

Jyri Tiusanen

PID-MITTARIN KÄYTTÖ MAAPERÄ- NÄYTTEENOTOSSA

Opinnäytetyö
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

2019



Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu

Tekijä	Tutkinto	Aika
Jyri Tiusanen	Insinööri (AMK)	Marraskuu 2019
Opinnäytetyön nimi PID-mittarin käyttö maaperänäytteenotossa		44 sivua 31 liitesivua
Toimeksiantaja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu oy		
Ohjaaja Marjatta Lehesvaara		
Tiivistelmä <p>Kannettavia PID-mittareita käytetään Kaakkois-Suomen korkeakoulun ympäristötekniikan koulutusohjelman näytteenottajien sertifiointiin tähtäävässä koulutuksessa. PID-mittarit havaitsevat pieniäkin määriä ilmaan haihtuneita orgaanisia yhdisteitä suurella varmuudella. Tämän työn tavoitteena oli lisätä Tiger PID-mittarin tuntemusta kenttämittausten apuvälineenä. Työn tutkimusongelmiksi asetettiin ihanteellisen mittausravon rekisteröintiajankohdan määrittäminen mittauksen aikana sekä mahdollisten matriisi-yhdistevuorovaikutusten tutkiminen.</p> <p>Työn teoriaosuudessa tutkimusongelmia lähestytään kartoittamalla maaperän ominaisuuksia, Suomen yleisiä maaperätyyppejä sekä maaperän pilaantumista orgaanisilla yhdisteillä ja pilaantumisen lainsäädäntöä. Lisäksi tutustutaan haihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin sekä näiden erityisominaisuuksiin sekä käyttöön maata potentiaalisesti pilaavissa toiminnoissa, kuten polttoaineiden lisäaineissa. PID-mittarin toimintaan tutustutaan ja etenkin fotoionisaation ilmiöön ja siihen vaikuttaviin tekijöihin perehdytään.</p> <p>Työn käytännön osuus suoritettiin laboratoriotutkimuksena Xamkin ympäristötekniikan laboratoriossa. Matriisit valmistettiin kontrolloidusti pussitavarana myytävistä turpeesta sekä hiekasta. Tutkittavat yhdisteet olivat MTBE sekä heksaani, ja näytteiden pitoisuus saatettiin mahdollisimman lähelle 25 mg/kg pitoisuutta. Mittaukset suoritettiin ennalta valmistellun mittaus suunnitelman mukaisesti.</p> <p>Ihanteelliseksi mittaussikkunaksi määritettiin käytetyllä mittarilla ja näytepusseilla 50–60 sekuntia. MTBE:n ja näytteen sisältämän kosteuden välillä havaittiin selvä vuorovaikutussuhde. Matriisin kuiva-ainepitoisuuden laskiessa MTBE:llä pilattujen näytteiden mitattu vaste nousee moninkertaiseksi. Heksaanilla vastaavaa käyttäytymistä ei havaittu.</p>		
Asiasanat VOC, näytteenotto, maaperä, pilaantunut maa-alue		

Author (authors)	Degree	Time
Jyri Tiusanen	Bachelor of Engineering	November 2019
Thesis title		44 pages 31 pages of appendices
Utilizing a photoionization detector (PID) in soil sampling		
Commissioned by		
South Eastern Finland university of applied sciences		
Supervisor		
Marjatta Lehesvaara		
Abstract		
<p>Portable PIDs are used in the South-Eastern Finland university of applied science's sampling certification training. PIDs are known for their ability to detect trace amounts of volatile organic compounds (VOCs) in the air. The aim of this thesis was to deepen the knowledge and usability of PIDs in soil sampling. The two defined research questions were the determination of optimal timeframe for recording a single datapoint during a measurement from bagged soil samples, and to scrutinize several matrix-compound interactions.</p> <p>The research questions act as a framework for the theoretical part of this thesis. Soil types and properties are defined and common soil types in Finnish soils are studied. Soil contamination via organic compounds, the contamination vectors and Finnish legislation regarding the matter are considered. Great focus is put on VOCs. The applications of VOCs and their behavior in soil contamination situations are discussed. The method of function of a PID and the process of photoionization are reviewed.</p> <p>The practical part of the thesis was carried out as a laboratory study in the Xamk's laboratory of environmental engineering. In order to achieve the highest possible level of control over the test procedure, the matrices were produced using commercial peat and sand. Used compounds, MTBE and hexane, were also carefully administered to samples to achieve a concentration of 25 mg/kg in the samples. Measurements were carried out following a pre-determined plan of action.</p> <p>The optimal measurement window for registering the measurement value was determined to be between 50 and 60 seconds. A distinct correlation between samples contaminated with MTBE and dry matter content of the sample was found. Hexane did not exhibit similar behavior.</p>		
Keywords		
VOC, soil sampling, soil, contaminated soil		

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	MAAPERÄ.....	7
2.1	Geotekninen maalajiluokitus.....	9
2.2	Maaperän pilaantuminen	12
2.2.1	Maaperän pilaantuminen öljyhiilivedyillä.....	12
2.3	Lainsäädäntö	14
3	HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET.....	15
3.1	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet maaperässä.....	16
3.2	MTBE.....	16
3.3	Heksaani.....	17
4	PID-MITTARI	19
4.1	Mittarin rakenne ja toiminta	20
4.2	Tiger PID	22
5	MITTAUSTUTKIMUS.....	24
5.1	Matriisi	26
5.2	Näytteet	29
5.3	Mittaukset	32
6	TULOKSET.....	35
6.1	Mittausikkunat.....	36
6.2	Mittausten maksimi-arvot	37
6.3	Mittausvasteeseen vaikuttavia tekijöitä.....	39
7	JOHTOPÄÄTÖKSET	40
	LÄHTEET.....	43
	LIITTEET	

Liite 1. Pilaantuneiden maiden kunnostuspäätökset – kohteiden maalajit ja -
jakeet sekä havaitut yhdisteet 2016 – 2019 Etelä-Savo

Liite 2. Matriisien veden sitomisen mittauspöytäkirja

Liite 3. Mittausten tiedot

Liite 4. Näytteiden mittauskäyrät korjatuilla vasteilla

Liite 5. Näyteryhmien korrelaatiomatriisit

Liite 6. Mittausten aikaikkunoiden määrittämisessä käytetyt tunnus- ja hajontaluvut

1 JOHDANTO

Maaperä- ja muussakin näytteenotossa tähdätään mahdollisimman korkeaan edustavuuteen. Edustavuus voidaan määritellä useasta näkökulmasta. Yksiselitteisin määritelmä on näytteiden kirjaimellinen tutkimuskohteen edustaminen; onko näytteessä samat ominaisuudet kuin tutkimuskohteessa vai vaihtelee tutkittavan kohteen laatu ja poikkeavatko analyysin tulokset tästä joutuksen todellisesta tutkittavan kohteen tilasta. Toinen on näytteenoton tulosten keskinäinen vertailukelpoisuus. Nämä yhdistämällä lähestytään näytteenotossa käytettyä kokonaisvaltaista termiä edustavuus.

Vaikka näytteenoton suunnittelu on luonnollisesti tärkein edustavuuden suunnan määrittävä vaihe, itse edustavuutta parannetaan toteutuksella eli näytteenotolla ja mittauksilla, analyysillä sekä raportoinnilla. Edustavuuden voidaan sanoa kuvaavan koko näytteenotto-prosessin todenmukaisuutta.

Kenttämittareita käytettäessä näytteenoton ja mittausten raja on häilyvä. Mittauksia voidaan tehdä paikan päällä, ja joissain tapauksissa tutkimuskohteesta ei tarvitse edes irrottaa näytettä, vaan mittauksia voidaan tehdä suoraan väliaineesta, kuten ilmasta tai vedestä. Toisissa tapauksissa taas näyte voidaan siirtää erilliseen astiaan ja suorittaa mittaus paikan päällä näytteiden laboratorioon analyysia varten kuljettamisen sijaan. Maaperänäytteiden VOC- eli haihtuvien orgaanisten yhdisteiden mittaus maaperänäytteistä kannettavalla PID-mittarilla on tällaista näytteenoton ja mittausten yhdistävää toimintaa.

Kenttämittauksissa parhaan edustavuuden saavuttaminen edellyttää hyvää tietämystä sekä itse näytteenotosta että käytettävän mittalaitteen tuntemusta. Etenkin laitteen reagointi eri olosuhteisiin on ensiarvoisen tärkeää luonnossa mittauksia tehdessä, jossa eri muuttujien, kuten lämpötilan, ilman ja maaperän kosteuden jne. hallinta on usein lähestulkoon mahdotonta.

Tämä työ keskittyykin maaperänäytteenottajien sertifiointiin tähtäävässä näytteenottokoulutuksessa käytettävän Ion Science Tiger VOC -ilmaisimen tunte-
muksen parantamiseen. Työ on siis rajattu laitteen toimintaan, ja suurin osa

käytännön näytteenotosta on rajauksen ulkopuolella. Työ tehdään Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun ympäristötekniikan laboratorion toimeksiantosta tavoitteena parantaa entisestään laadukkaan näytteenottokoulutuksen laatua.

Ensisijaiseksi tutkimusongelmaksi on määriteltä näytepussimittauksen ihteellisen aikaikkunan määrittäminen. Toisin sanoen etsitään ajanhetkeä, jolloin yksittäinen mittausarvo rekisteröimällä saadaan mahdollisimman edustava tulos. Toissijainen tutkimusongelma on mittausvasteen reagointi eri muuttujiin. Etenkin sateen eli maaperän kosteuden vaikutus on kiinnostuksen kohteena. Muita tutkittavia muuttujia ovat mm. yhdisteen ja matriisin eli maaperän koostumuksen vaikutus.

