

Anna Hostikka

GC-MS-laitteen validointi öljyjen identifiointimenetelmälle

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

8.12.2015

Tekijä Otsikko	Anna Hostikka GC-MS-laitteen validointi öljyjen identifiointimenetelmälle
Sivumäärä Aika	44 sivua + 2 liitettä 8.12.2015
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaajat	Rikoskemisti Niina Viitala Lehtori Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyö tehtiin Keskusrikospoliisin (KRP) Rikosteknisessä laboratoriossa (RTL) syksyllä 2015. Työn tarkoituksena oli uuden GC-MS-laitteen validointi akkreditoidulle öljyjen identifiointimenetelmälle (ÖLJY2), jota käytetään ympäristörikostutkinnassa öljypäästönäytteiden ja epäillyn päästölähteen öljyjen tunnistamiseen ja vertailuun.</p> <p>Öljynäytteet analysoidaan kromatografisesti. Menetelmä on kvalitatiivinen ja semikvantitatiivinen. Öljyjen tunnistaminen ja vertailu tehdään tarkastelemalla öljyjä visuaalisesti (kvalitatiivinen) sekä numeerisesti (kvantitatiivinen). Öljynäytteiden tunnistamiseen käytetään GC-FID-laitetta hiilivetyalueella C10 - C40. Näytteitä vertaillaan keskenään GC-MS-laitteella SIM-menetelmällä, jossa on 49 ionia ja 70 yhdistettä. Yhdisteet ovat biomarkkereita ja PAH-yhdisteitä. Yhdisteistä lasketaan keskinäisiä suhteita laskentataulukon avulla, jolloin saadaan tilastollinen näkökulma näytteiden samankaltaisuudesta.</p> <p>GC-MS-laitteen validoinnissa määritettiin laitteiston puhtaus, massaerotus, kolonnin resoluutio, ionikromatogrammit, lineaarisuus ja toteamisraja sekä toistettavuus. Validoinnissa käytettiin kaasuöljyä, raskasta polttoöljyä ja niiden seoksia. Standardeista laskettiin yhdisteille suhteita niiden signaalivasteen korkeuden tai pinta-alan suhteen. Myös standardien ionikromatogrammien visuaalisuus tarkastettiin. Laitteiston toimivuus varmistettiin vielä ristiinvalidoinnilla.</p> <p>Laitteiston puhtautta määritettäessä liuotinpohjissa havaittiin piikkejä, jotka todennäköisesti johtuvat uuden laitteen paremmasta herkkyystään. Uuden laitteen massaerotuksen havaittiin olevan parempi kuin vanhan laitteen. Kolonni täyttää resoluutiolle asetetut vaatimukset. Standardien ionikromatogrammien havaittiin vastaavan hyvin vanhan ja uuden laitteen kesken. Lineaarisuuden havaittiin olevan kaasuöljylle ja raskaalle polttoöljylle riittävä käytetylle menetelmälle. Kaasuöljyn toteamisrajaksi määritettiin 500 µl/l ja raskaan polttoöljyn toteamisrajaksi 100 mg/l.</p> <p>Ristiinvalidoinnissa sekä uudella että vanhalla laitteella analysoitujen tutkimuspyyntöjen näytteet vastasivat hyvin toisiaan. Kummallakin laitteella saaduista tuloksista olisi päädytty yhteneviin johtopäätöksiin.</p> <p>Uusi laite osoittautui edellistä laitetta herkemmäksi ja toistettavammaksi. Uusi laite täyttää sille asetetut vaatimukset ja sitä voidaan käyttää öljyjen identifiointiin akkreditoidulla menetelmällä.</p>	
Avainsanat	GC-MS, validointi, öljy, identifiointi

Author Title	Anna Hostikka Validation of GC-MS for the oil spill identification method
Number of Pages Date	44 pages + 2 appendices 8 December 2015
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Niina Viitala, Forensic Chemist Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>The thesis was done in the Forensic Laboratory of the National Bureau of Investigation (NBI) in autumn 2015. The aim of the thesis was to validate new GC-MS device for the oil spill identification method which is used in environmental crime investigation. The oil spill identification method is used to identify and compare oil spills and possible sources.</p> <p>Oil samples are analyzed by chromatography. The method is qualitative and semi quantitative - oils are identified and compared visually and numerically. Oils are identified by using GC-FID and compared by using GC-MS (SIM). SIM method has 49 ions and 70 compounds - compounds are biomarkers and PAHs.</p> <p>In the validation of GC-MS, mass discrimination, column resolution, ion chromatograms, linearity and limit of detection, and variance were defined. Gas oil, heavy fuel oil (HFO) and oil mixtures were used in the validation. From the standards, ratios were calculated with respect to the signal response or the area of the compounds. Ion chromatograms of the standards were also visually investigated. Cross-validation was done between the old and the new device.</p> <p>The mass discrimination of the new device was found to be better than the old one. The column fulfills the requirements which were set for resolution. Ion chromatograms of the standards were discovered to correspond between the old and the new device. Linearity were noted to be sufficient for gas oil and heavy fuel oil. The limit of detection was defined to be 500 µl/l for gas oil and 100 mg/l for HFO.</p> <p>Oil samples in the cross-validation corresponded to each other. The results from both devices would yield the same conclusions.</p> <p>The new device is more sensitive than the old device. The new device fulfils all requirements, and it can be used for oil spill identification.</p>	
Keywords	GC-MS, validation, oil, identification

Sisällysluettelo

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Ympäristörikkokset ja niiden ympäristövaikutukset	2
3	Öljyt	3
3.1	Mineraaliöljyt	4
3.1.1	Kevyt polttoöljy	4
3.1.2	Raskas polttoöljy	5
3.1.3	Voiteluöljy	6
3.2	Öljyjen koostumus	6
3.2.1	Hiilivedyt	7
3.2.2	Orgaaniset yhdisteet	8
4	Öljyjen säästyminen	9
4.1	Haihtuminen	10
4.2	Liukeneminen	12
4.3	Emulsion muodostuminen	12
4.4	Vahan muodostuminen	13
4.5	Biohajoaminen	14
4.6	Foto-oksidaatio	15
4.7	Kontaminaatio	16
5	Kromatografinen öljyjen identifiointimenetelmä	17
6	Öljynäytteiden käsittely	19
6.1	Näytteiden ottaminen	19
6.2	Näytteiden esikäsittely	20
7	Validointi	21
7.1	Reagenssit	21
7.2	Laitteet, laiteparametrit	21
7.2.1	Laitteet	21
7.2.2	Laiteparametrit	22

7.3	Työn suoritus	23
7.3.1	Laitteiston puhtaus	23
7.3.2	Laitteiston toimintakunnon tarkastaminen	23
7.3.3	Ristiinvalidointi	26
7.4	Tulokset	27
7.4.1	Laitteiston puhtaus	27
7.4.2	Massaerotus	27
7.4.3	Kolonnin resoluutio	28
7.4.4	Ionikromatogrammit	28
7.4.5	Lineaarisuus ja toteamisraja	30
7.4.6	Toistettavuus	36
7.4.7	Ristiinvalidointi	38
8	Yhteenveto ja päätelmät	43
	Lähteet	44
	Liitteet	
	Liite 1. Validoinnissa integroitavat yhdisteet	
	Liite 2. Integroitavat yhdisteet	

Lyhenteet

Abundanssi	Intensiteetin vasteen yksikkö GC-MS-laitteella
ETFE	<i>Ethylene tetrafluoroethylene</i> Etyleenitetrafluoroetyleeni
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> Liekki-ionisaatiidetektor
GC	<i>Gas Chromatograph</i> Kaasukromatografi
HDPE	<i>High-density polyethylene</i> Suuritiheksinen polyetyleeni
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatograph</i> Korkean erotuskyvyn nestekromatografi
KARO	Kaasuöljyn ja raskaan polttoöljyn seos, valmistettu RTL:ssa, käytetään standardina
KRP	Keskusrikospoliisi
MS	<i>Mass Spectrometer</i> Massaspektrometri
m/z	<i>Mass-to-charge ratio</i> Massa-varaussuhde
PE	<i>Polyethylene</i> Polyetyleeni
RTL	Rikostekninen laboratorio
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i> Selektiivinen ionimonitorointi
SINTEF-öljyseos	Öljyseos, joka koostuu neljästä erilaisesta öljystä, valmistajana norjalainen laboratorio

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Keskusrikospoliisin (KRP) Rikosteknisessä laboratoriossa (RTL). Työn tarkoituksena oli uuden GC-MS-laitteen validointi akkreditoidulle öljyjen identifiointimenetelmälle (ÖLJY2), jota käytetään ympäristörikostutkinnassa öljypäästönäytteiden ja epäillyn päästölähteen öljyjen tunnistamiseen ja vertailuun. Kyseessä oli olemassa olevan menetelmän siirto vanhalta laitteelta uudelle laitteelle. Uusi laite vastaa vanhaa laitetta, ja niissä on samanlaiset kolonnit.

GC-MS-laitteen validoinnissa määritettiin laitteiston puhtaus, massaerotus, kolonnin resoluutio, ionikromatogrammit, lineaarisuus ja toteamisraja sekä toistettavuus. Laitteiston puhtaus varmistettiin liuotinpohjilla. Massaerotus, kolonnin resoluutio ja toistettavuus määritettiin KAROlla, kaasuöljyn ja raskaan polttoöljyn seoksella. KAROsta laskettiin yhdisteille suhteita niiden signaalivasteen korkeuden tai pinta-alan suhteen. Ionikromatogrammien visuaalisuus tarkastettiin KAROlla ja SINTEF-öljyseoksella. Lineaarisuus määritettiin sekä kaasuöljylle että raskaalle polttoöljylle laimennossarjoilla. Niiden avulla määritettiin laitteiston toteamisrajat. Laitteiston toimivuus varmistettiin vielä ristiinvalidoinnilla, jossa oikeita öljynäytteitä analysoitiin uudella laitteella ja saatuja tuloksia verrattiin vanhalla laitteella saatuihin tuloksiin. Työn tavoitteena oli varmistaa uuden laitteen toimivuus eli saada sekä uudella ja vanhalla laitteella samanlaisia tuloksia.

2 Ympäristörikkokset ja niiden ympäristövaikutukset

Vuonna 2014 tehtiin noin 33 % edellisvuotta enemmän havaintoja mahdollisista öljypäästöistä. Yhteensä öljypäästöjä havaittiin 68, joista 67 päästöhavaintoa tehtiin Suomen aluevesillä ja 1 Ruotsin aluevesillä. Tyypillinen öljypäästöhavainto tehtiin sataman tai rannikon tuntumassa, ja määrältään öljypäästö oli erittäin pieni. [1.]

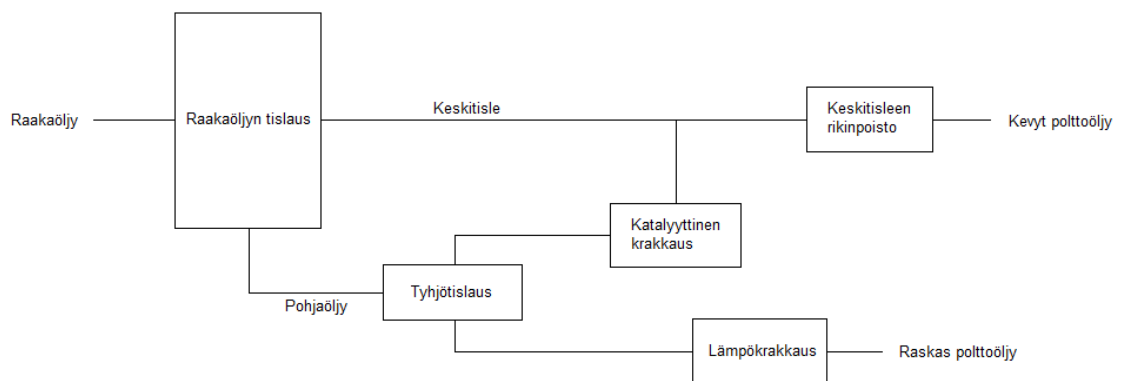
Ympäristörikosten taustalla voi olla taloudellisen hyödyn tavoittelu, harmaa talous. Ympäristöön kohdistuvien rikosten rangaistuksista on säädetty rikoslain 48. luvussa mainittuja ympäristörikosten rikosnimikkeitä ovat esimerkiksi ympäristön turmeleminen, törkeä ympäristön turmeleminen, ympäristörikkomus ja tuottamuksellinen ympäristön turmeleminen. Rikoslain 48. luvun rikkomisesta voi saada vankeusrangaistuksen, jonka kesto voi olla 6 kuukaudesta 6 vuoteen. Ympäristölainsäädäntöä koskevista rikkomuksista voi saada rangaistukseksi vain sakkoja. Ympäristörikoksesta saatavaan rangaistukseen vaikuttaa rikoksen aiheuttama vaara ja ympäristörikoksesta saadun taloudellisen hyödyn määrä. Ympäristörikoksissa saavutettu hyöty menetetään valtiolle. [1.]

Öljypäästöt vaikuttavat haitallisesti esimerkiksi merien ekosysteemeihin. Itämeri on murtovesialue, jossa makea ja suolainen vesi sekoittuvat toisiinsa. Itämeren ekosysteemi on erityisen herkkä öljypäästöille, sillä se on haastava ympäristö useille eliöille. Itämeren vesi on makean veden lajeille liian suolaista ja suolaisen veden lajeille liian makeaa. Murtoveden takia Itämeressä viihtyy vain vähän lajeja. Itämerellä jo yhden ekosysteemin kannalta tärkeän lajin häviäminen voi muuttaa alueen koko ekosysteemin. Öljypäästöt voivat muuttaa mm. merien ekosysteemejä, aiheuttaa lajien hetkellistä häviämistä ja eliöiden kuolemista sekä saastuttaa rannikkoja. [2; 3.]

3 Öljyt

Öljytuotteet, kuten kevyet ja raskaat polttoöljyt, valmistetaan jalostamalla raakaöljyä. Raakaöljy on hiilivetyjen seos, joka sisältää hiilen ja vedyn lisäksi myös rikkiä 0,1 - 7,0 %, typpeä 0,01 - 0,9 % ja happea 0,06 - 0,4 % sekä pieniä määriä metalleja. Raakaöljyyn on sekoittuneena vettä, suoloja ja kiinteitä epäpuhtauksia, kuten hiekkaa. [4, s. 31.]

Raakaöljystä poistetaan suolat ennen öljyn jalostamista. Öljynjalostuksen vaiheet ovat tislaukset, krakkaus ja rikinpoisto (kuva 1). Öljyn jalostaminen aloitetaan raakaöljyn tislauksella. Siinä raakaöljystä poistetaan vesi ja kiinteät epäpuhtaudet. Raakaöljystä saadaan tislaukseen jakeita. Raakaöljystä jää jäljelle tislautumaton osa, pohjaöljy, joka on raakaöljyn raskain osa. Tislauksessa saadusta keskitisleestä voidaan poistaa rikki, jolloin saadaan kevyttä polttoöljyä. Pohjaöljy voidaan edelleen tyhjötislata, jolloin saadaan katalyyttiseen krakkaukseen sopivia jakeita. Katalyyttisen krakkauksen jälkeen jakeista voidaan poistaa rikki ja saada kevyttä polttoöljyä. Tyhjötislauksen jälkeen pohjaöljylle voidaan tehdä myös lämpökrakkaus, jolloin saadaan raskasta polttoöljyä. [4, s. 70 - 72.]



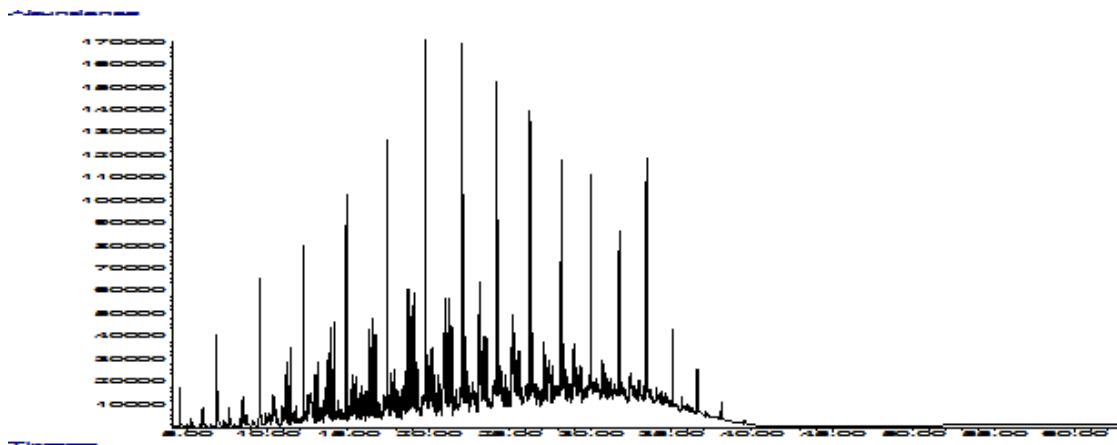
Kuva 1. Raakaöljyn jalostaminen kevyeksi polttoöljyksi ja raskaaksi polttoöljyksi.

