

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

Ympäristötekniikan koulutusohjelma

BH10A0300 Ympäristötekniikan kandidaatintyö ja seminaari

## **JÄTEVESIMITTAUKSET**

### **Waste water analyses**

Työn tarkastaja: Professori, TkT Mika Sillanpää

Työn ohjaaja: Laboratorioinsinööri, TkL Simo Hammo

Lappeenrannassa 1.10.2011

Mari Kolha

## SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO .....	3
2 JÄTEVESI .....	4
2.1 Miksi jäteveden laatua tarkkaillaan .....	4
3 JÄTEVESINÄYTTEENOTTO.....	5
3.1 Jätevesinäytteenoton tavoite ja näytteenotto-ohjelma .....	5
3.2 Näyteastiat.....	5
3.3 Näytteenottovälineet .....	7
3.3.1 Manuaaliset näytteenottovälineet .....	7
3.3.2 Automaattiset näytteenottovälineet .....	8
3.4 Näytteenottopaikka .....	9
3.4.1 Näytteenotto viemäreistä, kanavista ja tarkastuskaivoista.....	9
3.4.2 Näytteenotto jätevedenpuhdistamolta.....	10
3.5 Otettavien näytteiden lukumäärä.....	10
3.6 Näytteenottoaika.....	10
3.7 Kertanäyte, kokoomanäyte vai jatkuvatoiminen mittaus?.....	11
3.8 Näytteen säilytys ja kuljetus.....	12
3.9 Näytteenottoraportti.....	13
4 BIOLOGINEN HAPENKULUTUS, BOD .....	14
4.1 BOD-näytteen käsittely.....	14
4.2 BOD-määrityksen suorittaminen.....	15
4.2.1 BOD-määrityksessä käytettävät reagenssit .....	15
4.2.2 BOD-määrityksessä käytettävät laitteet ja välineet .....	15
4.2.3 BOD-määrityksen suorittaminen.....	16
4.2.4 BOD-tulosten laskeminen ja ilmoittaminen.....	18
4.2.5 BOD <sub>n</sub> :n ja BOD <sub>tot</sub> :n välinen yhteys .....	19
5 KEMIALLINEN HAPENKULUTUS, COD.....	20
5.1 COD <sub>Cr</sub> -näytteen käsittely .....	20
5.2 COD <sub>Cr</sub> -analysointi .....	20
5.2.1 COD <sub>Cr</sub> -määritykseen tarvittavat reagenssit ja välineet .....	21
5.2.2 COD <sub>Cr</sub> -analysoinnin suoritus .....	21
5.2.3 COD <sub>Cr</sub> -tulosten laskenta ja ilmoittaminen .....	22

6 FOSFORI .....	24
6.1 Fosforinäytteen käsittely .....	24
6.2 Fosfaatin määrittäminen jätevedestä ionikromatografialla .....	24
6.2.1 Fosfaatin määrittämisen ionikromatografialla tarvittavat laitteet ja reagenssit .....	25
6.2.2 Fosfaatin määrityksen suorittaminen ja tulosten ilmoittaminen.....	26
7 KOKONAISTYYPPI .....	27
7.1 Typpinäytteen käsittely .....	27
7.2 Typen määrittäminen jätevedestä modifioidulla kjeldahlmenetelmällä .....	27
7.2.1 Kjeldahlmenetelmään tarvittavat reagenssit.....	28
7.2.2 Kjeldahlmenetelmään tarvittavat laitteet ja välineet.....	28
7.2.3 Typen määrityksen suorittaminen kjeldahlmenetelmällä .....	28
7.2.4 Typen määrän laskeminen ja tulosten ilmoittaminen .....	30
8 KIINTOAINEPITOISUUS.....	31
8.1 Kiintoainenäytteen käsittely .....	31
8.2 Kiintoaineen määrittäminen .....	31
8.2.1 Kiintoaineen määrityksessä käytettävät reagenssit.....	32
8.2.2 Kiintoaineen määrityksessä käytettävät laitteet ja välineet.....	32
8.2.3 Kiintoaineen määrityksen suorittaminen .....	32
8.2.4 Kiintoainetulosten laskeminen ja ilmoittaminen .....	34
9 BAKTEERITUTKIMUKSET .....	36
9.1 Lämpökestoisten koliformisten bakteerien määrittäminen.....	36
9.1.1 Lämpökestoisten koliformisten bakteerien määritykseen tarvittavat laitteet ja välineet.....	37
9.1.2 Lämpökestoisten koliformisten bakteerien määritykseen suorittaminen.....	37
10 YHTEENVETO JA POHDINTA .....	39
LÄHTEET .....	42

## 1 JOHDANTO

Jätevettä on nesteenä käytetty, käytöstä poistettava vesi. Jätevedeksi luetaan myös vesi, joka on peräisin hautausmaalta, varastopaikalta tai muulta vastaavalta alueelta, mikäli siinä on haitallisessa määrin vierasaineita. (Vesilaki 1961.) Vuosittain Suomessa muodostuu 500 miljoonaa kuutiometriä jätevettä. Tämä tarkoittaa, että jokaista asukasta kohden jätevettä muodostuu 320 litraa vuorokaudessa. Tästä noin 90 litraa on vuotovesiä, päivittäisestä sademäärästä riippuen. (Valtion ympäristöhallinto 2011a.)

Vuonna 2001 yhdessä vuorokaudessa yhden ihmisen tuottama jätevesikuorma jätevedenpuhdistamolle oli 76,8 g orgaanista ainetta, 14,4 g typpeä ja 2,6 g fosforia. Jäteveden puhdistuksen jälkeen vesistöön johdettu kuorma yhtä henkeä kohden oli 3,5 g orgaanista ainetta, 8,1 g typpeä ja 0,15 g fosforia. (Valtion ympäristöhallinto 2011a.) Typpi, fosfori ja hiili ovat tärkeimpiä ravinteita ja aiheuttavat vesistöjen rehevöitymistä. Näin ollen niiden pitoisuuksia jätevedessä tulee tarkkailla, jotta vesistöjen ravinnekuomaa voitaisiin vähentää. (Valtion ympäristöhallinto 2011b.)

Tässä kandidaatintyössä käydään alussa läpi jätevesinäytteen ottamista. Kappaleessa perehdytään muun muassa tarvittaviin näytteenottovälineisiin sekä itse näytteenoton suorittamiseen. Työssä käydään läpi myös tärkeimmät yhdyskuntajätevesistä tehtävät analyysit: biologinen hapenkulutus BOD, kemiallinen hapenkulutus COD, fosfori, typpi, kiintoaine sekä bakteerimääritykset. Kustakin tutkimuksesta kerrotaan menetelmän periaate, tarvittavat reagenssit ja laitteisto, itse määrittämisen suorittaminen sekä tulosten ilmoittaminen. Yhdyskuntajätevedestä voidaan määrittää paljon muitakin kuin edellä mainittuja parametrejä, kuten esimerkiksi lääkeainepitoisuuksia, mutta kandidaatintyön puitteissa niitä ei ole mahdollista käsitellä.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on luoda kattava yleiskuva jätevesinäytteenotosta sekä yleisimmistä ja tärkeimmistä jätevesistä tehtävistä analyyseistä. Työn tavoitteena on luoda pohjamateriaalia BH60A0900 Ympäristömittaukset – kurssin opetusmateriaalia varten.

## 2 JÄTEVESI

Jokainen yhdyskunta tuottaa jätteitä, kiinteitä, nestemäisiä sekä kaasumaisia jätteitä tai päästöjä. Nestemäistä jätettä, eli jätevettä, on yhdyskunnan vesivarannot sen jälkeen kun niitä on käytetty erilaisiin tarkoituksiin. (Tchobanoglous et al 2003, 1.) Vesilaissa esitetyn määritelmän mukaan jätevettä on nesteenä käytetty, käytöstä poistettava vesi. Jätevedeksi katsotaan myös vesi, joka tulee hautausmaalta, varastopaikalta tai muulta vastaavalta alueelta, mikäli siinä on haitallisessa määrin vierasaineita. (Vesilaki 1961.)

Jätevesiä syntyy muun muassa maa- ja metsätaloudesta, teollisuudesta ja kotitalouksista. Jätevedet palautuvat lopulta aina luontoon, yleensä tavalla tai toisella puhdistettuna. Maa- ja metsätalouden päästöjä torjutaan muun muassa erilaisin suojavajöhykkein. Kotitalouksien ja teollisuuden jätevedet puhdistetaan joko keskitetysti tai esimerkiksi teollisuuslaitoskohtaisesti, jonka jälkeen ne lasketaan takaisin vesistöihin.. Koska jätevedet päätyvät vesistöihin, tulee niiden laatua tarkkailla. (Edu.fi 2011.)

### 2.1 Miksi jäteveden laatua tarkkaillaan

Yleisin syy sille, miksi jäteveden laatua tarkkaillaan, on ympäristölupiin liittyvät velvoite-tarkkailut. Jätevedenpuhdistamotoiminta on ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavaa, joten se tarvitsee ympäristöluvan. Ympäristöluvassa määritellään mm. toiminnan laajuus sekä sallitut päästöt ja niiden vähentäminen. Lisäksi toiminta ei saa pilata ympäristöä tai vaarantaa terveyttä. Ympäristöluvassa määritellään tiettyjä raja-arvoja, joiden täyttymistä jätevedenpuhdistamojen tulee seurata. Mitattavat analyytit ja niiden raja-arvot määritellään aina tapauskohtaisesti, mutta yleisimpiä tutkimuksia ovat muun muassa BOD, COD, typpi, fosfori ja kiintoaine. Suomessa jätevedenpuhdistamojen ympäristölupia myöntää Aluehallintovirasto. (Aluehallintovirasto 2010; Valtion ympäristöhallinto 2010; Ympäristösuojeluasetus 2000.)

## **3 JÄTEVESINÄYTTEENOTTO**

Kokonaista jätevesivirtaa on mahdotonta tutkia, joten siitä on otettava näytteitä, jotka edustavat kyseistä vesimassaa. Jätevedestä voidaan ottaa kertanäytteitä, erilaisia näytesarjoja tai kokoomanäytteitä. Kertanäytteellä tarkoitetaan tietystä paikasta otettua yksittäistä näytettä. Kertanäytteistä voidaan koota kokoomanäyte, joka koostuu vähintään kahdesta kertanäytteestä. Näytesarjalla tarkoitetaan tietystä paikasta otettuja useampia näytteitä, joita ei kuitenkaan sekoiteta keskenään. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 2-3.)

### **3.1 Jätevesinäytteenoton tavoite ja näytteenotto-ohjelma**

Syitä jäteveden tutkimiseen on erilaisia. Tavoitteena voi olla muun muassa erilaisten vierasaineiden konsentraation tai kuorman määrittäminen, tiedon tuottaminen erilaisten prosessien toiminnasta tai sen määrittäminen, pysytäänkö prosessille määrättyjen raja-arvojen puitteissa. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 1.)