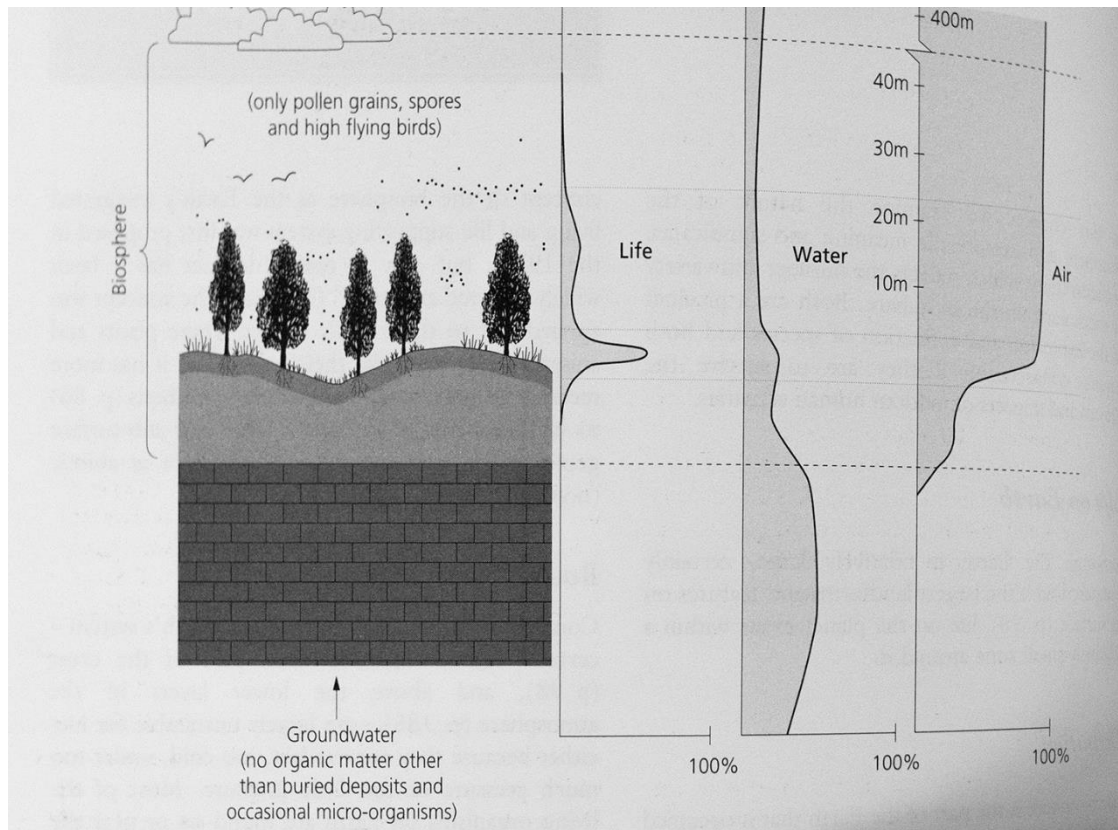
Työ toteutettiin käytännön osion osalta laboratoriotutkimuksena, jonka suunnittelua ja tulosten analyysia pyrittiin tukemaan teoriaosuuden avulla.

2 MAAPERÄ

Maaperä määritellään maankuoren ylimmäksi kerrokseksi, joka on kallioperän ja maanpinnan välissä. Maaperä koostuu enemmän tai vähemmän irtonaisesta aineksesta, jonka pääasialliset osatekijät ovat

- mineraalit eli kivennäismaalajit,
- orgaaniset yhdisteet,
- elävät organismit,
- huokosilma sekä
- vesi. /1; 2./

Näiden osatekijöiden jakauma vaihtelee riippuen korkeudesta tai syvyydestä, kuten kuvassa 1 on havainnollistettu. Maan pinnalla orgaanisen aineksen määrä voi olla korkeakin, mutta kuten kuvassa esitetty ”elämä” (*life*, elävät organismit sekä muu biomassa), sen määrä laskee jyrkästi syvemmälle siirryttäessä. Myös ilman määrä laskee syvemmällä maaperässä. Vesi kulkeutuu painovoimaisesti useiden eri maalajien läpi, ja sen vajoaminen saattaa jatkua jopa peruskalliossa oleviin halkeamiin. /2; 3; 4./



Kuva 1. Elävien organismien, veden ja ilman määrät eri tasoilla /2/

Valtaosa maaperästä on maankuoresta peräisin olevaa epäorgaanista kiviainesta eli kivennäismaalajeja. Suomalainen maaperä on muodostunut suurimmaksi osaksi viimeisen jääkauden mannerjäätiköiden liikkeiden ja korkealla olleen vedenpinnan vaikutuksesta. Suomen pinta-alasta yli puolet on moreenia eli lajittumatonta maalajia. Nämä moreenialueet ovat syntyneet mannerjäätiköiden vaikutuksesta: jäätiköt painoivat maaperää, ja liikkuessaan höyläsivät jopa seitsemän metriä syvän kerroksen peruskalliosta, joka jatkoi hienontumistaan jäätiköiden niitä jauhaessa. Alueet, joilla maaperä on lajittunutta eli aineksen raekoko vaihtelee vähän, ovat puolestaan suurelta osin jääkauden lopun suurta osaa Suomea peittäneen veden peruja. Etenkin hienorakeiset siltti- ja savikerrokset ovat syntyneet hienojakoisen aineksen kerrostuessa muinaisen vesialtaan pohjalle. /5./

Eloperäinen aines keskittyy kuvassa 1 esitetyn ”elämän” tavoin maan pinnalle tai välittömästi maanpinnan alapuolelle. Koska maaperän orgaanisen aineksen lähde on maanpinnan kuollut flora ja fauna, syvemmälle mennessä eloperäisen aineksen määrä vähenee, ja aines on enemmän ja enemmän hajonnutta /2; 3/. Eloperäistä ainesta sisältävän maakerroksen syvyys riippuu ilmas-

tosta, maaperän ominaisuuksista sekä kasvillisuudesta. Runsassateisilla ja rehevillä alueilla orgaanista ainesta on maaperässä usein runsaasti ja suhteellisen syvälläkin, kun taas kuivilla seuduilla kerros, jossa eloperäistä ainesta esiintyy, voi olla hyvin ohut. Sademetsissä puolestaan kasvu on hyvin kiivasta, ja orgaaninen aines kiertää hyvin nopeasti takaisin elävään kasvistoon, jolloin maaperän orgaanisen aineksen osuus pysyy luonnostaan alhaisena. /3./

Sekä vesi että ilma täyttävät maaperässä kiinteän aineen väliin jäävää ns. huokostilaa. Pinnan läheisyydessä nämä huokokset sisältävä enimmäkseen ilmaa, mutta syvemmälle siirtyessä vesi täyttää yhä suuremman osan huokostilasta. /2./ Veden määrään maaperässä vaikuttaa mm. maan vedenläpäisevyys, pintavesistöjen läheisyys, syvyys sekä sääolosuhteet. Karkearakeisessa, hyvin vettä läpäisevässä maaperässä vesi vajoaa syvälle, jopa peruskallioon ja tämän halkeamiin saakka. Veden pystysuuntainen liike voi myös estyä maakerrostumien takia. Etenkin savikerrostumien vedenläpäisy on hyvin alhainen, ja vesi kerrostuukin usein savikerrosten päälle. Veden vajoamisen estyessä sen määrä kasvaa maaperässä, kunnes vesi kyllästää kaiken huokostilan, jolloin maakerros määritellään pohjavesivyöhykkeeksi. Pohjaveden pinnan ja maanpinnan välissä on maavesivyöhyke, jossa veden määrä voi nousta asteittain pohjaveden pintaa lähestyttäessä kapillaarivoimien sekä painovoimaisesti vajoavan veden takia. Kerrosta, jossa veden määrä on korkea jatkuvan painovoimaisesti vajoavan veden takia, kutsutaan vajovesikerrokseksi /4; 6./

2.1 Geotekninen maalajiluokitus

Aiemmin listatuista maaperän osatekijöistä etenkin kiinteitä osia, kivennäismaalajeja ja eloperäistä ainesta, sekä tietyissä tapauksissa vettä, käytetään maaperän tyypityksessä. Vuonna 1974 käyttöön otetussa *geoteknisessä maalajiluokituksessa* maalajien yleisiä luokitteluperusteita ovat lajite- ja eloperäisen aineen pitoisuus. Lajitteella tarkoitetaan kivennäismaalajin raekokoa ja koot on nimetty savilajitteista lohkaraisiin. Lisäksi maalajiluokituksessa käytetään maalajien luokitteluun sekä luokitusominaisuuksia että geoteknisiä ominaisuuksia. Luokitusominaisuudet kuvaavat maakerrosten rakennetta ja koostumusta geoteknisten ominaisuuksien antaessa tarkempaa kuvaa tutkittavan

maaperän mekaanisista ominaisuuksista, routivuudesta ja muista mm. rakentamisen kannalta tärkeistä maaperän ominaisuuksista. Merkittävimmät luokitteluominaisuudet ja geotekniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. /7./

Taulukko 1. Geoteknisen maalajiluokituksen merkittävimmät luokitteluominaisuudet /7/

Luokitteluominaisuudet	Geotekniset ominaisuudet
Humuspitoisuus	Kokoonpuristuvuus- ja muodonmuutosominaisuudet (deformaatio-ominaisuudet)
Lajitepitoisuus	Lujuusominaisuudet
Raekokosuhte	Hydrauliset ominaisuudet
Rakeiden pyöristyneisyys ja muoto	Routivuus
Plastisuus	Lämpötekniset ominaisuudet
Tiiveys	
Vesipitoisuus	
Sensitiivisyys	
Maatuneisuus	