Öljytuotteita, kuten voiteluöljyä, voidaan valmistaa myös synteettisesti petrokemian tuotteista syntetisoimalla. Synteettinen öljy eroaa kemialliselta koostumukseltaan mineraaliöljystä.

3.1 Mineraaliöljyt

3.1.1 Kevyt polttoöljy

Kevyt polttoöljy (kuva 2) valmistetaan raakaöljyn keskitisleestä, josta on poistettu rikki [4, s. 60]. Kevyt polttoöljy edustaa raakaöljyn tislusfraktioita, jossa hiilivedyt eluoituvat ennen hiilivetyä C30 [5, s. 33 - 34]. Yleensä kevyen polttoöljyn hiilivetyalue loppuu kuitenkin hiilivetyyn C25 [5, s. 89 - 90].



Kuva 2. Kevyen polttoöljyn GC-MS-kromatogrammi.

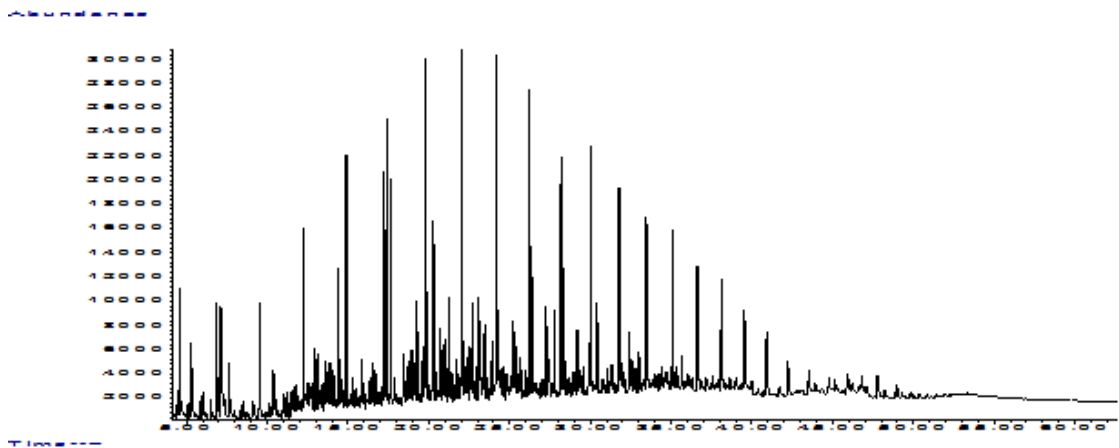
Kevyttä polttoöljyä käytetään bunkkeriöljynä kaikenkokoisissa laivoissa, pienistä huviveneistä suurimpiin konttilaivoihin ja tankkereihin. Kevyttä polttoöljyä käytetään myös maalla esimerkiksi säiliöautoissa tai dieselmoottoreissa. [5, s. 89 - 90.]

Vedessä kevyt polttoöljy leviää todella nopeasti, muodostaen suuren, ohuen öljykalvon. Suuri öljykalvopinta voi johtaa nopeaan öljyn säästymiseen, ja tällöin myös näytteen kontaminoituminen on suuri riski. Näyte voi kontaminoitua orgaanisista epäpuhtauksista tai ympäröivän veden luonnollisista yhdisteistä. Koska öljykalvo on niin ohut, päästöistä voidaan saada vain pieniä näytetilavuuksia. Hankalaan näytteenottoon voidaan käyttää ETFE-verkkoa. [5, s. 89 - 90.]

3.1.2 Raskas polttoöljy

Raskas polttoöljy (kuva 3) valmistetaan raakaöljyn tislautumattomasta pohjatuotteesta, pohjaöljystä. Pohjaöljyä ohennetaan lämpökrakkauksen avulla sopivan viskositeetin saavuttamiseksi. [4, s. 62.]

Raskaat polttoöljyt ovat hyvin viskoosia nesteitä, joilla tyypillinen haju ja musta väri. Raskasta polttoöljyä käytetään teollisuuslaitoksien ja lämpölaitosten energianlähteenä, laivoihin sekä lämmityslaitteisiin kuten kattiloihin, uuneihin ja dieselmootoreihin. [5, s. 99.]



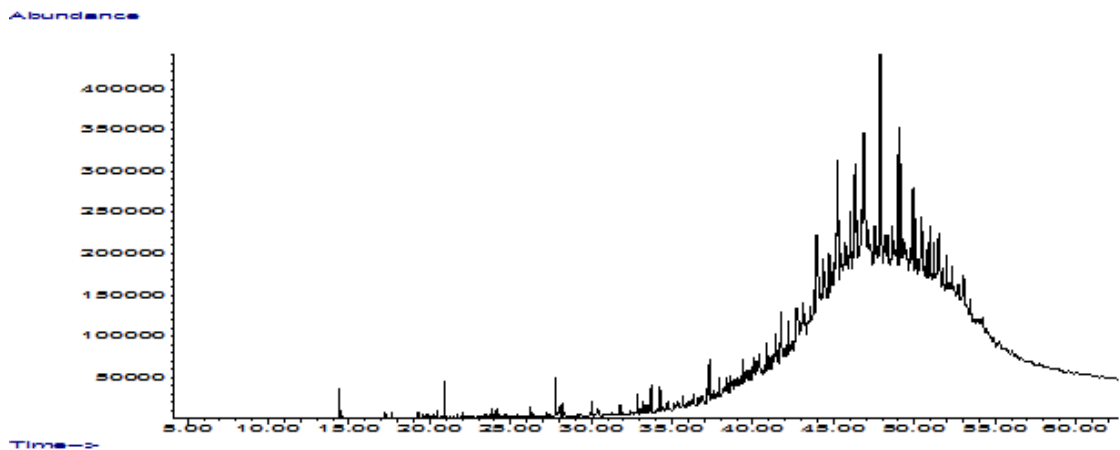
Kuva 3. Raskaan polttoöljyn GC-MS-kromatogrammi.

Raskasta polttoöljyä käytetään laivoissa bunkkeriöljynä. Liikennepolttoaineiden, kuten bensiinin, kerosiinin ja dieselin, kysynnän kasvu on nostanut tyhjötislauksen tislauksjäännösten ja krakkausprosessien alkumateriaalin arvoa. Tämän seurauksena raskas polttoöljy sisältää kiinteitä epäpuhtauksia, kuten sedimenttejä sekä jalostamon katalyyttejä, asfalteeneja ja resiinejä. Jäämien osuus on noin 3 % alkuperäisestä bunkkeriöljystä. [5, s. 99.]

Aluksella raskaasta polttoöljystä erotetaan kiinteät epäpuhtaudet ja vesi ennen käyttöä. Suuri määrä jäämiä ja jäljelle jäänyttä öljyä säilötään aluksella, ennen kun säiliöt voidaan tyhjentää satamassa. Jalostamon jäämistä aiheutuu ongelmia aluksilla, joissa niitä ei voida käyttää hyödyksi. Tämän seurauksena ne lasketaan usein laittomasti mereen. [5, s. 99.]

3.1.3 Voiteluöljy

Voiteluöljy (kuva 4) on pitkälle jalostettu öljytuote, joka valmistetaan raakaöljyn tislautumattomasta pohjatuotteesta, pohjaöljystä, ja siihen lisätyistä lisäaineista. Lisäaineilla lisätään öljyn viskositeettiä, parannetaan öljyn väriä ja tehdään öljyn yhdisteistä inerttejä. [4, s. 65 - 66.]

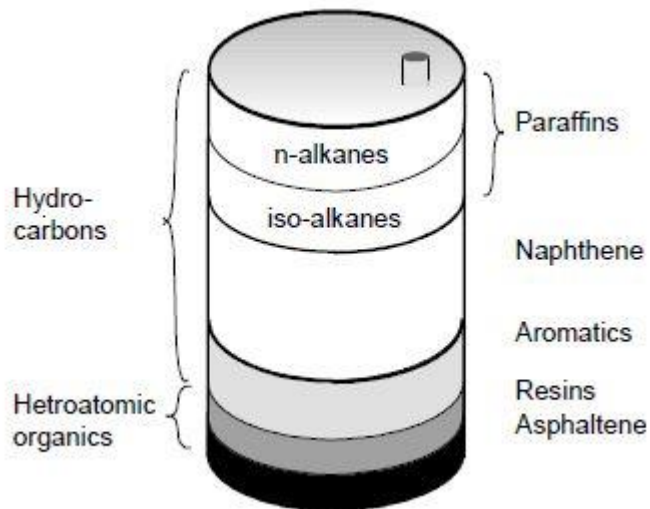


Kuva 4. Voiteluöljyn GC-MS-kromatogrammi.

Voiteluöljyä käytetään voiteluaineena esimerkiksi laivojen dieselmootoreissa. Puhdas- ta, käyttämätöntä voiteluöljyä havaitaan hyvin harvoin öljypäästöissä, koska voiteluöljy on kallis tuote. Laivoilla on normaali käytäntö kerätä erilaisia öljyjä keräyssäiliöihin. Voiteluöljyä voi löytyä öljypäästöstä osana jäteöljyä. Voiteluöljyn ja bunkkeriöljyn havaitseminen viittaa siten vahvasti laittomaan öljypäästöön. [5, s. 95.]

3.2 Öljyjen koostumus

Öljyt ovat tuhansien kemiallisten yhdisteiden monimutkaisia seoksia (kuva 5). Erilaisten raakaöljyjen ja jalostettujen öljytuotteiden kemiallinen koostumus voi vaihdella suuresti. Öljyn kemiallinen koostumus vaikuttaa sen fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, joihin säilyminen vaikuttaa eriasteisesti. [5, s. 76.]



Kuva 5. Öljyn kemiallinen koostumus [5, s. 76].

3.2.1 Hiilivedyt

Öljyn yhdisteistä suurin osa on hiilivetyjä, jotka koostuvat hiilestä ja vedystä. Hiilivedyt jaetaan alifaattisiin ja aromaattisiin hiilivetyihin. Alifaattisia hiilivetyjä ovat parafiinit ja nafteenit. [5, s. 76.]

Alifaattiset hiilivedyt

Parafiinit ovat n-alkaaneja (suoraketju) ja iso-alkaaneja (haarautunut ketju). Isoprenoidit (pristaani ja fytaani) ovat haarautuneita alifaattisia yhdisteitä, joita käytetään biohajoamisen indikaattoreina öljyn identifioimisessa. Parafiinit, vahat, ovat n-alkaaneja, jotka sisältävät enemmän kuin 20 hiiliatomia. Raakaöljyn vahakomponentit ovat liuoksessa korkeissa lämpötiloissa. Alhaisissa lämpötiloissa ne saostuvat liuoksesta. Raakaöljyn vahapitoisuus on yleensä 2 - 15 p-%. [5, s. 76 - 77.]

Nafteenit ovat sykloalkaaneja, joissa on yksi tai useampi saturoitunut rengas. Jokaisessa renkaassa voi olla yksi tai useampi parafiininen sivuketju. Biomarkkerit (hopaanit ja steariinit), joita käytetään öljyn identifioimiseen, ovat monimutkaisia, korkeissa lämpötiloissa kiehuvia nafteneja, jotka ovat suhteellisen vastustuskykyisiä säilymiselle. [5, s. 77.]

Aromaattiset hiilivedyt

Aromaattiset hiilivedyt ovat saturoitumattomia, syklisiä hiilivetyjä. Kun aromaattisiin yhdisteisiin on liittynyt parafiinisiä sivuketjuja, syntyy suuri määrä isomeerejä. Aromaattisia yhdisteitä ovat esimerkiksi bentseeni, tolueeni ja ksyleeni. Polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä, PAH-yhdisteitä, ja niiden alkyyl johdannaisia (naftaleeni, fenantreeni ja fluoreeni) käytetään öljyjen identifioimiseen. [5, s. 77.]

3.2.2 Orgaaniset yhdisteet

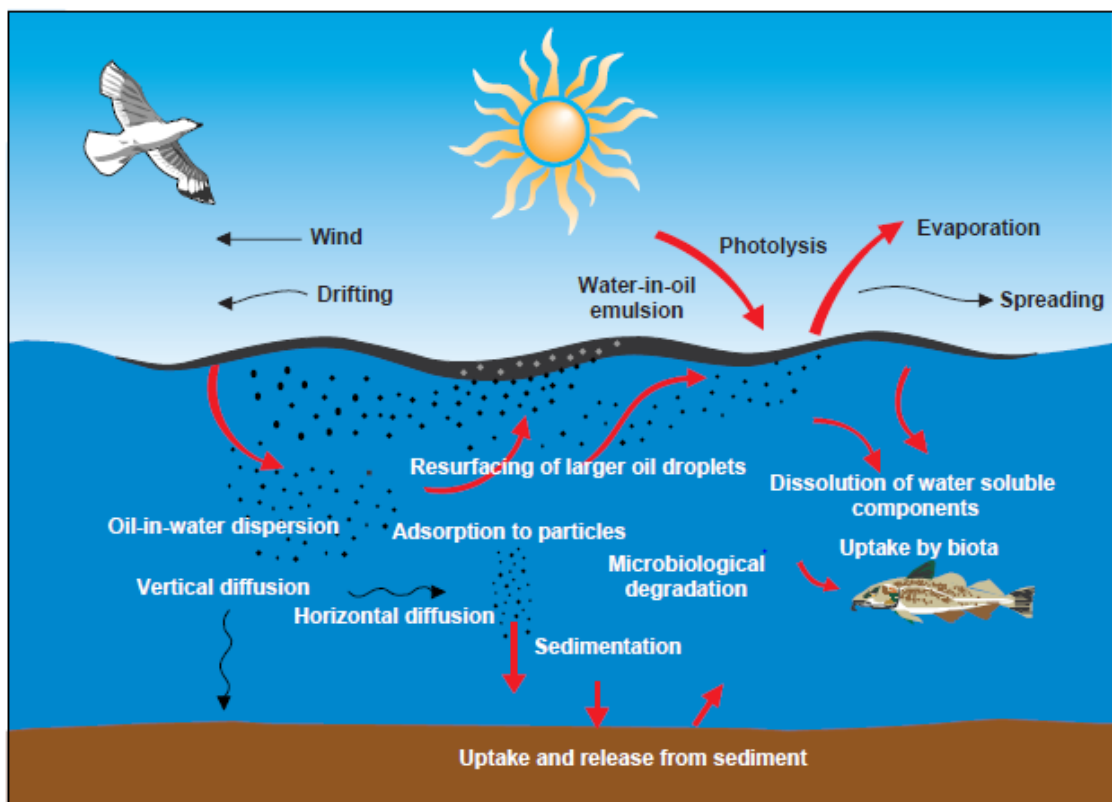
Jotkin hiilivedyt voivat sisältää hiilen ja vedyn lisäksi pieniä määriä happea, typpeä tai rikkiä sekä jäämiä metalleista, kuten vanadiinista ja nikkelistä. Orgaanisia yhdisteitä ovat resiinit ja asfalteenit. [5, s. 77.]

Resiinejä ovat karboksyylihapot (nafteenihapot), sulfoksidit ja fenolinkaltaiset yhdisteet. Resiinit ovat suhteellisen polaarisia verrattuna hiilivetyihin. *Asfalteenit* ovat monimutkaisia ja huonosti tunnettuja kemiallisia yhdisteitä. Asfalteenit ovat kondensoituja, polysyklisiä aromaattisia yhdisteitä, joissa on 6 - 20 aromaattista rengasta ja sivuketjuja. [5, s. 77.]

4 Öljyjen säistyminen

Säistyminen tarkoittaa öljyn koostumuksen muutoksia, jotka tapahtuvat öljypäästön jälkeen [5, s. 10]. Kun öljyä on valunut mereen, useat säistymisprosessit muuttavat öljyn fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia sekä öljyn käyttäytymistä meressä (kuva 6). Öljyn säistymiseen vaikuttavia tekijöitä ovat

- öljyn alkuperäiset fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet
- ympäristöolosuhteet (aallot, tuuli, auringonvalo, lämpötila)
- veden ominaisuudet (lämpötila, suolapitoisuus, tiheys, hapen määrä, bakteerit, ravinteet, partikkelit jne.). [5, s. 79.]



Kuva 6. Öljyn säistymisprosessit meressä [5, s. 79].

