



SUOMEN VESIENSUOJELUYHDISTYSTEN LIITTO RY:N PALAUTE ASIASTA YMPÄRISTÖHALLINNON OHJEITA 4/2013. Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyyttien määritysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat.

1. Yleistä

Suomen Vesiensuojeluyhdistysten Liitto ry (SVYL) kiittää mahdollisuudesta palautteen antamiseen julkaistusta ohjeesta. SVYL:n palaute on koottu jäsenyhdistysten asiantuntija-arvioiden perusteella. Pääosalla alueellisista vesiensuojeluyhdistyksistä on omaa laboratoriotointia, mutta osa ostaa tarvittavat palvelut. SVYL:llä on myös Suomen ympäristökeskuksen myöntämä lupa antaa ympäristönäytteenottajien henkilösertifioinnin vaatimaa koulutusta. Siten SVYL:n ja yhdistysten kokemukset kattavat koko toimintaketjun sekä laajasti myös aihealueen toimintaketjän.

SVYL toteaa, että suositus parantaa ympäristömittausten laatutasoa. Suositus myös yhtenäistää menetelmien ja määritysrajojen käyttöä myös veloitettarkkailuissa ja parantaa tuotetun tiedon laatua ja käyttökelpoisuutta. Suositus parantaa laadukasta työtä tekevien laboratorioden toimintamahdollisuuksia. Oikein käytettynä suositus myös auttaa asiakkaita ja valvontaviranomaisia valitsemaan laadukkaan laboratorion.

On huomioitava, että akkreditointi ei yksinään takaa menetelmän soveltuvuutta tiettyyn käyttötarkoitukseen. Ympäristötiedon tuottajille tarvitaan akkreditoinnin lisäksi erilliset hyväksymiskriteerit. Laboratorioden valvontaan, ohjaukseen ja koulutukseen on varattava riittävät viranomaisresurssit, jotta suosituksesta saadaan täysi hyöty.

Jotta suositus palvelisi tarkoitustaan mahdollisimman hyvin, SVYL haluaa esittää seuraavat yksityiskohtaiset kommentit julkaisuun.

2. Yksityiskohtaiset kommentit

Julkaisun vastaava teksti on kirjoitettu kursiivilla ennen kommenttia.

Osa 1 Laatusuositusten taustaa ja teoriaa

4.3 Määrittämenetelmän muutos ympäristöseurannoissa

Laboratorio voi tehdä menetelmävertailun sekä validointitietojen pohjalta hyvin perustellun seurantamenetelmän muutosesityksen SYKEN seurannoista vastaaville henkilöille. Seurantamenetelmän muutosesityksen arvioi tapauskohtaisesti valittu asiantuntijaryhmä, joka koostuu seurantaohjelman vastuuhenkilöistä, menetelmä-asiantuntijoista sekä muista alan asiantuntijoista tai tutkijoista.

Tämä kohta vaatii selvennystä. Uuden menetelmän käyttöönotto laboratoriossa tapahtuu pääpiirteissään seuraavasti:

1. investointipäätös,
2. laitteen hankinta,
3. laitteen ja menetelmän validointi,
4. akkreditoinnin hakeminen,
5. arviointi FINASin toimesta,
6. akkreditointipäätös,
7. uuden menetelmän tuotantokäyttö.

Tämä prosessi vaatii huomattavia taloudellisia panostuksia ja uuden menetelmän nopea käyttöönotto on tärkeää. Tämän takia muutosehdotuksen nopea käsittely on välttämätöntä. Hyvä olisi, jos seurantamenetelmän muutosesitykset voitaisiin käsitellä osana akkreditointiprosessia.

Muutosesityksen tekeminen pitää myös olla yksityiskohtaisesti ohjeistettu ja päätöksen pitää olla valituskelpoinen.