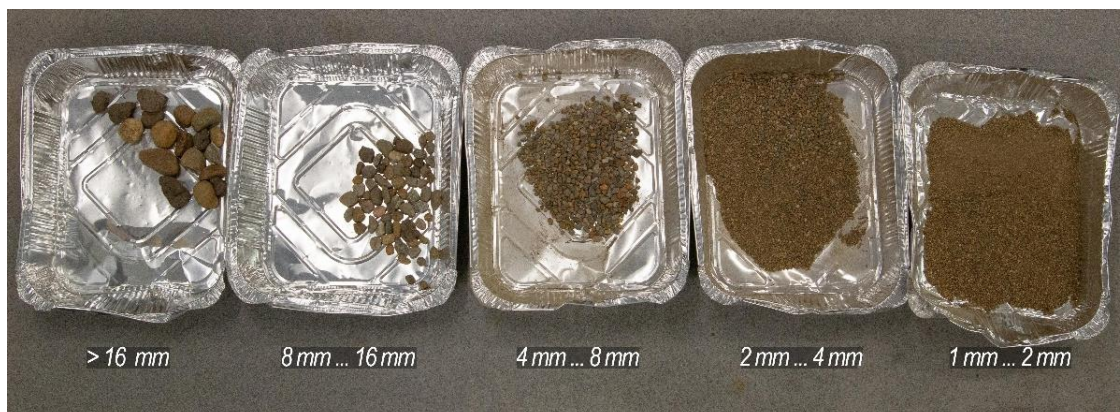
Geoteknisessä maalajiluokituksessa maalajit ryhmitellään hienorakeisiin, karkearakeisiin ja moreenimaalajeihin sekä eloperäisiin maalajeihin. Pääasialliset lajitteluperusteet ovat lajittuneisuus, raekoko sekä eloperäisen aineksen määrä. Hienorakeiset maalajit ovat lajittuneita, pääosin alle 0,06 mm läpimitaltaan olevista rakeista koostuneita maalajeja. Näitä kutsutaan saveksi ($\phi < 0,002$ mm) ja siltiksi. Karkearakeiset maalajit ovat puolestaan yli 0,06 mm läpimittaisista rakeista koostuvia. Karkearakeisia maalajeja ovat kaikki lajittuneet maalajit hiekasta (ϕ 0,06 mm ... 2,0 mm) lohkareisiin ($\phi > 600$ mm). Eloperäiseksi maalajiksi kutsutaan maalajia, jonka painosta vähintään 20 prosenttia on enemmän tai vähemmän hajonnutta orgaanista ainesta. Moreenimaalajit ovat sekoittuneita maalajeja, toisin sanoen niissä on useaa lajitetta, usein hiekasta soraan ja jopa kiviin sekä lohkareisiin saakka. /7./

Maalajien nimeämiseen käytetään d_{50} -menetelmää: Maalajite nimetään sen rakeen halkaisijan mukaan, jossa lajitteen prosenttipiste 50 sijaitsee /7/. Toisin sanoen maalaji seulotaan jatkuvasti pienisilmäisempien siivilöiden läpi, ja nimetään se silmäkoon mukaisesti, johon puolet lajitteesta jää. Nämä lajitteet on esitetty kuvassa 2.

Päälajite		Alalajite	Rakeiden läpimitta, mm
Nimi	Lyhennys		
Savi	Sa		< 0,002
Siltti	Si		> 0,002...0,06
		Hienosiltti	> 0,002...0,006
		Keskisiltti	> 0,006...0,02
		Karkeasiltti	> 0,02 ...0,06
Hiekka	Hk		> 0,06...2,0
		Hienohiekka	> 0,06...0,2
		Keskihiekka	> 0,2 ...0,6
		Karkeahiekka	> 0,6 ...2,0
Sora	Sr		> 2,0...60,0
		Hienosora	> 2,0... 6,0
		Keskisora	> 6,0...20,0
		Karkeasora	> 20,0...60,0
Kivet	Ki		> 60...600
		Pienet kivet	> 60...200
		Suuret kivet	> 200...600
Lohkareet	Lo		> 600

Kuva 2. Geoteknisen maalajiluokituksen mukainen kivennäismaalajien luokittelu /7/

Usein lajite pystytään toteamaan moreeniksi silmämääräisestikin. Moreenin luokitusta täsmennetään käyttämällä myös d_{50} -menetelmää /7/. Moreenin päälajitteet ovat siltti- hiekka- ja soramoreeni. Tämän lisäksi lajite voidaan määritellä moreeniksi, jos siinä on samanaikaisesti 5 % sekä silttiä että soraa. Kuvassa 3 on esitettyä esimerkki seulotusta moreeninäytteestä. /5./



Kuva 3. Satunnaisen moreeninäytteen lajitejakauma

Maalajite luokitellaan eloperäiseksi sen sisältäessä painostaan vähintään 20 % eloperäistä ainesta /5/. Eloperäisiä lajitteita ovat turve ja lieju. Turpeen eloperäisen osan koostaa pääosin eri maatumisen asteissa olevat kasvien osat.

Lieju on puolestaan hienojakoisempaa mineraaliainesta, jonka orgaaninen osuus koostuu humuksesta eli pitkälle hajonneesta orgaanisesta aineksesta. /7./

2.2 Maaperän pilaantuminen

Maaperä voi pilaantua esimerkiksi onnettomuuden johdosta, pitkäaikaisen teollisen toiminnan vaikutuksesta tai vaikkapa tankkausaseman polttoainesäiliön vuotaessa.

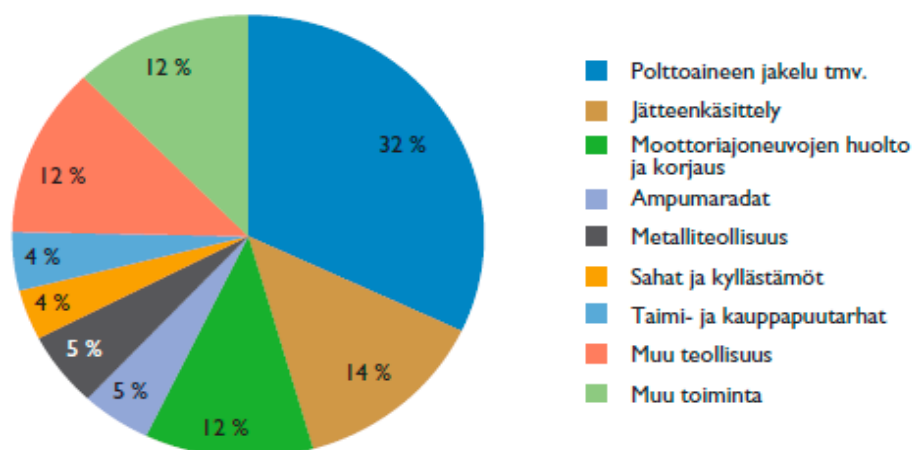
Ympäristön ja näin myös maaperän pilaantumisella tarkoitetaan tiivistetysti sellaista päästöä, josta aiheutuu terveyshaittaa, haittaa luonnolle ja sen toiminnolle, luonnonvarojen käyttämisen estymistä tai käytön vaikeutumista (esim. pohjavesi), yleistä viihtyisyyden tai kulttuuriarvojen vähentymistä tai vahinkoa tai haittaa omaisuudelle /1/. Päästö puolestaan määritellään ihmisen aiheuttamaksi maahan, ilmaan tai veteen suoraan tai epäsuoraan vaikuttavaksi toiminnoksi. Näitä voivat olla mm. aineen, melun, värinän, valon päästäminen. Toisin sanoen lähes kaikki toiminta, jolla voi olla negatiivinen vaikutus ympäristöön tai luonnonvarojen käytettävyyteen, voidaan määritellä ympäristötä pilaavaksi toiminnaksi. /1./

Määritelmän mukaan pilaantunut alue on *”maa-alue, jolla on ihmisen toiminnan seurauksena haitallisia aineita siten, että niistä aiheutuu haittaa tai merkittävä riski ympäristölle tai terveydelle.”* /8/. Maaperä määritetään pilaantuneeksi sekä maaperätutkimuksen että ympäristölainsäädännön mukaisen riskinarvioinnin perusteella. Tutkittavan alueen nykyinen sekä suunniteltu käyttö vaikuttaa siihen, kuinka tiukoin kriteerein aluetta tarkastellaan. Lisäksi esimerkiksi alueen erityisominaisuudet, kuten pohjavesien läheisyys, vaikuttavat arviointiin. /8; 9./

2.2.1 Maaperän pilaantuminen öljyhiilivedyillä

Suomessa pilaantuneiksi epäillyiden tai pilaantuneiksi todettujen MATTI-kohteiden (Valtakunnallinen maaperän tilan tietojärjestelmä) suurimman osan, reilun kolmanneksen, muodostaa polttoaineen jakelu tai muu vastaava toiminta (kuva 4). Moottoriajoneuvojen huolto- ja korjaustoiminta lisää tähän kahdek-

sasosan. /10./ Tieliikenteen polttoaineet koostuvat lähes täysin kevyistä bensiinijakeista tai keskitisleistä, eli kohtalaisen vähähiilisistä ja matalaviskoosista hiilivedyistä /11; 12/. Lisäksi raskaampia öljyjakeita käytetään mm. voiteluaineissa. /8./



Kuva 4. MATTI-kohteiden jakauma vuonna 2013 /10/

Bensiinin ja dieselin kaltaiset polttoaineet koostuvat sadoista eri yhdisteistä. Näin moottori- ja vastaavien polttoaineiden päästöjen kohdalla maahan päätyy samanaikaisesti monentyyppisiä yhdisteitä, jotka käyttäytyvät hieman eri tavoin riippuen mm. yhdisteen koosta, vesiliukoisuudesta sekä rakenteesta /12/.