Jotta otettavat näytteet todella olisivat edustavia, on ennen näytteenottoa tehtävä näytteenotto-ohjelma (SFS-EN ISO 5667-1 1992, 3). Näytteenotto-ohjelmaa suunniteltaessa on tärkeää pitää mielessä näytteenoton tarkoitus, jotta tutkimuksista saatu tieto vastaa haluttua informaatiota (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 1). Näytteenottosuunnitelmasta tulee selvitä muun muassa valitut näytteenottopaikat, kuinka usein näytteitä otetaan, näytteenoton kesto, näytteenottomenetelmä, näytteiden käsittely sekä haluttu tulosten tarkkuus (SFS-EN ISO 5667-1 1992, 3).

### **3.2 Näyteastiat**

Erilaisia näyteastioita on monia erilaisia ja kuhunkin tutkimukseen käytettävästä oikeanlaisesta astiasta tulisikin aina tiedustella näytettä tutkivalta laboratoriolta. Näyteastian tulee estää näytteen haihtuminen ja adsorptio sekä kontaminoituminen. Muita näyteastialta toivottavia ominaisuuksia ovat muun muassa särkymättömyys, hyvä tiiviys sekä helppo avat-

tavuus, hyvä lämmönvaihtelun kestävyys, käytännöllinen koko ja muoto sekä hyvä saata-  
vuus ja edullinen hinta. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 2.)

Yleisimmin jätevesinäytteenotossa on käytössä muoviset näyteastiat. Kuitenkin, jos jäteve-  
destä halutaan määrittää esimerkiksi öljyä, rasvaa, torjunta-aineita, hiilivetyjä tai puhdis-  
tusaineita, tulisi käyttää lasista näyteastiaa. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 2.) Esimerkkejä  
tyypillisistä näyteastioista on esitetty kuvissa 1 ja 2.



Kuva 1. Muovisia näytepulloja.



Kuva 2. Lasisia näytepulloja.

### 3.3 Näytteenottovälineet

Erilaisia näytteenottovälineitä on tarjolla paljon erilaisia. Kaikki välineet eivät kuitenkaan sovellu jokaiseen tilanteeseen, joten on aina tapauskohtaisesti päätettävä, mitä välineitä käytetään. Näytteenottovälineet voidaan jakaa manuaalisiin ja automaattisiin välineisiin. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 3.)

#### 3.3.1 Manuaaliset näytteenottovälineet

Yksinkertaisimmillaan jätevedestä voidaan ottaa näyte esimerkiksi ämpäriin, kauhan tai leveäsuisen pullon avulla. Näytteenottoastian tilavuus ei kuitenkaan saisi olla alle 100 ml, ja mikäli astiaa käytetään kokoomanäytteen ottamiseen, astian tilavuus tulisi tietää mahdollisimman tarkasti. Näyte voidaan ottaa manuaalisesti myös Ruttner –näytteenottimella (kts. Kuva 3), tai muilla vastaavilla laitteilla. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 2.) Näytteenottovälineet tulisi olla valmistettu inertistä materiaalista, joka ei reagoi tutkittavan aineen kanssa (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 3).



Kuva 3. Manuaalinen näytteenottoväline.



### 3.3.2 Automaattiset näytteenottovälineet

Markkinoilla on tarjolla paljon erilaisia näytteenottovälineitä, jotka mahdollistavat jatkuvatoimisen näytteenoton tai näytteiden sarjojen ottamisen. Näytteenottolaitteiden toimintaperiaatteet voivat perustua esimerkiksi ketjupumppuun, vakuumiin tai paineistettuun ilmaan tai jäteveden jatkuvaan virtaukseen. Valittaessa sopivaa automaattista näytteenottovälinettä tulee ottaa huomioon muun muassa se, minkälaiseen näytteenottoon laite on suunniteltu. Voiko laitteella ottaa erilaisia sarjanäytteitä? Entäpä soveltuuko se jatkuvatoimiseen näytteenottoon? Myös erilaisia laitteen käyttöön liittyviä seikkoja tulee ottaa huomioon:

- laitteen tulisi olla selkeä ja helppokäyttöinen
  - mahdollisimman harvan laitteen osan tulee joutua kosketuksiin jäteveden kanssa
  - kanavien, joissa jätevesi kulkee, tulisi olla läpimitaltaan vähintään 9 mm tukkeutumien ehkäisemiseksi
  - jäteveden sisääntulonopeus tulisi olla vähintään 0,5 m/s, jotta näytteen eri faasit eivät erottuisi
  - erilaisia sarjanäytteitä otettaessa näytteenottoväli pitäisi pystyä säätämään viiden minuutin ja yhden tunnin välille
  - laitteen tulee mitata otetun näytteen tilavuus riittävän tarkasti
  - laitteen ja sen osien tulee olla helposti puhdistettavia. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 3.)
- Kuvassa 4 on esimerkki automaattisesta näytteenottolaitteesta.



Kuva 4. Automaattinen jatkuvatoiminen näytteenottolaite.

### **3.4 Näytteenottoaika**

Näytteenotossa on tärkeää valita näytteenottoaika, josta saadaan mahdollisimman edustava näyte. Esimerkiksi näytettä otettaessa viemäreistä on syytä tutkia viemäriverkoston piirustuksia ja valita näytteenottoon sopivia paikkoja. Mahdollisuuksien ja tarpeiden mukaan tehdään vierailu tulevalle näytteenottoaikalta ja tarvittaessa tutkitaan virtausta erilaisten merkkiaineiden avulla, jotta voidaan varmistua siitä, että valitulta paikalta saadaan otettua hyvä näyte. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 4.) Näytteenottosyvyys tulisi yleisesti olla kolmasosa veden syvyydestä (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 5).

#### **3.4.1 Näytteenotto viemäreistä, kanavista ja tarkastuskaivoista**

Kun jätevesinäyte otetaan viemäristä, kanavasta tai tarkastuskaivosta, tulee näytteenottoaika puhdistaa ensin kunnolla, jotta saadaan poistettua karsta-, lieju- ja bakteerikerrokset seinämiltä. Näytteenottoaikalta tulisi valita paikka, jossa virtaus on mahdollisimman turbulenttia ja näin ollen jätevesi mahdollisimman sekoittunutta. Kuitenkin paikan vaikeakulkisuus, turvallisuusnäkökohdat tai verkkovirran saatavuus voivat estää kaikkein parhaiden näytteenottoaikojen käytön. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 4.)

Jätevesikanavat on usein suunniteltu sekä itse jätevesien että sadevesien virtauksen varalle ja suuremmille virtausnopeuksille kuin mitä yleensä todellisuudessa havaitaan. Näin ollen virtaus voi usein olla laminaaria. Mikäli turbulenttia virtauskohtaa ei näytteenottoa varten löydetä, tulisi vastaavat olot luoda keinotekoisesti. Tämä tehdään estämällä virtaus esimerkiksi jakolevyn tai padon avulla. Pato tai jakolevy pitäisi rakentaa niin, ettei padosta ylävirtaan synny sedimentaatiota. Näyte otetaan padosta alavirtaan, yleisesti kolme kertaa kanavan läpimitan päässä padosta. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 4.)

### 3.4.2 Näytteenotto jätevedenpuhdistamolta

Suunniteltaessa näytteenotto jätevedenpuhdistamolla tulee miettiä tarkkaan tutkimuksen tarkoitusta. Mikäli halutaan tarkastella koko jätevedenpuhdistusprosessin toimintaa, otetaan näytteet puhdistamon sisään- ja ulostulokohdista. Mikäli taas halutaan tutkia jonkin tietyn osaprosessin toimintaa, otetaan näytteet kyseisen prosessin sisään- ja ulostulokohdista. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 5.)

Jätevedenpuhdistamolta näytettä otettaessa tulee kiinnittää erityistä huomiota siihen, että vältetään tai ainakin minimoidaan näytteen liiallinen heterogeenisyys, jota aiheuttaa jätevedessä usein olevat kiintoaineet. Otettaessa näytettä teollisista prosesseista peräisin olevasta jätevedestä, voi jätevesivirrassa esiintyä lämpötilaerojen aiheuttamaa kerrostumista. Onkin huolehdittava siitä, että jätevesivirta on kunnolla sekoittunutta ennen näytteenottoa. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 5.)

### 3.5 Otettavien näytteiden lukumäärä

Tutkittavien aineiden eli analyyttien määrä jätevedessä vaihtelee erilaisten epäsäännöllisten ja säännöllisten muutosten seurauksena. Teknisesti paras ratkaisu analyyttien todellisen määrän tutkimiseksi olisi käyttää automaattista mittalaitetta joka mittaa analyytin määrää jatkuvasti jätevesivirrassa. Tämä ei kuitenkaan yleensä ole mahdollista, koska kyseiset tekniset sovellukset eivät sovellu kenttätutkimuksiin tai ovat liian kalliita. Tämän vuoksi jätevedestä tulisikin ottaa useita näytteitä tietyin väliajoin jonkin tietyn ajanjakson ajan. Otetuista näytteistä tulisi koota kokoomanäyte, elleivät käytettävät analyysimenetelmät sitä estä. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 5.)

### 3.6 Näytteenottoaika

Kun on päätetty, kuinka monta näytettä jätevedestä otetaan, tulee seuraavaksi päättää, milloin kyseiset näytteet otetaan. Näytteet otetaan yleensä tasaisin väliajoin valitun tutkimusajan, esimerkiksi yhden vuoden, aikana. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 6.)

Jäteveden laatu vaihtelee ajan myötä. Vaihtelu voi tapahtua esimerkiksi vuorokauden ajan suhteen, viikonpäivän suhteen, viikkojen, kuukausien tai vuodenaikojen suhteen tai veden laadun vaihtelussa voidaan havaita muunlaisia trendejä. Nämä vaihtelut tulee ottaa huomioon näytteenotto-ohjelmaa suunniteltaessa. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 5-6.)

Mikäli jäteveden laadussa ei ole vuorokauden sisällä tapahtuvia muutoksia tai eri viikonpäivistä riippuvia muutoksia, ei ole kovinkaan merkityksellistä mihin aikaan päivästä näyte otetaan ja minä viikonpäivänä. Tällöin näytteitä otetaan vain tasaisin väliajoin läpi vuoden; tarkempi ajankohta määräytyy sen mukaan, mikä aika sopii muun toiminnan aikatauluun. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 6.)

Jos näytteenoton tavoitteena on määrittää kuormitushuippujen luonnetta ja suuruusluokkaa, tulisi näytteet ottaa niinä kellonaikoina ja viikonpäivinä, joina kuormitushuippujen tiedetään tapahtuvan. Määritettäessä erilaisia jäteveden laadun trendejä, tulisi näytteenotto-ohjelman laatimiseen kiinnittää erityistä huomiota. Jos esimerkiksi halutaan tutkia kuukausittaisia vaihteluita, tulisi näytteet ottaa aina samana viikonpäivänä, jotta viikonpäivien välinen vaihtelu ei vääristäisi tuloksia. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 6.)

### **3.7 Kertanäyte, kokoomanäyte vai jatkuvatoiminen mittaus?**

Kertanäytteessä koko näytetilavuus otetaan kerralla. Kertanäytettä käytetäänkin, kun halutaan tutkia jäteveden laatua jollakin tietyllä ajanhetkellä. Kertanäyte voi myös olla tarpeeksi edustava vaihtoehto, mikäli tiedetään, ettei jäteveden laadussa tapahdu suuria muutoksia esimerkiksi kellonajan suhteen. Kertanäytteitä käytetään myös kun halutaan esimerkiksi tutkia, pysytäänkö erilaisten standardien tai lupien ehdoissa, jotka eivät riipu keskimääräisestä laadusta. Kertanäytteitä tulee käyttää myös tiettyjen analyysien kohdalla. Esimerkiksi öljynäytteet ja liuenneen hapen näytteet tulee tutkia tai esikäsitellä välittömästi, jottei tulos vääristyisi. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 7.)