6 Analyyttien määritysrajat ja mittausepävarmuudet luonnonvesinäytteissä

Vesiensuojelullisten tavoitteiden saavuttamisen ja pitkän aikavälin pitoisuustason seuraamiseksi tarvitaan suosituksia määritysrajoista ja mittausepävarmuuksista. Suositukset on esitetty osan 2 luvussa 2. Taloudellis-teknisistä syistä joudutaan joissain tilanteissa hyväksymään suosituksia korkeampia määritysrajoja ja mittausepävarmuuksia. Lupa- tai valvontaviranomainen voi määritysrajasuosituksen soveltuvuutta arvioidessaan ottaa huomioon havaintopaikkakohtaiset pitoisuustasot esimerkiksi sameissa jokivesissä.

Tämä kohta vaatii selvennystä. Julkaisu on laadittu suosituksena, mutta teksti muuttuu sitovaksi hallintopäätökseksi lupa- tai valvontaviranomaisen viitatessa siihen päätöksessään. Tämän takia ohjeen pitäisi olla nykyistä yksiselitteisempi. Lupa- ja valvontaviranomaisille pitää myös taata riittävä asiantuntemus arvioida tietyn analyysin suorituskykyä tietyn tyyppisessä vedessä. Erityisen tärkeää on taata, että laboratoriotuotannon asiantuntemus on käytettävissä niissä ympäristöhallinnon yksiköissä, jotka hankkivat analytiikkaa alihankintana.

Sameat jokivedet ja kirkkaat luonnonvedet ovat käsitteenä periaatteessa yksiselitteisiä, mutta muutos näiden välillä on portaaton eikä yksittäisestä näytteestä voida aina sanoa kumpaa se on. Lisäksi tilanne vesistöissä muuttuu ajan suhteen.

Osa 2 Laatusuositukset

1.1 Tulosten tallennus Hertta -tietokantaan

Tulosten Ilmoitustarkkuus (Pivet, Povet)

Kaikki määritysrajan ylittävät tulokset annetaan kahdella merkitsevällä numerolla, ellei ole sovittu, että merkitseviä numeroita pitää olla enemmän (esim. happipitoisuus ilmoitetaan yhdellä desimaalilla). Samalla tarkkuudella annetaan määritysrajan lähellä oleva mittausepävarmuus (absoluuttinen).

Määritysrajan alittava tulos

Laboratorion määritysrajan alittava tulos tulee toimittaa rekisteriin aina määritysraja-arvona lippukoodi L mukaan lukien.

Monet laboratoriot tallentavat tulokset omaan LIMS-järjestelmäänsä useammalla kuin kahdella merkitsevällä numerolla, niin että myös määritysrajan alle olevat tulokset tallentuvat mitattuina numeroarvoina. Raportointivaiheessa LIMS ohjelma vertaa tulosta ilmoitustarkkuuteen ja määritysrajaan ja tulostaa raporttiin näin lasketun pyöristetyn arvon.

Myös ympäristöhallinnon rekistereissä kannattaa harkita käytäntöä, jossa rekisteriin tallennetaan tarkka määrittystulos, ilmoitustarkkuus ja määritysraja. Tämä antaisi lisää tarkkuutta kuormituslaskelmiin ja samalla päästäisiin laskelmiin huomattavaa virhettä aiheuttavasta määritysrajan puolittamisesta.

1.2 Määrittymenetelmät

Määrittymenetelmän muutos ympäristöseurannoissa

Seurantaohjelmien toteutuksessa tulee käyttää niissä hyväksytyjä määrittymenetelmiä ja mittaustapoja. Menetelmämuutosesitys tulee tehdä yhteistyössä seurantaohjelmien vastuuhenkilöiden kanssa.

Tekninen kehitys analyysimenetelmien osalta on nykyään hyvin nopeaa. Tämän takia seurantaohjelmiin tulee kirjata mahdollisuus käyttää myös muuta suorituskyvyltään yhtä hyvää tai parempaa menetelmää. Menettely, jossa kunkin seurantaohjelman vastuuhenkilö hyväksyy analyysimenetelmät, on laboratorion kannalta jäykkä ja byrokraattinen. Tämä voi myös johtaa tilanteeseen, jossa laboratorio joutuu ylläpitämään useita menetelmiä samalle analyylille.