Yhdisteiden käyttäytymisellä on myös yhtäläisyyksiä. Bensiinijakeet ja osa keskitisleistä, joista bensiini ja diesel valtaosin koostuvat, leviävät maahan jou tuessaan nopeasti painovoiman vaikutuksesta maaperän ollessa vettä läpäisevää /8/. Kevyimmät yhdisteet haihtuvat herkästi, ja pienten päästöjen kohdalla saattavat suurimmaksi osaksi haihtua ilmaan. Raskaammat öljyjakeet puolestaan eivät imeydy mm. korkeamman viskositeettinsa takia yhtä nopeasti maaperään, eivätkä suuremman kokonsa takia myöskään haihtu kovin herkästi. Maaperän kyky pidättää öljyhiilivetyjä riippuu suuresti sen koostumuksesta: Hienorakeisemmat maalajitteet voivat pidättää noin kymmenkertaisen määrän öljyä soraan verrattuna. Myös viskositeetti vaikuttaa pidättävän öljyn määrään. Hieno hiekka voi pidättää noin 20 litraa bensiinijakeita ja 100 litraa raskasta polttoöljyä kuutiometriä kohden. /8./

Päästön ollessa riittävän suuri maaperään päätyneiden öljyhiilivetyjen pitoisuus voi ylittää maaperän pidätyskyvyn, jolloin päästö voi levitessään saavuttaa pohjaveden. Pohjaveden kanssa kosketuksissa ollessaan päästön leviäminen kiihtyy etenkin pohjaveden gradientin mukaisesti eli virtaussuuntaan. Osa polttoaineissa ja muissa liikenteen huoltoon käytetyissä orgaanisista lisäaineista ovat hyvin vesiliukoisia, vesiliöille myrkyllisiä tai ravintoverkkoon kertyviä tai kaikkia edellä mainituista /13/. Lisäksi osa lisäaineista aiheuttaa maku- ja hajuhaittoja jo hyvin pieninä pitoisuuksina. /8./

Yhdisteet voivat hajota ajan kuluessa. Hajoaminen voi tapahtua kemiallisin, fyysikaalisin tai biologisin keinoin. Jotkin yhdisteet esimerkiksi hajoavat veteen sekoittuessaan nopeammin, toiset ollessaan kosketuksissa vaikkapa UV-valon kanssa. Biologiseen hajoamiseen vaikuttaa yhdisteen rakenne; mitä lähempänä yhdisteen kemiallinen rakenne on luonnollisia yhdisteitä, sitä paremmin maaperän pieneliöstö on kehittynyt niitä hajottamaan. /3./

2.3 Lainsäädäntö

Maaperän pilaantumisen torjumista, seuraamista sekä ehkäisemistä ohjaa Suomessa ympäristönsuojelulaki. Lakia sovelletaan kaikkeen toimintaan, josta aiheutuu, tai voi aiheutua, ympäristön pilaantumista. Ympäristönsuojelulain keskeisiä pykäläitä ovat mm. *Velvollisuus ehkäistä ja rajoittaa ympäristön pilaantumista (7 §), maaperän ja pohjaveden pilaamiskielto (15 § ja 16 §), maaperän ja pohjaveden puhdistamisvelvollisuus (133 §), sekä etenkin 135 §: Selvitysvelvollisuus ja puhdistustarpeen arviointi. /1;8./*

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista eli ns. PiMa-asetus tarkoittaa ympäristönsuojelulain maaperän pilaantuneisuuteen ja puhdistustarpeeseen liittyviä pykäläitä. Asetuksessa säädetään pilaantuneisuuden arvioinnissa huomioon otettavista seikoista, joita ovat

- haitallisten aineiden pitoisuudet, kokonaismäärät, ominaisuudet, sijainti sekä taustapitoisuudet,
- pilaantuneeksi epäillyn alueen maaperä- ja pohjavesiolosuhteet,
- pilaantuneeksi epäillyn alueen ja sen ympäristön tai pohjaveden nykyinen ja suunniteltu käyttötarkoitus,
- mahdollisuus haitallisille aineille altistumiseen lyhyen ja pitkän ajan kuluessa
- altistumisesta aiheutuvan terveys- ja ympäristölle aiheutuvan haitan riski sekä mahdolliset yhteisvaikutukset, sekä

- epävarmuustekijät.

Lisäksi olosuhteiden, kuten alueen käyttötarkoituksen, muuttuessa maaperän pilaantuneisuus ja puhdistustarve on tarvittaessa arvioitava uudelleen. /11./

Asetuksessa säädetään useille eri yhdisteille kynnysarvoja, joiden pitoisuuden ylittyessä alueen pilaantuneisuus ja puhdistustarve on arvioitava. Asetuksessa säädettyjen pitoisuuksien ohjearvojen ylittyessä pilaantuneisuuden arvioinnin ohessa tehdyn näytteenoton tuloksien osalta maaperää voidaan pitää pilaantuneena. Asetuksessa säädetään myös pilaantuneisuuden selvittämiseksi tehtävän näytteenoton edustavuudesta: Näytteiden tulee edustaa mahdollisimman hyvin koko tutkittavaa aluetta, ja haitallisten aineiden tutkimusten tulee perustua joko standardoituihin menetelmiin tai niitä luotettavuudeltaan vastaviin menetelmiin. /11./

3 HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET

Lainsäädännössä haihtuvat orgaaniset yhdisteet määritellään orgaanisiksi yhdisteiksi, joiden höyrynpaine 293,15 K, eli 20 °C, lämpötilassa on vähintään 0,01 kPa, tai joilla tietyissä käyttöolosuhteissa on vastaava haihtuvuus. Tähän määritelmään lisätään myös mm. kreosoottien osat, joiden haihtuvuus on samoissa olosuhteissa yli edellä mainitun 0,01 kPa. /14./ Orgaanisiksi yhdisteiksi puolestaan määritellään yhdisteet, jotka rakentuvat hiili-hiili -sidosten ympärille, sekä metaani, jossa on vain yksi hiiliatomi.

Haihtuvia orgaanisia yhdisteitä eli VOC:eja (**V**olatile **O**rganic **C**ompound) on hyvin monentyyppisiä: osa liukenee hyvin veteen, osa ei liukene juuri lainkaan; osa kiinnittyy tehokkaasti maa-ainekseen eli matriisiin, osa ei. Käytännössä ainoat VOC-yhdisteitä yhdistävät ominaisuudet ovatkin korkea höyrynpaine ja suhteellisen vähäatominen, hiiliketjujen ympärille rakentunut koostumus. Koska haihtuvia orgaanisia yhdisteitä on lukematon määrä, myös käyttökohteita on hyvin useita. Yleisiä käyttötarkoituksia ovat esimerkiksi maalien, öljyjen jne. liuottimet sekä polttoaineiden ominaisuuksien parantaminen. /13; 15./

VOC:eille ominainen korkea haihtuvuus tekee etenkin terveydelle haitallisista yhdisteistä erityisen riskialttiita. Hengitysilman pitoisuus voi saavuttaa ja ylittää

riskirajat lyhyenkin ajan kuluessa yhdisteen päästessä haihtumaan. Yhdiste voi haihtua myös vedestä tai kiinteästä aineksesta, joillakin yhdisteillä onkin taipumusta haihtua kiivaimmin vesikontaktissa. /13./

3.1 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet maaperässä

VOC:ien kulkeutuminen tapahtuu pääasiallisesti ilmaan haihtuneena. Maaperän tai vesistön kanssa kosketuksiin joutuessaan, etenkin suurien määrien tapauksessa, haihtuvat yhdisteet voivat imeytyä maaperään tai sekoittua veteen. Useat VOC:it haihtuvat tehokkaasti kiinteiltä tai nesteen pinnoilta, etenkin pieninä määrinä. Maanpinnan alle tai veteen päätyneet yhdisteet käyttäytyvät pidättymisen ja kulkeutumisen osalta suurelta osin samoin kuin muutkin vastaavanlaiset yhdisteet. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen maaperässä voidaan rinnastaa kevyiden ja keskiraskaiden öljyhiilijakeiden käyttäytymiseen. Haihtuville yhdisteille on tosin ominaista maaperän huokosilman kyllästäminen usein korkeina pitoisuuksina.