Kokoomanäytteet jaetaan ajalla painotettuihin ja virtauksella painotettuihin kokoomanäytteisiin. Ajalla painotettua kokoomanäytettä varten kertanäytteet otetaan tietyin väliajoin. Ajalla painotettua kokoomanäytettä käytetään kun ollaan kiinnostuneita jäteveden keskimääräisestä laadusta. Virtauksella painotettu kokoomanäyte otetaan siten, että näytteen tilavuus on suhteessa jäteveden virtaukseen tai tilavuuteen näytteenottojakson aikana. Virtauksella painotettu kokoomanäyte voidaan ottaa kahdella tavalla. Kokoomanäytettä varten kerättävät kertanäytteet voidaan ottaa tietyin väliajoin, mutta näytetilavuudet vaihtelevat niin, että kertanäytteen tilavuus on suhteessa näytteenottohetken virtausnopeuteen. Toinen vaihtoehto on, että kertanäytteiden tilavuus on vakio ja kertanäytteet otetaan aina kun jokin tietty tilavuus jätevettä on ohittanut näytteenottoaikan. Virtauksella painotettu kokoomanäytettä käytetään kun halutaan selvittää eri aineiden kuormituksia. Sekä ajalla painotetuissa että virtauksella painotetuissa kokoomanäytteissä yksittäisen kertanäytteen tilavuus ei saisi olla alle 50 ml. Yleensä suositellaan, että kertanäytteen tilavuus tulisi olla 200–300 ml, jotta näytteet olisivat edustavia. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 7.)

Erilliselle näytteenotolle ja analysoinnille vaihtoehtona on jatkuvatoiminen mittaus. Analysointi voi tapahtua joko suoraan jätevesivirrassa tai jätevesivirrasta jatkuvatoimisesti otetusta näytteestä. Analyysit tehdään automaattisella analysaattorilla, joka on varustettu tiedonkeruulaitteella. Kun jatkuvatoiminen analysointi on teknisesti mahdollista taloudellisesti kannattavaa, voi se tarjota tärkeää tietoa esimerkiksi jätevedenpuhdistusprosessin toiminnasta. Jatkuvatoimista analysointia voidaan käyttää muun muassa pH:n, liuenneen hapen ja lämpötilan määrittämiseen. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 7.)

### **3.8 Näytteen säilytys ja kuljetus**

Vesinäytteet ovat alttiita fyysisistä, kemiallisista ja biologisista reaktioista johtuville muutoksille. Tällöin näytteen säilytys- ja kuljetusolosuhteisiin tulee kiinnittää huomiota, jotta näyte olisi analysointihetkellä mahdollisimman muuttumaton. (SFS-EN ISO 5667-3 1992, 2.) Näytteen oikea säilytystapa riippuu aina siitä, mitä näytteestä halutaan tutkia. Oikea säilytystapa tulisikin aina tarkistaa tutkivasta laboratorion. Yleisimmin näytettä säilytetään 0-4 °C:ssa. Useimmat näytteet säilyvät tässä lämpötilassa, pimeässä säilytettynä noin

vuorokauden. Joitakin tiettyjä analyytteja varten otetut näytteet voidaan säilyttää -18 °C:ssa, jolloin näytteet säilyvät pidempään. Kokoomanäytettä otettaessa näytteen säilytys tulisi olla kiinteä osa näytteenottosysteemiä. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 7.)

Vesinäytteet tulisi aina analysoida mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen. Kuitenkin näytteitä joudutaan usein kuljettamaan näytteenotto paikalta tutkivaan laboratorioon, joten kuljetusolosuhteiden tulee olla sellaiset, etteivät ne vaikuta näytteen laatuun. Näytteet tulee pakata niin, etteivät ne menetä tilavuuttaan kuljetuksen aikana. Näytteet pakataan materiaaliin, joka estää näyteastioiden rikkoutumisen ja näytteiden kontaminoitumisen. Mikäli kuljetusaika ylittää näytteensäilyttämisen maksimiajan, tulisi tutkivan laboratorion kanssa neuvotella siitä, voidaanko näyte vielä tutkia. (SFS-EN ISO 5667-3 1992, 9.)

### **3.9 Näytteenottoraportti**

Näytteenottotilanteesta täytetään aina raportti. Kyseisestä raportista tulee ilmetä näytteenottokohta, näytteenottopäivämäärä ja – kellonaika, näytteenoton tarkoitus, tiedot näytteenottotavasta sekä tiedot näytteenotto paikalla tehdyistä havainnoista tai tutkimustuloksista. Mikäli tutkimustulosten kannalta on oleellista, tulisi näytteenottoasiakirjaan liittää piirros näytteenotto paikasta, josta selviää paikan erityispiirteet. (SFS-EN ISO 5667-10 1992, 8.)

## 4 BIOLOGINEN HAPENKULUTUS, BOD

BOD:llä tarkoitetaan biologista hapenkulutusta. Lyhenne tulee sanoista Biological Oxygen Demand, ja joskus suomenkielisissä teksteissä käytetään lyhennettä BHK, biologinen hapenkulutus. BOD-luku ilmaisee vedessä olevien mikrobien hapenkulutuksen, eli sen hapen määrän, jonka mikrobit tarvitsevat orgaanisen aineksen hajottamiseen tiettyä ajanjaksona. BOD ei siis ole mikään tietty arvo, vaan ajan funktio. Jätevesistä mitataankin useimmiten BOD<sub>7</sub>-arvo, joka siis ilmaisee mikrobien hapenkulutuksen seitsemän päivän ajalta. (Hakala & Välimäki 2003; Hammer & Hammer 2004; Roppola et al 2006.) BOD-arvo on massakonsentraatio, jonka yksikkönä käytetään yleisesti yksikköä mg/l (SFS-EN 1899-1 1998).

Suomessa on käytössä SFS-EN 1899 – standardi BOD-määritykseen. Standardi on kaksiosainen ja sen toinen osa käsittelee BOD-määritystä laimentamattomille näytteille. Sitä sovelletaan vesille, joiden biologinen hapenkulutus on 0,5-6 mg/l. Tässä työssä keskitytään standardin ensimmäiseen osaan, joka käsittelee BOD-määritystä laimennus- ja siirrostusmentelmällä allyylitiourealisäyksellä. Tämä standardin osa on tarkoitettu sovellettavaksi vesille, joiden biologinen hapenkulutus on 3-6 000 mg/l. Jäteveden BOD-arvo osuu tähän haarukkaan.

### 4.1 BOD-näytteen käsittely

Näytteenotossa näytepullo otetaan täyteen näytettä, jonka jälkeen pullo suljetaan tiiviisti. Näyte tulee säilyttää 0-4 °C:ssa näytteenotosta analysointiin asti. BOD-määritys tulee aloittaa 24 tunnin kuluessa näytteenotosta. Tämän vuoksi suositellaankin käytettäväksi paikallista laboratoriota. Mikäli näytettä ei kuitenkaan voida analysoida 24 tunnin kuluessa, näyte voidaan pakastaa. (SFS-EN 1899-1 1998.)

## 4.2 BOD-määrityksen suorittaminen

Vesinäytettä esikäsitellään ja laimennetaan eri määrillä laimennusvettä. Laimennusvesi sisältää liennuttua happea, mikro-organismeja ja nitrifikaation estoainetta. Näytteen inkubaatio tapahtuu täydessä, ilmatiiviissä pullossa. Näytettä inkuboidaan pimeässä, 20 °C:ssa jokin tietty aika, esimerkiksi 7 vuorokautta. Näytteestä määritetään liuenneen hapen konsentraatio sekä ennen inkubointia että sen jälkeen. Tulos ilmoitetaan kuluneen hapen massana näytelitraa kohti. (SFS-EN 1899-1 1998.)

### 4.2.1 BOD-määrityksessä käytettävät reagenssit

BOD-määrityksessä tulee käyttää analyysipuhtaita reagensseja. Määritykseen tarvitaan vettä sekä mahdollisesti siirrosvettä. Siirrosvettä käytetään, mikäli näyte ei sisällä riittävästi mikrobeja. Siirrosvesi voi olla yhdyskuntajätevettä, yhdyskuntajätevettä sisältävää järvi- tai jokivettä, jätevesilaitoksen laskeutettua poistovettä tai kaupallisesti saatavaa siirrosvettä. Siirrosvesi voi olla myös analysoitavan veden purkukohdan alapuolelta otettua vettä, tai vettä jossa on laboratoriossa viljeltyjä, analysoitavaan veteen mukautuneita mikrobeja. (SFS-EN 1899-1 1998.)

Lisäksi BOD-analyysiin tarvitaan seuraavia reagensseja: fosfaattipuskuriliuosta, magnesiumsulfaattiheptahydraattiliuosta, kalsiumkloridiliuosta, rauta(III)kloridihexahydraattiliuosta, vetykloridihappoliuosta tai rikkihappoliuosta, natriumhydroksidiliuosta, natriumsulfiittiliuosta, glukoosi-gultamiinihappoa ja allyylitiourealiuosta (ATU). ATU:lla estetään näytteessä tapahtuva nitrifikaatio. (SFS-EN 1899-1 1998.)

### 4.2.2 BOD-määrityksessä käytettävät laitteet ja välineet

Kaikkien BOD-määrityksessä käytettävien välineiden ja laitteiden tulee olla puhtaita. Ne eivät esimerkiksi saa sisältää biohajoavia yhdisteitä, mitkä vaikuttavat BOD-tulokseen. Määrityksessä tarvitaan tulpallisia inkubointipulloja, jotka on muotoiltu niin, ettei niihin



jää ilmakuplia. Lisäksi tarvitaan astia laimennusvedelle sekä tulpallinen lasipullo näytteen laimennusta varten. (SFS-EN 1899-1 1998.)

Näytteen kuljetusta ja varastointia varten tarvitaan jäähdytyslaite, jonka lämpötila voidaan säätää 0-4 °C:en. BOD-määrittämiseen tarvitaan myös inkubaattori, jonka lämpötila voidaan säätää 20±1 °C:en. Lisäksi tarvitaan ilmastuslaite sekä välineet liuenneen hapen määrittämiseen. (SFS-EN 1899-1 1998.) Liuenneen hapen määrä voidaan mitata joko jodometrisellä tai elektrokemiallisella menetelmällä, joihin molempiin tarvitaan omat määrättyt laitteensa (SFS-EN 25813 1995, SFS-EN 25814 1995).

