliä kaivavat kaivokset ovat Boliden Kevitsa ja Terrafame Oy ja esimerkiksi Terrafamen kaivosalueella kipsialtaassa varastoitujen vesien nikkelpitoisuudet ovat luokkaa 11–20 mg/l. (Aluehallintovirasto 2014, 67; Kangas 2018, 152)

Nikkelille on asetettu VNA 1308/2015 mukaan ympäristölaatunormit, jotka on esitetty kappaleessa 3. Ja nikkelin terveysperusteinen enimmäisarvo talousvedessä on 20 µg/l. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus 683/2017 Liite 1 taulukko 2)

Nikkelin liiallisen saannin terveyshaitoiksi listataan immuunijärjestelmän, munuaisten ja maksan toimintahäiriöt sekä vauriot. Sikiöille liiallinen altistuminen voi aiheuttaa kehityksen viivästymistä, joka jatkuu vielä lapsuusiässäkin. Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen on määrittänyt nikkelin päiväsaannin enimmäismäärän painokiloa kohden, joka on 2,8 µg, nikkelille allergisen henkilön päiväsaannin enimmäismäärä on kuitenkin alhaisempi 1,1 µg. (Valvira 2020, 20–21; Ruokavirasto 2020)

4.5 Sinkki

Sinkki on yksi Suomen yleisimmistä metallimalmeista ja sen arvioitujen esiintymien kokonaismäärä on 146 kt. Veteen liuenneena sinkkiä voi esiintyä kohonneina pitoisuuksina muun muassa happamien sulfaattimaiden yhteydessä. (Autiola 2022, 27; Kaiva.fi 2023)

Ihmistoiminnan seurauksena sinkkiä esiintyy vesissä tai sitä voi päästä vesiin esimerkiksi rikkihapon tuotannon yhteydessä, betoni- ja tiilijätteen käsittelyn yhteydessä, pilaantuneilta maa-alueilta, jätepolton polton pohjakuonista, ampumaradoilta sekä ampumapaikoilta, kaivostoiminnan yhteydessä, teollisuuden kulkeutumana ja jätelietteiden lannoitekäytön seurauksena. Myös suljetut yhdyskuntajätteen kaatopaikat voivat olla vedessä havaittujen kohonneiden sinkkipitoisuuksien lähteitä. (Arola 2011, 18–27; Jäntti 2012, 15 Kangas 2018, 152)

Sinkille ei ole määritelty ympäristölaatu normin mukaisia enimmäisarvoja.

Tavallisesti ihminen saa sinkkiä päivittäisen ruokailun yhteydessä ja turvallinen päiväannos onkin noin 25 mg. Sinkin saantisuositus päivässä vaihtelee 7–11 mg välillä ja haitallisia oireita aiheuttava päiväsaannin määrä on noin 100 mg ja akuutin myrkytystilan rajana pidetään 200 mg. Sinkin liiallisen saannin oireina ovat yleensä vatsaoireet kuten ripuli, huonovointisuus ja vatsakipu. (Eglund 2022)

4.6 Uraani

Luonnollisesti uraania esiintyy Suomessa luonnonvesissä enimmäkseen porakaivovesissä johtuen kallioperän keskimääräisestä 2 mg/kg ja graniittikallion 4 mg/kg pitoisuudesta. Poikkeavan korkeita pitoisuuksia voi löytää esimerkiksi Talvivaaran alueen kallioperän mustaliuskeesta, jossa pitoisuudet ovat keskimäärin 15–20 mg/kg. Uraanipitoisen kallioperän takia liukoisessa muodossa olevaa uraania on porakaivovesissä keskimäärin 21 µg/l, mutta paikoittain pitoisuudet voivat olla yli 1500 µg/l. (Säteilyturvakeskus 2023)

Ihmistoiminnan seurauksena uraania esiintyy esimerkiksi kaivostoiminnan vesissä. Marraskuussa 2012 Talvivaaran kaivoksen kipsisakka-altaasta vuoti ympäristöön uraanipitoista vettä. Jolloin kaivosalueen ulkopuolisesta Ylä-Lumijärvestä mitattiin 600–700 µg/l olevia uraanin kokonaispitoisuuksia. (Säteilyturvakeskus 2012)

Uraanille ei ole määritelty ympäristölaatu normin mukaisia enimmäisarvoja. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laadusta ja valvonnasta sekä rakennusten vesilaitteistojen riskienhallin-

nasta 2015/1352 mukaan laatuvaatimuksen enimmäispitoisuus uraanille on 30 µg/l lisäksi Säteilyturvakeskus suosittelee uraanin poistamista juomavedestä, mikäli pitoisuus ylittää 100 µg/l. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus 683/2017 Liite 1 taulukko 2; Säteilyturvakeskus 2023)

Terveyshaitta uraanissa johtuu sen kemiallisesta toksisuudesta. Uraani muun muassa vaikuttaa munuaisten toimintaan, jolloin esimerkiksi pienten proteiinien, fosfaatin, kalsiumin ja glukoosin erityisvirtsaan lisääntyy. Juomavedessä esiintyvä uraani on myös yhteydessä kohonneeseen diastoliseen verenpaineeseen sekä lisääntyneeseen virtsaneritykseen. Lisäksi on havaittu, että uraani kertyy luustoon ja sillä saattaa olla haitallisia vaikutuksia. (Terveysten ja hyvinvoinnin laitos 2023)

5 VALIDOINTISUUNNITELMA

5.1 Validoinnin vastualueet

Opinnäytetyöhön liittyvän validointiraportin suunnitelma laadittiin yhdessä tilaajan, Ramboll Finland Oy:n sekä oppilaitoksen edustajien kanssa käydyssä Teams-palaverissa. Palaverissa sovittiin, että opinnäytetyön tekijän vastuulla on kenttämittausten suorittaminen, näytteenotto, näytteiden valmistelu sekä lähettäminen laboratorioon, tuloksien kirjaaminen, tulosten tulkinta ja englanninkielisen validointiraportin teko. Ramboll Finland Oy:n ympäristökemisti vastasi validointiraportin laadunvalvonnasta, 3AWater vastasi kenttämittauslaitteistoon perehdyttämisestä, näytteenoton avustamisesta, laboratoriossa tapahtuvan näytteiden käsittelyn ohjeistamisesta ja validointiraportin tarkastuksesta.

5.2 Validoinnin toteutus

Syksyllä 2021 3AWater otti yhteyttä Ramboll Finland Oy:hyn, ilmaisten tarpeensa saada ulkopuolisen toimijan tuottama validointiraportti, jossa yhtiön kehittämän veteen liuenneiden metallien kenttämittausmenetelmä MWAS:in tarkkuutta liuenneiden metallin mittaukseen arvioitaisiin.

Tavoitteena oli suorittaa mittauksia, joissa kenttämittausmenetelmän mittaustarkkuutta vertailtiin laboratorioanalyysien mittaustarkkuuteen samasta näytteestä. Mitattavat liukoiset metallit olivat kupari (Cu), lyijy (Pb), mangaani (Mn), nikkeli (Ni), sinkki (Zn) ja uraani (U), joille kenttämittausmenetelmä oli kalibroitu. Näytteet edustivat erilaisten kaivosalueita, kaivosalueiden lähiympäristöjä ja ampumaratoja, koska näissä ympäristöissä voitiin todennäköisesti havaita kohonneita pitoisuuksia mitattavia metalleja. Lisäksi joitain näytteitä tehtiin itse spaikkaamalla, eli näytteiden metallien pitoisuuksien tasoa nostettiin, jotta haluttuja pitoisuuksia ja muuten näytteissä esiintymättömiä metalleja saatiin mitattua.

Työtä varten hankittiin 22 erilaista vesinäytettä, joita haettiin mittauksia varten maastosta, osa saatiin yhteistyökumppaneilta ja osaan näytteistä luotiin vaihtelevia metallipitoisuuksia. Jokaisesta näytteestä tehtiin 10 rinnakkaismittausta, sekä lähetettiin rinnakkaisnäytteet kahteen erilliseen Ramboll Finland Oy:n puitesopimuksen alaiseen laboratorioon. Laboratoriossa näytteistä analysoitiin samat liukoiset metallit kuin kenttämittalaitteella. Saaduista mittaus- ja laboratoriotuloksista tehtiin englanninkielinen validointiraportti, jossa vertailtiin kenttämittausmenetelmän tarkkuutta laboratorioanalyysiin. Validointiraportti tuotettiin opinnäytetyöntekijän, Savonia-ammattikorkeakoulun, Ramboll Finland Oy:n ja 3AWaterin yhteistyönä.

6 KENTTÄMITTAUKSET

6.1 Lähtökohdat

Maastotöinä tehdyt mittaukset ja näytteenotto suoritettiin vuoden 2021 lokakuussa. Maastotyöt sijoituivat Leppävirran kunnassa sijaitsevien Kotalahden kaivoksen sekä Särkiniemen kaivoksen alueille ja niiden läheisyyteen (kuva 2). Maastotöiden aikana maastosta kerättiin yhteensä yhdeksän näytettä, kolme Kotalahden kaivokselta ja kuusi Särkiniemen kaivokselta (kuva 3).



KUVA 2. Kotalahden kaivoksen läheisyydessä sijaitseva vesistö, josta kerättiin vesinäyte (Holopainen 2023 CC BY-SA)



KUVA 3. Vesinäytteitä Särkiniemen kaivokselta (Holopainen 2023 CC BY-SA)

Suoraan Särkiniemen kaivosaltaasta otettu näyte ei soveltunut sellaisenaan mitattavaksi matalan pH:n ja korkean sähkönjohtavuuden takia, mutta näytettä käytettiin myöhemmissä mittauksissa laimennettuna näytteenä (kuva 4).



KUVA 4. Särkiniemen kaivoksen louhosalue (Holopainen 2023 CC BY-SA)

Laboratoriotiloissa tehdyt mittaukset suoritettiin vuoden 2021 marraskuun aikana. Laboratoriotiloissa tehdyissä mittauksissa käytettiin 3AWaterin yhteistyökumppaneiden validointia varten lähettämiä vesinäytteitä. Yhteistyökumppaneiden vesinäytteet olivat kaivosten suoto-, allas- ja purkuvesiä sekä ampumaradan suotovesiä. Lisäksi jo aiemmin maastotöiden aikana kerättyjä vesinäytteitä käytettiin pohjana uusille spaikatuille näytteille. Spaikkauksella pyrittiin luomaan näytteisiin monipuolisempia pH:n sähkönjohtavuuden ja metallien pitoisuuksia. Mittaukset suoritettiin samaa MWAS kenttämittauslaitteistoa käyttäen kuin kenttätöissä, erona ainoastaan mittausten suorittaminen sisätiloissa.