Haihtuvien yhdisteiden väliaineesta (vesi tai maaperä) haihtumiseen tai siinä pysymiseen vaikuttavat useat tekijät. Esimerkiksi maaperässä olevan veden vaikutus riippuu yhdisteominaisuuksista: Alifaattiset ja aromaattiset yhdisteet haihtuvat poolisia herkemmin märeistä matriisista. Yhdisteen kyky kiinnittyä matriisiin kiintoaineeseen eli adsorptio, ja tämän seurauksena alentunut haihtuvuus on puolestaan monimutkaisesti riippuvainen matriisin koostumuksesta: Yhdisteet sitoutuvat hyvin adsorptioivien aineiden, kuten saven ja humus-hapon, läsnä ollessa. Sitoutuminen on tehokkaampaa myös emäksisessä maaperässä. Yhdisteen taipumukseen haihtua tai pidätyä matriisissa vaikuttaaakin erittäin monimutkainen vuorovaikutusten verkosto. /16./

3.2 MTBE

MTBE eli metyyli-tert-butyylieetteri on metanolin ja 2-metyyli-2propanolin eetteri. Molempien yhdisteiden alkoholiryhmä on siis muodostanut yhdisteiden välisen happisillan. MTBE on helposti syttyvä neste, ja sen on todettu ärsyttävän ihoa. MTBE:n HTP-taso (Haitalliseksi Tunnettu Pitoisuus) on 50 ppm / 8h, ja sen hajukynnys on erittäin alhainen, noin 0,03 ppm. Yhdisteen aiheuttama terveysriski voidaan näin havaita aistinvaraisesti hyvissä ajoin. /15./

MTBE on yleinen moottoribensiinin lisäaine, ja sen käyttötarkoitus on ehkäistä nakutusta sekä tehostaa palamista. MTBEä käytetään myös jonkin verran mm. lääkeaineiden valmistuksessa ja liuottimena. Bensiinissä sen pitoisuus on korkeintaan 15 %. /15./

Ilmaan haihtunut MTBE voi huuhtoutua sateen mukana maahan. MTBE haihtuu etenkin kosteasta maasta hyvin nopeasti. Syvemmälle maaperään päästessään MTBE kulkeutuu vaivattomasti, ja sen puoliintumisaika on hyvin pitkä. Näiden lisäksi MTBE aiheuttaa pohjaveteen kulkeutuessaan jo pieninä pitoisuuksina maku- ja hajuhaittoja, joten yhdisteen käsittelyssä tulee ottaa huomioon maahan joutumisen riski. Pintavedestä yhdiste puolestaan haihtuu suhteellisen nopeasti. /15./

Noin 75 ppm höyry ärsyttää hengitysteitä. Suurempina pitoisuuksina, ~300 ppm pitoisuuksissa oireina voi olla päänsärkyä, huimausta sekä huonovointisuutta. Ihokontaktiin joutuessaan MTBE ärsyttää ihoa ja voi imeytyä ihon läpi. Nesteroiskeet voivat ärsyttää silmiä. /15./

3.3 Heksaani

Heksaani on kuusihillinen suoraketjuinen eli alifaattinen hiilivety. Heksaanilla on useita isomeerejä, joista n-heksaani on haitallisin. Huoneenlämmössä nestemäinen heksaani on väritöntä, ja haihtuessaan se haisee miedosti bensinille. Heksaani imeytyy ihon kautta, ja n-heksaanin HTP_{8h} on 20 ppm. N-heksaanin hajukynnys on 130 ppm, joten terveysvaaraa ei voida aistia etukäteen. Heksaani on helposti syttyvä neste sekä höyry. Se voi olla tappavaa nieltynä ja joutuessaan hengitysteihin. Heksaanihöyryjen hengittäminen saattaa aiheuttaa uneliaisuutta tai huimausta. Heksaani on myös myrkyllistä vesieliöille. /13./

Heksaania käytetään liuottimena liimoissa, lakoissa sekä maaleissa. Lisäksi heksaania käytetään osana kasvi- ja muiden öljyjen uuttamisprosessia. Heksaania laajasti käyttävät teollisuudenalat ovat lääkeaine-, kenkä- sekä elintarviketeollisuus. Heksaanin isomeerejä käytetään myös moottori- sekä lentobensiinissä. /13./

Kosteaan maahan joutuessaan heksaani haihtuu nopeasti ilmaan, jossa (il-massa) sen puoliintumisaika on kahdesta kolmeen vuorokautta. Maahan jää-nyt heksaani on aerobisissa olosuhteissa hajoavaa, mutta sen on todettu ole-van kertyvä yhdiste. Lisäksi heksaani on myrkyllistä vesieliöille. Näiden takia n-heksaani on määritelty ympäristölle vaaralliseksi yhdisteeksi. Maaperän laa-dusta riippuen heksaani voi olla helposti kulkeutuvaa, jolloin se voi sopivissa olosuhteissa pilata pohjavettä. /13./

Heksaani haihtuu helposti omasta faasistaan ja erittäin helposti vesiliuoksesta. Hengitettyjen heksaanihöyryjen vaikutukset kohdistuvat myös keskushermostoon. 1 500 ppm pitoisuuksissa oireina on hengitysteiden ja limakalvojen sekä silmien ärtyneisyyttä, huonovointisuutta sekä päänsärkyä. 5 000 ppm pitoi-suuksissa oireet voivat vaihdella huonovointisuudesta keskushermoston la-maantumiseen. Pitkäaikainen, toistuva altistuminen voi johtaa neurologisiin vaurioihin, ääreishermoston oireista näkökyvyn muutoksiin. Nesteroiskeet voi-vat ärsyttää silmiä ja silmiä aiheuttaen ihopunoitusta. Haihtunut heksaani on näin suurempi terveysriski. /13./

N-heksaani on haitallista jo pieninä ilmaan haihtuneina pitoisuuksina. Koska heksaanin HTP-pitoisuus on huomattavasti sen hajukynnystä alhaisempi, on sen käsittelyssä noudatettava varovaisuutta. Pinnoille roiskuessaan heksaani suurella todennäköisyydellä höyrystyy, joten näin tapahtuessa tulee varmistua tehokkaasta ilmanvaihdosta sisätiloissa yhdistettä käsitellessä. Pientenkin oi-reiden ilmaantuessa heksaania käsitellessä työ tulee lopettaa ja siirtyä raik-kaaseen ilmaan. Voinnin selvästi huonontuessa tilasta on myös ilmoitettava välittömästi. Iholle joutunut heksaani on huuhdeltava runsaalla vedellä ja saip-pualla välittömästi, ja kontaktialueen tilaa tulee seurata säännöllisesti. /13./

4 PID-MITTARI

PID-mittareiden eli fotoionisaatioilmaisimien (**PhotoIonization Detector**) toiminta perustuu nimensä mukaisesti yhdisteiden ionisoitumiseen valon vaikutuksesta. Riittävän lyhytaaltainen fotoni sisältää riittävästi energiaa irrottaakseen yhdisteestä yksittäisen elektronin. Tällöin yhdisteen varaus muuttuu positiiviseksi, toisin sanoen yhdiste ionisoituu valon vaikutuksesta. Ionisoiduttuaan aineella on sähkövaraus, jonka takia se hakeutuu mittarissa olevalle elektrodille, jonka varaus muuttuu ionisoituneiden yhdisteiden määrän mukaan. Mittari muuttaa tämän varauksen lukuarvoksi, joka ilmaisee ionisoituneiden yhdisteiden pitoisuutta mitatussa ilmassa. /17./

PID-mittaria voidaan käyttää useiden orgaanisten ja joidenkin epäorgaanisten yhdisteiden havaitsemiseen. Ainoat rajoitteet ovat molekyylin riittävän alhainen ionisaatioenergia sekä yhdisteen esiintyminen haihtuneena tai aerosolina mittaushetkellä. Näin mittaria voidaan käyttää etenkin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ilmaisemiseen. Pelkästään korjauskertoimia on olemassa sadoille eri yhdisteille, joten PID-mittareilla voidaan havainnoida VOCeja ja muita ilmaan haihtuneita yhdisteitä hyvin monipuolisesti ja useissa erilaisissa koh-teissa. /17./

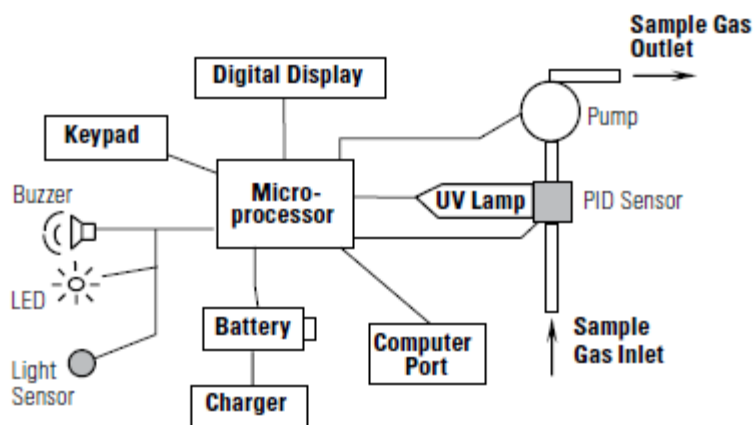
Valon aallonpituuden lyhetessä sen sisältämän energian määrä kasvaa. Riittävän paljon energiaa sisältävä fotoni voi elektroniin osuessaan vertauskuvallisesti tönäistä sen molekyylin tai atomin vaikutuspiiristä. Mitä lyhyempi aallonpituus, sitä useampaa ainetta säteily ionisoi. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ilmaisemisessa otollinen aallonpituus on UV-C- eli UV-säteilyn lyhytaaltiossa päässä, tarkemmin sanoen hieman 100 nanometrin tai 10 elektronivoltin, molemmin puolin. Tällöin ionisaatio on vielä valikoivaa, eli ainoastaan alhaisemman ionisaatioenergian omaavat, usein monimutkaiset yhdisteet, menettävät elektronin fotonin siihen osuessa, säteilyn vaikuttamatta ilmassa luonnostaan esiintyviin aineisiin. Pidempiaaltainen säteily ei aiheuta fotoionisaatiota (UV ja pidempi), kun taas lyhytaaltoisempi säteily (lyhytaaltainen UV/röntgen ja lyhyempi) ionisoi yhä useampia ja useampia aineita.