Tilanne, jossa jokainen tilaaja ja valvontaviranomainen erikseen arvioivat (auditoivat) palvelun tuottajan, on kummallekin osapuolelle raskas. Jos seurantaohjelmiin käytettäville menetelmille halutaan akkreditoinnin lisäksi erillinen hyväksymismenettely, sen pitää olla keskitetty niin, että laboratorio voi hakea hyväksymisen yhdeltä viranomaiselta. Hyväksymisen pitää myös perustua yksiselitteiseen viranomaismääräykseen. Vastaava menettely on käytössä Elintarvike-turvallisuusvirastolla, joka hyväksyy laboratoriot terveydensuojelulain 763/1994 nojalla.

1.3 Määrittäysraja ja mittausepävarmuus

Määrittäysraja

Keskihajonta arvioidaan vähintään 10 erillisen toistomittauksen perusteella nollanäytteestä tai pienen pitoisuuden omaavasta näytteestä, jonka matriisi vastaa menetelmällä analysoitavia näytteitä.

Toteamisrajan arvo saadaan, kun nollanäytteen keskiarvoon lisätään 3 kertaa keskihajonta.

Määrittäysraja on 3 kertaa toteamisraja

Yllä kuvattu laskenta johtaa siihen, että hajonta määrittäysrajalla on noin 11 % olettaen, että absoluuttinen mittausepävarmuus ei muutu nollanäytteen ja määrittäysrajan välillä. Ohjeessa on aikaisemmin todettu, että rekistereihin ei ilmoiteta määrittäysrajan alittavia tuloksia. Näin toimien menetetään paljon käyttökelpoista informaatiota.

Esimerkki: Laboratorio saa tuloksen 1, jonka hajonta on 0,5. Hajonta on sama nollanäytteellä. Laskentakaavan mukaan määrittäysraja on 4,5 eli pyöristettynä 5. Rekistereihin tulos ilmoitetaan L 5. Todellisuudessa tulos on 95 % todennäköisyydellä välillä 0-2.

Ilmoitusraja on syytä valita analyysikohtaisesti niin, että informaatiota ei menetä. Kaikki toteamisrajan ylittävät tulokset kannattaa ilmoittaa rekistereihin. Liian pienten tulosten tallentumisesta ei ole vaaraa, koska rekisteriin tallentuu myös mittausepävarmuus.

2 Suositukset määrittäysrajoille ja mittausepävarmuuksille luonnonvesinäytteissä

Vesiensuojelullisten tavoitteiden saavuttamisen ja pitkän aikavälin pitoisuustason seuraamiseksi tarvitaan suosituksia määrittäysrajoista ja mittausepävarmuuksista. Taloudellisesti-tekniisesti syistä joudutaan joissain tilanteissa hyväksymään suosituksia korkeampia määrittäysrajoja ja mittausepävarmuuksia. Lupa- tai valvontaviranomainen voi määrittäysrajasuosituksien soveltuvuutta arvioidessaan ottaa huomioon havaintopaikkakohtaiset pitoisuustasot esimerkiksi sameissa jokivesissä sekä meri- ja murtovesien suolapitoisuuden aiheuttamat häiriöt esimerkiksi metalli- ja TOC -määrittäyksissä.

Määrittäysrajasuosituksien soveltuvuuden arviointi vaatii menetelmien ja analyysitekniikoiden asiantuntemusta. Tämä vaatii riittäviä resursseja lupa- tai valvontaviranomaisilta.

2.1 Yleisesti mitattavat analyytit

Taulukko 1. Suositukset kirkeasta luonnonvesistä mitattavien analyyttien määrittäysrajoille ja mittausepävarmuuksille ($k=2$).