6.2 Käytetty laitteisto

Opinnäytetyössä käytetty laitteisto sekä välineet on esitetty taulukossa 2. Opinnäytetyön aikana käytetty laitteisto vaihteli osittain käyttökohteen mukaan. Kenttätyössä ei käytetty samoja vedenlaatua mittaavia mittalaitteita kuin sisällä laboratoriotiloissa suoritetuissa mittauksissa. Lisäksi näytteiden käsittelyssä käytettiin muun muassa pipettejä.

Opinnäytetyössä käytettyjä laitteistoja varten opinnäytetyöntekijä perehdytettiin niiden käyttöön laite- ja kalustokohtaisesti. MWASilla tehtävät mittaukset sisälsivät röntgensäteilyä tuottavan XRF-mittarin käyttöä ja sitä varten käytiin Säteilyturvakeskuksen vaatima käyttäjäkoulutus.

TAULUKKO 2. Opinnäytetyössä käytetty laitteisto ja kalusto

Laitteet	Merkki	Malli	Lisätiedot
Kannettava XRF-analysaattori	Hitachi	X-MET8000 Expert	3AWater MWAS kalustoa
Nanofiltteri	3AWater		3AWater MWAS kalustoa
Ruiskufiltteri			3AWater MWAS kalustoa, 0,45 µm
Kertakäyttöruisku	Chirana	3-osainen, 20 ml	
Ruiskupumppu	3AWater		3AWater MWAS kalustoa
Vedenlaatumittari	YSI	Professional plus	Käytetty kenttätöissä
Moniparametrimittari	VWR	MU 6100 L	Käytetty laboratoriotiloissa tehdyissä mittauksissa
Magneettisekoittaja	Velp Scientifica	ARE-6	Käytetty näytteiden sekoitukseen
Pipettejä	Thermo Fisher Scientific	Finnpipette F2	10–1000 ja 1–10 ml

6.3 Mittausten suorittaminen

Opinnäytetyössä tehtyjen veteen liuenneiden metallien mittausten suorittaminen MWAS:lla noudatti kaavaa, jonka laitteiston kehittäjä oli sille määritellyt. Mittaustapahtumat pysyivät lähes samanlaisina riippumatta siitä, tehtiinkö mittaukset maastotyön aikana tai laboratoriotiloissa. Jokaisesta näytteestä tehtiin yhteensä 10 kappaletta rinnakkaismittauksia.

Jokainen mittaustapahtuma alkoi jo hankitun vesinäytteen vedenlaadun parametrien mittaamisella pH:n ja sähkönjohtavuuden osalta. Näytettä kaadettiin erilliseen dekantteriasiaan, jota käytettiin pH:n ja sähkönjohtavuuden mittaamiseen. Näytteen pH:n ja sähkönjohtavuuden tietoja tarvittiin, jotta vesinäytteelle parhaiten soveltuva analyysiohjelma voitiin valita XRF-mittalaitteesta (taulukko 3).

TAULUKKO 3. Analyysiohjelman A1-A4 tai B1-B4 valinta vedenlaatuparametrien mukaan.

Analyysiohjelman valinta		
Sähkönjohtokyky µS/cm	pH 3,5–5,0	pH 5,0–7,5
0–299	A1	B1
300–549	A2	B2
600–799	A3	B3
800–1 000	A4	B4

Maastotöissä vedenlaadun mittaamiseen käytettiin YSI-vedenlaatumittaria, kuvassa 5 vedenlaadunmittaustapahtuma Kotalahden kaivosalueella. Laboratoriotiloissa vedenlaadunparametrien mittaamiseen käytettiin VWR-moniparametrimittaria.



KUVA 5. Veden pH:n ja sähkönjohtavuuden mittaustapahtuma maastossa käyttäen YSI-vedenlaatumittaria (Holopainen 2023 CC BY-SA)

Kun vesinäytteen pH sekä sähkönjohtavuus olivat tiedossa, voitiin aloittaa mittauksen seuraava vaihe, jossa näytettä pumpattiin ruiskupumpulla filttareiden lävitse. Näytettä jaettiin erilliseen dekantteriasiaan, jotta mittauksissa käytettyjen ruiskujen täyttö olisi helpompaa ja kerätty vesinäyte ei joutuisi kosketuksiin käytettyjen välineiden kanssa. Käytössä olleet kertakäyttöruiskut olivat kokonaistilavuudeltaan 20 ml ja niihin täytettiin noin 15 ml näytettä. Ruiskusta poistettiin ilmakuplat ja ruisku kiinnitettiin ruiskupumppuun. Kiinnityksen jälkeen ruiskun suulle kierrettiin valmis filtterisetti, jossa ensimmäisenä oli 0,45 mikrometrin ruiskufilteri ja toisena 3AWaterin nanofilteri. Kiinnitysten ollessa valmiina, voitiin käynnistää ruiskupumppu, joka pumppassi 10 ml näytettä filttareiden lävitse pumppausvauhdilla 2 ml/min. Ruiskupumpussa oli vaihtoehto myös 50 ml pumpattavalle näytemäärälle, joka ei ollut kuitenkaan vielä opinnäytetyötä tehdessä käytettävissä.

Pumppauksen loputtua ruisku irrotettiin ruiskupumpusta, filterit irrotettiin ruiskusta sekä toisistaan ja ruisku tyhjennettiin jäljelle jääneestä näytteestä. Kun oli varmaa, että ruiskussa ei ole enää ylimääräistä näytettä, täytettiin ruisku ilmalla ja nanofilteri kiinnitettiin ruiskun suulle. Nanofilterin lävitse puhallettiin enintään kaksi kertaa ruiskullinen ilmaa, jonka tarkoituksena oli parantaa mittaus-tarkkuutta kuivaamalla filteri. Tapahtuman jälkeen nanofilterin kotelo avattiin ja kuivauksen onnistumista voitiin tarkastella paljaasta filteripinnasta (kuva 6).



KUVA 6. Avattu nanofilteri ja oikeanpuoleisessa kappaleessa paljas filteripinta esillä (Holopainen 2023 CC BY-SA)

Purettu filteri asetettiin kenttämittauspakkauksen säteilysuojan (kuva 7) sisällä olevaan pidikkeeseen paljas filteripinta ylöspäin. Filterin pidikkeeseen asettelun jälkeen XRF:n valikosta valittiin aiemmin tehtyjä vedenlaadun parametreja vastaava analyysiohjelma. Kun vedenlaadun parametreja vastaava ohjelma oli valittu, asetettiin XRF tukevasti säteilysuojaan ja aloitettiin mittaus XRF:än liipaisinta painaen. Mittaustapahtuman kesto oli kaksi minuuttia, jonka jälkeen XRF:n näytöltä voitiin lukea mittauksen tulokset.



Kuva 7. Säteilysuoja ja sen sisällä oleva pidike nanofilterille XRF-mittausta varten (Holopainen 2023 CC BY-SA)

6.4 Näytteiden käsittely

Opinnäytetyötä varten yhteensä kahdeksaa näytettä käsiteltiin vastaamaan erilaisia mittausolosuhteita. Yhden näytteen pH:ta nostettiin ja sähkönjohtavuutta laskettiin, kahden näytteen pH:ta nostettiin ja viiden näytteen pH, sähkönjohtavuus ja metallipitoisuudet asetettiin halutulle tasolle.

Laboratorioon lähetettyjen näytteiden näytemäärä oli 100 ml. Jokainen näyte käsiteltiin ennen lähetystä suodattamalla ja kestäväimällä. Suodattamiseen käytettiin 0,45 µm ruiskufilttereitä ja näytteen kestäväimiseksi niihin lisättiin 0,5 ml typpihappoa 67–69 % (HNO₃). Lisäksi jokaiseen näytelähettykseen sisällytettiin nollanäyte, joka myös käsiteltiin muiden näytteiden tapaan sekä analysoitiin. Nollanäytteen tarkoituksena oli testata vaikuttaako käytetyt pullot näytteiden pitoisuuksiin (kuva 8).



KUVA 8. Laboratorioon lähetettäviä näytteitä ja kestäväintiin tarkoitettua typpihappoa (Holopainen 2023 CC BY-SA)

6.5 Käytetyt analyysimenetelmät

Opinnäytetyössä liukoisten metallien analysointiin käytettyjä menetelmiä olivat MWAS:in käyttämä röntgenfluoresenssi mittaus (XRF-mittaus), johon käytettiin 3A Waterin käsikäyttöistä Hitachi X-MET8000 Expert laitetta.