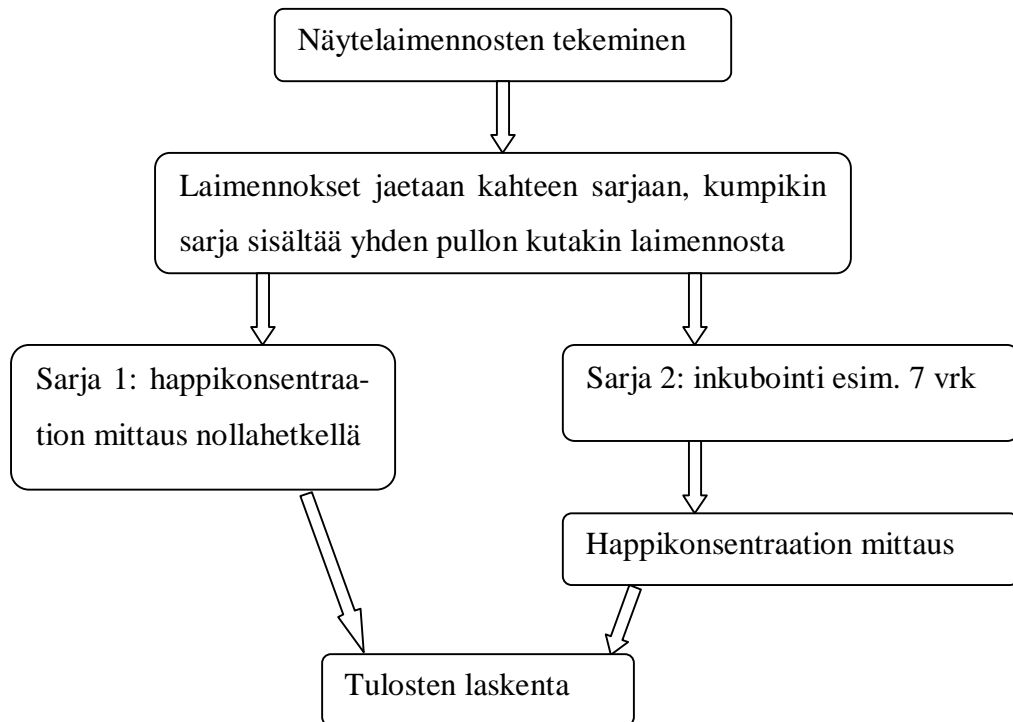
#### **4.2.3 BOD-määrittämisen suorittaminen**

Näyte otetaan 20±2 °C:n lämpötilaan ja tarvittaessa ravistellaan hapen ylikyllästykseen poistamiseksi. Näytteestä poistetaan vapaa ja sitoutunut kloorinatriumsulfiittiliuoksen avulla. Näyte tulee homogenisoida, jos se sisältää suuria partikkeleita ja vaatii laimennuskertoimia. Levää sisältävien näytteiden suodattamista tulee harkita poikkeuksellisen suuren BOD-tuloksen välttämiseksi. Suodatus vaikuttaa kuitenkin BOD-tulokseen, joten se tehdään vain jos se on välttämätöntä veden laadun arvioimiseksi. (SFS-EN 1899-1 1998.)

Tämän jälkeen määrätty tilavuus näytettä siirretään laimennusastiaan ja siihen lisätään 2 ml allyyliurealiuosta laimennettua näytelitraa kohti. Seuraavaksi lisätään määrätty määrä siirrostettua laimennusvettä. Laimennoksen tavoitteena on, että inkuboinnin jälkeinen happikonsentraatio on  $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$  näytteen alkuperäisestä happikonsentraatiosta. Koska oikeanlaisen laimennoksen tekeminen on vaikeaa, näytteestä tehdään useita eri laimennoksia. Raa'alle viemärivedelle tyypillisiä laimennuskertoimia ovat esimerkiksi 50, 100 ja 200. Laimennuskertoimella tarkoitetaan laimennettua näytettä ja laimennukseen käytetyn näytteen tilavuuksien suhdetta. (SFS-EN 1899-1 1998.)

Kutakin laimennosta laitetaan kahteen inkubointipulloon. Pullot jaetaan kahteen sarjaan siten, että kumpikin sarja sisältää yhden pullon kutakin laimennosta. Lisäksi molempien sarjojen tulee sisältää vähintään yksi pullo nollanäytettä. Nollanäytteenä käytetään siirros-

tettua laimennusvettä, johon on lisätty allyylitioureaa. Toisesta laimennossarjasta mitataan hapen konsentraatio nollahetkellä. Toista sarjaa inkuboidaan pimeässä BOD-mittaukseen halutun vuorokausimäärän ajan, minkä jälkeen mitataan happikonsentraatio. (SFS-EN 1899-1 1998.) Kuvassa 5 on esitetty BOD-mittauksen päävaiheet.



Kuva 5. BOD-analyysin eteneminen.

Happikonsentraatio voidaan mitata joko jodometrisesti tai elektrokemiallisesti (SFS-EN 1899-1 1998). Jodometrisessä menetelmässä käytetään natrium- tai kaliumhydroksidia ja mangaani(II)sulfaattia, jotka muodostavat mangaani(II)hydroksidin. Näytteen happi reagoi mangaani(II)hydroksidin kanssa muodostaen mangaaniyhdisteen, jossa mangaanilla on korkeampi hapetusaste. Näyte happamoidaan ja jodidi hapetetaan mangaaniyhdisteellä. Tällöin vapautuu vastaava määrä jodia, jonka määrä mitataan. (SFS-EN 25813 1995.)

Elektrokemiallisessa menetelmässä näytteeseen laitetaan anturi, jossa on selektiivisen kalvon sulkema kenno. Kennossa on kaksi elektrodia ja elektrolyytti. Selektiivinen kalvo ei läpäise vettä, mutta sen sijaan happi pystyy läpäisemään sen. Elektrodien välillä on potentiaaliero, jonka ansiosta happi pelkistyy katodilla ja samanaikaisesti metalli-ioneja liukenee

anodista. Tästä syntyy sähkövirta, joka on suoraan verrannollinen hapen määrään. (SFS-EN 25814 1995.)

#### 4.2.4 BOD-tulosten laskeminen ja ilmoittaminen

BOD<sub>n</sub> lasketaan näyteliuoksille, jotka toteuttavat seuraavan ehdon:

$$\frac{c_1}{3} \leq (c_1 - c_2) \leq \frac{2c_1}{3} \quad (1)$$

jossa

- $c_1$  on näyteliuoksen hapen konsentraatio nolлахetkellä, mg/l  
 $c_2$  on näyteliuoksen hapen konsentraatio inkuboinnin jälkeen, n vuorokauden kuluttua, mg/l

Jos useampi laimennos täyttää yllä olevan ehdon, lasketaan näiden laimennoksista saatujen BOD-arvojen keskiarvo. (SFS-EN 1899-1 1998.)

BOD<sub>n</sub> lasketaan yhtälöstä:

$$BOD_n = \left[ (c_1 - c_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t} \cdot (c_3 - c_4) \right] \cdot \frac{V_t}{V_e} \quad (2)$$

jossa

- $c_1$  on näyteliuoksen hapen konsentraatio nolлахetkellä, mg/l  
 $c_2$  on näyteliuoksen hapen konsentraatio inkuboinnin jälkeen, n vuorokauden kuluttua, mg/l  
 $c_3$  on nollanäytteen hapen konsentraatio nolлахetkellä, mg/l  
 $c_4$  on nollanäytteen hapen konsentraatio inkuboinnin jälkeen, n vuorokauden kuluttua, mg/l  
 $V_e$  on näytteen tilavuus, ml  
 $V_t$  on näyteliuoksen, eli näytteen ja laimennusveden kokonaistilavuus, ml

Tulokset ilmoitetaan yksikössä mg/l. Mikäli tulos on alle 10 mg/l, ilmoitetaan se lähimpänä mg/l:na. Jos tulos on 10-1 000 mg/l, tulos ilmoitetaan kahden merkitsevän numeron tarkkuudella. Yli 1 000 mg/l:n tulokset ilmoitetaan kolmella merkitsevällä numerolla. (SFS-EN 1899-1 1998.)

#### 4.2.5 $BOD_n$ :n ja $BOD_{tot}$ :n välinen yhteys

Kun on saatu BOD-tulos  $n$ :lle vuorokaudelle, voidaan sen avulla arvioida  $BOD_{tot}$  eli biologinen kokonaishapenkulutus.  $BOD_n$ :n ja  $BOD_{tot}$ :n välinen yhteys ilmenee seuraavasta kaavasta:

$$BOD_n = BOD_{tot}(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

jossa

$BOD_n$  on BOD-arvo  $n$ :n vuorokauden kuluttua, mg/l

$BOD_{tot}$  on kokonais-BOD, mg/l

$k$  on reaktionopeusvakio, 1/d

$t$  on inkubointiin käytetty aika, d

Näin ollen jos on määritetty  $BOD_7$ -tulos, voidaan sen avulla arvioida esimerkiksi  $BOD_5$ -arvo. Tällöin  $BOD_7$ -tuloksen avulla lasketaan  $BOD_{tot}$ , josta taas saadaan laskettua  $BOD_5$ . (Tchobanoglous et al 2003.)

## 5 KEMIALLINEN HAPENKULUTUS, COD

Kemiallisesta hapenkulutuksesta käytetään useimmiten lyhennettä COD, joka tulee englanninkielien sanoista chemical oxygen demand. COD kuvaa vedessä olevien kemiallisesti hapettuvien orgaanisten aineiden määrää. (Valtion ympäristöhallinto 2011c.) BOD:n ja COD:n välinen ero on siinä, että BOD mittaa niitä ainesosia, jotka voidaan hapettaa biologisesti, kun taas COD mittaa niitä ainesosia, jotka hapettuvat kemiallisesti (Radojevic & Bashkin 2006, 196).

Veden kemiallista hapenkulutusta mitataan keittämällä näytevettä voimakkaan hapettimen läsnä ollessa ja sen jälkeen mittaamalla kuluneen hapen määrä. Luonnonvesien COD:ta määritettäessä hapettimena käytetään yleensä kaliumpermanganaattia ( $\text{KMnO}_4$ ). Jätevesiä tutkittaessa hapettimena käytetään kuitenkin dikromaattia ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), joka on kaliumpermanganaattia huomattavasti voimakkaampi hapetin. Kun hapettimena käytetään dikromaattia, merkitään COD:n alaindeksiksi yleensä Cr. (Valtion ympäristöhallinto 2011c; Radojevic & Bashkin 2006, 197.)

### 5.1 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -näytteen käsittely

$\text{COD}_{\text{Cr}}$ -näyte tulisi ottaa lasiseen pulloon ja näyte tulisi analysoida mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen, viimeistään kuitenkin vuorokauden kuluessa näytteenotosta. Mikäli nopea analysointi ei ole mahdollista, tulee näyte kestävöidä happamoimalla se rikkihapolla. Näyte tulee säilyttää alle  $4\text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa. (Radojevic & Bashkin 2006, 200; SFS 3020, 4.)