Säilyminen voidaan jakaa

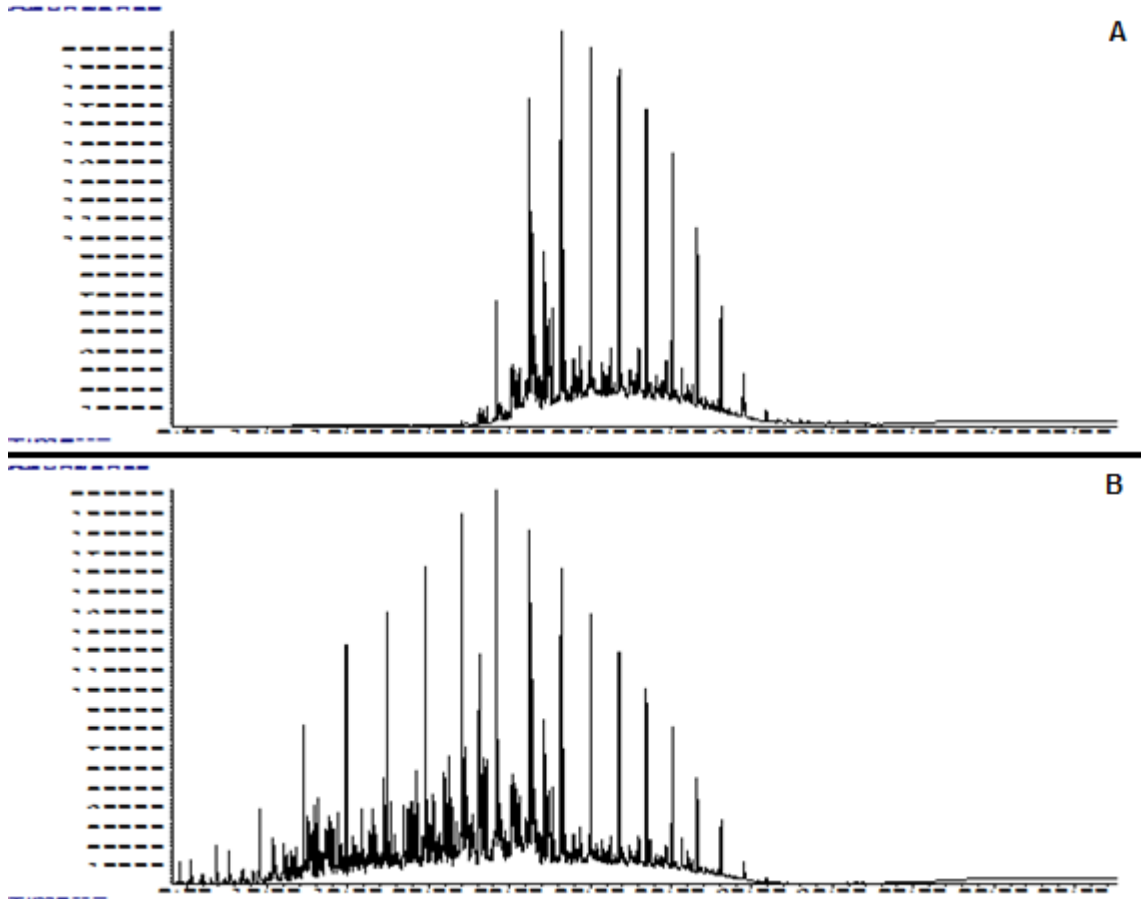
- haihtumiseen
- liukenemiseen
- emulsion muodostumiseen eli emulgoitumiseen
- vahan muodostumiseen
- biohajoamiseen
- foto-oksidaatioon
- kontaminaatioon [5, s. 80].

Säilyminen muuttaa öljypäästön kemiallista koostumusta, jolloin säilyneen öljyn koostumus ei välttämättä vastaa alkuperäisen öljyn koostumusta [6, s. 29]. Merkittävimmät öljypäästöihin vaikuttavat säilymisprosessit ovat haihtuminen ja liukeneminen [5, s. 80]. Useimmat fysikaaliset prosessit (esim. leviäminen ja emulgoituminen) eivät yksin merkittävästi muuta öljypäästön koostumusta. Nämä prosessit vaikuttavat kuitenkin suuresti siihen, kuinka nopeasti ja kuinka paljon öljy haihtuu, liukenee tai biologisesti hajoaa – toisin sanoen, kaikkiin prosessiesseihin, jotka muuttavat öljypäästön koostumusta. Esimerkiksi, kun öljy leviää sen haihtumis- ja liukenemisnopeus kasvavat, sillä suurempi määrä öljyä altistuu ilmalle ja vedelle, mikä vastaavasti lisää haihtumisen ja liukenemisen määrää. Kun yhdisteet ovat enimmäkseen haihtuneet ja liunneet, fysikaalisten ominaisuuksien ja jatkuvan leviämisen seurauksena öljypäästö muuntuu edelleen. Öljypäästön fysikaalinen käyttäytyminen ja kemiallinen koostumus liittyvät toisiinsa dynaamisesti. [6, s. 29 - 30.]

4.1 Haihtuminen

Haihtuminen ja liukeneminen ovat ensimmäisiä säilymisprosesseja, jotka vaikuttavat öljypäästön kemialliseen koostumukseen öljypäästöä seuranneina tunteina ja päivinä [6, s. 30]. Haihtuminen on voimakkainta muutaman ensimmäisen päivänä aikana [5, s. 80]. Siitä huolimatta, että öljypäästön ominaisuudet ja ympäristöolosuhteet, kuten öljyn paksuus ja veden sekä ilman lämpötila vaikuttavat haihtumisen nopeuteen, kaikissa olosuhteissa yhdisteiden haihtumiseen vaikuttaa myös yksittäisten yhdisteiden höyrynpaine [6, s. 30].

Öljyn yhdisteet, joiden kiehumispiste on alle 270 °C tai höyrynpaine on suurempi kuin 0,1 mmHg, haihtuvat nopeasti öljypäästön pinnalta. Tällaisia yhdisteitä ovat alkaanit C1 - C15 ja 1 - 2 renkaiset aromaattiset yhdisteet bentseenistä alkyylinaftaleeneihin (kuva 7). Haihtumisen määrä ja nopeus riippuu monista tekijöistä, mutta yleensä yhdisteet, joiden kiehumispiste on alle 200 °C, haihtuvat 24 h sisällä päästöstä. [6, s. 30 - 31]



Kuva 7. Jos säistymistä on tapahtunut haihtumisena, alhaisissa lämpötiloissa kiehuvien yhdisteiden pitoisuus on alhaisempi päästönäytteessä kuin näytteessä, joka on otettu epäillystä päästölähteestä. (A) Haihtuneen päästönäytteen GC-MS-kromatogrammi, ja (B) epäillyn päästölähteen GC-MS-kromatogrammi.

Haihtumisen vaikutukset öljypäästön kemialliseen koostumukseen riippuvat öljyn alkuperäisestä koostumuksesta. Jotkin polttoaineet, kuten bensiini ja kerosiini, voivat haihtua kokonaan. Useimmat kevyet ja keskiraskaat raakaöljyt menettävät 10 - 50 p-% haihtuessaan muutaman ensimmäisen päivän aikana päästöstä. Emulgoituminen, prosessi, jossa pienet vesipisarot ovat sekoittuneet öljypäästöön, voi merkittävästi hidastaa yhdisteiden haihtumista. Yleensä haihtumisen vaikutukset ovat vähäisempiä ras-

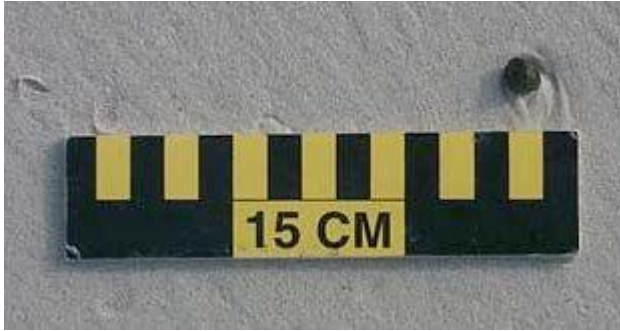
kailla polttoöljyllä, joissa on jäljellä vain vähän haihtuvia hiilivetyjä. Yleensä haihtumisen vaikutukset öljyn koostumukseen ovat kuitenkin ennustettavissa. [6, s. 31 - 32.]

4.2 Liukeneminen

Liukenemista tapahtuu samanaikaisesti haihtumisen kanssa, mutta liukenemisen vaikutukset ovat huomattavasti havaittavissa, ja ne on vaikea erottaa haihtumisesta. Yhdisteiden liukenemiseen vaikuttaa niiden vesiliukoisuus. Esimerkiksi useimmissa öljypäästöissä liukenevimmat yhdisteet ovat monoaromaattiset hiilivedyt, jotka myös haihtuvat helposti. Haihtuminen on kuitenkin dominoivampi säästymisprosessi, joten yhdisteet haihtuvat herkemmin kuin liukenevat. Raakaöljy liukenee vain 1 - 3 p-%. Kun liukenemisen ja haihtumisen vaikutuksia öljypäästön kemialliseen koostumukseen verrataan toisiinsa, ovat liukenemisen vaikutukset suhteellisen merkityksettömiä, ja siten liukenemisella on vain vähän vaikutuksia öljypäästön kemialliseen koostumukseen. [6, s. 32.]

4.3 Emulsion muodostuminen

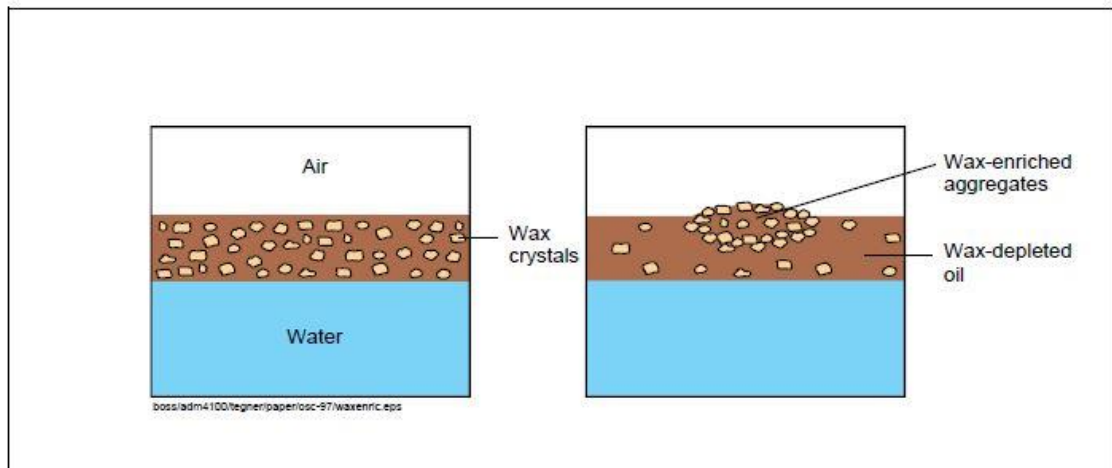
Säästymisprosesseista emulsion muodostuminen eli emulgoituminen on ainoa, joka edistää öljyn pysyvyyttä veden pinnalla ja rannassa – ja samanaikaisesti hidastaa säästymisprosesseja. Emulsiot hidastavat liukenemista, haihtumista, foto-oksidaatiota ja hiilivetyjen biohajoamista, jolloin emulgoituneen öljyn kemiallinen koostumus on säilynyt suhteessa alkuperäiseen öljyyn. Säistynyt vaahto rannassa voi säilyttää joitakin haihtuvia hiilivetyjä ja biohajoavia yhdisteitä pidemmän aikaa. Jos vaahto altistuu ilmalle ja auringon valolle, säästymisen jatkuu hitaasti muuttaen öljyn pikimäiseksi matoksi. Muodostunut massa voi olla erittäin pysyvää ja se voi säilyttää öljyn koostumuksen. Pikimäisistä matoista voi tulla hauraita ajan kuluessa, ja aaltojen vaikutuksesta niistä voi irrota pikimäisiä partikkeleita muodostaen pikipalloja (kuva 8). Näiden sisällä voi olla säästymätöntä öljyä viikkojen tai kuukausien ajan öljypäästön jälkeen. [6, s. 34.]



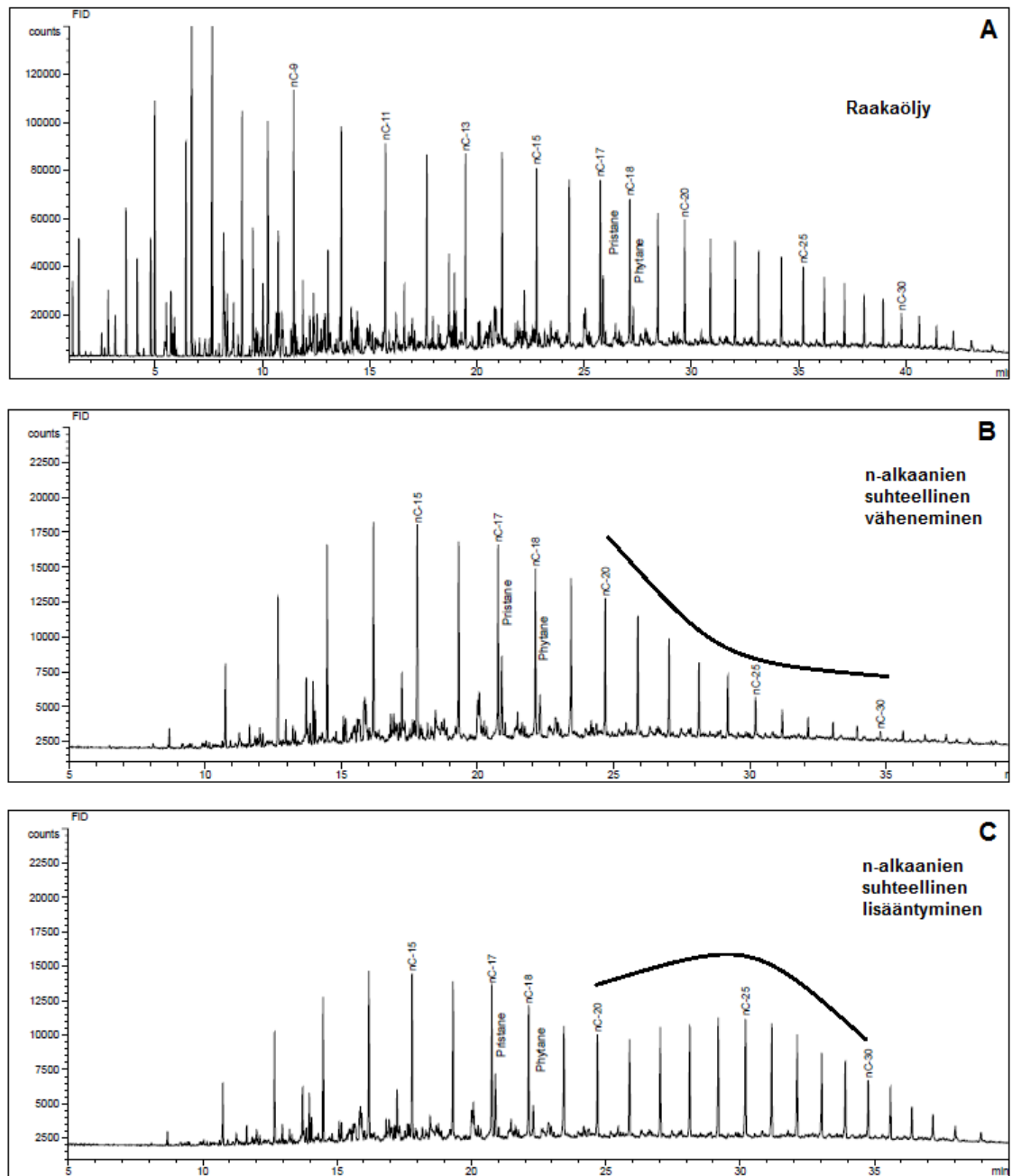
Kuva 8. Pikimäisistä partikkeleista muodostunut pikipallo [7].

4.4 Vahan muodostuminen

Jotkin öljyt sisältävät raskaita n-alkaaneja (vahoja), jotka ovat taipuvaisia saostumaan vahoina öljypäästön tapahduttua, erityisesti alhaisissa lämpötiloissa (kuva 9). Vahan saostuminen johtuu luultavasti yhdistelmästä, jossa kevyiden yhdisteiden haihtuminen ja meren turbulenssi aiheuttavat vahan saostumisen. [5, s. 83.] Tämä ilmiö voi muuttaa öljypäästön kemiallisen koostumuksen heterogeenisyyttä vähentämällä tai lisäämällä n-alkaanien suhteellista määrää n-alkaanien C20 - C30 alueella (kuva 10) [6, s. 34 - 35].



Kuva 9. Alhaisissa lämpötiloissa vahat voivat muodostaa saostumia, vahapalloja [5, s. 84].



Kuva 10. GC-FID-kromatogrammeista voidaan havaita n-alkaanien suhteellisen määrän väheneminen ja lisääntyminen. (A) Raakaöljy, (B) n-alkaanien suhteellinen väheneminen, ja (C) n-alkaanien suhteellinen lisääntyminen. [5, s. 85, muokattu.]