Kaupallisissa laboratorioissa käytetyt analyysimenetelmät olivat induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria eli ICP-MS. Menetelmä oli SFS-EN ISO 17294-2 mukainen ja se sopii lukuisten eri metallien pitoisuuden analysoimiseksi. (SFS Standardien verkkokauppa 2016)

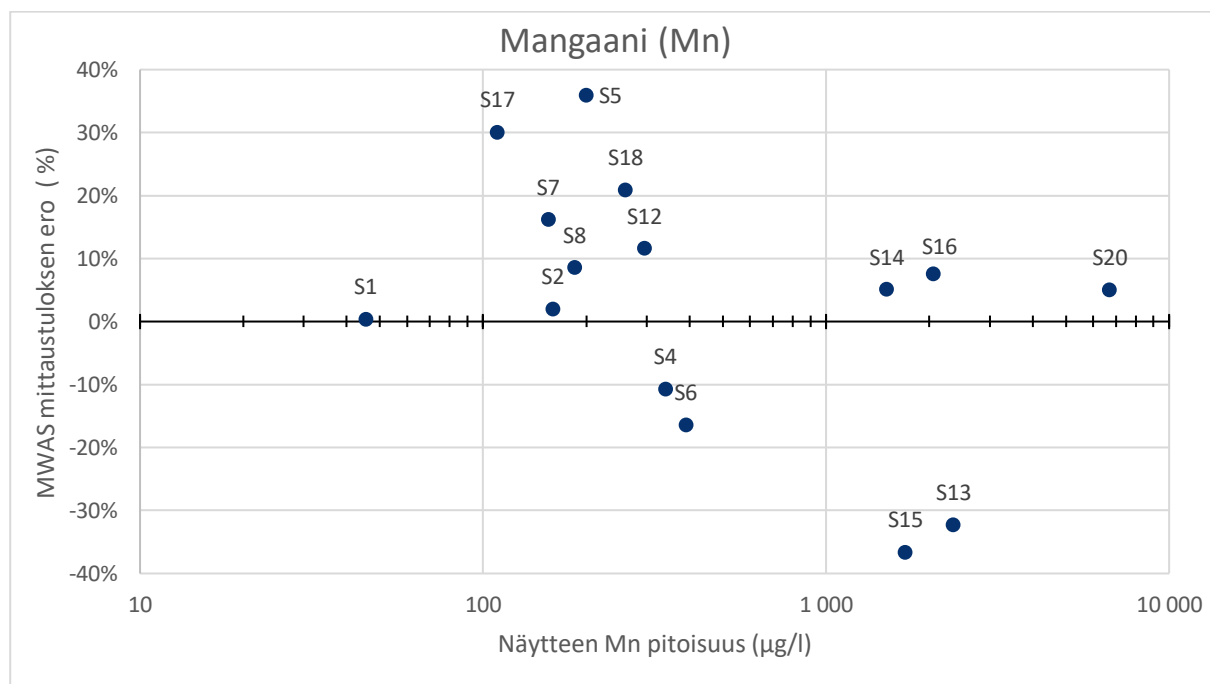
7 TULOKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI

7.1 Tulokset

Opinnäytetyön aikana MWAS:lla mitattiin yhteensä 22 kappaletta erilaisia vesinäytteitä. Näytteistä 16 kappaletta soveltui ominaisuuksiltaan mittavirhe prosenttien vertailuun ja kahden tarkkuutta kuvaillaan sanallisesti. MWAS on kalibroitu näytteille, joiden pH on 3,5–7,5 ja sähkönjohtavuus 0–1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ näiden lisäksi jokaiselle mitattavalle liukoiselle metallille on asetettu pitoisuuden alin määrittäysraja ja vaatimus vähäisestä orgaanisesta aineksesta.

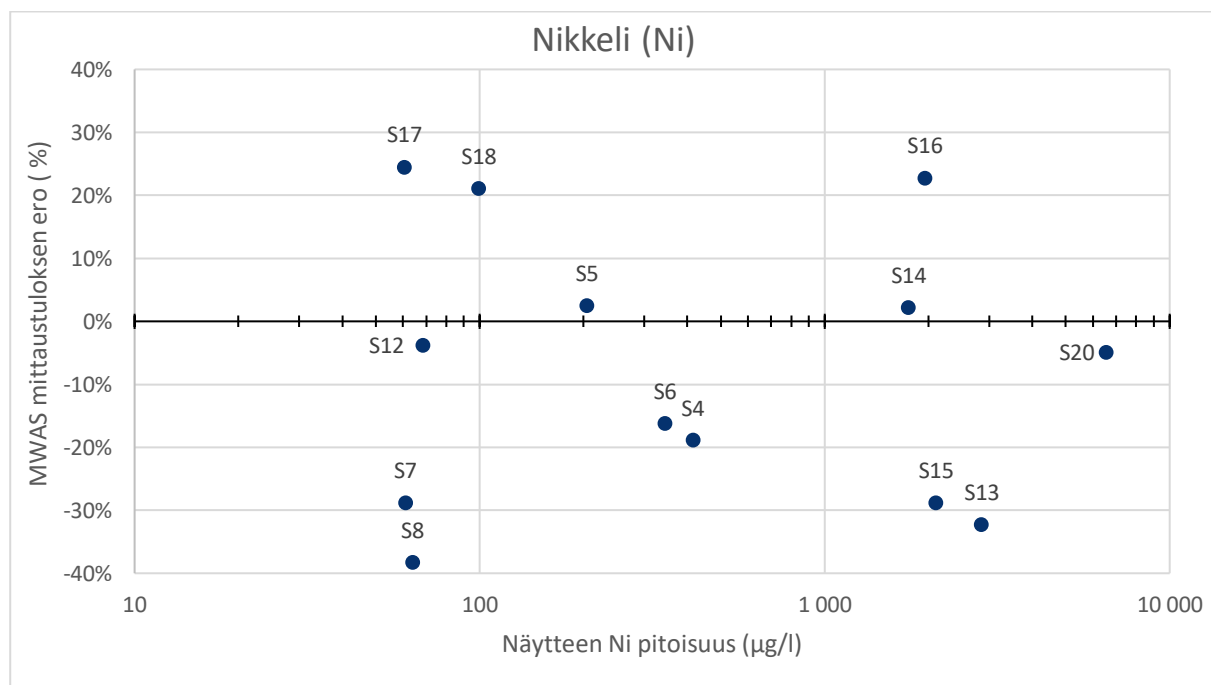
Tuloksissa MWAS:n mittaustuloksia verrattiin kahden kaupallisen laboratorion saamiin analyysituloksiin samasta näytteestä. Jokaisesta MWAS:lla mitatusta näytteestä tehtiin kymmenen rinnakkaismittausta, joista laskettiin mittaustulosten keskiarvo ja samoin laboratorioden analyysituloksista laskettiin keskiarvo. Vertailussa MWAS:lla saatua tulosta verrattiin laboratorion analyysitulokseen, josta laskettiin prosentuaalinen ero tulosten välillä. Vertailu tapahtui Microsoft Excelissä, jonne tulokset taulukoitiin. Tuloksista tehtiin kuvat jokaiselle metallille, joissa näytteen (S1-S22) metallipitoisuudet sijoittuvat x-akselille ja y-akseli kuvaa MWAS:lla mitatun näytteen pitoisuuden eroa (\pm) prosentteina verrattuna laboratorion analyysitulokseen. Lisäksi MWAS:lla tehtyjen rinnakkaismittausten keskihajonta laskettiin. Kaikki näytekohtaiset tiedot on esitetty liitteessä 1, sisältäen sähkönjohtavuuden, pH:n, pitoisuudet, keskihajonnan, prosentuaalisen eron ja näytematriisin tiedot.

Mitatuista liuenneista metalleista runsaslukuisin oli mangaani, jota esiintyi 15 näytteessä. Mangaanin pitoisuudet vaihtelivat välillä 45,5–6700 $\mu\text{g}/\text{l}$ ja suurin osa näytteistä oli pitoisuudeltaan alle 1000 $\mu\text{g}/\text{l}$. Kaikkien näytteiden mittaustulokset erosivat alle 40 % laboratorioissa mitattujen näytteiden keskiarvosta. 10 näytteellä ero laboratorion tuloksiin oli ainoastaan alle 20 % (kuva 9).



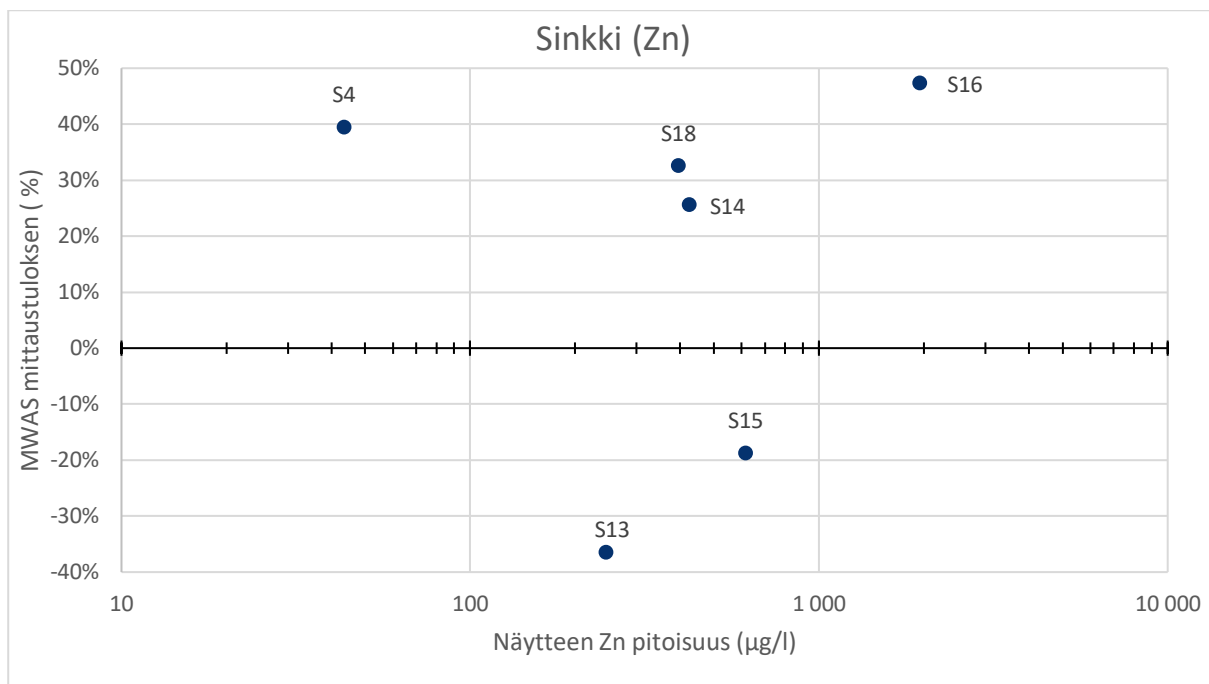
KUVA 9. MWAS:lla mitattujen mangaanipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin

Toiseksi eniten mittaustuloksia saatiin nikkelistä, jota esiintyi 13 näytteessä. Nikkelin pitoisuudet vaihtelivat välillä 61–6550 µg/l ja suurin osa näytteistä oli pitoisuudeltaan alle 1000 µg/l. Kaikkien näytteiden mittaustulokset erosivat alle 40 % laboratorioissa mitattujen näytteiden keskiarvosta. 11 näytteellä ero laboratorion tuloksiin oli alle 30 % (kuva 10).