### 5.2 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ -analysointi

$\text{COD}_{\text{Cr}}$ -määrittämisessä näytettä, johon on lisätty rikkihappoa sekä ylimäärin hapettavaa dikromaattia, keitetään kaksi tuntia. Keittäminen hapettaa suurimman osan näytteessä olevasta orgaanisesta materiaalista. Keiton jälkeen reagoimaton dikromaatti titrataan ammoniumrauta(II)sulfaatin kanssa. Tästä voidaan laskea kulunut dikromaatti ja hapettunut or-

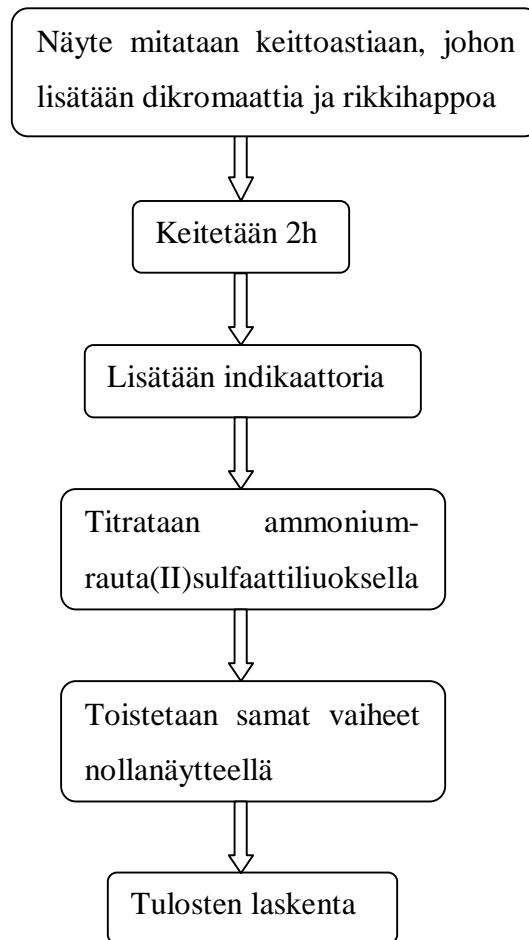
gaaninen aines ilmoitetaan happiekvivalentteina. (Radojevic & Bashkin 2006, 199; SFS 3020, 2.)

### **5.2.1 COD<sub>Cr</sub>-määritykseen tarvittavat reagenssit ja välineet**

COD<sub>Cr</sub>-määritykseen tarvitaan keittolevy tai muu vastaava lämmönlähde, jolla näytettä voidaan keittää. Lämmönlähteeltä vaaditaan, että näyte on saatava kiehumaan 5-10 minuutissa. Lisäksi tarvitaan titrausvälineistö. Titrausvälineistön byretin lukematarkkuus tulee olla vähintään 0,05 ml. Tarvittavia reagensseja ovat 0,0417-molaarinen dikromaattiliuos, rikkihappo, ferriini-indikaattoriliuos sekä noin 0,25-molaarinen ammoniumrauta(II)sulfaattiliuos. Lisäksi tarvitaan elohopea(II)sulfattia, mikäli näytteen COD<sub>Cr</sub>-arvo on alle 100 mg/l tai jos näytteen kloridipitoisuus on suurempi kuin COD<sub>Cr</sub>-arvo. (Radojevic & Bashkin 2006, 199-200; SFS 3020, 3.)

### **5.2.2 COD<sub>Cr</sub>-analysoinnin suoritus**

50 ml näytettä mitataan valittuun keittoastiaan. Näytteeseen lisätään 25 ml dikromaattiliuosta sekä 75 ml rikkihappoa. Mikäli näytteen ominaisuudet vaativat elohopea(II)sulfaattilisää, sitä lisätään 1 g näytteen joukkoon. Näytettä keitetään kaksi tuntia, jonka jälkeen näytteen annetaan jäähtyä. Näytteeseen lisätään kolme tippaa ferriini-indikaattoriliuosta. Tämän jälkeen näyte titrataan ammoniumrauta(II)sulfaattiliuoksella, kunnes näytteen väri muuttuu sinivihreästä violetin punaiseksi. Samat analysointivaiheet suoritetaan myös nollanäytteelle, joka on vettä. Mikäli itse näytteeseen on lisätty elohopea(II)sulfaattia, tulee sitä lisätä myös nollanäytteeseen. (Radojevic & Bashkin 2006, 200; SFS 3020, 4.) Kuvassa 6 on esitetty COD-analyysin päävaiheet.



Kuva 6. COD-analyysin eteneminen.

### 5.2.3 $COD_{Cr}$ -tulosten laskenta ja ilmoittaminen

$COD_{Cr}$ -tulos lasketaan seuraavasta kaavasta

$$COD_{Cr} = \frac{8000 * M * (V_1 - V_2)}{V_s} \quad (4)$$

jossa

$COD_{Cr}$  on kemiallinen hapenkulutus, joka on määritetty hapettamalla näyte dikromaatin kanssa

$M$  on ammoniunrauta(II)sulfaattiliuoksen konsentraatio, mol/l

$V_1$	on nollanäytteen titraukseen kulunut ammoniun- rauta(II)sulfaattiliuosmäärä, ml
$V_2$	on näytteen titraukseen kulunut ammoniun- rauta(II)sulfaattiliuosmäärä, ml
$V_S$	on näytteen tilavuus, ml

COD<sub>Cr</sub>-tulos ilmoitetaan yksikössä mg/l. Mikäli COD<sub>Cr</sub>-tulos on alle 10 mg/l, ilmoitetaan tulos < 10 mg/l. Kun tulos on 10–50 mg/l, pyöristetään tulos lähimpään 1 mg/l:an. Jos tulos on 50–100 mg/l, pyöristetään tulos lähimpään 5 mg/l:an. Tulos, joka on välillä 100–1 000 mg/l, pyöristetään lähimpään 10 mg/l:an. Yli 1 000 mg/l:n tulokset pyöristetään lähimpään 100 mg/l:an. (Radojevic & Bashkin 2006, 200; SFS 3020, 5.)



## 6 FOSFORI

Vesissä ja jätevesissä fosfori on yleensä fosfaatti-ionin muodossa, ja sitä voi olla joko sellaisenaan veden seassa, erilaisissa partikkeleissa tai veden orgaaniseen ainekseen sitoutuneena. Kokonaisfosforilla tarkoitetaan veden eri muodoissa olevan fosforin kokonaismäärää. (Valtion ympäristöhallinto 2011d; Radojevic & Bashkin 2006, 226.)

Fosfori on ravinne, jota organismit tarvitsevat elääkseen, mutta suurina pitoisuuksina se on ympäristösaaste. Vesistöissä liialliset fosforipitoisuudet aiheuttavat rehevöitymistä. Nämä liialliset pitoisuudet ovat peräisin ihmisen toiminnasta, kuten maatalouden huuhtoumavesistä ja kotitalouksien jätevesistä. Jäteveden fosforipitoisuutta tulee siis seurata, jotta liialliset päästöt vesistöihin voitaisiin välttää. (Valtion ympäristöhallinto 2011d; Radojevic & Bashkin 2006, 226.) Jätevedestä fosfaattia voidaan määrittää erilaisin menetelmin, joista ionikromatografia yksi käytetyimmistä.

### 6.1 Fosforinäytteen käsittely

Fosforinäyte, joka analysoidaan ionikromatografiamenetelmällä, tulee ottaa polyeteenistä valmistettuun näytepulloon. Analysointi tulisi suorittaa mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen. Mikäli tämä ei kuitenkaan ole mahdollista, näyte suodatetaan, jonka jälkeen se jäädytetään 4-6 °C:en. Näytteen voi myös pakastaa -16-20 °C:en. (SFS-EN ISO 10304-2 1997, 17.)

### 6.2 Fosfaatin määrittäminen jätevedestä ionikromatografialla

Suomessa on käytössä SFS-EN ISO 10304 – standardi jonka toinen osa käsittelee fosfaatin ja muutamien muiden ionin määritystä jätevedestä ionikromatografialla. Ionikromatografiassa ionit tunnistetaan niiden sähkönjohto-ominaisuuksien perusteella. Menetelmällä voidaan määrittää 0,1-20 mg/l pitoisuudet jätevedestä. (SFS-EN ISO 10304-2 1997, 3.)

### 6.2.1 Fosfaatin määrittämisen ionikromatografialla tarvittavat laitteet ja reagenssit

Fosfaatin määrittämiseen ionikromatografialla tarvitaan ionikromatografialaitteisto, jossa on muun muassa seuraavat osat: eluentisäiliö, pumppu, näytteenyöttölaite, erotuskolonne, johtokykydetektori sekä tallennuslaite, jossa on piirturi ja kirjoitin. Eluentti on nestettä, jonka mukana näyte kulkee analysaattorissa. Erotuskolonnissa ionit erotetaan ja johtokykydetektori tunnistaa ionit niiden sähkönjohtavuuden perusteella. (SFS-EN ISO 10304-2 1997, 7, 14.) Kuvassa 5 kaksi Dionex-merkkistä ionikromatografiaa.



Kuva 5. Kaksi Dionex-merkkistä ionokromatografiaa.

Ionikromatografia vaatii paljon erilaisia reagensseja, kuten esimerkiksi natriumvetykarbonaattia, metanolia, glukonihappoa, natriumsulfaattia ja glyserolia. Se, mitä ainetta käytetään eluenttina, riippuu erotuskolonnin ja detektorin ominaisuuksista. Eluentin johtokyky tulee olla tarpeeksi alhainen, jotta se ei vaikuta ionien johtokyvyn detektointiin. (SFS-EN ISO 10304-2 1997, 7-8.)

### **6.2.2 Fosfaatin määrittämisen suorittaminen ja tulosten ilmoittaminen**

Kun näyte saapuu laboratorioon, se suodatetaan kalvosuodattimen, jonka hiukkaskoko on 0,45 µm, läpi. Näin ionit eivät adsorboitu kiintoaineeseen eivätkä muutu bakteerien vaikutuksesta. Vielä ennen kuin näyte injektoidaan analysaattoriin, se suodatetaan uudelleen, jotta näytteen sisältämät kiinteät aineet varmasti poistuvat. Mahdollinen saostuma voi myös sisältää fosfaattia, mikä tulee kuitenkin ottaa huomioon tuloksi arvioitaessa. (SFS-EN ISO 10304-2 1997, 17–18.)

Ionikromatografia-analysaattori otetaan käyttöön valmistajan ohjeiden mukaisesti. Ennen näytteen analysointia laite tulee kalibroida. Kalibroinnin jälkeen näyte injektoidaan analysaattoriin, joka analysoi fosfaattipitoisuuden. (SFS-EN ISO 10304-2 1997, 18.) Näin saadut tulokset ilmoitetaan yksikössä mg/l, enintään kolmella merkitsevällä numerolla. (SFS-EN ISO 10304-2 1997, 20.)

## 7 KOKONAISTYYPPI

Typpeä esiintyy jätevedessä useissa yhdisteissä, joista tavallisimpia ovat ammoniakki ( $\text{NH}_3$ ), ammonium-ioni ( $\text{NH}_4$ ), nitriitti ( $\text{NO}_2$ ) ja nitraatti ( $\text{NO}_3$ ) ja erilaiset orgaaniset yhdisteet (Tchobanoglous 2003, 60). Typpi on fosforin ja hiilen ohella tärkeimpiä vesiä rehevöittäviä ravinteita. Näin ollen sen määrää jätevedessä tulee tarkkailla, jotta sen haitalliset vaikutukset ympäristölle voidaan minimoida. (Valtion ympäristöhallinto 2011b.)

Jäteveden typpeä voidaan määrittää erilaisin menetelmin, joista kjeldahlmenetelmä on yksi niin sanotuista perusmenetelmistä (Tchobanoglous 2003, 60). Seuraavassa kappaleessa on kuvattu typen määrittäminen jätevedestä modifioidulla kjeldahlmenetelmällä.