4.5 Biohajoaminen

Säilymistä tapahtuu hitaammin biohajoamisena kuin haihtumisena tai liukenemisena. Biohajoaminen ei ole merkittävää ennen kuin yhden tai kahden viikon jälkeen öljypäästöistä. [5, s. 86.] Biohajoamisen vaikutukset öljypäästön kemialliseen koostumukseen

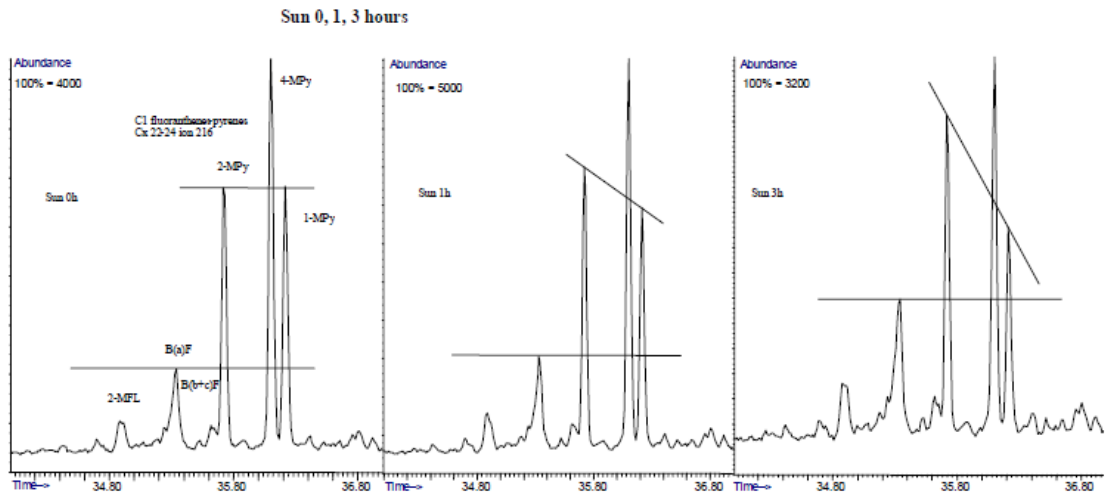
eivät ole helposti havaittavia lyhyellä aikavälillä päästön jälkeen. Muiden säästymisprosessien tapaan biohajoamisen vaikutukset riippuvat öljypäästön luonteesta ja päästöolosuhteista. [6, s. 32 - 33.]

Öljypäästön jälkeen maaperässä, sedimenteissä tai vedessä erilaiset hiilivedyt hajoavat samanaikaisesti mikrobien vaikutuksesta. Kevyet suoraketjuiset alkaanit C10 - C22 biohajoavat nopeimmin, näitä seuraavat isoalkaanit ja raskaat suoraketjuiset alkaanit, kuten olefiinit eli alkeenit, monoaromaatit, PAH-yhdisteet ja lopulta erittäin kondensoituneet sykloalkaanit, kuten resiinit, ja asfalteenit. Jotkin heterosykliset rikkiyhdisteet, kuten dibentsotiofeeni ja sen alkyyl johdannaiset, vaikuttavat olevan vastustuskykyisempiä kuin PAH-yhdisteet, joilla on samanlainen molekyyli paino aerobisten mikrobien aiheuttamalle biohajoamiselle. Siitä huolimatta jotkin aerobiset ja anaerobiset bakteerikannat kykenevät tehokkaasti hajottamaan dibentsotiofeeniä. Yhdisteet, jotka ovat hajonneet, ovat tyypillisesti muuttuneet hapettuneiksi yhdisteiksi, ja ne voivat edelleen hajota, liueta tai säilyä öljyssä. PAH-yhdisteet ja öljyn biomarkerit ovat melko vastustuskykyisiä biohajoamiselle. PAH-yhdisteet ovat usein biohajonneet nopeammin kuin niiden alkyyl johdannaiset. Biohajoamisen nopeus laskee kun alkyyliryhmien määrä PAH-yhdisteissä kasvaa. Päinvastoin kuin PAH-yhdisteiden biohajoamisessa, fotooksidation nopeus kasvaa, kun PAH-yhdisteiden alkyyliryhmien määrä kasvaa. Biohajoaminen muuttaa öljyä usein ennustettavalla tavalla. [6, s. 33.]

4.6 Foto-oksidatio

Foto-oksidatiolla tarkoitetaan auringonvalon vaikutusta öljypäästöön. Foto-oksidation vaikutus on suurin öljyfilmin ylimmässä kerroksessa, ja siten yhdistettävissä öljykerroksen paksuuteen. [5, s. 86.] Foto-oksidation vaikutukset riippuvat öljyn koostumuksesta sekä kerroksen paksuudesta ja altistumisajasta [5, s. 88]. Öljypäästön altistuminen auringon säteilylle johtaa useisiin vapaiden radikaalien foto-oksidatioreaktioihin, jotka tuottavat suuren määrän happea sisältäviä yhdisteitä, kuten peroksiedeja, aldehydejä, ketoneja, alkoholeja, karbonyylejä, sulfoksiedeja, epoksiedeja ja rasvahappoja. Happea sisältävät yhdisteet ovat polaarisia, jolloin ne liukenevat paremmin veteen kuin alkupe räiset yhdisteet, ja siksi ne voivat olla liunneet öljypäästöstä. Valoherkät, suuret yhdisteet voivat muodostaa sidoksia foto-oksidatiolla, jolloin niistä tulee suurempia ja liukenemattomia – ja öljypäästöstä tulee yhä viskoosimpi. Öljyn foto-oksidatio on suoraan yhteydessä auringon ultraviolettisäteilyn voimakkuuteen (kuva 11).

Foto-oksideatio ja biohajoaminen ovat ainoat luonnolliset prosessit, jotka hajottavat öljyn hiilivetyjä ja poistavat niitä ympäristöstä muodostaen samankaltaisia happea sisältäviä yhdisteitä. Suotuisissa olosuhteissa, ne toimivat yhdessä hajottaen öljyä nopeammin kuin kumpikaan prosessi kykenee hajottamaan yksin. [6, s. 34.]



Kuva 11. Ionikromatogrammeista voidaan havaita yhdisteiden konsentraatiosuhteiden muuttuminen kolmen tunnin aikana auringon valon vaikutuksesta [5, s. 87].

4.7 Kontaminaatio

Kontaminaatiolla eli saastumisella tarkoitetaan sellaisia muutoksia öljyn koostumuksessa, jotka tapahtuvat öljyvuodon aikana tai sen jälkeen, kun muita yhdisteitä, kuten luonnossa esiintyviä kemikaaleja tai muita tuotteita, sekoittuu öljyyn [5, s. 10]. Päinvastoin kuin muissa säästymisprosesseissa, saastumisessa yhdisteet öljyssä lisääntyvät [5, s. 88].

5 Kromatografinen öljyjen identifiointimenetelmä

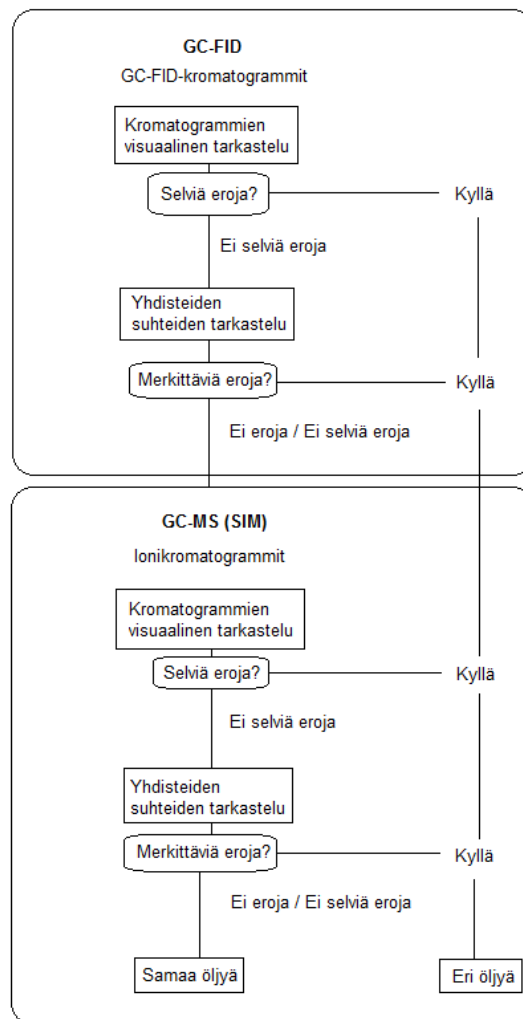
Öljyjen tunnistamiseen ja niiden keskinäiseen vertailuun käytetään kansainvälistä teknistä raporttia (CEN/TR 15522-2). Menetelmää käytetään määrittämään, sisältääkö näyte öljyä ja minkä tyyppistä öljyä mahdollisesti on. Merellisissä öljypäästöissä on oleellista, onko öljy mineraaliöljyä vai kasviöljyä, koska rajavartioloitoksella on mahdollisuus antaa hallinnollinen öljypäästömaksu öljyn ollessa mineraaliöljyä. Menetelmää käytetään myös öljynäytteiden keskinäiseen vertailuun. Menetelmällä tunnistetaan mineraaliöljyt (kevyt polttoöljy, raskas polttoöljy, voiteluöljy) hiilivetyalueella C10 - C40. [5.]

Öljynäytteet ovat päästönäytteitä ja vertailunäytteitä. Päästönäyte on yleensä peräisin luonnosta, ja sitä verrataan mahdolliseen vertailunäytteeseen päästölähteen tunnistamiseksi. Päästönäyte voi olla esimerkiksi vesistöä otettu vesinäyte, jonka epäillään sisältävän öljyä. Vertailunäyte on peräisin mahdollisesta päästölähteestä, kuten laivasta. [8.]

Öljynäytteet analysoidaan kromatografisesti. Menetelmä on kvalitatiivinen ja semikvantitatiivinen. Öljyjen tunnistaminen ja vertailu tehdään tarkastelemalla öljyjä visuaalisesti (kvalitatiivinen) sekä numeerisesti (kvantitatiivinen). Kvalitatiivinen tulosten tarkastelu tehdään vertailemalla kromatogrammeja ja ionikromatogrammeja visuaalisesti toisiinsa. Semikvantitatiivista tulosten tarkastelua tehdään käyttämällä öljyjen vertailuun kvantitatiivisia suureita, joita käytetään esim. piikkien suhteiden laskemiseen ja vertailemiseen. [5.]

Öljynäytteiden analysointi aloitetaan GC-FID:llä, jota käytetään kaikkien öljynäytteiden seulontaan. Saatuja GC-FID-kromatogrammeja vertaillaan visuaalisesti toisiinsa. Jos epäillään päästölähteen öljynäyte, vertailunäyte, eroaa selvästi päästönäytteistä, öljyt eivät ole samaa öljyä ja jatkotutkimuksia ei tehdä. Säistymisen vaikutukset kromatogrammeihin tulee ottaa huomioon. Säistymisen aiheuttamat muutokset öljyn koostumuksessa voidaan havaita ja tunnistaa, kun kromatogrammit laitetaan päällekkäin. Mikäli kromatogrammeissa ei havaita selkeää eroa, lasketaan yhdisteiden välisiä suhteita ja vertaillaan niitä toisiinsa. Jos öljyt eivät eroa selvästi toisistaan tai havaitaan vain pieniä eroavaisuuksia, tehdään öljynäytteille jatkotutkimukset GC-MS:lla (SIM) öljyjen tarkemman koostumuksen selvittämiseksi. GC-FID-menetelmällä voidaan arvioida näytteiden oikea pitoisuus GC-MS:lle. [5.]

Öljynäytteiden jatkok tutkimukset tehdään GC-MS:lla. Saatuja ionikromatogrammeja tarkastellaan visuaalisesti sekä vertaillaan toisiinsa. GC-MS:llä voidaan määrittää öljynäytteiden sisältämät öljyt sekä tunnistaa niiden ominaispiirteet. Säistymisen aiheuttamat muutokset öljyn koostumuksessa voidaan tunnistaa. Ionikromatogrammien yhdisteet integroidaan ja integroiduille yhdisteille lasketaan suhteita niiden signaalivasteen korkeuden tai pinta-alan suhteen. Ionikromatogrammien visuaalisen ja numeerisen tarkastelun perusteella voidaan tehdä päätelmiä siitä ovatko öljyt samaa vai eri öljyä. [5.] Kuva 12 havainnollistaa menetelmän käyttöä.



Kuva 12. Kaavio menetelmän käytöstä.

6 Öljynäytteiden käsittely

6.1 Näytteiden ottaminen

Öljynäytteet tulisi ottaa mahdollisimman pian havaitun päästön tapahduttua. Öljy säilyy luonnossa, jolloin öljyn koostumus alkaa muuttua. Öljynäytteet ottaa Rajavartiolaitys. Öljynäytteitä otetaan useista päästön eri kohdista, sillä öljyn koostumus voi olla erilainen eri kohdissa. [8.]

Vesinäyte otetaan lasiseen tai HDPE-muoviseen, isosuiseen astiaan. Näyteastian korkki on PE-muovia, jossa on teflon- tai alumiinikalvo. Näytteenottoastiat pakataan nylonista valmistettuihin palojätepusseihin. Näytteenoton jälkeen näytteet säilytetään noin + 4 °C:ssa. Öljyn ollessa ohuena kalvona veden pinnalla näytteenotto voi olla vaikeaa näytteenottoastiaan. Tällaisissa tapauksissa öljynäytteen voi ottaa ETFE-verkolla (kuva 13). Verkko lasketaan siimassa veden pinnalle öljypäästöön. ETFE imee itseensä vain öljyä. Verkko pakataan aiemmin mainittuihin näytteenottoastioihin tai nylonista valmistettuun palojätepusseen. ETFE-verkkoa voidaan käyttää myös näytteenottoon putkistoista tai säiliöistä, joista näytteenotto astialla on vaikeaa. [8.]



Kuva 13. Öljynäytteen otto ETFE-verkolla.

6.2 Näytteiden esikäsittely

Näytteiden esikäsittely on näytetyypistä riippumatta hyvin yksinkertainen kaikille näytteille. Näytteet uutetaan dikloorimetaanilla ja uutokset suodatetaan tarvittaessa. Joistakin näytteistä, kuten öljynäytteistä, tehdään laimennos dikloorimetaaniin. [9.]

Maanäytteet uutetaan dekanterilaseissa riittäväällä määrällä dikloorimetaania. Uutokset suodatetaan suodatinpaperien läpi. ETFE-verkkolla otetut näytteet uutetaan dekanterilaseissa dikloorimetaanilla, kuten maanäytteet, mutta uutoksia ei välttämättä tarvitse suodattaa. Vesinäytteistä erotetaan öljy ja vesi toisistaan erotussuppilossa, jos se on mahdollista. Öljystä tehdään 10 % liuos dikloorimetaaniin. Jos öljy on muodostanut emulsion veden kanssa, uutetaan näyte dikloorimetaanilla erotussuppilossa. Öljynäytteistä tehdään 10 % liuos dikloorimetaaniin. Näytteitä laimennetaan tarvittaessa. Laimemat näytteet voidaan konsentroida typpivirtauksen avulla 2 - 3 ml tilavuuteen, minkä jälkeen näytteet analysoidaan uudestaan. [9.]

7 Validointi

7.1 Reagenssit

Työssä käytettiin seuraavia reagensseja:

- dikloorimetaani (Pestnorm, HPLC-laatu)
- kaasuöljy (esim. ST1)
- raskas polttoöljy (YMP7-248)
- SINTEF-öljyseos, Standard Oil Mixture for Oil Spill Identification (Sintef)
- hiilivety C19 (Sigma-Aldrich, 99 %)
- helium (puhtaus vähintään 4.6).

7.2 Laitteet, laiteparametrit

7.2.1 Laitteet

Vanha laite (KRP-31)

- Kaasukromatografi:
Agilent Technologies 6890N, Network GC System
- Massaspektrometri:
Agilent Technologies 5973, Network Mass Selective Detector
- Näytteen syöttäjä:
Agilent Technologies 7683 Series Injector
- Ohjelmisto:
MSD ChemStation E.02.02 SP1
- Kolonni:
DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), Agilent J & W GC Columns

Uusi laite (KRP-43)

- Kaasukromatografi:
Agilent Technologies 7890B, GC System
- Massaspektrometri:
Agilent Technologies 5977A, Mass Selective Detector
- Näytteensyöttäjä:
Agilent Technologies 7693 Series
- Ohjelmisto:
MassHunter Workstation GC/MS Acquisition software version B.07.02
- Kolonni:
DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), Agilent J & W GC Columns

7.2.2 Laiteparametrit

Ajo-ohjelma CEN_DB5

GC-lämpötilaohjelma:	42 °C (1,2 min), 5,5 °C/min, 325 °C, 325 °C (10 min)
Injektori:	325 °C
Detektori:	MS source 230 °C MS quad 150 °C Aux 325 °C
Ionit:	83, 85, 123, 128, 134, 138, 142, 148, 152, 154, 156, 162, 166, 168, 170, 176, 178, 180, 184, 190, 191, 192, 194, 198, 202, 205, 206, 208, 212, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 226, 228, 230, 231, 234, 240, 242, 244, 252, 256, 270, 276, 278 ja 284
Solvent delay:	4,00 min
Kaasun virtausnopeus:	Helium 1,2 - 1,4 ml/min (constant flow)
Splitless:	purge flow to split vent 50,0 ml/min; 2 min
Retentioaikalukitus:	30,040 min C19

7.3 Työn suoritus

Validoinnissa integroitavat yhdisteet on esitetty liitteessä 1. Ristiinvalidoinnissa öljyistä integroitavat yhdisteet on esitetty liitteessä 2.