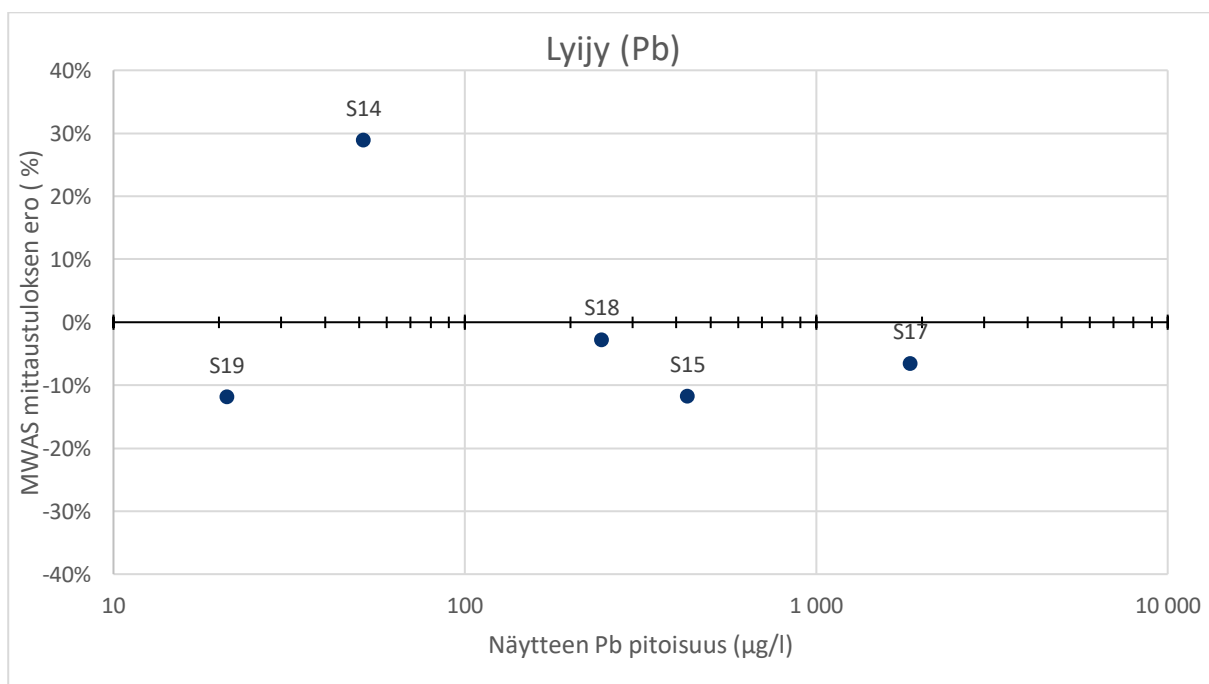
KUVA 10. MWAS:lla mitattujen nikkelpitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin

Kolmanneksi eniten mittaustuloksia saatiin sinkistä, jota esiintyi kuudessa näytteessä. Sinkin pitoisuudet vaihtelivat välillä 44–1950 µg/l ja suurin osa näytteistä oli pitoisuudeltaan alle 1000 µg/l. Näytteistä kaksi erosi laboratorioissa analysoidujen näytteiden keskiarvosta alle 30 % ja neljä näytettä erosi yli 30 % (kuva 11).



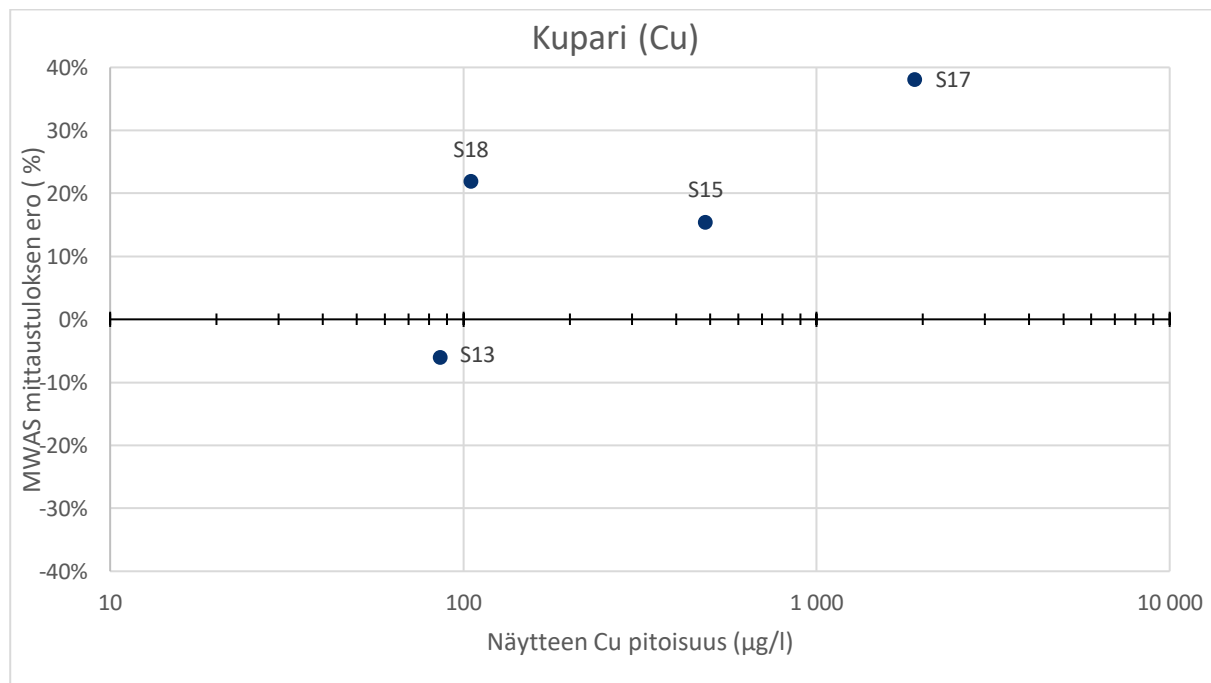
KUVA 11. MWAS:lla mitattujen sinkkipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin

Vertailuun soveltuvia mittaustuloksia lyijystä saatiin ainoastaan viidestä näytteestä. Lyijyn pitoisuudet vaihtelivat välillä 21–1850 µg/l ja suurin osa näytteistä oli pitoisuudeltaan alle 1000 µg/l. Kaikkien näytteiden mittaustulokset erosivat alle 30 % laboratorioissa mitattujen näytteiden keskiarvosta ja neljällä näytteellä ero laboratorion tuloksiin oli alle 15 % (kuva 12).



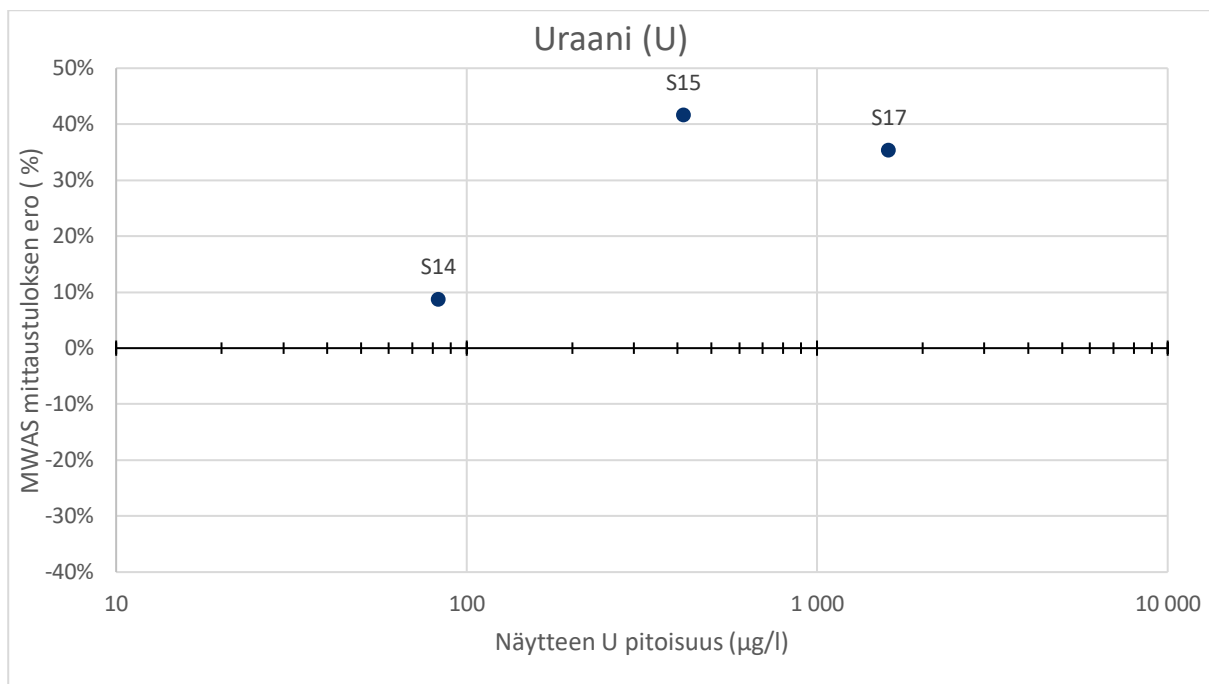
KUVA 12. MWAS:lla mitattujen lyijypitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin

Vertailuun soveltuvia mittaustuloksia kuparista saatiin ainoastaan neljästä näytteestä. Kuparin pitoisuudet vaihtelivat välillä 86–1900 µg/l ja suurin osa näytteistä oli pitoisuukseltaan alle 1000 µg/l. Kaikkien näytteiden mittaustulokset erosivat alle 40 % laboratorioissa mitattujen näytteiden keskiarvosta ja kahdella näytteellä ero laboratorion tuloksiin oli alle 20 % (kuva 13).