### 7.1 Typpinäytteen käsittely

Näyte typen määrittämistä varten otetaan polyeteeni- tai lasipulloon. Näyte keuhkoidaan lisäämällä 1 ml 4 mol/l rikkihappoa kohti 100 ml näytettä. Ennen määrittämisen aloittamista näyte säilytetään viileässä, noin 4 °C:ssa. (SFS 5505 1988, 2.)

### 7.2 Typen määrittäminen jätevedestä modifioidulla kjeldahlmenetelmällä

Suomessa on käytössä SFS 5505 -standardi (1988), jota sovelletaan jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen summan määrittämiseen. Kyseinen kjeldahlmenetelmä soveltuu jätevesille, joiden typpipitoisuus on vähintään 1 mg/l. Menetelmässä nitriitti sekä nitraatti pelkistetään niin kutsutulla Devardan liuoksella. Orgaaninen aine hajotetaan rikkihappopoltossa ja poltossa muodostuneesta ammoniumsulfaatista vapautetaan ammoniakki lisäämällä siihen natriumhydroksidia. Tämän jälkeen ammoniakki tislataan boorihappoliuokseen, joka sisältää indikaattoria. Lopulta ammonium määritetään tisleestä titraamalla rikkihapolla. (SFS 5505 1988, 1.)

### **7.2.1 Kjeldahlmenetelmään tarvittavat reagenssit**

Typen määrittämiseen kjeldahlmenetelmällä tarvitaan paljon erilaisia reagensseja. Vettä tarvitaan sekä näytteen laimentamiseen että reagenssien valmistamiseen. Veden tulee olla tislattua tai ionivaihdettua vettä, eikä se saa sisältää typpiyhdisteitä. Lisäksi tarvitaan rikkihappoa, Devardan liuosta, katalysaattori-seosta, natriumhydroksidiliuosta, boorihappoliuosta, glysiiniliuosta, ammoniumkloridiliuosta ja natriumkarbonaattiliuosta. Analyysin suorittamiseen tarvitaan myös indikaattori-liuosta, jonka väriaineina ovat bromikresolivihreä sekä metyyli-punainen. (SFS 5505 1988, 1-2.)

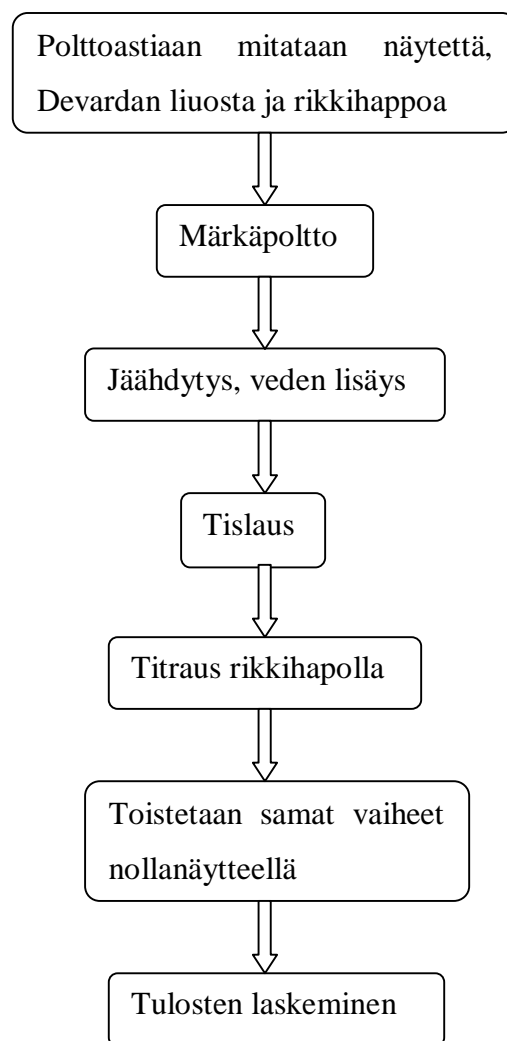
### **7.2.2 Kjeldahlmenetelmään tarvittavat laitteet ja välineet**

Typen määrittämiseen kjeldahlmenetelmällä tarvitaan kuumennusvaipat tai polttokennosto sekä näytteen polttoon sopivia astioita. Lisäksi tarvitaan tisluslaitteisto, jonka tulee olla borosilikaattilasiasia. Tisluslaitteiston tulee olla sellainen, että ammoniakki tislautuu kvantitatiivisesti ja että natriumhydroksidia ei kulkeudu tisleeseen höyryn mukana. Titrausta varten tarvitaan byretti, jonka lukematarkkuus on 0,01 ml. (SFS 5505 1988, 2.)

### **7.2.3 Typen määrittämisen suorittaminen kjeldahlmenetelmällä**

Määrittämisen ensimmäinen vaihe on märkäpoltto, joka tapahtuu vetokaapissa. Polttoastiaan mitataan 50 ml näytettä ja siihen lisätään rikkihappoa, Devardan liuosta sekä katalysaattori-seosta. Näytteen annetaan seistä vähintään kymmenen minuuttia. Tämän jälkeen näytettä kuumennetaan. Kun näytteestä alkaa muodostua rikkitrioksidihöyryä, laitetaan polttoastian päälle suppilo, joka vähentää haihtumista. Kuumennusta jatketaan kunnes näyte muuttuu väriltömäksi tai hieman vihreäksi. Yleensä polttovaihe kestää noin kolme tuntia. Polton jälkeen näytteen annetaan jäähtyä, minkä jälkeen siihen lisätään 2 ml vettä. (SFS 5505 1988, 2.)

Tämän jälkeen näyte tislataan. Tislauksen suoritustapa riippuu käytettävästä tilauslaitteistosta. Astiaan, johon ammoniakki tislauksen jälkeen jää, lisätään 20 ml boorihappoliuosta sekä 0,25 ml indikaattoriliuosta. Tislauksen jälkeen tisle titrataan rikkihapolla. Titrauksessa näytteen väri muuttuu vihreästä vaaleanpunaiseen. Titraus lopetetaan kun havaitaan ensimmäinen häivähdys vaaleanpunaista sävyä. Vaiheet suoritetaan myös nollanäytteellä, joka on 50 ml vettä. (SFS 5505 1988, 2-3.) Kuvassa 7 on esitetty kjeldahlmenetelmän päävaiheet.



Kuva 7. Kjeldahlmenetelmällä tehtävän typpimäärityksen eteneminen.

### 7.2.4 Typen määrän laskeminen ja tulosten ilmoittaminen

Kjeldahlmenetelmällä määritetyn jäteveden typen määrä lasketaan seuraavasta kaavasta:

$$x = \frac{(V_3 - V_4) * c * 14 * 2 * 1000}{V} \quad (5)$$

jossa

$x$	on näytteen typpipitoisuus, mg/l
$V_3$	on näytteen titraukseen kulunut rikkihappomäärä, ml
$V_4$	on nollanäytteen titraukseen kulunut rikkihappomäärä, ml
$c$	on rikkihapon konsentraatio, mol/l
14	on typen moolimassa, g/mol
2	on muuntokerroin 2-arvoisella hapolla titrattaessa
1000	muuntokerroin, mg/g

Tulokset ilmoitetaan yksikössä mg/l, kahdella merkitsevällä numerolla. (SFS 5505 1988, 3.)

## **8 KIINTOAINEPITOISUUS**

Kiintoaineella tarkoitetaan ainetta, joka poistetaan näytteestä esimerkiksi suodattamalla tarkoin määritellyissä olosuhteissa (SFS-EN 872 2005, 4). Kiintoainepitoisuuden määrittäminen on hyvin tavallinen jätevedestä tehtävä tutkimus ja sen avulla voidaan muun muassa määrittää, miten hyvin jokin jätevedenpuhdistusprosessi toimii (Hammer & Hammer 2004, 40). Se, kuinka suuri kiintoainepitoisuus saadaan, riippuu käytetyn suodattimen ominaisuuksista. Kiintoainepitoisuuksia vertailtaessa tuleekin siis aina kiinnittää huomiota suodattimien huokoisuuteen. (Tchobanoglous et al 2003, 43.) Suomessa on käytössä SFS-EN 872 – standardi, jota sovelletaan kiintoaineen määrittämiseen jäte-, raaka- ja purkuvesistä suodattamalla näyte lasikuitusuodattimen läpi. (SFS-EN 872 2005, 4.)

### **8.1 Kiintoainenäytteen käsittely**

Kiintoainenäytettä suositellaan otettavaksi läpinäkyvään näyteastiaan. Näyteastiaa ei tule täyttää aivan täyteen, jolloin tehokas sekoittaminen ravistamalla on mahdollista. Kiintoainepitoisuus tulisi määrittää mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen, mieluiten neljän tunnin kuluessa. Mikäli analysointia ei voida suorittaa tämän ajan sisällä, tulee näytettä säilyttää pimeässä alle 8 °C:n lämpötilassa. Näyte ei kuitenkaan saa jäätyä. Pitkä säilytysaika voi vaikuttaa kiintoainetulokseen ja yli 24 tuntia säilytetyn näytteen kiintoainepitoisuuden tulosta tuleekin tulkita varauksella. Kiintoainenäytteitä ei tule kestävöidä millään lailla. (SFS-EN 872 2005, 6.)

### **8.2 Kiintoaineen määrittäminen**

Kiintoaine määritettäessä näyte suodatetaan lasikuitusuodattimen läpi suodatinlaitteen avulla. Tämän jälkeen suodatin kuivataan ja punnitaan. Kun tiedetään suodattimen paino ennen suodatusta, saadaan määritettyä kiintoaineen massa. (SFS-EN 872 2005, 6.)



### **8.2.1 Kiintoaineen määrittämissä käytettävät reagenssit**

Kiintoaineen määrittämiseen tarvitaan vertailususpensiota, jossa on mikrokiteistä selluloosaa ja jonka pitoisuus on 500 mg/l. Vertailususpensio valmistetaan punnitsemalla 0,500 g uunikuivaa mikrokiteistä selluloosaa, joka siirretään 1 000 ml mittapulloon, joka sitten täytetään tislattulla vedellä. Suspensiota tulee ravistaa kunnolla ennen käyttöä. Saatua liuosta voidaan säilyttää vähintään kolme kuukautta. (SFS-EN 872 2005, 5.)

Vertailususpensiosta tehdään vielä käyttöliuos, joka pitoisuus on 50 mg/l. Tämä valmistetaan siten, että vertailususpensiota ravistetaan voimakkaasti, jonka jälkeen siitä nopeasti mitataan  $100 \pm 1$  ml mittapulloon. Mitattu tilavuus suspensiota siirretään 1 000 ml:n mittapulloon, joka täytetään tislattulla vedellä. Suspensiota tulee ravistaa hyvin ennen käyttöä. Käyttöliuos valmistetaan käyttöpäivänä. (SFS-EN 872 2005, 5-6.)

### **8.2.2 Kiintoaineen määrittämissä käytettävät laitteet ja välineet**

Kiintoaineen määrittämissä suodatusmenetelmällä tarvitaan suodatin, joka on valmistettu borosilikaattikuidusta. Suodattimen tulee olla pyöreä ja massan pinta-alayksikköä kohti tulee olla  $50\text{--}100 \text{ mg/m}^2$ . Nollakokeessa suodattimen massan häviön tulee olla alle 0,3 mg. Lisäksi tarvitaan suodatuslaitteisto, joka soveltuu valituille suodattimille. (SFS-EN 872 2005, 5.)