7.3.1 Laitteiston puhtaus

Laitteistossa mahdollisesti esiintyvän kontaminaation toteamiseksi ajettiin pohja-ajoja 10 kpl. Vanhalla laitteella (KRP-31) SIM-pohja-ajo on hyväksyttävä, jos retentioaika-alueella 4 min - 50 min ei ole intensiteetin vasteella abundanssia 500 suurempaa piikkiä. Mikäli vanhalla laitteella on havaittavissa piikkejä samalla retentioaika-alueella vasteella 500 - 1000 abundanssia, tulee pohja-ajon ionit tulostaa ja tarkastaa, ettei tarkasteltavalla retentioaika-alueella ole seuraavaa näytettä häiritseviä piikkejä. [5; 11.]

Uudelle laitteelle (KRP-43) määritettiin vastaavat kriteerit, jotka on esitetty kappaleessa 7.4.1.

7.3.2 Laitteiston toimintakunnon tarkastaminen

Massaerotus

Laitteiston massaerotus määritettiin analysoimalla KARO, kaasuöljyn ja raskaan polttoöljyn seos, kymmenen kertaa. KAROa injektointiin 1 µl automaattisella näytteensyöttäjällä laitteistoon. KAROsta seurattiin hiilivedyn C19 retentioaikaa sekä yhdisteiden 3-MP (m/z 192) ja 30ab (m/z 191) retentioaikaa ja pinta-alaa. Suhteellisen erotuksen määrittämiseksi laskettiin yhdisteiden suhteille keskiarvo ja absoluuttinen erotus. Yhdisteiden 3-MP ja 30ab suhteellisen erotuksen keskiarvon tulee olla alle 14 %. Massaerotus määritettiin sekä uudelle että vanhalle laitteelle. [5; 11.]

Absoluuttinen erotus laskettiin KAROn yhdisteiden 3-MP ja 30ab suhteesta vähentämällä näytteestä 1 tai 2 muiden näytteiden vastaavat lukuarvot.

Suhteellinen erotus laskettiin näytteille vähentämällä absoluuttisesta erotuksesta näytteiden keskiarvo, ja kertomalla saatu luku 100:lla. Tulos saadaan prosentteina.

Kolonnin resoluutio

Kolonnin resoluutio määritettiin kahdelle yhdisteparille, 2-MP:lle ja 3-MP:lle (m/z 192), joiden retentioajat ovat ajo-ohjelman puolessa välissä, sekä 31abR:lle ja 31abS:lle (m/z 191), joiden retentioajat ovat ajo-ohjelman loppupuolella. Resoluution määrittämiseen käytettiin KAROa, joka analysoitiin kymmenen kertaa. [5; 11.]

Resoluutio (R_s) laskettiin tuloksista kaavalla:

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{w_1 + w_2},$$

jossa R_s = resoluutio, t_1 = 3-MP:n tai 31abS:n retentioaika, t_2 = 2-MP:n tai 31abR:n retentioaika, w_1 = 3-MP:n tai 31abS:n piikin puolikorkeuden leveys ja w_2 = 2-MP:n tai 31abR:n piikin puolikorkeuden leveys. [5; 11.]

Yhdisteparien piikkien tulee erota täydellisesti toisistaan. Yhdisteparin 2-MP ja 3-MP resoluution tulee olla 1 tai enemmän. Yhdisteparin 31abR ja 31abS resoluution tulee olla 1,2 tai enemmän. [5; 11.]

Ionikromatogrammit

Teknisessä raportissa (CEN/TR 15522-2) on esitelty tutkittavien ionien yhdisteiden muodostamat ionikromatogrammit liitteissä D ja E. Laitteiston toimintakunto tarkistettiin analysoimalla SINTEF-öljyseos ja KARO sekä uudella että vanhalla laitteella. SINTEF-öljyseoksesta ja KAROsta tulostettiin ionikromatogrammit. Saatuja ionikuvia verrattiin uuden ja vanhan laitteen kesken sekä tekniseen raporttiin. [5; 11.]

Ensisijaisesti visuaalisesti verrattavia ioneja ovat 85, 191, 217, 218, 231, 192, 198, 206, 212, 216, 220, 226, 234 ja 270. Tarvittaessa verrataan myös ioneja 83, 123, 128, 134, 138, 142, 148, 152, 154, 156, 162, 166, 168, 170, 176, 178, 180, 184, 190, 194, 202, 205, 215, 208, 219, 228, 230, 240, 242, 244, 252, 256, 276, 278 ja 284. [5; 11.]

Lineaarisuus ja toteamisraja

Laitteiston lineaarisuus määritettiin kevyelle polttoaineelle ja raskaalle polttoaineelle. Samalla määritettiin pienin pitoisuus, jossa etsittävät yhdisteet ovat vielä havaittavissa. Lineaarisuus ja toteamisraja määritettiin sekä uudelle että vanhalle laitteelle. [5; 11.]

Kaasuöljystä tehtiin laimennokset dikloorimetaaniin. Laimennokset olivat pitoisuudeltaan 6,25; 12,5; 25; 50 ja 1000 µl/l (taulukko 1). Näytteitä injektointiin 1 µl automaattisella näytteensyöttäjällä laitteistoon. Kaasuöljystä seurattiin yhdisteiden C12 ja C19 retentioaikaa ja pinta-alaa. Tuloksien lineaarisuus ja saatujen kromatogrammien visuaalisuus tarkistettiin. [5; 11.]

Taulukko 1. Laimennosten valmistaminen kaasuöljystä [11].

Kaasuöljy	
1,25 µl / 200 ml	6,25 µl/l
1,25 µl / 100 ml	12,5 µl/l
1,25 µl / 50 ml	25 µl/l
1 µl / 20 ml	50 µl/l
10 µl / 20 ml	500 µl/l
20 µl / 20 ml	1000 µl/l

Raskaasta polttoöljystä tehtiin laimennokset dikloorimetaaniin. Laimennokset olivat pitoisuudeltaan 25, 50, 100, 200 ja 400 mg/l (taulukko 2). Näytteitä injektointiin 1 µl automaattisella näytteensyöttäjällä laitteistoon. Raskaasta polttoöljystä seurattiin yhdisteiden C17 ja C30 retentioaikaa ja pinta-alaa. Tuloksien lineaarisuus ja saatujen kromatogrammien visuaalisuus tarkistettiin. [5; 11.]

Taulukko 2. Laimennosten valmistaminen raskaasta polttoöljystä [11].

Raskas polttoöljy	
4,9 mg / 200 ml	25 mg/l
10,3 mg / 200 ml	50 mg/l
10,8 mg / 100 ml	100 mg/l
10,9 mg / 50 ml	200 mg/l
10,7 mg / 25 ml	400 mg/l

Toistettavuus

Menetelmän toistettavuus määritettiin KAROn toistoanalyseilla, joita suoritettiin kahtena päivänä. KARO analysoitiin kymmenen kertaa. Toistettavuuden määrittämiseen käytettiin yhdisteiden normatiivisia sekä informatiivisia suhteita. Kaikille suhteille laskettiin keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat (RSD %). Kaikkien yhdisteiden suhteellisen keskihajonnan tulee olla alle 5 %. [5; 11.]

7.3.3 Ristiinvalidointi

Validoinnin lisäksi tehtiin ristiinvalidointi todellisilla tutkimuspyyntöihin liittyvillä näytteillä uuden (KRP-43) ja vanhan (KRP-31) laitteen välillä. Ristiinvalidointiin valittiin kolme erilaista tutkimuspyyntöä, jotka sisälsivät erityyppisiä öljynäytteitä. Kaikkiaan 11 öljynäytettä analysoitiin (taulukko 3), ja niistä saatuja tuloksia verrattiin toisiinsa pyyntökohteisesti.

Taulukko 3. Ristiinvalidoinnissa käytetyt tutkimuspyynnöt.

Pyyntö	Näytteet	Kommentit
1	1 - 5	Näytteissä 1 - 5 todettiin raakaöljyä.
2	1, 3, 5	Näytteissä 1, 3 ja 5 todettiin mineraaliöljypohjaista voiteluöljyä.
3	1 - 3	Näytteissä 1 - 3 todettiin mineraaliöljypohjaista kaasuöljyä.

Tutkimuspyyntöihin liittyvät skenaariot:

1. Öljynporauslautalla on havaittu jatkuva vuoto putkistossa kohdassa, jossa usean porausyksikön putkistot yhdistyvät. Yhden putkiston epäillään vuotavan. Näytteet 1 - 2 ovat päästönäytteitä merestä. Näytteet 3 - 4 ovat vertailunäytteitä kahdesta eri porausyksiköstä. Näyte 5 on öljyjen seos.
2. Satamassa olleessa laivassa on ollut tekninen vika, jolloin laivasta epäillään valuneen öljyä mereen. Näyte 1 on päästönäyte merestä. Näyte 3 on vertailunäytteitä laivasta. Näyte 5 on päästönäyte, joka on otettu muutamaa päivää aikaisemmin satamasta.

3. Laituriin kiinnittyneestä huviveneestä epäillään valuneen öljyä mereen. Näyte 1 on vertailunäyte huviveneen polttoainesuodattimesta. Näytteet 2 - 3 ovat päästönäytteitä merestä.

7.4 Tulokset

7.4.1 Laitteiston puhtaus

Laitteella KRP-43 SIM-pohja-ajo on hyväksyttävä, jos retentioaika-alueella 4 min - 50 min ei ole abundanssia 1000 suurempaa piikkiä. Mikäli laitteella on havaittavissa piikkejä samalla retentioaika-alueella vasteella 1000 - 6000 abundanssia, tulee pohja-ajon ionit tulostaa ja tarkastaa, ettei tarkasteltavalla retentioaika-alueella ole seuraavaa näyttää häiritseviä piikkejä. [12.]

Uudella laitteella (KRP-43) havaittiin huomattavasti suurempia pohjan epäpuhtauspiikkejä kuin vanhalla laitteella. Todennäköisesti tämä johtuu uuden laitteen paremmasta herkkyydestä. [12.]

7.4.2 Massaerotus

Massaerotus saatiin laskemalla tuloksista suhteellinen erotus, ja suhteelliselle erotukselle keskiarvo. Suhteellisen erotuksen keskiarvon tulee olla alle 14 %. Massaerotus laskettiin yhdisteiden 3-MP ja 30ab keskinäiselle suhteelle kymmenen toiston avulla. Näytteille laskettiin yhdisteiden 3-MP ja 30-ab pinta-alojen suhde. Näytteelle 1 ja näytteelle x (2 - 10) laskettiin keskiarvo, absoluuttinen erotus ja suhteellinen erotus (taulukko 4). Samalla tavalla laskettiin vastaavat arvot myös näytteelle 2. [12.]

Taulukko 4. Esimerkki taulukosta, jossa on laskettu uuden laitteen näytteelle 1 ja näytteille x (2 - 10) keskiarvo, absoluuttinen erotus ja suhteellinen erotus [12].

Näyte x	Näyte 1 (3-MP/30ab)	Näyte x (3-MP/30ab)	Keskiarvo (x)	Absoluuttinen erotus	Suhteellinen erotus (%)
2	1,029	1,027	1,028	0,002	0,2
3	1,029	1,024	1,026	0,005	0,5
4	1,029	1,035	1,032	0,006	0,6
5	1,029	0,991	1,010	0,037	3,7
6	1,029	1,036	1,032	0,007	0,7
7	1,029	1,067	1,048	0,039	3,7
8	1,029	1,011	1,020	0,018	1,7
9	1,029	1,005	1,017	0,023	2,3
10	1,029	0,993	1,011	0,036	3,5

Massaerotukseksi saatiin uudelle laitteelle 1,9 % ja vanhalle laitteelle 5,4 % [12.].

Molemmat laitteet täyttävät massaerotukselle asetetut vaatimukset. Uuden laitteen massaerotus on parempi kuin vanhan laitteen. Vanhan laitteen tuloksiin vaikuttaa se, että käytetyt KAROt olivat kolmessa eri pitoisuudessa, kun taas uudella laitteella massaerotus määritettiin vain yhdestä pitoisuudesta. [12.]

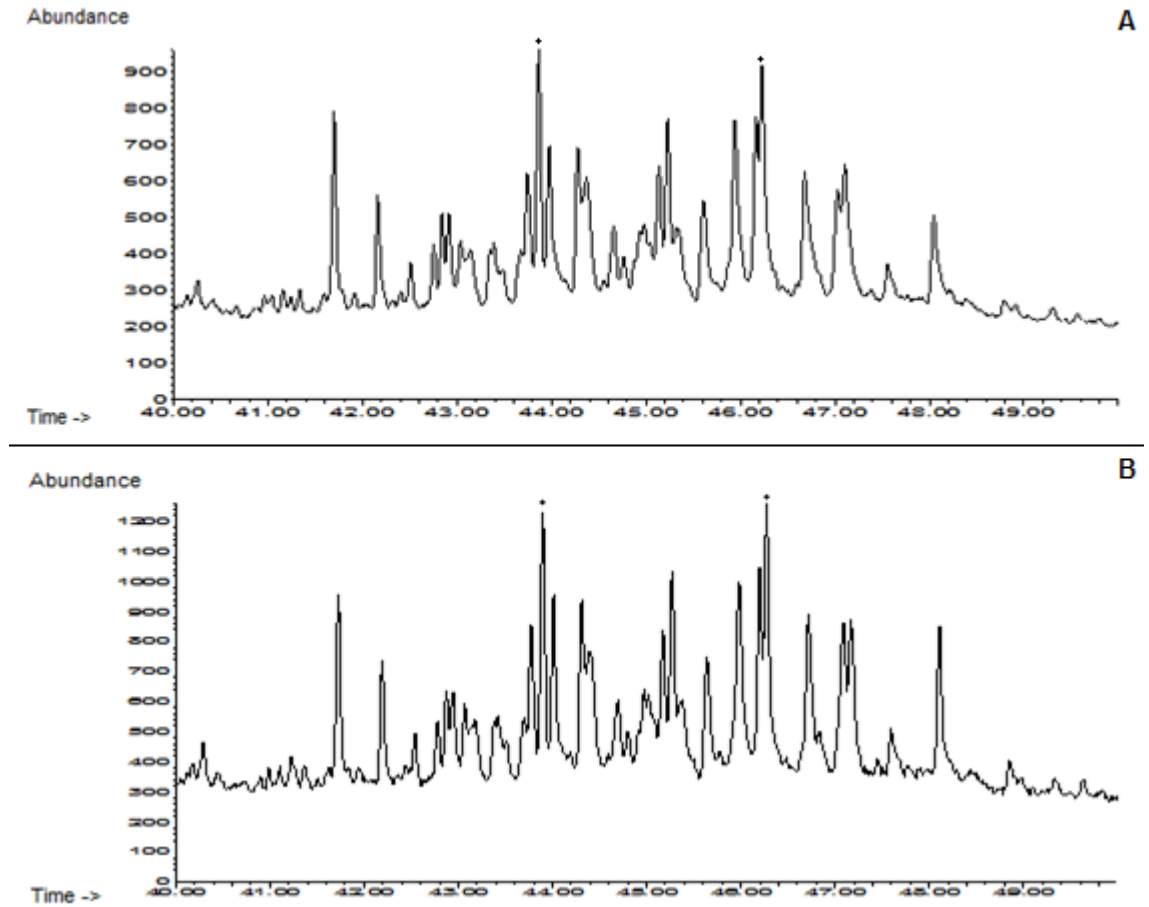
7.4.3 Kolonnin resoluutio

KAROSTA saaduille yhdisteparille 3-MP / 2-MP (m/z 192) ja 31abS / 31abR (m/z 191) laskettiin resoluutio, ja edelleen näille keskiarvo. Resoluution tulee olla yhdisteparille 3-MP / 2-MP 1 tai enemmän, ja yhdisteparille 31abS / 31abR 1,2 tai enemmän. Kolonnin resoluutioksi saatiin 1,3 yhdisteparille 3-MP / 2-MP ja 1,4 yhdisteparille 31abS / 31abR. Kolonni täyttää resoluutiolle asetetut vaatimukset. [12.]