2.2 Metallit

Taulukko 2. Suositukset metallien määrittäysrajoille ja laajennetuille mittausepävarmuuksille ($k=2$) luonnonvesistä. Nämä suositukset koskevat suoraan ilman esikäsitteilyä luonnonvesinäytteestä tehtäviä määrittäyksiä tai suodatetusta näytteestä tehtäviä määrittäyksiä.

Taulukoissa on annettu tiukat rajat analyysien määritysrajoille ja mittausepävarmuuksille. Taulukoiden arvot ovat osittain ristiriidassa menetelmästandardeissa kuvattujen suorituskykyarvojen kanssa. Myöskään Syken pätevyyskokeiden tulokset eivät kaikilta osin tue taulukoissa esitettyjä arvoja.

Suosituksessa ei ole kuvattu miten tai mistä taulukoissa olevat arvot on saatu. Mittausepävarmuuden laskentaa on kuvattu suosituksen liitteessä 2 vain yleisellä taholla. Suositukseen on syytä liittää ainakin esimerkkinä se, miten taulukon arvot on saatu todellisista analyysien laadunvalvontatuloksista.

Ympäristöanalytiikkaa tekevät Suomessa pääasiassa yksityiset laboratoriot, ja ala on erittäin tiukasti kilpailtu. Analyysien suorituskyvyn parantaminen merkitsee aina lisääntyviä kustannuksia, joten on tärkeää, että vaatimukset ja valvonta ovat samat kaikilla toimijoilla. Ilman riittävää ohjeistusta ja valvontaa taulukkoarvoista voi tulla kilpailua vääristävä tekijä, joka rohkaisee laboratorioita epärehellisyyteen. On myös tärkeää, että samat säännöt koskevat kaikkia EU:n alueelle olevia toimijoita.

Ongelmaksi muodostuu se, miten laboratoriot laskevat omat suorituskykyarvot ja miten näitä laskelmia valvotaan. Suosituksessa pitää antaa yksityiskohtaiset ohjeet miten laboratorioden tulee laskea omat taulukkoarvoihin verrattavat suorituskykyarvot, jotta kaikkia toimijoita kohdellaan tasapuolisesti. Ohjeissa tulee ottaa kantaa ainakin seuraaviin asioihin: suorituskykyarvojen laskentatiheys, erityyppisten luonnonvesinäytteiden käyttö suorituskykyarvojen laskennassa, pätevyyskokeiden käyttö ja laskentakaavat. Lisäksi on sovittava toimivaltaisesta viranomaisesta ja menettelystä, jolla tämä voi tarkastaa laskelmat.

Mittausepävarmuuksia voidaan käyttää laboratorioden arviointiin ja vertailuun vasta, kun kaikki laboratoriot laskevat mittausepävarmuudet yhtenevistä lähtöarvoista samojen kaavojen avulla.

4.1 Näytteiden kuljettaminen

Näytteiden tulee olla viimeistään näytteenottopäivää seuraavan päivän aamuna laboratoriossa niin, että laboratorio pystyy kestävöimään ja määrittämään näytteet menetelmäohjeiden mukaisissa määrärajoissa.

Näytteitä tulee säilyttää kuljetettaessa pimeässä. Lämpötilan tulisi kuljetuslaatikon sisällä olla 2 - 8 °C, mikä on hyvin toteutettavissa esim. talviaikana. Näytteenottokuljetusten lämpötilaseurantojen mukaan voidaan kuljetuksen aikana saavuttaa kesälläkin näytteille 10 - 15 °C lämpötila. Vähintään tähän tulisi pyrkiä pitämällä kuljetukseen käytetty aika mahdollisimman lyhyenä.