Yleistäen voidaan sanoa, mitä kauempana elektroni sijaitsee atomiytimistä, sitä alhaisempi sen ionisaatioenergia tai ionisaatiopotentiaali on. Tästä johtuen yhdisteiden ionisaatioenergia, eli energian määrä, jolla saadaan ns. ”heikoin” elektroni irrotettua yhdisteen vaikutuspiiristä, on usein alhaisempi monimutkaisissa yhdisteissä kuin yksittäisissä atomeissa tai kaksiatomisissa yhdisteissä. Nämäkin voidaan toki ionisoida valon avulla, mutta vaadittava energia on huomattavasti korkeampi. /17./

Haihtuvia yhdisteitä mitatessa onkin tärkeää ionisoida tutkittavat yhdisteet, muttei ilmassa luonnostaan esiintyviä osia. Esimerkiksi ilmakehän helpoiten ionisoitavissa olevan komponentin, kaksiatomisen hapen ionisaatioenergia on 12,1 elektronivoltia, joten usein PID-mittareiden tehokkain lamppuvaihtoehto on 11,7 eV /17/. Tällöin tosin nk. monifotoni-ionisaatio (multiphoton ionization) ionisoi osan hapesta aiheuttaen matalan vasteen, jonka voimakkuus riippuu hapen pitoisuudesta ilmassa /18/. Yleisin lamppumalli on 10,6 eV, joka on hyvä kompromissi sekä ionisaatiokyvyn että käyttöiän osalta. Matalatehoisempia lamppeja, kuten 9,8 eV, puolestaan voidaan käyttää valikoivaan mittaukseen; vaste saadaan herkemmin ionisoituvista yhdisteistä, säteilyn vaikuttamatta muihin aineisiin /17/.

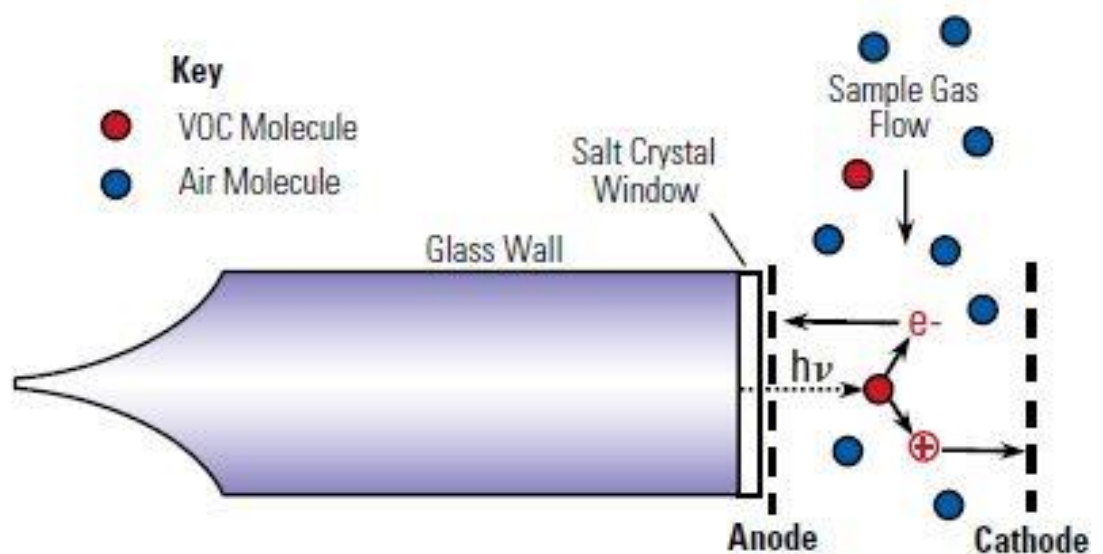
4.1 Mittarin rakenne ja toiminta

PID-mittarin toiminnalliset osat koostuvat imuputkesta, ionisaatiokammioista, valonlähteestä, pumpusta sekä poistoputkesta. Nämä löytyvät kuvan 5 oikeasta laidasta. Mittarin toimintaa hallitsee mikroprosessori, joka ohjaa laitteen toimintaa sekä tulkitsee sensoridataa että käyttäjän antamia komentoja.



Kuva 5. PID-mittarin yleistetty kaaviokuva /17/

Saavuttuaan ionisaatiokammioon, joka on kuvassa 5 merkitty nimellä ”PID sensor”, ilma kohtaa UV-lampun lähettämän valonsäteen. Yhdisteen ionisoituessa sen elektroni ja positiivisesti varautunut ioni hakeutuvat kuvan 6 mukaisesti anodille ja katodille, joka aiheuttaa piiriin jännite-eron. Mittari havaitsee tämän jännite-eron muutoksen aiheuttaman vaihtelun sähkövirrassa ja muuttaa arvon kalibrointi-arvojen ja korjauskertoimien mukaisesti mitatuksi vasteeksi. Koska mittari ilmoittaa vasteen epäsuorasti, se ei kykene erottelemaan eri yhdisteitä. Tämän lisäksi eri yhdisteillä voi olla eri painokertoimia, esimerkiksi 100 ppm vaste MTBE:tä mitatessa on todellisuudessa 86 ppm (korjauskertoimen 0,86). Useissa mittareissa korjauskertoimet voidaan esiasettaa yhdelle yhdisteelle, kun tiedetään tarkalleen, mitä mitataan. Korjauskertoimet voidaan myös laskea jälkikäteen, myös usealle yhdisteelle. Tällöin tulee tosin tietää yhdisteiden fraktiot ilmassa. /17; 19./



Kuva 6. Ohivirtaustyyppisen Short Path -ionisaatiokammion poikkileikkaus /17/

Nykyaikaisissa PID-mittareissa yleisin ionisaatiokammion rakenne on kuvassa 6 esitetty ohivirtaustyyppinen Short Path eli lyhytpolkuinen kammio. Tässä kammiotyyppissä valonlähde ikkunoineen muodostaa yhden kammion sivuseinistä, jonka ohi mitattava ilma kulkee. Aiemmin yleisessä Long Path -tyypissä kammio geometriassa valonlähde osoittaa ilmavirtaa vastaan. Ohivirtaustyyppisen kammion etuna on etenkin lyhyt vasteviive, mutta hieman heikompi herkkyys lyhyemmän altistusajan johdosta. Toinen etu ohivirtaustyyppissä on pienempi valon saturaatio: koska välimatkat ovat lyhyemmät, väliaine eli ilma absorboi vähemmän lähetettyä valoa. /17./

Varsinkin hyvin suurilla haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksilla edellä mainitusta on etua, sillä lähetetty UV-valo voi saturoitua, joka tässä tapauksessa tarkoittaa, että kaikille ionisoituville yhdisteille ei välttämättä riitä fotoneja, jolloin mitattu vaste on todellista alhaisempi. Tämä ns. epälineaarisuus vaikuttaa tosin myös ohivirtauskammiollisissa mittareissa. Vaikka mittari voi ilmoittaa vasteita jopa 20 000 ppm saakka, usein 10 000 ppm pitoisuuksista ylöspäin voidaan havaita saturaatiosta johtuvaa selvästi todellista alhaisempaa mittaustavastetta. /17./

Mittariin päässyt kosteus voi vaikuttaa mittaustavasteeseen. Kondensaatio elektrodeilla voi aiheuttaa virtavuodon, jonka mittari tulkitsee VOC-tavasteena. Usein tämä havaitaan tavsteen nousevana ajautumisena. Vesi voi kulkeutua elektrodeille lämpötilaeroista johtuvan tiivistymisen johdosta tai jopa pienhiukkasten mukana kulkeutumalla /17/. Hiukkassuodattimien käyttö onkin tärkeää tehdessä mittauksia pölyävissä olosuhteissa tai kun mittarin suutin on lähellä kiintoainesta.

4.2 Tiger PID

Ion Science Tiger kannettava PID-ilmaisim on suunniteltu käytettäväksi potentiaalisen myrkytys- tai räjähdysvaaran alaisissa olosuhteissa, kuten suljetuissa tiloissa, joissa käsitellään höyrystyviä yhdisteitä, jotka voivat aiheuttaa edellä mainittuja vaaratilanteita. Tätä varten mittarissa on vaara- sekä hälytysrajojen asetus, joka voidaan asettaa antamaan valo- ja/tai äänimerkki ennalta asetettujen tavsteiden ylittyessä /19/. Mittaria käytetään myös maaperänäytteenotossa. Muita mittarin käyttösovellutuksia ovat mm. ympäristömonitorointi, teollisuushygieniavalvonta sekä asumisterveyden ja -hygienian monitorointi sekä tutkimus /20/.

Tiger main assembly



Kuva 7. Tiger PID-mittarin käytön kannalta tärkeät osat /19, muokattu/

Mittarin käytön kannalta oleelliset osat on esitetty kuvassa 7. Osat ovat seuraavat /19/:

- A2: Akku
- A5: Anturisuojus
- A6: Anturi (ionisaatiokammio + lamppu)
- 8: Mittarin suojakotelo
- 9: Anturin tiiviste
- 10: Imun ja poiston tiiviste
- 11: Suodattimen suojakorkki
- 12: Suodattimen kiinnike
- 13: PTFE-muovinen ilmansuodatin
- 14: Suuosa/ilman sisäänotto
- 15: O-rengas
- 16: Suuosan tiiviste

Tiger on vasteeltaan nopea, T90-ajaksi on ilmoitettu kaksi sekuntia /19/. Txx tarkoittaa aikaa, jossa mittausvaste saavuttaa lukuarvon ilmoittaman tarkkuuden. Tässä tapauksessa siis mittarilla kestää kaksi sekuntia saavuttaa vastearvo, joka poikkeaa korkeintaan 10 % todellisesta. Esimerkiksi täysin puhtaasta ilmasta 100 ppm pitoisuuteen siirrettäessä mittari näyttää 90 ppm kahden sekunnin kuluessa. Sama vasteaika on myös suuremmasta pienempään pitoisuuteen siirryttäessä. Mittarin ilmoitettu tarkkuus on hieman yli +/- 5 %.