7.4.4 Ionikromatogrammit

Verrattaessa uudella ja vanhalla laitteella analysoidun SINTEF-öljyseoksen tuloksia toisiinsa, havaittiin vain pieniä eroja joidenkin ionien kohdalla. Tämän perusteella laitteet vastaavat hyvin toisiaan. Uudella ja vanhalla laitteella analysoidun KAROn ionin 191 pohjassa havaittiin eroja. Vanhalla laitteella ionin 191 pohja nousi voimakkaasti. Lisäksi joissakin muissa ioneissa havaittiin pieniä eroja, jotka eivät olleet merkittäviä (kuva 14). Visuaalisesti KAROt vastasivat hyvin toisiaan. Tästä voidaan päätellä, että

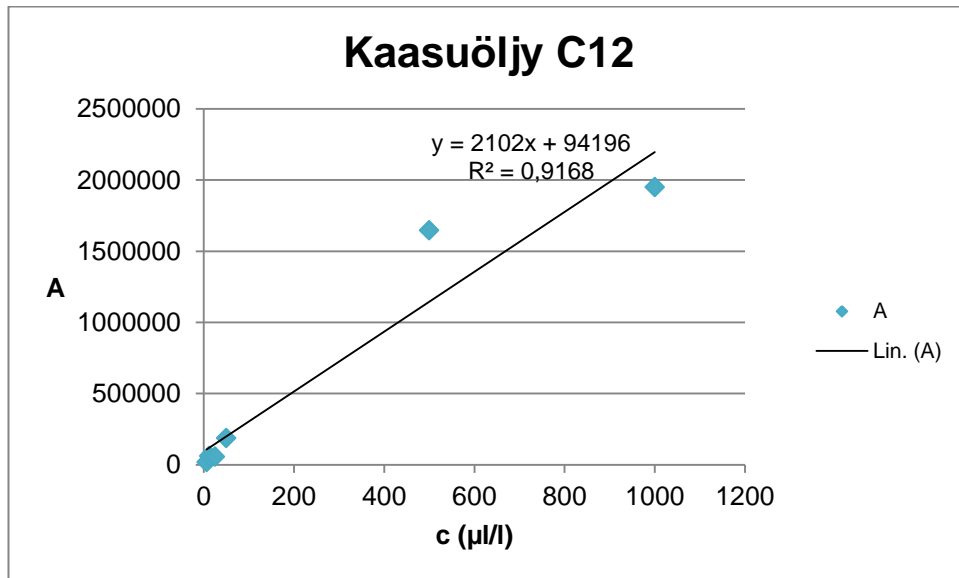
myös KAROn osalta laitteet vastaavat hyvin toisiaan. Uudella laitteella saadut SINTEF-öljyseoksen ionikuvat vastasivat hyvin myös teknisessä raportissa (CEN/TR 15522-2) esitettyjä ionikuvia. [12.]



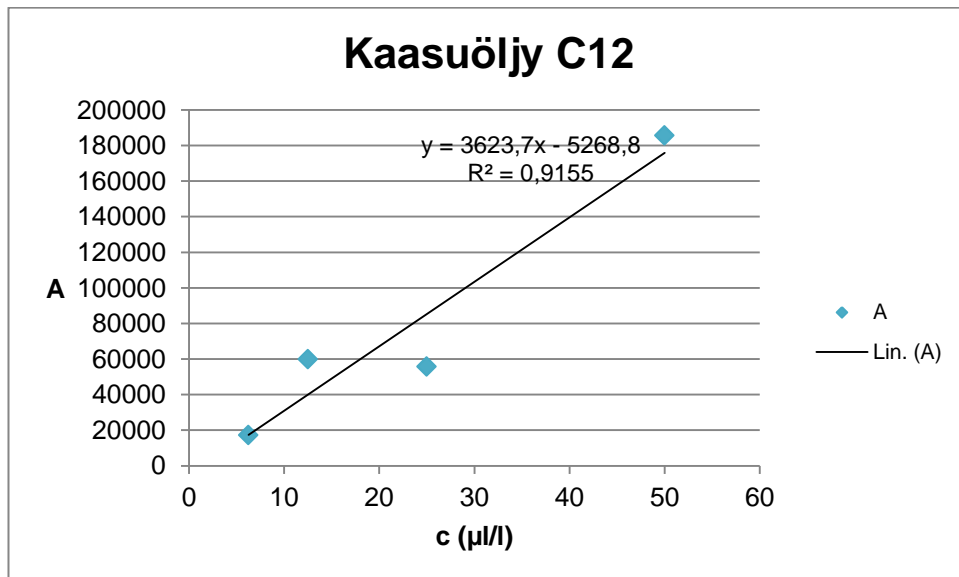
Kuva 14. KAROn ionikromatogrammi (m/z 217) (A) uudella laitteella, ja (B) vanhalla laitteella. Kromatogrammien piikkien konsentraatiosuhteissa voidaan havaita pieni ero.

7.4.5 Lineaarisuus ja toteamisraja

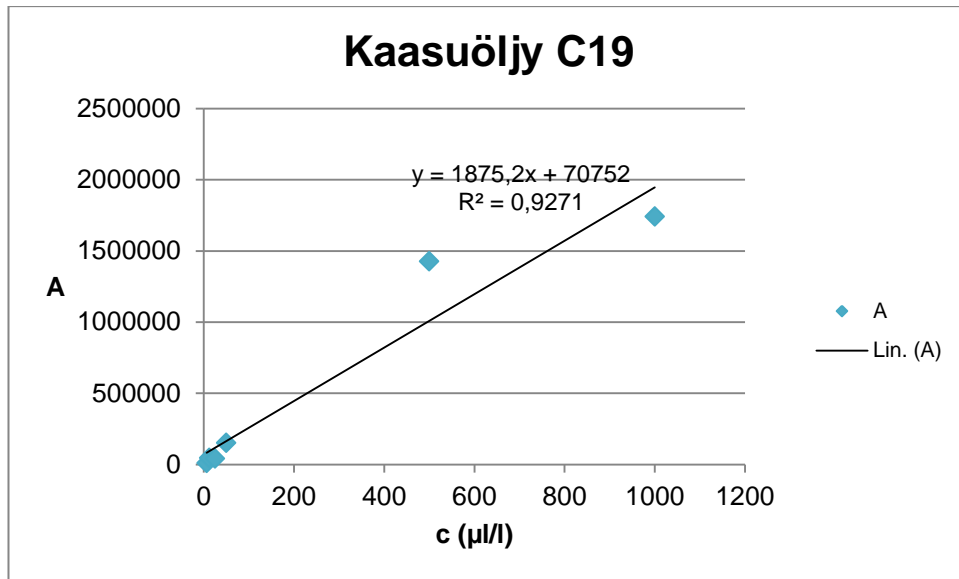
Kaasuöljyn lineaarisuus määritettiin yhdisteille C12 ja C19 [12]. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteille C12 ja C19 on esitetty kuvissa 15 - 18 uudelle laitteelle.



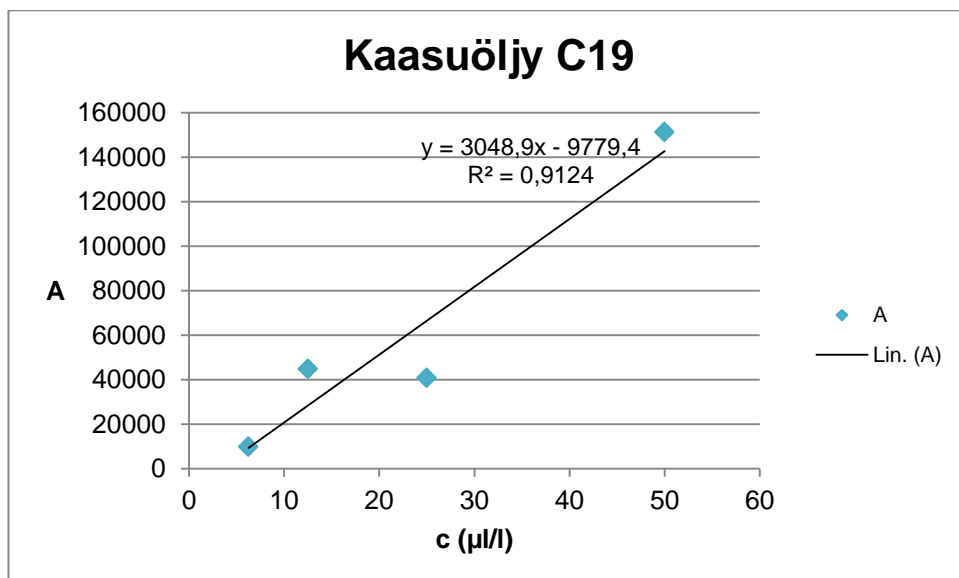
Kuva 15. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C12 pitoisuuksille 6,25 - 1000 µl/l uudella laitteella.



Kuva 16. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C12 pitoisuuksille 6,25 - 50 µl/l uudella laitteella.

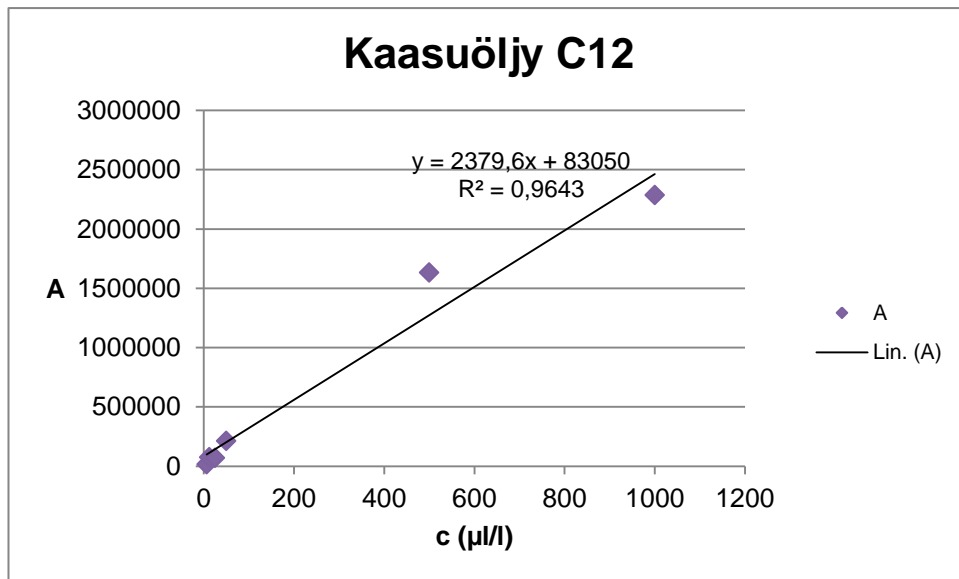


Kuva 17. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C19 pitoisuuksille 6,25 - 1000 µl/l uudella laitteella.

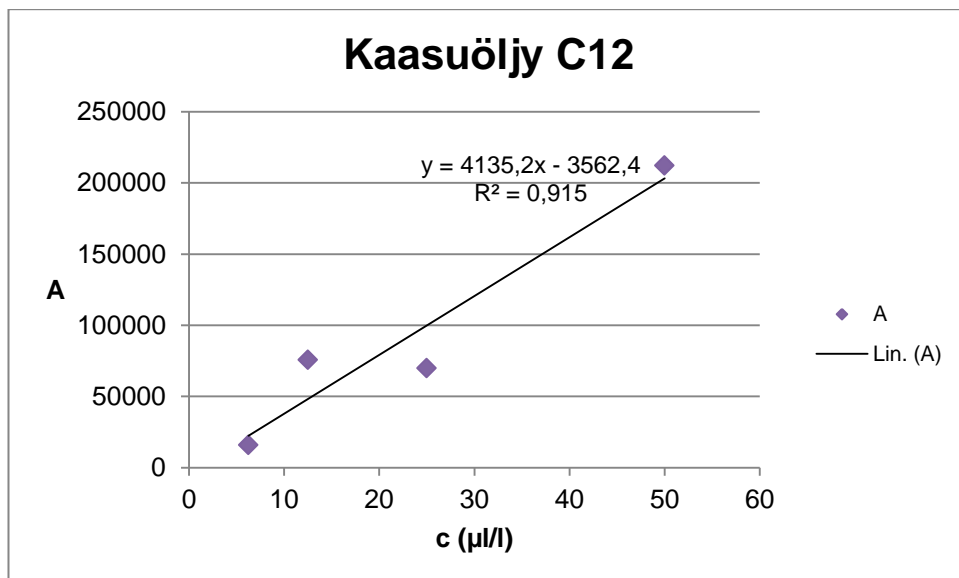


Kuva 18. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C19 pitoisuuksille 6,25 - 50 µl/l uudella laitteella.

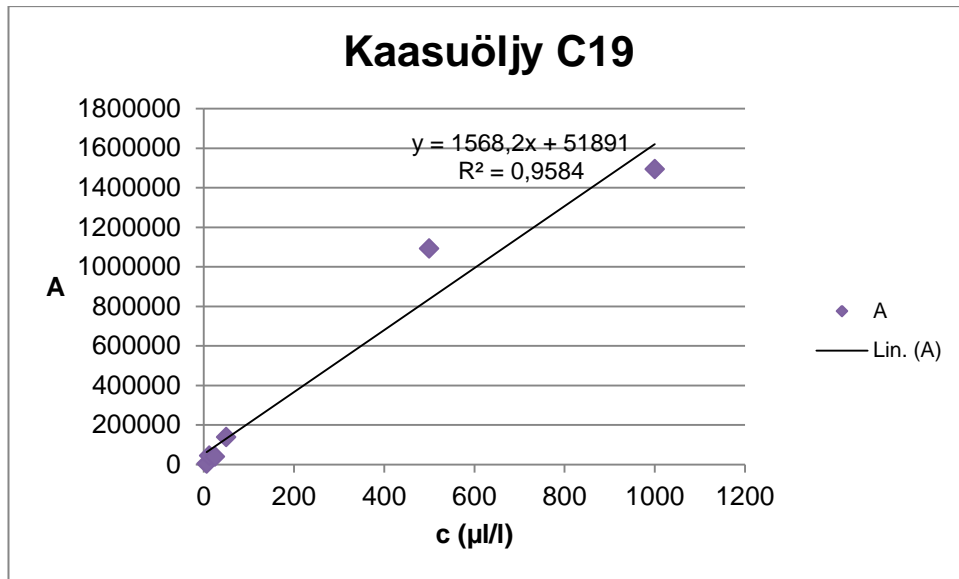
Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteille C12 ja C19 on esitetty kuvissa 19 - 22 vanhalla laitteelle.



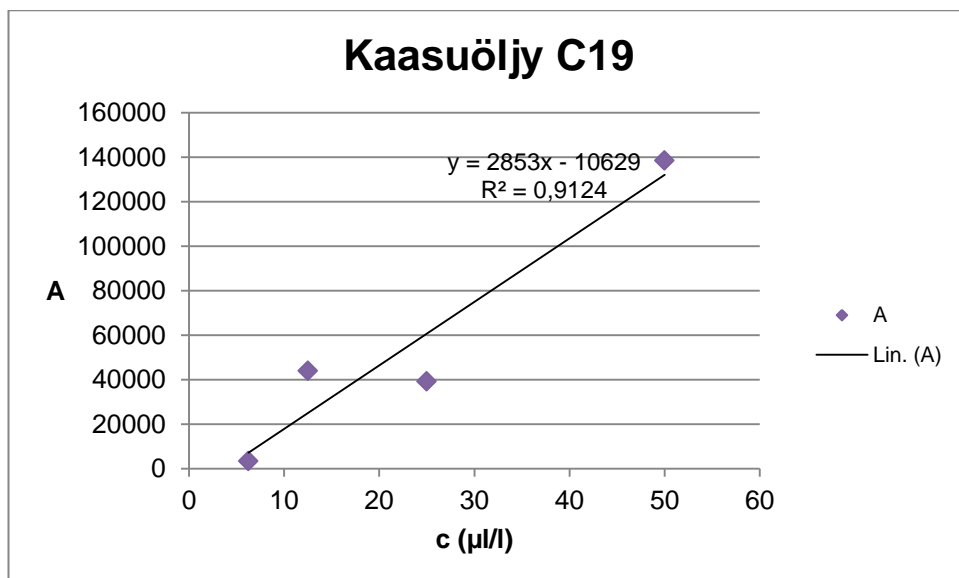
Kuva 19. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C12 pitoisuuksille 6,25 - 1000 µl/l vanhalla laitteella.



Kuva 20. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C12 pitoisuuksille 6,25 - 50 µl/l vanhalla laitteella.



Kuva 21. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C19 pitoisuuksille 6,25 - 1000 $\mu\text{l/l}$ vanhalla laiteella.

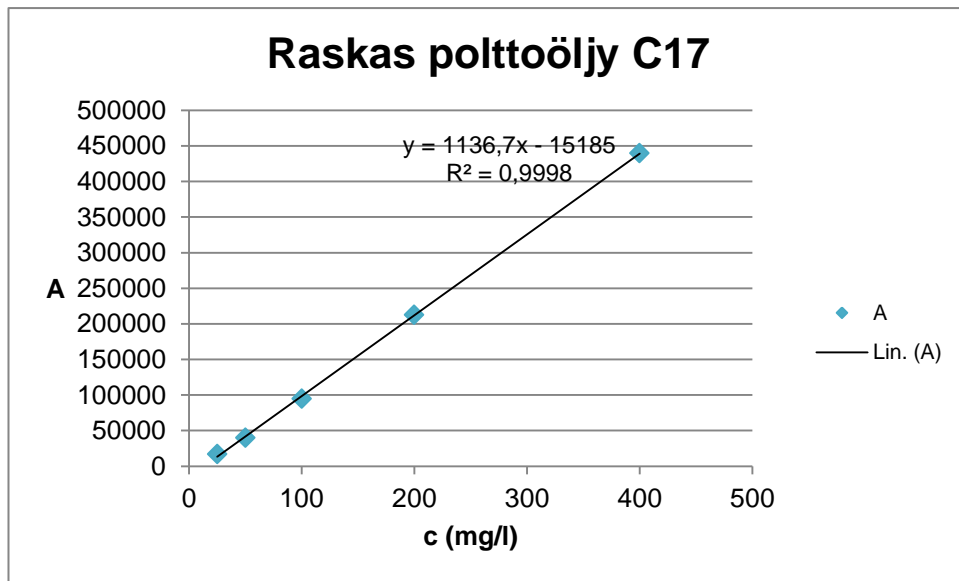


Kuva 22. Kaasuöljyn lineaarisuus yhdisteen C19 pitoisuuksille 6,25 - 50 $\mu\text{l/l}$ vanhalla laiteella.