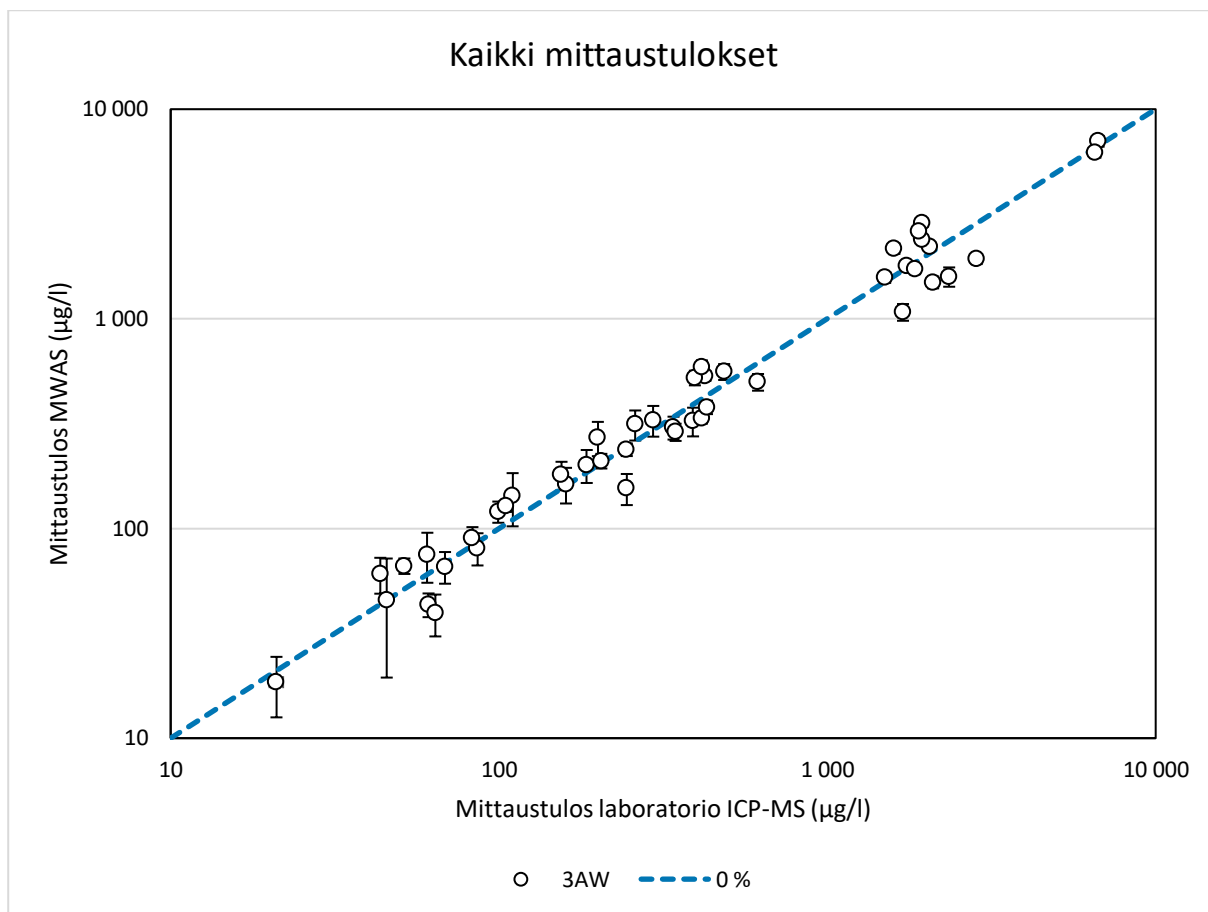
KUVA 13. MWAS:lla mitattujen kuparipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin

Vertailuun soveltuvia mittaustuloksia uraanista saatiin ainoastaan kolmesta näytteestä. Uraanin pitoisuudet vaihtelivat välillä 83–1600 µg/l ja kaksi näytteistä oli pitoisuukseltaan alle 1000 µg/l. Kaikkien näytteiden mittaustulokset erosivat alle 45 % laboratorioissa mitattujen näytteiden keskiarvosta ja yhden näytteen ero laboratorion tuloksiin oli alle 10 % (kuva 14).



KUVA 14. MWAS:lla mitattujen uraanipitoisuuksien ero laboratorioanalyysin tuloksiin

Kokonaiskuvan muodostamiseksi kaikki aiemmat tulokset on koottu samaan kuvaan (kuva 15). Kuvassa esitetään mittaustulosten sijoittuminen pisteittäin suhteessa laboratorioanalyysien tulokseen, jota sininen katkoviiva kuvaa. Kuvasta voi havaita, kuinka mittaustarkkuuden hajonta on tasaista riippumatta metallien pitoisuudesta mitattavassa näytteessä. Kuvaan on lisätty myös näytekohtainen keskihajonta, joka esitetään jokaiselle mittaukselle edustavalle pisteelle erikseen. Logaritmisestä asteikosta keskihajonta näyttää suuremmalta pienissä pitoisuuksissa.



KUVA 15. Koonti kaikista aiemmin esitetyistä mittaustuloksista (Mn, Ni, Zn, Pb, Cu ja U)

7.2 Tulosten tarkastelu

Tulosten vertailuun vesinäytteistä soveltui 18 kappaletta, joista mitattiin yhteensä 46 kappaletta vertailuun soveltuvaa liukoisen metallin pitoisuutta. Vertailuun hyväksyttiin lähtökohtaisesti näytteitä, joiden liukoisten metallien pitoisuudet ylittivät niille asetetut määrittärajat ja jotka soveltuivat mitattavaksi pH:n sekä sähkönjohtavuuden puolesta (taulukko 4). Vertailussa kiinnitettiin myös huomiota näytteessä esiintyvään orgaaniseen aineeseen määrään, joka saattoi häiritä mittaustarkkuutta.

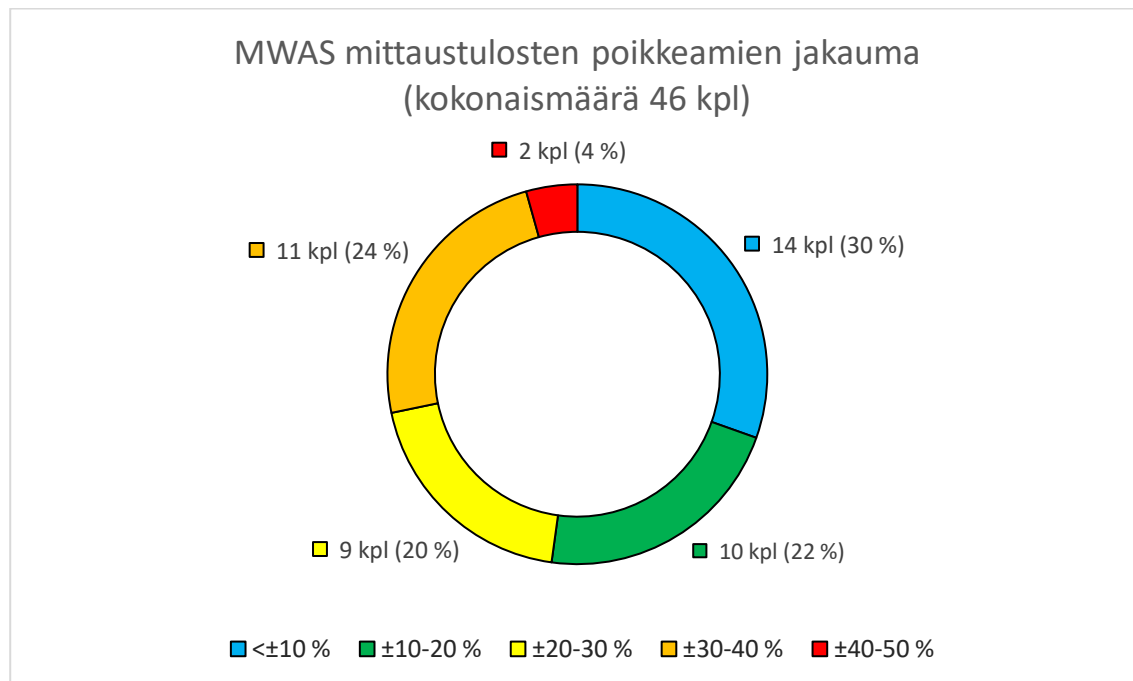
TAULUKKO 4. MWAS laitteistolle asetetut liukoisten metallien määrittärajat

Metalli	Määrittärajat ($\mu\text{g/l}$)		
	$\mu\text{S/cm}$	pH 3,5–5	pH 5–7,5
Cu	800–1000	25	25
	550–800	25	25
	300–550	25	25
	0–300	25	25
Pb	800–1000	25	25
	550–800	25	25
	300–550	25	25
	0–300	25	25
Mn	800–1000	2000	300
	550–800	300	200
	300–550	150	100
	0–300	150	50
Ni	800–1000	200	100
	550–800	100	100
	300–550	100	60
	0–300	60	60
Zn	800–1000	60	40
	550–800	60	40
	300–550	60	40
	0–300	40	40
U	800–1000	50	80
	550–800	50	80
	300–550	50	80
	0–300	50	80

Tulosten vertailusta jätettiin pois näytteet S10, S11, S21 ja S22. Näytteissä S10 ja S11 todettiin pH:n olevan liian matala ja lisäksi näytteissä oli haluttua enemmän orgaanista ainesta, joka voisi häiritä mittaustulosta. Näytteissä S21 ja S22 käytettiin pohjana näytteitä S10 ja S11, joiden pH:ta säädettiin korkeammaksi, mutta lopulta päädyttiin tulokseen, että näytteet jätetään pois vertailusta orgaanisen aineksen takia.

Vertailuun hyväksyttiin myös näytepitoisuuksia, jotka jäivät alle määrittärajän. Poikkeukset hyväksyttiin sillä perusteella, että näyte oli vedenlaadun parametreilta sopiva, näyte edusti kohdetta riittävästi hyvin tai pitoisuus erottui muiden metallien suurempien pitoisuuksien joukosta riittävästi tarkkuudella. Tällaisia näytteitä olivat S1, S8, S17 ja S19. Näyte S1 edusti kaivoksen läheisyydessä olevan puron luonnonvettä, jossa Mn oli ainoa riittävästi tarkkuudella havaittu metalli. S8 edusti kaivosalueen suotovettä, jossa havaittiin kohonneita, mutta määrittärajän alle jääneitä Ni pitoisuuksia. Näyte S17 oli yksi spaikatuista näytteistä, jossa Mn pitoisuus erottui selkeästi muiden metallien korkeampien pitoisuuksien joukosta. Näyte S19 oli ampuratakohteen vesinäyte, joka edusti kohonneita, mutta määrittärajän alle jääviä Pb pitoisuuksia kuitenkin sopivalla tarkkuudella.