Tarkkuus saavutetaan ainoastaan pitämällä mittaria mittausolosuhteissa huomattavasti T-90 -aikaa pidempään.

Tigerin ilmoitettu mittausalue on 10,6 eV lampulla 0,1 ppm ... 20 000 ppm, ja resoluutio 0,1 ppm. Tehokkaammalla lampulla voidaan teoriassa lähestyä 1 ppb alarajaa sekä 1 ppb resoluutiota /19/. Korkeilla pitoisuuksilla, alkaen 5 000 ppm ... 10 000 ppm, tapahtuu aiemmin mainittua ionisoivan valon saturaatiota, joka johtaa tulosten epälineaarisuuteen /17/. Pienillä pitoisuuksilla mittari puolestaan toimii haihtuvien yhdisteiden havaitsemisessa luotettavasti, ja sen on käytännössä havaittu reagoivan herkästi pieniin haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksiin antamatta virheellisiä vastepiikkejä.

Mittarin imuteho on 220 ml/min, ja käytön aikainen lämpötila-alue -20 °C... 60 °C ja käyttöaika parhaimmillaan 24 h /19/. Mittarissa mainitaan olevan patentoitu kosteussuoja anturissa, jonka pitäisi vähentää kosteuden vaikutusta mittausvasteeseen. /20./

5 MITTAUSTUTKIMUS

Tässä luvussa esitetty laboratoriotutkimus suunniteltiin vastaamaan tutkimusongelmiin hyödyntäen parhaan mukaan teoriaosuudessa käsiteltyjä asioita.

Tutkimus tehtiin neljälle eri matriisille, joita olivat ns. sekamatriisi eri kuiva-ainepitoisuuksilla ja kuiva hiekkamatriisi. Tutkittavia yhdisteitä oli kaksi, MTBE ja heksaani. Matriisit valmistettiin pussitavarana myytävästä turpeesta ja hiekasta, ja tutkittavat yhdisteet lisättiin hallitusti ennen mittausten suorittamista.

Ennen varsinaista tutkimusta suoritettiin koko käytännön vaiheen kattava pilottitutkimus. Vaikka tämä johti aikarajoitteista johtuvaan varsinaisen tutkimuksen skaalan kutistamiseen, tutkimusta onnistuttiin hienosäätämään ja selviä virhetekijöitä eliminoimaan ennen varsinaisia mittauksia.

Saatuja tuloksia analysoitiin sekä visuaalisesti mittauskuvaaajia tarkastelemalla että tilastollisesti.

Tilastollisessa analyysissä hyödynnettiin laajasti Excelin analyysityökaluja, ja pääasialliset menetelmät olivat Pearsonin korrelaatiokerroin r ja tästä johdettava selitysaste r^2 . Pearsonin korrelaatiokerroin kuvaa kahden eri muuttujan välistä lineaarista yhteyttä ja se lasketaan kaavalla

$$r(x, y) = \frac{\text{cov}(x, y)}{\text{keskihajonta}(x) * \text{keskihajonta}(y)}, \quad (1)$$

jossa

$r(x, y)$	muuttujien x ja y välinen korrelaatiokerroin,
$\text{cov}(x, y)$	muuttujien välinen kovarianssi, ja
keskihajonta (x/y)	kunkin muuttujan keskihajonta.

Korrelaatiokerroin kuvaa kahden muuttujan välistä käyttäytymistä; täydellinen positiivinen korrelaatio (1,0) ilmaisee kahden muuttujan samansuuntaista muutosta olosuhteiden muuttuessa, ja täydellinen negatiivinen korrelaatio (-1,0) puolestaan erisuuntaista muutosta. Selitysasteella kuvataan, kuinka monta prosenttia muuttujan käyttäytymisestä voidaan selittää, tai ennustaa toisen muuttujan käyttäytymisellä, eli kuinka hyvin A:n käyttäytymisellä voidaan ennustaa B:n käyttäytymistä. Selitysaste luodaan yksinkertaisesti korottamalla korrelaatiokerroin toiseen potenssiin, jolloin selitysaste saa aina positiivisen arvon. Huomionarvoista on, että kummallakaan edellä mainitulla arvolla ei voida suoraan todistaa kausaali- eli syy-seuraussuhdetta, vaan ainoastaan havainnollistaa muuttujien välistä suoraa tai epäsuoraa yhteyttä.

Analyysissä tulokset jaoteltiin 9 eri kategoriaan, jotka ovat:

- **Master** eli kaikki näytteet, (24 kpl),
- **M** eli MTBE-näytteet (12 kpl),
- **M-S**, MTBE-näytteet ilman hiekkänäytteitä (9 kpl),
- **H**, Heksaaninäytteet (12 kpl)
- **H-S**, Heksaaninäytteet ilman hiekkänäytteitä (9 kpl), ja
- **A, B, C** sekä **S**-näytteet (6 kpl kussakin).

Jaottelun tarkoituksena oli tunnistaa kullekin matriisille tai yhdisteelle ominaisten ominaisuuksien välisiä vuorovaikutuksia tai kategorialle tunnusomaista käyttäytymistä

Muita tilastollisia analyysimenetelmiä olivat mm. ajalliset tunnusluvut (korkeimman arvon ajankohta), maksimi-arvot, sekä näiden hajontaluvut. Näitä varten sovellettiin Excelin taulukkolaskentaominaisuuksia.

5.1 Matriisi

Matriiseja eli näytteiden kiinteitä osuuksia valmistettiin neljä erilaista: ns. sekamatriisit A-, B- ja C-, sekä puhtaasti hiekasta koostuva S-matriisi. A-matriisin kuiva-ainepitoisuus pyrittiin saamaan mahdollisimman korkeaksi. B-matriisista tehtiin kuivaa maaperää vastaava. C-matriisin kosteuspitoisuus puolestaan saatettiin mahdollisimman korkeaksi, näin simuloiden sateen jälkeistä märkää maaperää. S-matriisi päätettiin testata vain kuivana.

Matriisi pyrittiin luomaan kahden kriteerin mukaisesti:

- Matriisin on vastattava rakenteeltaan mahdollisimman hyvin todellisessa näytteenottotilanteessa kohdattavaa maaperää
- Matriisin on oltava ominaisuuksiltaan mahdollisimman hyvin tunnettua.

Ensimmäistä kriteeriä käytettiin antamaan suuntaa, ja lopullinen matriisien koostumus valittiin jälkimmäistä kriteeriä painottaen

Ensimmäistä kriteeriä varten koostettiin Etelä-Savon ELY-keskuksen tekemien *pilaantuneiden maa-alueiden puhdistamista koskevien päätösten* raporttiosuuksien havainnot kohteissa olevista maalajeista aikaväliltä tammikuu 2016 – huhtikuu 2019 /21/. Tiedot kerättiin noin 40 raportista. Kohteiden maaperä koostuu raporttien mukaan tutkimuskohteissa 19 listatusta maalajista pääosin moreenista (13 kpl, 17 %), hiekasta (9 kpl, 12 %), siltistä (8 kpl, 11 %) ja silttisestä hiekasta (8 kpl, 11 %). Humusta raportoitiin kuudessa kohteessa. Valtaosassa kohteista on listattuna useita maalajeja. Useassa raportissa pintamaan laatu on listattu erikseen, ja valtaosassa kohteista pintamaana on hiekka/soratayttömaa (15 kpl, 34 %). Muita pintamaalatuja ovat mm hiekka, humus ja sora. Pintamaalatuja on listattu 11 erilaista. Täysi listaus on liitteessä 1.

Suurella osalla kohteista maaperä on siis epäorgaanista, pääosin hiekkaa tai moreenia, eli karkearakeista maalajia. Näin toista kriteeriä mukaillen matriisi päätettiin koostaa pääosin Kekkilän leikkihiekasta. Leikkihiekkan ilmoitettu raekoko 0 mm ... 4 mm on hyvä kompromissi moreenin, hiekan ja siltin väliltä, sekä riittävän pieni eliminoimaan moreenin komplikaatiot, kuten vaihtelevan

ominaispinta-alan näytteestä toiseen. Lisäksi leikkihiekkä on suhteellisen puhdasta ottaen sen pääasiallisen käyttötarkoituksen huomioon (hiekkalaatikot, saumaus ja asennus sekä nurmikon ilmastus /22/.

Vaikka valtaosassa kohteita maaperä on epäorgaanista, matriisiin haluttiin täyttävän eloperäisen maalajin määritelmän, jolloin siinä olisi oltava vähintään 20 painoprosenttia orgaanista ainesta. Matriisin orgaaniseksi osaksi valikoitui Kekkilän luonnonturve. Luonnonturve on verrattain hienojakoista kuivahkoa rahkaturvetta, johon ei ole lisätty kalkkia tai lannoitteita /23/. Luonnonturve ja leikkihiekkä on esitetty kuvassa 8



Kuva 8. Matriisin osatekijät. Luonnonturve vasemmalla ja leikkihiekkä oikealla

Hiekkaa ja turvetta sekoitettiin painosuhteella ~60/40 tavoitellen 20 % ... 40 % orgaanisen aineen paino-osuutta. Sekoituksen jälkeen matriisi jaettiin ”kuivaan” sekä ”märkään” osaan. Osat eroteltiin omiin kannellisiin ämpäreihinsä ja jatkokäsittelyjen jälkeen säilöttiin kylmähuoneessa 4 °C lämpötilassa. Matriiseja valmistettiin reilusti, noin 3 kg ... 5 kg kuiva-ainepitoisuudesta ja tyypistä riippuen, mikä on noin kaksinkertainen määrä lasketusta tarpeesta.