Suodattimen kuivatusta varten tarvitaan lämpökaappi, jonka lämpötila on  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  sekä sopiva kuivatusalusta suodattimen lämpökaapissa kuivatusta varten. Suodattimen punnitukselta varten tarvitaan analyysivaaka, jonka tarkkuus tulee olla 0,1 mg. (SFS-EN 872 2005, 4.)

### **8.2.3 Kiintoaineen määrittämisen suorittaminen**

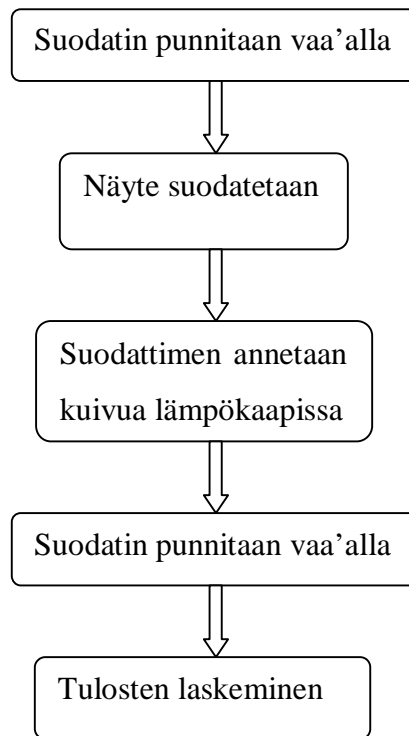
Kiintoainenäytteiden annetaan tasoittua huoneenlämpöiseksi. Käytettävän suodattimen annetaan tasoittua ilman kosteuden kanssa, jonka jälkeen se punnitaan vaa'alla. Tämän jäl-

keen suodatin asetetaan suodatinlaitteen suppiloon ja laite liitetään vakuumiletkuun. (SFS-EN 872 2005, 6.)

Näytepulloa ravistetaan voimakkaasti ja sopiva tilavuus näytettä siirretään nopeasti mittalasiin. Näytetilavuus valitaan siten, että kuiva-ainesaanti suodattimella on vähintään 2 mg, mieluiten 5-50 mg. Yli yhden litran näytetilavuuksia on kuitenkin vältettävä. Näytetilavuus luetaan vähintään 2 %:n tarkkuudella. Näytteiden, joiden tilavuus on alle 25 ml, tilavuus tulee määrittää punnitsemalla. (SFS-EN 872 2005, 6.)

Näyte suodatetaan ja mittalasi, jossa näyte on ollut, huuhdotaan 20 ml:lla tislattua vettä. Samalla vedellä huuhdotaan myös suodatin. Toisella 20 ml:n erällä tislattua vettä huuhdotaan suppilo. (SFS-EN 872 2005, 6.)

Vakuumi poistetaan, kun suodatin on lähes kuiva. Suodatin poistetaan varovasti suppilosta litteäkärkisten pinsettien avulla. Suodatin asetetaan kuivatusalustalle lämpökaappiin  $105 \pm 2$  °C:en, jossa sitä kuivatetaan vähintään yksi tunti, enintään kuitenkin 14-16 tuntia. Tämän jälkeen suodatin otetaan lämpökaapista ja sen annetaan tasapainottua ilman kanssa, jonka jälkeen suodatin punnitaan. (SFS-EN 872 2005, 6.) Kuvassa 8 on esitetty kiintoainemäärittäksen eteneminen.



Kuva 8. Kiintoainemäärityksen eteneminen.

Menetelmän toimivuus tarkistetaan vertailususpension käyttöliuoksella. 200 ml käyttöliuos käsitellään kuten normaali näyte. Tällöin saannon tulee olla 90–110 %. (SFS-EN 872 2005, 7.)

#### 8.2.4 Kiintoainetulosten laskeminen ja ilmoittaminen

Kiintoainepitoisuus lasketaan kaavasta

$$\rho = \frac{1000 * (b - a)}{V} \quad (6)$$

jossa

$\rho$  on kiintoaineen pitoisuus, mg/l

$b$  on suodattimen massa suodatuksen jälkeen, mg

$a$  on suodattimen massa ennen suodatusta, mg

$V$  on näytteen tilavuus, ml

Alle 2 mg/l tulokset ilmoitetaan ”alle 2 mg/l” ja tätä suuremmat arvot yksikössä mg/l kahdella merkitsevällä numerolla. (SFS-EN 872 2005, 7.)

## 9 BAKTEERITUTKIMUKSET

Jätevedessä voi olla ihmis- tai eläinperäisiä patogeenisia bakteereja (Tchobanoglous et al 2003, 109). Nämä ovat usein peräisin ulosteesta, jolloin niitä kutsutaan fekaalisiksi (SFS 4088 2001, 1). Fekaaliset patogeeniset bakteerit aiheuttavat tyypillisesti erilaisia ruuansulatuskanavanoireita ja sairauksia, kuten ripulia. Näin ollen on tärkeää tutkia jäteveden bakteerikantoja, jotta tartunnat voidaan estää. (Tchobanoglous et al 2003, 109.)

Tyypillisiä jätevedessä esiintyviä patogeeneja bakteereja ovat muun muassa *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli*, *Legionella pneumophila*, *Salmonella* ja *Shigella*. Bakteerien tutkimiseen on kehitetty lukuisia erilaisia menetelmiä, joista yleisin on viljely kasvatusalustalla. (Tchobanoglous et al 2003, 109.) Seuraavassa on esimerkin omaisesti esitetty lämpökestoisten koliformisten bakteerien, joihin *Escherichia colikin* kuuluu, määrittäminen kalvosuodatusmenetelmällä.

### 9.1 Lämpökestoisten koliformisten bakteerien määrittäminen

Osa fekaalisista bakteereista kuuluu koliformisiin bakteereihin, jotka ovat laktoosi-positiivisia, eli tuottavat laktoosihappoa. Näistä runsaslukuisimpana ulosteessa esiintyy *Escherichia coli*, joka on lämpökestoinen, eli se kasvaa korkeassa lämpötilassa. Lämpökestoisten koliformisten bakteerien osoituksella on siis tärkeä merkitys veden hygieenisen laadun tutkimisessa. Suomessa on käytössä SFS 4088 – standardi, joka käsittelee lämpökestoisten koliformisten bakteerien osoitusta kalvosuodatusmenetelmällä. (SFS 4088 2001, 1.)

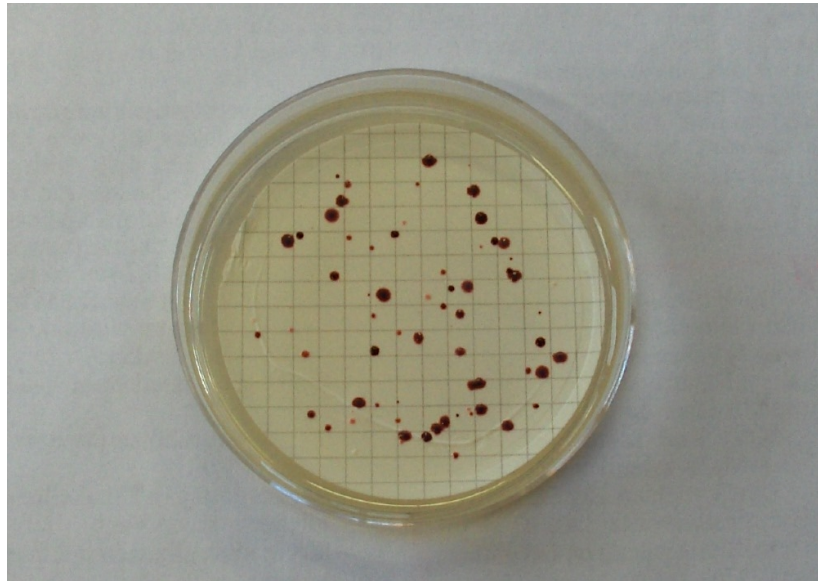
Menetelmässä bakteerit suodatetaan vesinäytteestä kalvolla. Tämän jälkeen bakteereja kasvatetaan valikoivalla kasvualustalla korkeassa lämpötilassa, jolloin saadaan esiin lämpökestoisten koliformisten bakteerien pesäkkeet. Kasvualusta ei täysin ehkäise vieraiden mikrobien kasvua, joten kasvualustaan on lisätty väri-indikaattoria, joka tekee laktoosi-positiivisten bakteerien pesäkkeet sinisiksi. (SFS 4088 2001, 2.)

### **9.1.1 Lämpökestoisten koliformisten bakteerien määrittämiseen tarvittavat laitteet ja välineet**

Lämpökestoisten koliformisten bakteerien määrittämiseen tarvitaan lämpökaappi, joka lämpötila voidaan säätää  $44 \pm 0,5$  °C. Lisäksi tarvitaan kalvosuodatuslaitteisto sekä kalvosuodattimia. Kalvosuodattimet tulee olla tehty selluloosaestereistä ja ne ovat tavallisesti läpimitaltaan 47 mm tai 50 mm. Niiden suodatusominaisuudet tulee vastata ilmoitettua hiukkaskokoa 45 µm ja niiden tulisi mielellään olla ruudutettuja. Suodattimella ei tule olla bakteerien kasvua estäviä tai edistäviä ominaisuuksia. Näiden lisäksi tarvitaan vielä pyöreäpäiset pinsetit kalvosuodattimien käsittelyä varten sekä kasvualustoja. (SFS 4088 2001, 3.)

### **9.1.2 Lämpökestoisten koliformisten bakteerien määrittämiseen suorittaminen**

Näytteen tutkiminen tulisi aloittaa mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen. Mikäli näytteitä säilytetään pimeässä, ympäristön lämpötilassa (ei yli 25 °C:ssa), tulee tutkiminen aloittaa kuuden tunnin kuluessa. 100 ml tai jokin muu sopivaksi katsottu tilavuus näytettä suodatetaan kalvosuodattimen läpi. Tämän jälkeen kalvosuodatin siirretään kasvualustalle ja varmistetaan, ettei ilmaa jää alustan alle. Kasvualustaa inkuboidaan  $44 \pm 0,5$  °C:ssa 21 ± 3 tunnin ajan. Inkuboinnin jälkeen alustalta lasketaan ne pesäkkeet, joissa on sinistä väriä. (SFS 4088 2001, 4.) Kuvassa 9 on tyypillisiä lämpökestoisten koliformisten bakteerien pesäkkeitä.



Kuva 9. Lämpökestoisten koliformisten bakteerien pesäkkeitä maljalla.

Tulos ilmoitetaan lämpökestoisten koliformisten bakteerien määränä 100 ml näytettä kohti. Bakteerien määrä lasketaan pesäkkeiden lukumäärän pohjalta. Tulos on luotettavin, kun pesäkkeitä on 20–80 kalvosuodattimella, jonka halkaisija on 47 mm. Tuloksen tarkkuus heikkenee, mikäli pesäkkeitä on vähemmän. Tuloksen luotettavuus kärsii myös, mikäli pesäkkeitä on yli 80. Tällöin pesäkkeiden väliset vuorovaikutukset, kuten kilpailu ravinnosta, vaikuttavat bakteerien kasvuun. (SFS 4088 2001, 4.)