Vertailun tulokset jakautuivat kuvan 16 mukaisesti. Suurin yksittäinen kategoria tuloksissa oli alle $\pm 10\%$ laboratorion tuloksesta eroavat näytteet ja suurin osa tuloksista (52 %) erosi laboratorion tuloksista alle 20 %.



KUVA 16. MWAS mittaustulosten erot ICP-MS tuloksiin jaoteltuina eri kategorioihin mittaustulosten poikkeamien perusteella

Mitattujen tulosten ero laboratorion analyysituloksiin vaihteli välillä $-38,28\%$ - $47,43\%$ ja tuloksista laboratorion tuloksen ylitti 27 kpl ja 19 kpl alitti. Metallit kohtaiset tulokset jakautuivat pääasiassa tasaisesti koko poikkeama prosenttien skaalalle $<\pm 10\%$ - $\pm 30-40\%$. Metalleista Pb mittaustulokset jakautuivat enimmäkseen poikkeama prosenttien skaalan alkupäähän, kun taas Zn ja U tulokset poikkeama prosenttien loppupäähän ja olivat samalla myös ainoat metallit, jotka esiintyivät kategoriassa $\pm 40-50\%$.

Opinnäytetyössä käytettyjen laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet työssä analysoiduille liuenneille metalleille vaihtelivat laboratoriokohtaisesti. Ensimmäinen laboratorio ilmoitti mittausepävarmuudeksi 15 % ja toisen laboratorion mittausepävarmuudet vaihtelivat välillä 15–20 %. Mittausepävarmuuksille ilmoitetut määräysrajat olivat alhaisemmat kuin MWAS:n ja täyttyivät jokaisessa vertailuun otetussa tuloksessa. MWAS:n mittaustuloksista 18 kpl erosi alle 15 % laboratorion tuloksista ja yhteensä 24 mittauksessa ero oli alle 20 % laboratorion tuloksista. Joten 54 % tuloksista pysyy laboratoriotulosten suurimman mittausepävarmuuden sisällä. Vaikka loput tuloksista eli kategoriat $\pm 20-50\%$ ylittivät laboratorion mittausepävarmuudet, olivat tulokset kuitenkin luotettavia ja mittaustulos ilmaisi vedessä olevan liuenneen metallin määrän ja tarjoaa nopeaa yleistietoa esimerkiksi tarkempaa näytteenottoa suunniteltaessa ja näytteenoton tarpeellisuutta arvioitaessa.

On huomioitava, että MWAS mittasi luotettavasti myös pitoisuuksia näytteistä, joissa kaikki metallit esiintyivät alle määräysrajan jäävissä pitoisuuksissa kuten näytteissä S3 ja S9. Näiden näytteiden

mittaustulokset jäivät selkeästi alle mittalaitteen määritysrajojen ja laboratorion tulokset vahvistivat pitoisuuksien todellakin olleen pieniä. Nämä näytteet myös osoittavat, ettei mittausmenetelmä esitä pieniä pitoisuuksina liian suurina ja menetelmän oikeellisuuteen voidaan luottaa myös ns. puhtaissa näytteissä.

MWAS:n mittaustarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä opinnäytetyön perustella olivat veden laadun parametrit ja näytteen sisältämän orgaanisen aineksen tai humuksen määrä. Määritysrajojen ulkopuolelle menevä pH todennäköisesti vaikutti mittauksien tarkkuuteen, kuten näytteiden S10 ja S22 vertailusta voidaan päätellä, jolloin nostettu pH tarkensi mittaustuloksia. Orgaanisen aineen tai humuksen mittausta häiritsevä vaikutus oli myös todennäköinen näytteiden S10-S11 ja S21-S22 tuloksissa. Sen sijaan spaikatuilla tai valmiiksi korkeilla metallipitoisuuksilla ei ollut selkeää vaikutusta mittaustarkkuuteen, vaan esimerkiksi näytteen vedenlaadun parametrit todennäköisesti vaikuttivat tuloksiin enemmän. Lisäksi metallit ovat ominaisuuksiltaan erilaisia ja vedenlaadun parametrit vaikuttavat niihin eri tavalla ja näin ollen vaikuttaen mittaustuloksiin varmentamattomalla tavalla.

Opinnäytetyön aikana tehtyjen mittausten perusteella voidaan todeta, että MWAS mittausmenetelmän soveltuu kenttämittaustyökaluna liukoisten metallien mittaamiseen vedestä. Tarkimmillaan mittaustuloksessa päästiin lähes identtisiin tuloksiin laboratorioanalyysien kanssa ja valtaosa tuloksista sijoittui laboratorioanalyysien korkeimman ilmoitetun mittausepävarmuuden alapuolelle. Mittausmenetelmän määritysrajat ovat liian korkeat, jotta sillä voitaisiin esimerkiksi mitata alittuvatko VNA 1308/2015 mukaiset ympäristölaatonormin raja-arvot. Mittausmenetelmällä pystytään mittaamaan luotettavasti ympäristölaatonormin tai luontaisten pitoisuuksien selkeästi ylittäviä pitoisuuksia, joita opinnäytetyössä edustivat näytteet kaivosten suotovesistä ja ampumaratakohteesta.

8 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä joukko vertailumittauksia vesinäytteistä käyttäen 3AWaterin Multimetal Water Analysis System (MWAS) kenttämittausmenetelmää. Mittausmenetelmän mittaus-tulosten mittaustarkkuutta verrattiin kaupallisten laboratorioden tekemiin mittauksiin samoista näyt-teistä. Tuloksia työstä käytettiin lisäksi validointiraportin tekemiseen 3AWaterille, validointiraportin tuotti Ramboll Finland Oy ja jonka tekemisessä opinnäytetyöntekijä oli myös osallisena.

Osa työssä tehdyistä mittauksista suoritettiin maastotöiden yhteydessä samaan aikaan kun työssä käytettäviä vesinäytteitä kerättiin Kotalahden kaivoksen sekä Särkiniemen kaivoksen alueilta ja lä-hiympäristöstä. Kentällä tehtyjen mittausten tarkoituksena oli myös osoittaa, että menetelmän käyttö todellakin soveltuu kenttätoihin. Loput opinnäytetyöhön mittauksista suoritettiin sisällä labo-ratoriotiloissa, jossa mitattiin yhteistyökumppaneiden lähettämiä kaivosten ja ampumaratojen vesi-näytteitä sekä vesinäytteitä spaikattiin, että niihin saatiin korkeampia pitoisuuksia ja enemmän me-talleja, joita ei muuten näytteissä ollut tai ei tavattu yhdessä.

Opinnäytetyön aikana MWAS:lla mitattiin yhteensä 22 kappaletta erilaisia vesinäytteitä, joista jokai-sesta näytteestä tehtiin kymmenen rinnakkaismittausta. Näytteistä 16 kappaletta soveltui vedenlaa-dun parametreilta ja pitoisuustasoiltaan mittauserojen vertailuun ja kahden tarkkuutta kuvaillaan sanallisesti. Mittauksista saatiin yhteensä 46 vertailuun soveltuvaan liukoisen metallin pitoisuutta. Määrällisesti metallikohtaisia mittaustuloksia saatiin mangaanista 15 kpl, nikkelistä 13 kpl, sinkistä kuusi kpl, lyijystä viisi kpl, kuparista neljä kpl ja uraanista kolme kpl. Vertailtujen näytteiden pitoi-suudet vaihtelivat välillä 44–6700 µg/l.

Mitattujen tulosten ero laboratorion analyysituloksiin vaihteli välillä -38,28 % - 47,43 % ja tuloksista laboratorion tuloksen ylitti 27 kpl ja alitti 19 kpl. Tulosten suurin yksittäinen kategoria virheprosen-tille oli <10 % johon 14 kpl mittauksista kuului ja 40–50 % eron kategoria oli pienin kahdella tulok-sella. Suurimmalla osalla tuloksista ero laboratorion tuloksiin oli alle 20 %. Kaksi näytteistä edusti ns. puhtaita näytteitä, joissa pitoisuudet olivat matalat kaikkien metallien osalta ja MWAS myös osoitti kaikkien metallien jäävän alle määritysrajojen. Opinnäytetyössä käytettyjen laboratorioden ilmoitta-mat mittausepävarmuudet niiden tuloksille olivat 15–20 %.

Opinnäytetyön tulosten perusteella voidaan todeta, että MWAS soveltuu selvästi kohonneiden pitoi-suuksien mittaamiseen, jollaisia voi havaita teollisuus- ja kaivosympäristöissä. Laboratorioanalyysijä heikommasta mittaustarkkuudesta huolimatta kenttämittausmenetelmällä pystyy mittaamaan luotet-tavasti metallien pitoisuuksien yleisen tason, joka auttaa nopeassa päätöksenteossa näytteenottoa suunniteltaessa, päästölähteitä kartoittaessa tai prosessin tarkkailussa. Kenttämittauksen etuna on myös sen helppo käytettävyys ja opinnäytetyötä tehtäessä perehdyttäminen laitteen käyttöön kesti noin tunnin verran.

9 POHDINTA

Opinnäytetyö oli kaikkiaan mielenkiintoinen kokemus, jossa päästiin sille asetettuihin tavoitteisiin. Työssä pääsi tutustumaan uuden tekniikan lanseeraukseen, siinä yhdistyi monipuolisesti kenttä- ja laboratoriotyöt sekä mittausdatan käsittely ja raportointi. Oman ulottuvuuden työhön toi työn yhteydessä ja yhteistyössä Ramboll Finland Oy:n kanssa tehty validointiraportti, jota 3AWater on voinut käyttää markkinointiin maailmanlaajuisesti.

Selkeitä onnistuneita osa-alueita työssä oli mielestäni kenttätyöosuus ja mittausten suorittaminen. Kun kenttämittausvälineistöön oli perehtynyt, osoittautui MWAS mittausmenetelmä varsin toimivaksi ja helppokäyttöiseksi, jolla pystyi tuottamaan nopeasti mittausdataa erilaisista vesinäytteistä. Aikaisemman kokemuksen takia kenttätyöskentely sujui ilman suurempia ongelmia, vaikka validointina työn tyyppi olikin itselleni vieras. Lisäksi mittausdatan hallinnointi sekä sen visualisointi onnistui hyvin ja vaihtoehtoisin kuvaajia ja koontitaulukoita kertyikin useita, vaikka kaikkia ei valmiissa raporteissa käytettykään.