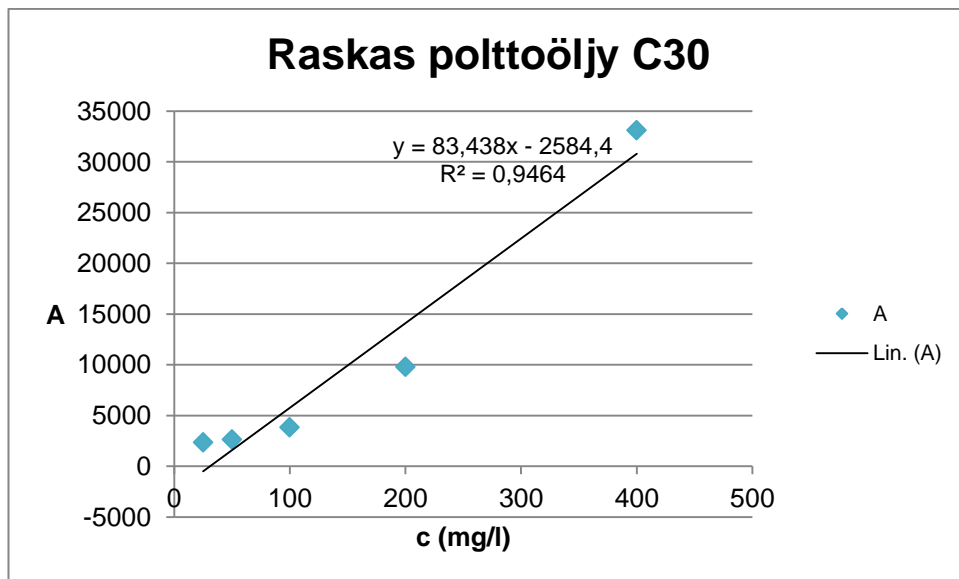
Laitteistojen (KRP-43 ja KRP-31) lineaarisuuden kaasuöljylle voidaan katsoa olevan riittävä käytetylle menetelmälle [12].

Kaasuöljyn toteamisrajaksi määritettiin sekä uudelle että vanhalle laitteelle 500 $\mu\text{l/l}$. Visuaalisesti tarkasteltaessa toteamisrajoiksi saatiin uudelle (KRP-43) laitteelle 12,5 $\mu\text{l/l}$ ja vanhalle (KRP-31) laitteelle 25 $\mu\text{l/l}$. [12.]

Raskaan polttoöljyn lineaarisuus määritettiin yhdisteille C17 ja C30 [12]. Raskaan polttoöljyn lineaarisuus yhdisteille C17 ja C30 on esitetty kuvissa 23 - 24 uudelle laitteelle.

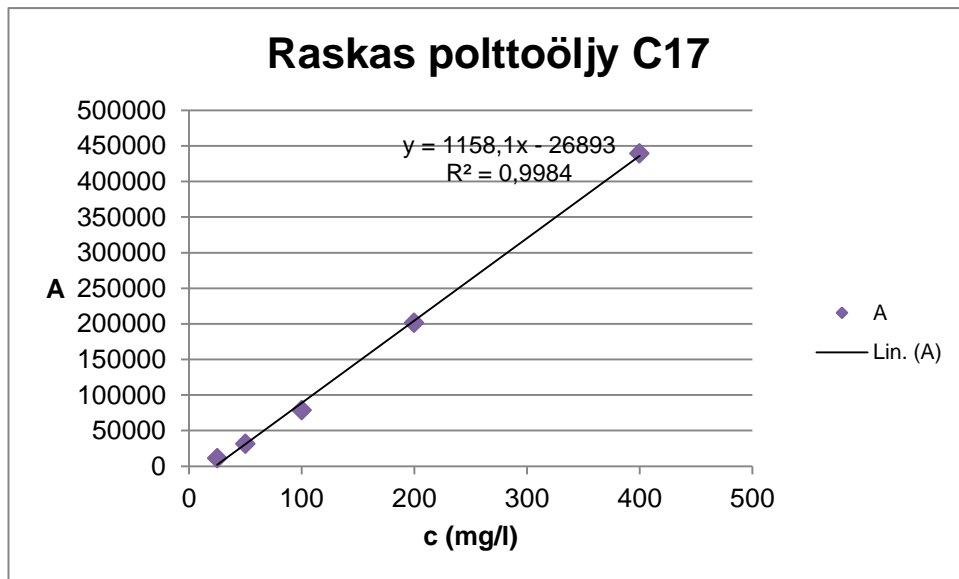


Kuva 23. Raskaan polttoöljyn lineaarisuus yhdisteen C17 pitoisuuksille 25 - 400 mg/l uudella laitteella.

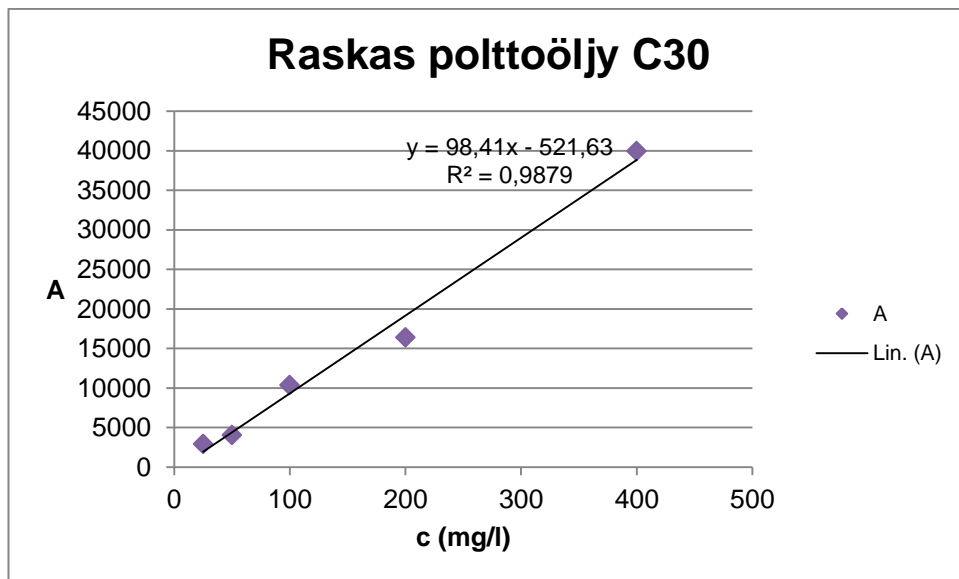


Kuva 24. Raskaan polttoöljyn lineaarisuus yhdisteen C30 pitoisuuksille 25 - 400 mg/l uudella laitteella.

Raskaan polttoöljyn lineaarisuus yhdisteille C17 ja C30 on esitetty kuvissa 25 - 26 vanhalla laitteelle.



Kuva 25. Raskaan polttoöljyn lineaarisuus yhdisteen C17 pitoisuuksille 25 - 400 mg/l vanhalla laitteella.



Kuva 26. Raskaan polttoöljyn lineaarisuus yhdisteen C30 pitoisuuksille 25 - 400 mg/l vanhalla laitteella.

Laitteistojen (KRP-43 ja KRP-31) lineaarisuuden raskaalle polttoöljylle voidaan katsoa olevan riittävä käytetylle menetelmälle [12].

Raskaan polttoöljyn toteamisrajaksi määritettiin uudelle laitteelle 100 mg/l ja vanhalle laitteelle 200 mg/l. Visuaalisesti tarkasteltaessa toteamisrajoiksi saatiin sekä uudelle (KRP-43) laitteelle että vanhalle (KRP-31) laitteelle 50 mg/l. [12.]

7.4.6 Toistettavuus

Toistettavuus saatiin laskemalla tuloksista kaikille yhdisteiden suhteille keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat (RSD %) (taulukko 5). Kaikkien yhdisteiden suhteellisen keskihajonnan tulee olla alle 5 %. [12.]

Taulukko 5. Yhdisteille lasketut keskiarvot (x), keskihajonnat (s) ja suhteelliset keskihajonnat (RSD %) [12].

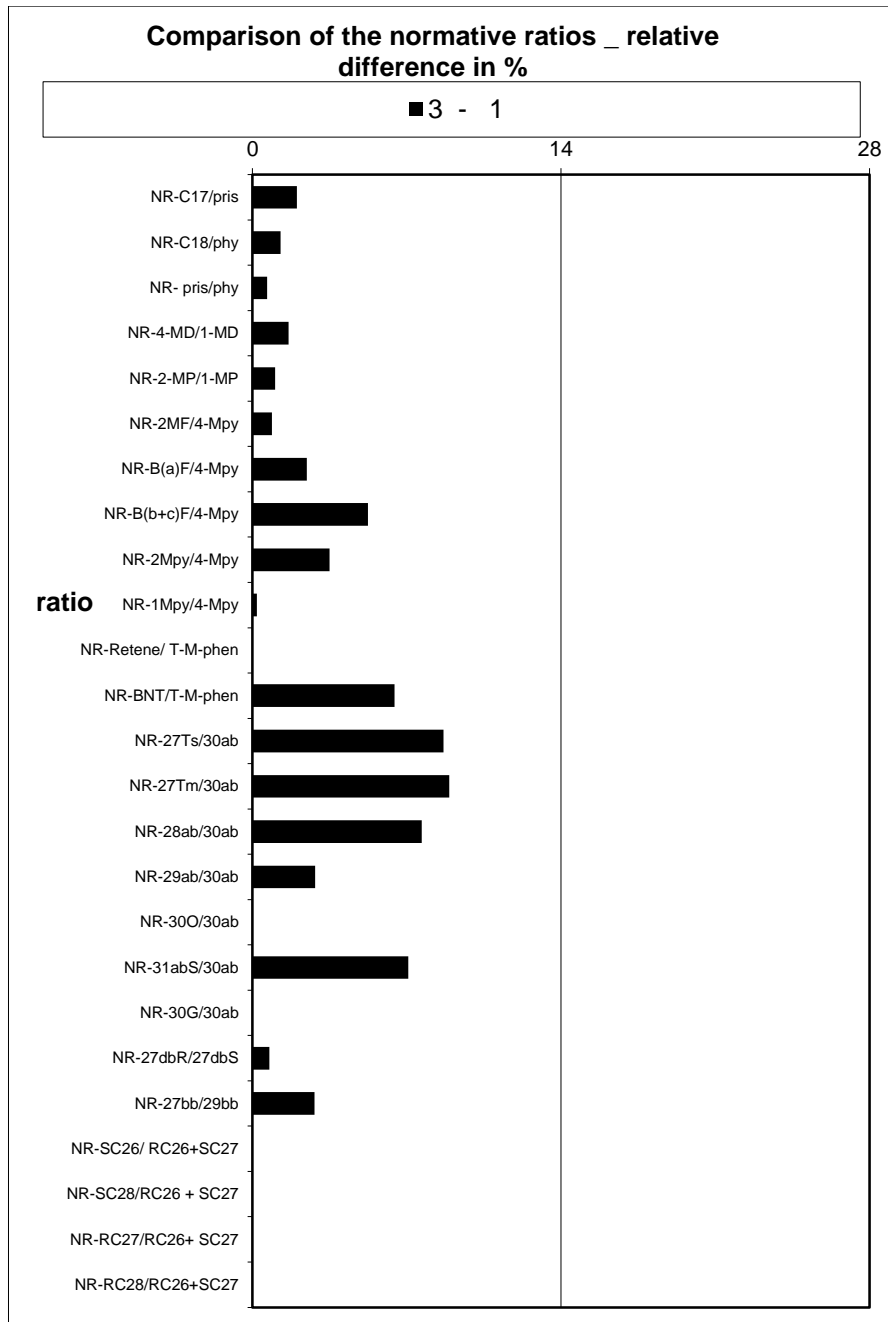
Suhteet	x	s	RSD %
NR-C17/pris	290,0	4,849	1,7
NR-C18/phy	206,0	5,406	2,6
NR- pris/phy	95,16	2,021	2,1
NR-4-MD/1-MD	180,1	3,696	2,1
NR-2-MP/1-MP	80,32	1,552	1,9
NR-2MF/4-Mpy	17,17	0,552	3,2
NR-B(a)F/4-Mpy	96,64	4,130	4,3
NR-B(b+c)F/4-Mpy	21,62	0,807	3,7
NR-2Mpy/4-Mpy	55,77	1,671	3,0
NR-1Mpy/4-Mpy	69,17	1,841	2,7
NR-Retene/ T-M-phen	167,8	4,364	2,6
NR-BNT/T-M-phen	284,9	12,16	4,3
NR-27Ts/30ab	17,39	0,631	3,6
NR-27Tm/30ab	26,46	0,925	3,5
NR-28ab/30ab	7,047	0,326	4,6
NR-29ab/30ab	67,72	2,258	3,3
NR-30O/30ab	0,0	0,0	0,0
NR-31abS/30ab	51,21	2,267	4,4
NR-30G/30ab	0,0	0,0	0,0
NR-27dbR/27dbS	57,46	1,102	1,9
NR-27bb/29bb	101,5	1,457	1,4
NR-SC26/ RC26+SC27	26,57	0,488	1,8
NR-SC28/RC26 + SC27	52,99	1,079	2,0
NR-RC27/RC26+ SC27	54,84	1,250	2,3
NR-RC28/RC26+SC27	51,21	1,577	3,1
DR-SES1/3	75,65	1,109	1,5
DR-SES2/3	57,20	1,233	2,2
DR-SES4/3	46,65	1,073	2,3
DR-SES8/3	133,7	3,975	3,0
DR-MA/1-MP	1,690	0,079	4,7
DR-C2-dbt/C2-phe	101,0	1,203	1,2
DR-C3-dbt/C3-phe	84,17	1,075	1,3
DR-C23Tr/C2-PA	26,79	0,965	3,6
DR-C28(22S)	0,0	0,0	0,0
DR-29aaS	153,9	6,004	3,9
DR-C20TA/C21TA	95,13	3,236	3,4
DR-TA21/ RC26+SC27	38,06	3,237	8,5

Suhteen DR-TA21/ RC26+SC27 suhteellinen keskihajonta ei täyttänyt kriteeriä. Tähän vaikuttanee yhdisteen DR-TA21 pieni pitoisuus näytteessä, ja näin ollen pieni pinta-alavaste. Tämä tulee huomioida analysoidessa öljynäytteitä. [12.]

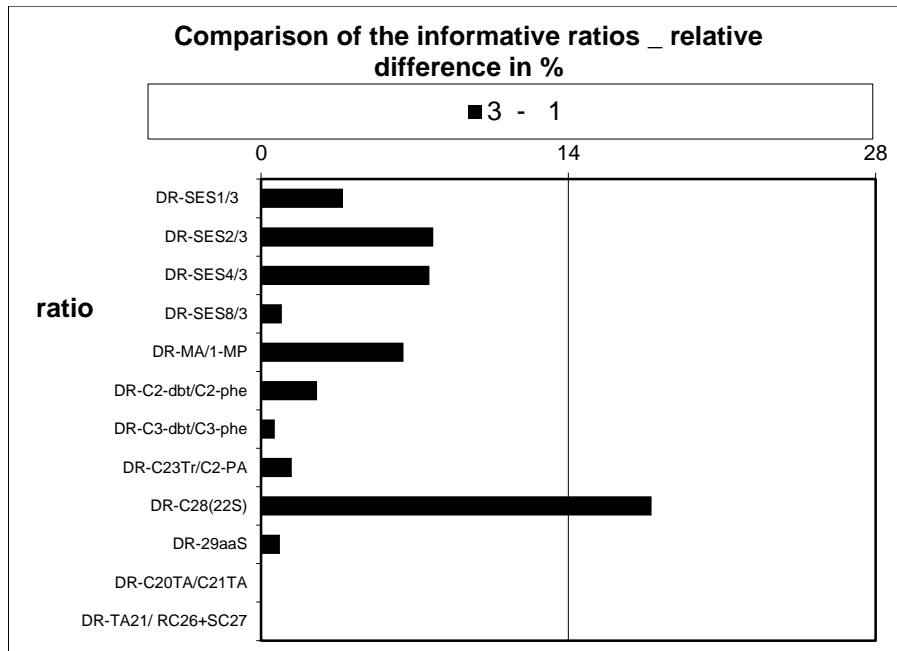
7.4.7 Ristiinvalidointi

Sekä uudella että vanhalla laitteella tutkimuspyyntöjen 1, 2 ja 3 rinnakkaiset näytteet vastasivat hyvin toisiaan. Joitakin eroja voitiin kuitenkin havaita laskentataulukoissa yhdisteiden keskinäisissä suhteissa, mutta erot eivät olleet merkittävät tulosten tulkintaa ajatellen. Erot voivat johtua siitä, että uusi laite on herkempi, jolloin osa yhdisteistä erottuu paremmin uudella laitteella. Kummallakin laitteella saaduista tuloksista olisi päädytty yhteneviin johtopäätöksiin. [12.]