## 10 YHTEENVETO JA POHDINTA

Jokainen yhdyskunta tuottaa jätevettä, joka sisältää luonnon tilaan vaikuttavia aineita. Tämän vuoksi jätevedessä olevien erilaisten aineiden pitoisuuksia tulee tarkkailla. Koska koko jätevesimassaa ei voida tutkia, tulee siitä ottaa näytteitä. Ennen näytteenottoa tulee tehdä näytteenottosuunnitelma, josta selviää muun muassa näytteenottoaikat, käytettävät välineet ja se kuinka monta näytettä otetaan. Näytteenotto tulee suunnitella huolella, sillä edustava näyte on kaikkien analyysien perusta.

Jätevedestä voidaan tehdä runsaasti erilaisia tutkimuksia. Tavallisimpia jätevesistä tehtäviä analyysejä ovat kuitenkin biologinen hapenkulutus, kemiallinen hapenkulutus, fosfori, typpi, kiintoainepitoisuus sekä erilaiset bakteerimääritykset. Jätevedestä tehtäviä analyysejä voidaan myös tehdä eri menetelmillä. Yksi tämän työn haasteista olikin valita kaikkein oleellisimmat menetelmät esiteltäväksi.

Biologista hapenkulutusta, BOD, ilmaisee vedessä olevien mikrobien hapenkulutuksen, eli sen hapen määrän, jonka ne tarvitsevat orgaanisen aineksen hajottamiseen tiettyä ajanjaksona. Jätevesistä mitataan useimmiten BOD<sub>7</sub>-arvo, joka ilmaisee mikrobien hapenkulutuksen seitsemän päivän ajalta. BOD-arvo on massakonsentraatio, jonka yksikkönä käytetään yleisesti yksikköä mg/l. Kemiallinen hapenkulutus, COD, puolestaan kuvaa vedessä olevien kemiallisesti hapettuvien orgaanisten aineiden määrää. BOD:n ja COD:n välinen ero on siinä se, että BOD mittaa niitä ainesosia, jotka voidaan hapettaa biologisesti, kun taas COD mittaa niitä ainesosia, jotka hapettuvat kemiallisesti. Myös COD:n yksikkö on mg/l.

Sekä BOD että COD ovat yleisimpiä jätevedestä tehtäviä analyysejä. BOD-näytettä inkuboidaan jokin tietty aika, tavallisimmin seitsemän vuorokautta. Kun näytteen happipitoisuus mitataan sekä ennen että jälkeen inkuboinnin, saadaan tietää kuluneen hapen määrä. COD:ta määritettäessä näytettä keitetään voimakkaan hapettimen, dikromaatin, läsnä ollessa kaksi tuntia. Keittäminen hapettaa suurimman osan näytteessä olevasta orgaanisesta materiaalista. Keiton jälkeen reagoimaton dikromaatti titrataan ammoniumrauta(II)sulfaatin kanssa. Tästä voidaan laskea kulunut dikromaatti ja näin määrittää kuluneen hapen määrä.



COD-määritys valmistuu siis huomattavasti BOD-määritystä nopeammin; kun BOD-analyysin valmistumisessa kestää päiviä, vie COD-analyysi vain tunteja.

Sekä fosfori että typpi ovat ravinteita, jotka rehevöittävät vesistöjä. Molempia voidaan määrittää jätevesistä erilaisin menetelmin. Fosfori esiintyy vedessä fosfaattimuodossa, jona se voidaan määrittää muun muassa ionikromatografilla. Laitteen kyky tunnistaa ionit perustuu niiden kykyyn johtaa sähköä. Yksi typen määrittämisen niin sanotuista perusmenetelmistä on kjeldahlmenetelmä. Menetelmässä nitriitti sekä nitraatti pelkistetään Devardan liuoksella. Orgaaninen aines hajotetaan rikkihappopoltossa ja poltossa muodostuneesta ammoniumsulfaatista vapautetaan ammoniakki lisäämällä siihen natriumhydroksidia. Tämän jälkeen ammoniakki tislataan boorihappoliuokseen, joka sisältää indikaattoria. Lopulta ammonium määritetään tisleestä titraamalla rikkihapolla.

Kiintoaine on ainetta, joka poistetaan jätevesinäytteestä esimerkiksi suodattamalla. Kun tiedetään käytetyn suodattimen paino ennen suodatusta ja sen jälkeen, saadaan määritettyä kiintoaineen massa. Jätevedestä voidaan määrittää myös runsaasti erilaisia bakteereja. Se, mitä bakteereja on tarpeen määrittää, riippuu esimerkiksi jäteveden koostumuksesta sekä jätevedenpuhdistamon sijainnista. Yksi esimerkki jätevedestä määritettävistä bakteereista on lämpökestoisten koliformisten bakteerien ryhmä, joihin kuuluu esimerkiksi *Escherichia colikin*. Bakteeninäyte ensin suodatetaan, minkä jälkeen suodatinta inkuboidaan selektiivisellä kasvatusalustalla. Inkuboinnin jälkeen lasketaan bakteeripesäkkeet.

Tämän kandidaatintyön kirjoittamisen yksi ongelmista oli se, että lähteitä oli toisiin tutkimuksiin paljon tarjolla, toisiin taas niukanlaisesti. Jo työn alkuvaiheessa kuitenkin päätettiin, että tutkimusmenetelmien osalta nojaututaan mahdollisimman pitkälle standardeihin. Standardien mukaiset menetelmät ovat vakiintuneita ja luotettaviksi todettuja.

Koko kirjoitusprosessin ajan mielessä tuli pitää, että työ tulisi toimimaan BH60A0900 Ympäristömittaukset – kurssin opetusmateriaalin pohja-aineistona. Tämä vaikutti niin työn sisältöön kuin kieliasuunkin. Menetelmistä olisi ollut tarjolla paljon hyvinkin yksityiskohtaista tietoa, mutta kaikkea sitä ei ollut järkevää mahduttaa tähän työhön. Myös käytetyn

kieliasun tuli olla mahdollisimman selkeää ja helposti luettavaa ja ymmärrettävää. Erilaisia kaavoja työhön sisällytettiin Ympäristömittaukset – kurssin tarpeiden mukaan.

## LÄHTEET

A 18.2.2000/169. Ympäristönsuojeluasetus.

Aluehallintovirasto 2010. Ympäristöluvut. [viitattu 07.02.2011]. Saatavilla [www-](http://www.avi.fi)  
muodossa

<http://www.avi.fi/fi/virastot/etelasuomenavi/Ymparistojavesitalousluvut/Ymparistoluvat/Sivut/default.aspx>

Edu.fi. 2011. Vesi ja vesiensuojelu Suomessa. [viitattu 20.05.2011]. Saatavilla [www-](http://www.edu.fi)  
muodossa

[http://www.edu.fi/yleissivistava\\_koulutus/aihekokonaisuudet/kestava\\_kehitys/teemoja/vesi\\_ja\\_elamanlaatu/vesi\\_ja\\_vesiensuojelu\\_suomessa](http://www.edu.fi/yleissivistava_koulutus/aihekokonaisuudet/kestava_kehitys/teemoja/vesi_ja_elamanlaatu/vesi_ja_vesiensuojelu_suomessa)

L 19.5.1961/264. Vesilaki.

Roppola Katri et al. 2006. Comparison Study of Manometric Respirometric Test and Common Chemical Methods in the Determination of BOD<sub>7</sub> in a Pulp and PaperMill's Wastewaters. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*. Volume 2006. Article ID 90384. 5 s.

Hammer Mark J. & Hammer Mark J. Jr. 2004. *Water and Wastewater technology*. Fifth edition. Pearson Prentice Hall. s. 72-81. ISBN 0-13-097325-4. 540 s.

Hakala, Harri & Välimäki, Jari. 2003. *Ympäristön tila ja suojele Suomessa*. 2. painos. Tammer-paino, Tampere. 47 s. ISBN 951-662-875-3.

Radojevic, Miroslav & Bashkin, Vladimir N. 2006. *Practical environmental analysis*. 2. Painos. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. 463 s. ISBN 978-0-85404-696-9

SFS-EN 872. 2005. Water quality. Determination of suspended solids. Method by filtration through glass fiber filters. 1. painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 14 s.

SFS 4088. 2001. Veden laatu. Lämpökestoisten koliformisten bakteerien lukumäärän määrittäminen kalvosuodatusmenetelmällä. 4. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 7 s.

SFS 5505. 1988. Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu Kjeldahlmenetelmä. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 4 s.

SFS-EN ISO 5667-1. 1992. Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques. 2. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 31 s.

SFS-EN ISO 5667-3. 2004. Water quality. Sampling. Part 10: Guidance on the preservation and handling of water samples. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 45s.

SFS-EN ISO 5667-10. 1992. Water quality. Sampling. Part 10: Guidance on sampling of waste waters. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 10 s.

SFS-EN 1899-1. 1998. Veden laatu. Biokemiallisen hapenkulutuksen ( $BOD_n$ ) määrittäminen vuorokauden kuluttua. Osa 1: Laimennus- ja siirrostusmenetelmä. Alkuperäinen menetelmä. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 24 s.

SFS 3020. 1979. Veden kemiallisen hapenkulutuksen ( $COD_{Cr}$ ) määrittäminen. Hapetus dikromaatilla. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 7 s.

SFS-EN ISO 10304-2. 1997. Veden laatu. liuenneiden anionien määrittäminen ionikromatografialla. Osa 2: bromidin, kloridin, nitraatin, nitriitin, ortofosfaatin ja sulfaatin määrittäminen jätevedestä. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 33 s.

SFS-EN 25813. 1995. Veden laatu. Liuenneen hapen määrittäminen. Jodometrinen menetelmä. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 12 s.

SFS-EN 25814. 1995. Veden laatu. Liuenneen hapen määrittäminen. Elektrokemiallinen menetelmä. 1. Painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS. 14 s.

Tchobanoglous George, Burton Franklin L. & Stensel H. David. 2003. Wastewater engineering, treatment and reuse. Fourth edition. Metcalf & Eddy, Inc. ISBN 0-07-112250-8. 1819 s.

Valtion ympäristöhallinto. 2010. Ympäristölupiin liittyvä lainsäädäntö. [viitattu 05.02.2011]. Saatavilla [www-muodossa](http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=1446&lan=fi)  
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=1446&lan=fi>

Valtion ympäristöhallinto. 2011a. Yhdyskuntien jätevedet. [viitattu 21.05.2011]. Saatavilla [www-muodossa](http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=562&lan=fi) <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=562&lan=fi>

Valtion ympäristöhallinto. 2011b. Typpi vedenlaatua kuvaavana muuttujana. [viitattu 23.05.2011]. Saatavilla [www-muodossa](http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=17449&lan=fi)  
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=17449&lan=fi>

Valtion ympäristöhallinto. 2011c. Kemiallinen hapenkulutus. [viitattu 24.05.2011]. Saatavilla [www-muodossa](http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=23236&lan=fi) <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=23236&lan=fi>

Valtion ympäristöhallinto. 2011d. Fosfori vedenlaatua kuvaavana muuttujana. [viitattu 24.05.2011]. Saatavilla [www-muodossa](http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=17448&lan=fi)  
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=17448&lan=fi>