Haasteina työssä pitäisin itselleni validoinnin konseptia, joka oli työn alkaessa itselleni vieras. Tämän takia en mielestäni osannut ennakoida tarpeeksi vesinäytteiden mahdollisia ongelmakohtia kuten liika orgaaninen aines tai epätasaisesti jakautuvat metallien määrät näytteissä. Suurempi määrä spaikattuja näytteitä monipuolisemmin eri metalleilla olisi tuottanut enemmän vertailukelpoista dataa. Nyt osa metallien mittaustuloksista jäi kappalemäärällisesti vähäisiksi. Mikäli työ tehtäisiin uudestaan, niin ottaisin enemmän aikaa näytteiden teon suunnitteluun, jolloin erilaisten metallien näytemäärät saataisiin suuremmiksi ja liikaa orgaanista ainetta sisältävät näytteet eliminoitaisiin testauksesta.

Ammatillisesti työssä pääsi näkemään jotain uutta, minkä parissa ei ollut aiemmin toiminut. Työn jälkeen vesissä esiintyviin metalleihin on kiinnittänyt enemmän huomiota mm. pilaantuneiden maiden valvonnan yhteydessä. Yhteistyö 3AWaterin kanssa on jatkunut ja heidän laitteistoaan on käytetty muun muassa rakennustyömaalla vedenlaadun selvittämiseksi ja samassa yhteydessä esitelty muillekin toimijoille. Toivon, että kenttämittausmenetelmän tuotekehitys jatkuu ja määritysrajat laskevat vielä sen verran, että pienimmätkin metallien pitoisuudet saadaan mitattua luotettavasti.

LÄHTEET

- 3AWater 2023. Verkkojulkaisu. Julkaisuaika tuntematon. <https://www.3awater.com/>. Viitattu 20.4.2023
- Aluehallintovirasto 2014. Nro 36/2014/1. Talvivaaran kaivoksen ympäristö- ja vesitalousluvan muuttaminen, Sotkamo ja Kajaani. Pdf-tiedosto. Julkaistu 30.4.2014. <https://ylupa.avi.fi/fi-FI/asia/891127>. Viitattu 30.4.2023
- Arola, Maria 2011. Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. Selvitys käytöstä poistettujen kaatopaikkojen pinta- ja pohjavesitarkkailusta Uudellamaalla. Pdf-tiedosto. Julkaistu 6.2011. <https://core.ac.uk/download/pdf/39949847.pdf>. Viitattu 5.5.2023
- Autiola, Merja, Suonperä, Enni, Suvanto, Sari, Napari, Matias, Nylund, Maiju, Kupiainen, Virve, Viennonon, Sanna, Forsman Juha, Suikkanen, Tuomas, Auri, Jaakko, Boman, Anton, Mattbäck, Stefan 2022, Ympäristöministeriö. Happamien sulfaattimaiden kansallinen opas rakennushankkeisiin 2018. Pdf-tiedosto. Julkaistu 2023:3. https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/163782/YM_2022_3.pdf. Viitattu 2.5.2023
- Eglund, Kirsi 2022. Terveystalo. Sinkki on elimistön toiminnalle välttämätön kivennäisaine, jota saa runsaasti täysjyväviljasta ja eläinperäisestä ravinnosta. Verkkojulkaisu. Julkaistu 11.3.2022. <https://www.terveystalo.com/fi/tietopakettit/sinkki#Sinkki%20%e2%80%93%20saantisuositus>. Viitattu 10.5.2023
- Holopainen, Joonas 2023. Valokuvat 1.5.2023. Kuopio: Joonas Holopaisen kokoelmat.
- Jääntti, Tuomas 2012. Kuparin, nikkelin ja sinkin vaikutukset maaperän hajotustoimintaan Luikonlahden kaivosympäristössä. Pro Gradu – tutkielma. Ympäristöbiologia. Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos. https://erepo.uef.fi/bitstream/handle/123456789/10580/urn_nbn_fi_uef-20120167.pdf?sequence=-1&isAllowed=y. Viitattu 10.5.2023
- Kaiva.fi julkaisuaika tuntematon. Suomen mineraalivarannot. Verkkojulkaisu. Kaiva.fi verkkosivusto kaivannaistieto kaikille. <https://kaiva.fi/geologia/mineraalivarannot/>. Viitattu 2.5.2023
- Kangas, Ari 2018. Ympäristöministeriö. Vesiympäristöille vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen, Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Pdf-tiedosto. Julkaistu 28.8.2018. https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/160990/YMra_19_2018_Vesiymparistolle_vaarallisiajahaitallisia.pdf. Viitattu 17.5.2023
- Ruokavirasto 2020. Elintarvikkeet. Elintarvikeala. Vierasaineet ja jäämät. Vierasaineet. Elintarvikkeiden sisältämät metallit. Nikkeli. Verkkojulkaisu. Päivitetty 5.6.2020. <https://www.ruokavirasto.fi/elintarvikkeet/elintarvikeala/vierasaineet-ja-jaamat/vierasaineet/elintarvikkeiden-sisaltamat-metallit/nikkeli/>
- Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laadusta ja valvonnasta sekä rakennusten vesilaitteistojen riskienhallinnasta 17.22.2015/1352. <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2015/20151352>. Viitattu 16.5.2023
- SFS Standardien verkkokauppa 2016. Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Verkkojulkaisu. Julkaistu 23.8.2016. <https://sales.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/422102.html.stx#>. Viitattu 30.4.2023
- Säteilyturvakeskus 2012. Kaivokset. Terrafamen kaivos. Ympäristövahinko. Verkkojulkaisu. Julkaistu 2012. Viitattu 16.5.2023

Säteilyturvakeskus 2012. Kaivokset. Terrafamen kaivos. Ympäristövahinko. Talvivaaran kaivoksen ympäristöstä kerättyjen vesi- ja muiden näytteiden uraanipitoisuuksia. Verkkojulkaisu. Julkaistu 2012. <https://www.stuk.fi/aiheet/kaivokset/terrafamen-kaivos/ymparistovahinko/talvivaaran-kaivoksen-ymparistosta-kerattyjen-vesi-ja-muiden-naytteiden-uraanipitoisuuksia>. Viitattu 16.5.2023

Säteilyturvakeskus 2023. Kaivokset. Uraanipitoisuudet suomen kallioperässä ja vesistöissä. Verkkojulkaisu. Päivitetty 2023. <https://www.stuk.fi/aiheet/kaivokset/uraanipitoisuudet-suomen-kallioperassa-ja-vesistossa>. Viitattu 16.5.2023

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2023. Ympäristöterveys. Vesi. Kaivovesi. Kaivoveden kemiallinen laatu. Kaivovedestä luonnostaan esiintyvät kemialliset aineet. Mangaani. Verkkojulkaisu. Päivitetty 12.4.2023. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/vesi/kaivovesi/kaivoveden-kemiallinen-laatu/kaivovedessa-luonnostaan-esiintyvat-kemialliset-aineet/mangaani>. Viitattu 17.5.2023

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2023. Ympäristöterveys. Vesi. Kaivovesi. Kaivoveden kemiallinen laatu. Kaivovedestä luonnostaan esiintyvät kemialliset aineet. Uraani. Verkkojulkaisu. Päivitetty 12.4.2023. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/vesi/kaivovesi/kaivoveden-kemiallinen-laatu/kaivovedessa-luonnostaan-esiintyvat-kemialliset-aineet/uraani>. Viitattu 20.5.2023

Tukes 2019. Eroon näkistä ilman myrkkymaalia 2019. Pdf-tiedosto. Julkaistu 2019. <https://tukes.fi/documents/5470659/11781251/Eroon+n%C3%A4kist%C3%A4+ilman+myrkkymaalia/>. Viitattu 16.5.2023

Tuomisto, Jouko 2020. Terveyskirjasto. Vieläkö raskasmetalleista on ongelmia? 2020. Verkkojulkaisu. Terveyskirjasto.fi verkkosivusto. Päivitetty 15.6.2020. <https://www.terveyskirjasto.fi/asy00220/vielako-raskasmetalleista-on-ongelmia>. Viitattu 5.5.2023

Työsuojeluhallinto 2015. Kupari ja sen epäorgaaniset yhdisteet HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO 2015. Pdf-tiedosto. Julkaistu 28.5.2015. <https://www.tyosuojelu.fi/documents/14660/6121627/Kupari2015.pdf/6feac79b-c595-17ff-fb07-7d6301319023>. Viitattu 16.5.2023

Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta 1308/2015. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151308>. Viitattu 17.5.2023

Valvira 2020. Talousvesiasetuksen soveltamisohje Osa 3 Enimmäisarvojen perusteet 2020. Pdf-tiedosto. Julkaistu 6.10.2020. https://www.valvira.fi/documents/14444/6739502/Talousvesiasetuksen_soveltamisohje_osa_3.pdf/b9faedd0-cd83-fd94-09e2-452e7e7ee123. Viitattu 16.5.2023

LIITE 1: YHTENNETTÄVÄT MITTAUSTULOKSISTA

Näyte	Sähkönjohtavuus µS/cm	pH	Kupari (Cu)			Ero (%)	Lisätieto
			MWAS		Laboratoriot (ka)		
			µg/l	SD	µg/l		
S1	105	6,70	<25	±	1,9		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S2	320	7,55	<25	±	2,2		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S3	72	6,80	<25	±	1,5		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S4	210	5,40	<25	±	21,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S5	61,9	5,05	<25	±	13,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S6	230	5,60	<25	±	8,2		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S7	114	5,80	<25	±	7,5		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S8	333	5,77	<25	±	6,1		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S9	361	7,74	<25	±	2,2		Kaivosvesi
S10	430	3,48	<25	±	5,9		Kaivosvesi
S11	832	3,27	<25	±	10,5		Kaivosvesi
S12	125	4,79	<25	±	9,1		Kaivosvesi
S13	935	3,90	80,8	± 14,1	86,0	-6,05 %	Kentältä haettu kaivosvesi, laimennettu
S14	625	6,14	<25	±	23,0		Spaikattu Zn+Pb+U
S15	740	3,98	560	± 48,7	485	15,46 %	Spaikattu Cu+Zn+Pb+U
S16	394	3,83	<25	±	7,7		Spaikattu Mn+Ni+Zn
S17	520	4,82	2623	± 201	1900	38,04 %	Spaikattu Cu+Pb+U
S18	301	4,58	128	± 8,0	105	21,90 %	Ampumaradan vesinäyte
S19	548	5,30	<25	±	7,7		Ampumaradan vesinäyte
S20	993	6,88	<25	±	5,9		Spaikattu Mn+Ni
S21	715	3,93	<25	±	15,5		VN11, nostettu pH
S22	377	4,00	<25	±	11,5		VN10, nostettu pH