Näytteiden kuljettaminen on oleellinen tekijä, joka vaikuttaa tulosten luotettavuuteen. Ohjeessa pitäisi ottaa kantaa tilanteeseen, jossa näytteet kuljettaa joku muu kuin näytteenotto-organisaatio, esimerkiksi kuljetusliike. Tällöin ongelmana on myös se, että näytteet eivät ole näytteenottajien tai laboratorion valvonnassa. Kuljetuslämpötilojen osalta teksti on epäselvä ja ristiriitainen.

Selvyyden vuoksi voisi olla parempi rajata suositus koskemaan näytteitä sen jälkeen, kun ne ovat saapuneet laboratorioon. Tällä vältetään mahdolliset ristiriidat näytteenoton ohjeiden ja niiden päivitysten kanssa.

4.2 Näytteiden säilyttäminen

Luonnon- ja jätevesinäytteitä ei pitäisi säilyttää samassa laboratorion kylmiössä/jääkaapissa tai pakastekaapissa kontaminaatiovaaran vuoksi. Erityisen suuri kontaminaatiovaara on luonnonvesien tyyppinäytteissä, jos niitä säilytetään samassa tilassa tyypipitoisten jätevesinäytteiden kanssa

Luonnon- ja jätevesinäytteiden säilyttäminen eri kylmiöissä vaatii osalta laboratorioilta huomattavia investointeja. Kohta pitäisi muuttaa muotoon: Luonnon- ja jätevesinäytteet on säilytettävä niin, että ristiin kontaminoitumista ei tapahdu.

4.3 Näytteiden esikäsittely

4.3.1 Yleisimmien mitattavien analyttien esikäsittelyt

Fosfaattifosforimäärityksissä käytetään suomalaisissa laboratorioissa kahta menettelytapaa: näytteet kestäväidään hapolla ennen analysointia tai happo lisätään näytteeseen analysoinnin yhteydessä. Aika, jonka näyte on happamana, saattaa vaikuttaa saatuun fosfaattifosforipitoisuuteen suodattamattomissa näytteissä.

Humuspitoisista ja savisameista vesistä fosfaattimääritys tulee tehdä kestäväimättömästä näytteestä, koska happo liuottaa humusaineisiin ja savihiukkasiin sitoutunutta (tai kompleksoitunutta) fosfaattia.

Laboratoriossa tehdään ravinnemääritykset nykyään pääosin automaattisilla analysaattoreilla. Näytteissä oleva kiintoaine tulee poistaa ennen analysointia menetelmöhtöjen mukaisesti. Yleensä tähän riittää näytteen laskeutus tai sentrifugointi. Tehdyt toimenpiteet tulee saattaa tulosten käyttäjien tietoon.

Edellä mainittua suodatinta tulisi käyttää silloin, kun tarvitaan tietoa levätuotantoa rajoittavista minimiravinteista. Fosfaattifosforin lisäksi myös muiden mineraaliravinteiden (ammoniumtyyppi, nitraattityppi, piidioksidi) näytteet tulisi suodattaa. Tällöin poikkeuksellisesti näytteet tulisi suodattaa kentällä, kuten kansainvälisessä standardiohjeessa [SFS-EN ISO 5667-3] esitetään.

Fosfaattifosforimäärityksissä noudatettava käytäntö pitäisi yhdenmukaistaa koko Suomessa, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia. Jako kirkkaisiin, humuspitoisiin ja savisameisiin vesiin ei toimi käytännössä, koska muutos eri tyyppien välillä on liukuva.

Laskeuttamiseen viittaaminen on tässä yhteydessä tarpeeton. On selvää, että määritykset tehdään menetelmöhtöjen mukaan. Nyt tässä ikään kuin annetaan laajempi lupa näytteiden laskeuttamiseen.

Suodattamiseen viittaaminen tässä yhteydessä on tarpeeton. Suodatetuilla määrityksillä on omat koodit, joten ne voidaan kirjata ohjelmiin erikseen tai yhdessä suodattamattomien määritysten kanssa.

Suomen Vesiensuojeluyhdistysten Liitto ry



Jukka Koski-Vähälä
Toiminnanjohtaja, MMT