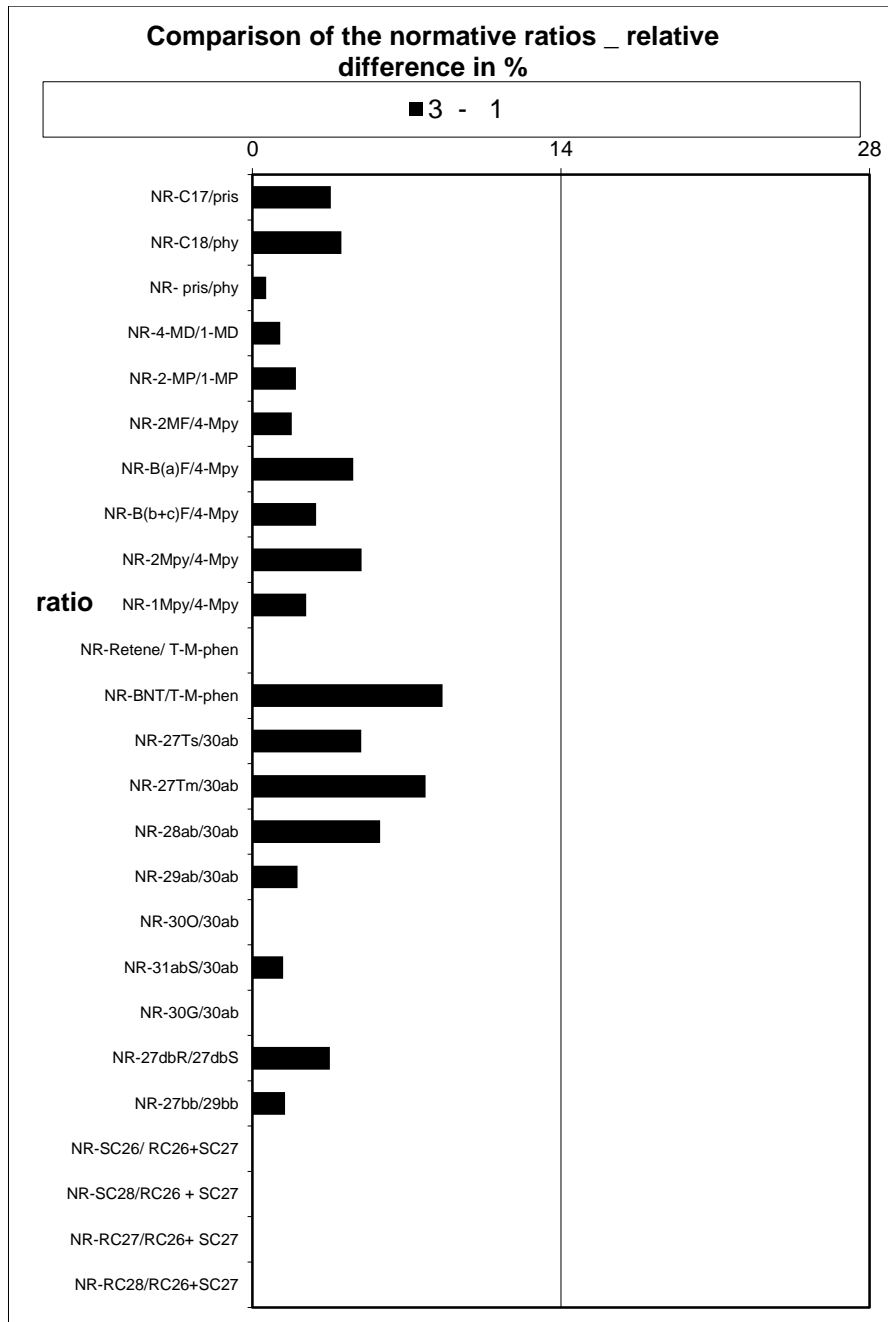
Tulosten tulkinnassa käytetään kaavioita näytteissä todettujen yhdisteiden keskinäisten suhteiden vertailuun. Yhdisteiden keskinäisten suhteiden näytteiden välillä tulee olla alle 14 %. Mikäli yhdisteiden keskinäisten suhteiden ero on yli 14 %, tulee sille löytyä selitys esimerkiksi säästymisestä. [12.] Kuvissa 27 - 30 on esitetty näytteiden normatiiviset ja informatiiviset suhteet sekä uudelle että vanhalle laitteelle.



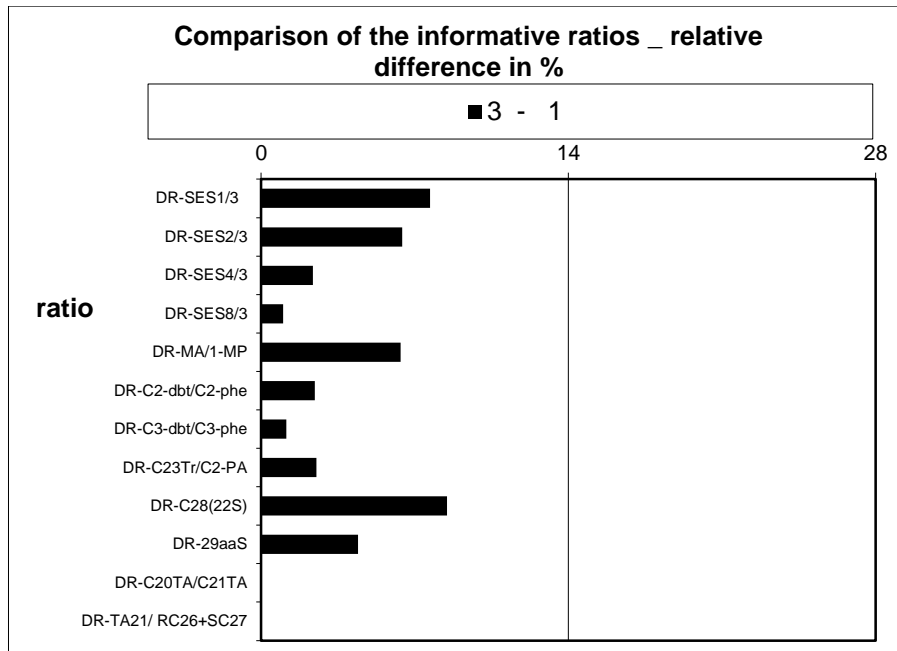
Kuva 27. Esimerkki kaaviosta, jossa vertaillaan yhdisteiden keskinäisiä suhteita. Kaaviossa on esitetty normatiivisten suhteiden suhteellinen ero (%).
 Pyyntö 2: Laivasta otettua vertailunäytettä 3 verrataan merestä otettuun päästönäytteeseen 1 uudella laitteella.



Kuva 28. Esimerkki kaaviosta, jossa vertaillaan yhdisteiden keskinäisiä suhteita. Kaaviossa on esitetty informatiivisten suhteiden suhteellinen ero prosentteina (%). Pyyntö 2: Laivasta otettua vertailunäytettä 3 verrataan merestä otettuun päästönäytteeseen 1 uudella laitteella.



Kuva 29. Esimerkki kaaviosta, jossa vertaillaan yhdisteiden keskinäisiä suhteita. Kaaviossa on esitetty normatiivisten suhteiden suhteellinen ero (%).
 Pyyntö 2: Laivasta otettua vertailunäytettä 3 verrataan merestä otettuun päästönäytteeseen 1 vanhalla laitteella.



Kuva 30. Esimerkki kaaviosta, jossa vertaillaan yhdisteiden keskinäisiä suhteita. Kaaviossa on esitetty informatiivisten suhteiden suhteellinen ero prosentteina (%). Pyyntö 2: Laivasta otettua vertailunäytettä 3 verrataan merestä otettuun päästönäytteeseen 1 vanhalla laitteella.

8 Yhteenveto ja päätelmät

Laitteiston puhtautta määritettäessä liuotinpohjissa havaittiin piikkejä, jotka todennäköisesti johtuvat uuden laitteen paremmasta herkkyydestä. Myöhemmin selvisi, että pohjissa havaitut piikit saattavatkin johtua laitteistossa olleesta viasta, joka on sittemmin korjattu. Uuden laitteen massaerotuksen havaittiin olevan parempi kuin vanhan laitteen. Kolonni täyttää resoluutiolle asetetut vaatimukset. Standardien ionikromatogrammien havaittiin vastaavan hyvin vanhan ja uuden laitteen kesken. Lineaarisuuden havaittiin olevan kaasujöllylle ja raskaalle polttoöljöllylle riittävä käytetylle menetelmälle. Kaasujöllyn toteamisrajaksi määritettiin 500 µl/l ja raskaan polttoöljlyn toteamisrajaksi 100 mg/l. Visuaalisen tarkastelun perusteella kaasujöllyn ja raskaan polttoöljlyn toteamisrajat olisivat voineet olla huomattavasti pienemmät. Öljyt voidaan havaita visuaalisesti pienempinä pitoisuuksina kuin ne voidaan toistettavasti integroida.

Ristiinvalidoinnissa sekä uudella että vanhalla laitteella analysoitujen tutkimuspyyntöjen näytteet vastasivat hyvin toisiaan. Kummallakin laitteella saaduista tuloksista olisi päädytty yhteneviin johtopäätöksiin.

Uusi laite (KRP-43) osoittautui edellistä laitetta (KRP-31) herkemäksi ja toistettavammaksi. Uusi laite täyttää sille asetetut vaatimukset, ja sitä voidaan käyttää öljyjen identifiointiin akkreditoidulla menetelmällä (ÖLJY2). [12.]

Lähteet

- 1 Suomen kansallinen ympäristörikosseurantaryhmä. Ympäristörikoskatsaus vuodelta 2014. 2015.
- 2 Kankaanpää, Harri – Haapasaari, Heli – Hario, Martti – Hietala, Meri – Jørgensen, Kristen – Lehtonen, Kari – Leppäkoski, Erkki – Luhtasela, Ulla – Lukkari, Kaarina – Ronkainen, Minna – Rousi, Heta – Venesjärvi, Riikka – Sainio, Pirjo – Viitala, Niina – Vuorinen, Pekka. Ympäristöhallinnon ohjeita 6/2012. Itämerellä tapahtuvien öljyvahinkojen ekologiset seuraukset: Suomen kansallinen toimintasuunnitelma. Helsinki: Suomen ympäristökeskus (SYKE). 2012.
- 3 WWF. Verkkodokumentti. <<http://wwf.fi/alueet/itameri/>> Viitattu 3.11.2015.
- 4 Neste - Öljystä muoveihin. 3. painos. Espoo: Neste Oy. 1992.
- 5 CEN/TR 1522-2. Oil spill identification – Waterborne petroleum and petroleum products – Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses. 2012.
- 6 Wang, Zhendi – Stout, Scott A. Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. Academic Press. 2007.
- 7 Wikipedia. Kuva. <[https://en.wikipedia.org/wiki/Tarball_\(oil\)#/media/File:Tarball.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Tarball_(oil)#/media/File:Tarball.jpg)> Viitattu 6.12.2015.
- 8 Viitala, Niina. Öljynäytteiden otto-ohje Rajavartiolaitokselle. Keskusrikospoliisi. 2015.
- 9 Viitala, Niina. Neste-, maa-aines ja imeytysliinanäytteissä todettujen öljytuotteiden määrittäminen ja keskinäinen vertailu kaasukromatografisesti (FID). Työohje. Keskusrikospoliisi. 2015.
- 10 Viitala, Niina. Neste-, maa-aines ja imeytysliinanäytteissä todettujen öljytuotteiden määrittäminen ja keskinäinen vertailu kaasukromatografia-massaspektrometrisesti. Työohje. Keskusrikospoliisi. 2015.
- 11 Viitala, Niina. Uuden kaasukromatografi-massaspektrometrin käyttöönotto menetelmälle RLAB-ÖLJY2. Validointisuunnitelma. Keskusrikospoliisi. 2015.
- 12 Viitala, Niina - Hostikka, Anna. Uuden kaasukromatografi-massaspektrometrin käyttöönotto menetelmälle RLAB-ÖLJY2. Validointiraportti. Keskusrikospoliisi. 2015.

Validoinnissa integroitavat yhdisteet

Taulukko 1. Validoinnissa integroitavat yhdisteet.

Ioni (m/z)	Yhdiste	Lyhenne
85	dodecane	C12
85	heptadecane	C17
85	nonadecane	C19
85	triacontane	C30
192	3-methylphenanthrene	3-MP
192	2-methylphenanthrene	2-MP
191	17 α (H),21 β (H)-hopane	30ab
191	17 α (H),21 β (H), 22S-homohopane	31abS
191	17 α (H),21 β (H), 22R-homohopane	31abR

Integroitavat yhdisteet

Taulukko 1. Öljystä integroitavat yhdisteet.

	Ioni (m/z)	Yhdiste	Lyhenne
1	85	heptadecane	C17
2	85	pristane	Pr
3	85	octadecane	C18
4	85	phytane	Phy
5	198	4-methyldibenzothiophene	4-MDBT
6	198	1-methyldibenzothiophene	1-MDBT
7	192	2-methylphenanthrene	2-MP
8	192	1-methylphenanthrene	1-MP
9	216	2-methylfluoranthene	2-MFL
10	216	benzo(a)fluorene	BaF
11	234	retene	Retene
12	216	benzo(b+c)fluorene	B(c+b)F
13	216	2-methylpyrene	2-Mpy
14	216	4-methylpyrene	4-Mpy
15	216	1-methylpyrene	1-Mpy
16	234	tetra-methyl-phenantrene	T-M-phen
17	234	benzo[b]naphto(1,2-d)thiophene	BNT
18	217	13 β (H),17 α (H), 20S-cholestane (diasterane)	27dbS
19	217	13 β (H),17 α (H), 20R-cholestane (diasterane)	27dbR
20	218	5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20R-cholestane + 5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20S-cholestane	27bbR+S
21	191	18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane	27Ts
22	231	C26, 20S-triaromatic sterane	SC26TA
23	191	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane	27Tm
24	231	C26, 20R- + C27, 20S-triaromatic steranes	RC26TA+SC27TA
25	218	24-ethyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20R-cholestane + 24-ethyl-5 α (H),14 β (H),17 β (H), 20S-cholestane	29bbR+S
26	191	17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopane	28ab
27	231	C28, 20S-triaromatic sterane	SC28TA
28	191	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane	29ab
29	231	C27, 20R-triaromatic sterane	RC27TA
30	191	18 α (H)-oleanane	30O
31	191	17 α (H),21 β (H)-hopane	30ab
32	231	C28, 20R-triaromatic sterane	RC28TA
33	191	17 α (H),21 β (H), 22S-homohopane	31abS
34	191	gammacerane	30G
35	152	C1-decalins	C1-de

Taulukko 2. Öljyistä integroitavat yhdisteet, jatkuu taulukosta 1.

	Ioni (m/z)	Yhdiste	Lyhenne
36	128	naphthalene	N
37	142	C1-naphthalenes	C1-n
38	123	C ₁₅ H ₂₈ -sesquiterpane	SES 1
39	162	C2-benzothiophenes	C2-bt
40	156	C2-naphthalenes	C2-n
41	123	C ₁₅ H ₂₈ -sesquiterpane	SES 2
42	123	C ₁₅ H ₂₈ -8β(H)-drimane	SES 3
43	123	C ₁₅ H ₂₈ -sesquiterpane	SES 4
44	123	C ₁₆ H ₃₀ -8β(H)-homodrimane	SES 8
45	180	C1-fluorenes	C1-f
46	194	C2-fluorenes	C2-f
47	192	methylanthracene	MA
48	212	C2-dibenzothiophenes	C2-dbt
49	191	C2-phenantrenes (highest peak)	C2-phe-hp
50	206	C2-phenanthrenes	C2-phe
51	226	C3-dibenzothiophenes	C3-dbt
52	220	C3-phenanthrenes	C3-phe
53	234	C4-phenanthrenes	C4-phe
54	191	C23 tricyclic diterpane	C23Tr
55	191	C24 tricyclic diterpane	C24Tr
56	230	C2-fluoranthenes	C2-fl
57	231	C20-triaromatic sterane	C20TA
58	191	C25 tricyclic diterpane (a+b)	C25Trab
59	231	C21-triaromatic sterane	C21 TA
60	242	C1-chrysenes	C1-chr
61	191	C28 tricyclic terpane	C28 (22S)
62	191	C29 tricyclic terpane	C29 (22S)
63	218	24-methyl-5α(H),14β (H),17β(H), 20R-cholestane + 24-methyl-5α(H),14β (H),17β(H), 20S-cholestane	28bbR+S
64	217	24-methyl-5α(H),14α(H),17α(H), 20R-cholestane	28aaR
65	217	24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H), 20S-cholestane	29aaS
66	217	24-ethyl-5α(H),14β (H),17β(H), 20R- cholestane + 24-ethyl-5α(H),14β (H),17β(H), 20S- cholestane	29bbR+S
67	217	24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H), 20R-cholestane	29aaR
68	191	18α(H)-30-norneohopane	29Ts
69	191	17β(H),21α(H)-hopane (moretane)	30ba
70	191	17α(H),21β(H), 22S-bishomohopane	32abS