Näyte	Sähkönjohtavuus µS/cm	pH	Lyijy (Pb)			Ero (%)	Lisätieto
			MWAS		Laboratoriot (ka)		
			µg/l	SD	µg/l		
S1	105	6,70	<25	± 1,2	0,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S2	320	7,55	<25	± 2,6	0,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S3	72	6,80	<25	± 1,9	0,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S4	210	5,40	<25	± 1,9	0,3		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S5	61,9	5,05	<25	± 1,7	0,5		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S6	230	5,60	<25	± 2,0	0,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S7	114	5,80	<25	± 1,3	0,1		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S8	333	5,77	<25	± 2,4	0,1		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S9	361	7,74	<25	± 0,4	0,2		Kaivosvesi
S10	430	3,48	<25	± 1,6	1,4		Kaivosvesi
S11	832	3,27	<25	± 0,0	4,5		Kaivosvesi
S12	125	4,79	<25	± 0,0	0,1		Kaivosvesi
S13	935	3,90	<25	± 3,0	15,5		Kentältä haettu kaivosvesi, laimennettu
S14	625	6,14	66,4	± 5,6	51,5	28,86 %	Spaikattu Zn+Pb+U
S15	740	3,98	379	± 27,9	430	-11,81 %	Spaikattu Cu+Zn+Pb+U
S16	394	3,83	<25	± 2,8	1,2		Spaikattu Mn+Ni+Zn
S17	520	4,82	1727	± 93,6	1850	-6,63 %	Spaikattu Cu+Pb+U
S18	301	4,58	238	± 16,5	245	-2,82 %	Ampumaradan vesinäyte
S19	548	5,30	18,5	± 5,9	21,0	-11,90 %	Ampumaradan vesinäyte
S20	993	6,88	<25	± 0,0	0,4		Spaikattu Mn+Ni
S21	715	3,93	<25	± 2,3	4,5		VN11, nostettu pH
S22	377	4,00	<25	± 2,8	3,1		VN10, nostettu pH

Näyte	Sähkönjohtavuus µS/cm	pH	Mangaani (Mn)			Ero (%)	Lisätieto
			MWAS		Laboratoriot (ka)		
			µg/l	SD	µg/l		
S1	105	6,70	45,7	± 26,2	45,5	0,44 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S2	320	7,55	163	± 31,5	160	2,00 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S3	72	6,80	<50	±	12,5		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S4	210	5,40	304	± 38,0	340	-10,71 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S5	61,9	5,05	272	± 50,6	200	36,00 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S6	230	5,60	326	± 51,0	390	-16,41 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S7	114	5,80	180	± 27,9	155	16,26 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S8	333	5,77	201	± 36,0	185	8,59 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S9	361	7,74	<100	± 0,0	2,3		Kaivosvesi
S10	430	3,48	397	± 40,0	695		Kaivosvesi
S11	832	3,27	<2000	±	1750		Kaivosvesi
S12	125	4,79	329	± 55,1	295	11,63 %	Kaivosvesi
S13	935	3,90	1591	± 168	2350	-32,29 %	Kentältä haettu kaivosvesi, laimennettu
S14	625	6,14	1577	± 92,8	1500	5,15 %	Spaikattu Zn+Pb+U
S15	740	3,98	1078	± 98,8	1700	-36,58 %	Spaikattu Cu+Zn+Pb+U
S16	394	3,83	2205	± 77,8	2050	7,58 %	Spaikattu Mn+Ni+Zn
S17	520	4,82	143	± 40,6	110	30,09 %	Spaikattu Cu+Pb+U
S18	301	4,58	314	± 51,4	260	20,88 %	Ampumaradan vesinäyte
S19	548	5,30	<100	±	7,7		Ampumaradan vesinäyte
S20	993	6,88	7042	± 416	6700	5,10 %	Spaikattu Mn+Ni
S21	715	3,93	777	± 109	1700		VN11, nostettu pH
S22	377	4,00	667	± 76,7	695		VN10, nostettu pH

Näyte	Sähkönjohtavuus µS/cm	pH	Nikkeli (Ni)			Ero (%)	Lisätieto
			MWAS		Laboratoriot (ka)		
			µg/l	SD	µg/l		
S1	105	6,70	<60	±	9		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S2	320	7,55	<60	±	28		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S3	72	6,80	<60	±	3		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S4	210	5,40	337	± 20,0	415	-18,89 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S5	61,9	5,05	210	± 16,9	205	2,54 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S6	230	5,60	289	± 27,3	345	-16,23 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S7	114	5,80	43,4	± 5,6	61	-28,85 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S8	333	5,77	39,5	± 8,9	64	-38,28 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte
S9	361	7,74	<60	±	4		Kaivosvesi
S10	430	3,48	168	± 16,2	250		Kaivosvesi
S11	832	3,27	171	± 31,1	595		Kaivosvesi
S12	125	4,79	65,9	± 11,3	69	-3,80 %	Kaivosvesi
S13	935	3,90	1931	± 105	2850	-32,25 %	Kentältä haettu kaivosvesi, laimennettu
S14	625	6,14	1789	± 88,1	1750	2,20 %	Spaikattu Zn+Pb+U
S15	740	3,98	1496	± 97,7	2100	-28,79 %	Spaikattu Cu+Zn+Pb+U
S16	394	3,83	2394	± 81,0	1950	22,77 %	Spaikattu Mn+Ni+Zn
S17	520	4,82	75,3	± 20,2	61	24,46 %	Spaikattu Cu+Pb+U
S18	301	4,58	121	± 14,0	100	21,11 %	Ampumaradan vesinäyte
S19	548	5,30	<60	±	1		Ampumaradan vesinäyte
S20	993	6,88	6229	± 359	6550	-4,90 %	Spaikattu Mn+Ni
S21	715	3,93	232	± 35,3	600		VN11, nostettu pH
S22	377	4,00	255	± 23,9	250		VN10, nostettu pH

Näyte	Sähkönjohtavuus µS/cm	pH	Sinkki (Zn)				Ero (%)	Lisätieto
			MWAS		Laboratoriot (ka)	Ero (%)		
			µg/l	SD	µg/l			
S1	105	6,70	<40	±	3,9		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S2	320	7,55	<40	±	5,2		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S3	72	6,80	<40	±	4,7		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S4	210	5,40	60,7	± 11,8	43,5	39,54 %	Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S5	61,9	5,05	<40	±	28,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S6	230	5,60	<40	±	20,5		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S7	114	5,80	<40	±	10,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S8	333	5,77	<40	±	10,7		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S9	361	7,74	<40	±	3,7		Kaivosvesi	
S10	430	3,48	32,6	± 10,9	61,0		Kaivosvesi	
S11	832	3,27	3,4	± 5,3	130		Kaivosvesi	
S12	125	4,79	<40	±	26,0		Kaivosvesi	
S13	935	3,90	156	± 26,3	245	-36,45 %	Kentältä haettu kaivosvesi, laimennettu	
S14	625	6,14	534	± 28,6	425	25,69 %	Spaikattu Zn+Pb+U	
S15	740	3,98	500	± 45,8	615	-18,68 %	Spaikattu Cu+Zn+Pb+U	
S16	394	3,83	2875	± 122	1950	47,43 %	Spaikattu Mn+Ni+Zn	
S17	520	4,82	<60	±	14,5		Spaikattu Cu+Pb+U	
S18	301	4,58	524	± 42,2	395	32,63 %	Ampumaradan vesinäyte	
S19	548	5,30	<40	±	29,0		Ampumaradan vesinäyte	
S20	993	6,88	<40	±	8,5		Spaikattu Mn+Ni	
S21	715	3,93	32,3	± 13,6	135		VN11, nostettu pH	
S22	377	4,00	53,7	± 12,5	60,5		VN10, nostettu pH	

Näyte	Sähkönjohtavuus µS/cm	pH	Uraani (U)				Ero (%)	Lisätieto
			MWAS		Laboratoriot (ka)	Ero (%)		
			µg/l	SD	µg/l			
S1	105	6,70	<80	±	0,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S2	320	7,55	<80	±	0,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S3	72	6,80	<80	±	0,0		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S4	210	5,40	<80	±	0,1		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S5	61,9	5,05	<80	±	0,5		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S6	230	5,60	<80	±	0,1		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S7	114	5,80	<80	±	0,2		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S8	333	5,77	<80	±	0,1		Kentällä tehty, kaivoksen suotovesinäyte	
S9	361	7,74	<80	±	0,6		Kaivosvesi	
S10	430	3,48	<50	±	0,2		Kaivosvesi	
S11	832	3,27	<50	±	1,2		Kaivosvesi	
S12	125	4,79	<50	±	0,1		Kaivosvesi	
S13	935	3,90	<50	±	4,3		Kentältä haettu kaivosvesi, laimennettu	
S14	625	6,14	90,3	± 11,3	83,0	8,76 %	Spaikattu Zn+Pb+U	
S15	740	3,98	588	± 45,4	415	41,71 %	Spaikattu Cu+Zn+Pb+U	
S16	394	3,83	<50	±	0,6		Spaikattu Mn+Ni+Zn	
S17	520	4,82	2167	± 125	1600	35,44 %	Spaikattu Cu+Pb+U	
S18	301	4,58	<50	±	11,9		Ampumaradan vesinäyte	
S19	548	5,30	<80	±	0,5		Ampumaradan vesinäyte	
S20	993	6,88	<80	±	0,6		Spaikattu Mn+Ni	
S21	715	3,93	<50	±	2,6		VN11, nostettu pH	
S22	377	4,00	<50	±	0,6		VN10, nostettu pH	