Märkään eli C-matriisiin lisättiin vettä, kunnes se oli selvästi märkää. Tavoitteena oli aikaansaada vesipitoisuus, joka olisi vastaavanlaisessa maaperässä sateen jälkeen. Haasteena veden lisäyksessä oli hiekan ja turpeen suuri ero kyvyssä sitoa vettä; kokeellisesti hiekan veden pidätyksen saturaatiopisteeksi

eli vesimääräksi, jossa matriisista erottuu oma vesifaasinsa, oli noin 23 p%, kun taas jo valmiiksi vettä sisältävään turpeeseen sitä voitiin lisätä jopa 75 p% (liite 2). Vettä päätettiin tämän takia lisätä vähän kerrallaan, ja matriisin kosteus arvioitiin silmämääräisesti. Lopulta 3,6 kg painoiseen matriisiin lisättiin 1,2 litraa vettä. Kuvassa 9 esitetyssä matriisivertailusta voi selvästi nähdä kuivan (B) ja märän (C) matriisin ulkonäkö- sekä rakenne-erot.



Kuva 9. B- ja C-matriisit. Märkä eli C-matriisi on selvästi kiinteämpää, väriltään tummempaa ja kasaantuneempaa B-matriisin ollessa vaaleaa ja irtonaista

Kuiva eli B-matriisi puolestaan jaettiin alumiinivuokiin ja laitettiin lämpökaappiin vuorokaudeksi. Alussa lämpökaappi lämmitettiin 70 asteeseen ja lämpötilan annettiin laskea itsestään 45 asteeseen. Tavoitteena oli poistaa mahdollisimman paljon kosteutta matriisista vaikuttumatta sen orgaanisten osien, kuten esimerkiksi mahdollisten rasvojen ja hiilihydraattien rakenteeseen.

Tutkimuksen edetessä valmistettiin vielä yksi testimatriisi yli jääneestä B-matriisista. Tämä työnimeltään ”rutikuiva” A-matriisi pyrittiin saamaan nimensä mukaisesti mahdollisimman kuivaksi. Kuiva-ainepitoisuuden tavoitteeksi asetettiin 99,5 %, ja tähän pyrittiin kuivan matriisin valmistelun tavoin jakamalla yli jäänyt kuiva matriisi alumiinivuokiin mahdollisimman ohuiksi kerroksiksi, ja pitämällä vuokia lämpökaapissa vuorokauden. Tällä kertaa lämpökaappi kuumennettiin aluksi 90 °C lämpötilaan, ja lämpötilan annettiin pudota 70 asteeseen. Matriisia myös sekoitettiin satunnaisin väliajoin veden haihtumisen kiihdyttämiseksi.

Taulukko 2. Matriisien kuiva-ainepitoisuus sekä orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta

matriisi	A	B	C	S (hiekk)
kuiva-ainepitoisuus	99,6 % +/- 0,1 % _{yks}	79,6 % +/- 0,7 % _{yks}	46,8 % +/- 0,9 % _{yks}	100,0 % +/- 0,1 % _{yks}
orgaaninen aines kuiva-aineesta	27,5 +/- 3 % _{yks} (arvio)	25,2 % +/- 1,3 % _{yks}	30,2 % +/- 1,1 % _{yks}	0,6 % +/- 0,1 % _{yks}

Matriisien kuiva-aine- sekä orgaanisen aineen pitoisuudet on esitetty taulukossa 2. A-matriisille ei tehty orgaanisen aineen määrittystä, joten sen orgaanisen aineen määrä perustuu B- ja C-matriisien pohjalta luotuun arvioon. Huomattavaa on, että orgaanisen aineen pitoisuusero on B- ja C-matriisissa hajontalukuja suurempaa. Matriiseja käsitellessä havaittiin viitteitä hiekan erottumisesta astian pohjalle, joten matriisien orgaanisen aineen pitoisuudessa voi olla eroja. Taipumusta erottumiselle havaittiin etenkin kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa. Erottumista ja matriisien välistä suurta pitoisuuseroa pyrittiin välttämään sekoittamalla matriisi perusteellisesti ennen jakamista sekä jakamalla matriisi ensin useaan astiaan ja kokoamalla astioiden sisältö satunnaisesti varsinaisiksi koematriiseiksi.

5.2 Näytteet

Tutkittaviksi yhdisteiksi valittiin MTBE ja heksaani. MTBE mainittiin kiinnostuksen kohteeksi heti työn alussa, ja heksaani valittiin sen MTBE:stä poikkeavien ominaisuuksien ansiosta, etenkin vesiliukoisuuden osalta. Koska yhdisteitä valittiin vain kaksi, myös muiden ominaisuuksien poikkeavuudelle annettiin painoarvoa valinnassa. MTBE:n, heksaanin ja eräiden vertailtujen haihtuvien yhdisteiden ominaisuuksia on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Vertailtujen yhdisteiden ominaisuuksia

	Höyryn- paine kPa	vesiliukoi- suus mg/l	Henryn lain vakio atm*m3/mol K_H^{pc}	Suhteelli- nen pooli- suus	jakautu- miskerroin (n-okta- noli/vesi)
MTBE	27	42 000	0,00055	0,124	1,1
Heksaani	16,3	9,5	1,8	0,009	3,8
Ksyleeni	0,8	180	0,0051	0,074	3,1
Tolueeni	2,9	500	0,0059	0,099	2,5
Asetoni	24	sekoittuva	0,000037	0,355	-0,24
etanoli	5,8	sekoittuva	0,000005	0,654	-0,32

Noin vuorokausi ennen mittauksia osa matriisista siirrettiin punnittuun 500 ml lasiseen ja korkilliseen näytepurkkiin (kuva 10). Purkit täytettiin lähes ääriään myöten. Tavoitteena oli minimoida vapaa ilmatila purkissa, ja näin aikaansaada mahdollisimman maanpinnan alapuolisia vastaavat olosuhteet. Täytön jälkeen matriisin massa punnittiin, ja yhdistettä pipetoitiin matriisin massa suhteutettu määrä, tavoitteena pitoisuus 25,0 mg/kg. Olettaen pipetointi täysin virheettömäksi toteutunut pitoisuus on näytteissä laskennallisesti välillä 25,0 mg/kg ... 25,7 mg/kg. Käytetyn pipetin pienin tilavuusinkrementti on 0,1 µl, ja käytetyillä menetelmillä ja matriisin massoilla yhdenkin mikrolitran kymmenyksen muutos pipetointitilavuudessa voi vaikuttaa jopa yhden mg/kg verran suuntaan tai toiseen. Käytetyn mikropipetin hajonnaksi määritettiin kokeellisesti 5,0 µl tilavuutta käyttäen noin 7 %.



Kuva 10. B- (vas.) ja C-matriisi näytenpurkeissa MTBE:n lisäyksen jälkeen, työn aikaisine merkintöineen

Pipetoinnin jälkeen purkki suljettiin, ja sitä sekoitettiin sekä ravisteltiin voimakkaasti noin minuutin ajan. Tarkoituksena yhdisteen mahdollisimman tasainen jakautuminen koko matriisiin. Tätä pidettiin ensisijaisen tärkeänä johtuen hyvin pienestä yhdisteen määrästä. Sekoituksen jälkeen yhdiste vietiin noin vuorokaudeksi kylmiöön odottamaan mittauksia. Näytteen lisäyksen ja mittausten väliajan tarkoituksena oli mahdollistaa yhdisteen sitoutuminen, kuten adsorptio, ja mahdollinen kulkeutuminen matriisissa. Kylmässä pidon tarkoitus puolestaan oli estää tai hidastaa mahdollista yhdisteiden hajoamista pieneliöstön vaikutuksesta.

5.3 Mittaukset

Näytteet nimettiin käyttäen kolmeosaista nimeämisjärjestelmää. Ensimmäinen kirjain osoittaa matriisin tyyppin, toinen käytetyn yhdisteen ja viimeisenä oleva numero mittauksen järjestysnumeron. Järjestelmä on selitetty taulukossa 4. Esimerkiksi näyte CH-1 tarkoittaa märkää matriisia (C), Heksaania (H) sekä sarjan ensimmäistä näytettä (1), ja SM-2 Hiekkamatriisia, MTBE:tä ja sarjan toista näytettä.

Taulukko 4. Näytteiden nimeämisjärjestelmä

1. osa	selitys
A	Kuiva matriisi, kuiva-ainepitoisuus 99,6 %
B	normaali matriisi, kuiva-ainepitoisuus 80 %
C	märkä matriisi, kuiva-ainepitoisuus 47 %
S	Hiekkamatriisi
2. osa	
M	MTBE
H	Heksaani
3. osa	
1 ... 3	näytteen järjestysnumero

Mittausten suoritus pyrittiin ajoittamaan mahdollisimman tarkasti 24 h kuluttua yhdisteen lisäämisestä. Mittaukset onnistuttiinkin aloittamaan kaikissa näytesarjoissa 22 h ... 26 h kuluttua. Näytepurkit otettiin huonelämpöön aina vähintään 2 h ennen mittausten aloitusta. Tämän tarkoituksena oli saattaa matriisit mahdollisimman lähelle huoneenlämpöä, jotta lämpötilariippuvaiset muuttujat, tärkeimpänä höyrynpaine, vaihtelisivat mahdollisimman vähän. Hiekkamatriisissa havaittiin kokeellisesti lämpenevän kahdessa tunnissa 18 °C ... 20 °C -asteiseksi. Laboratorion lämpötila oli mittausten aikana yhtä päivää lukuun ottamatta 20 °C ... 22 °C, joten näytteiden lämpötilaerot määritettiin riittävän pieniksi.

Jokaiselle näytteelle käytettiin omaa näytepussiaan sekä näytepussiin johtavaa ilmaputkea. Käytettävät ilmaputket olivat noin 15 cm pituisia 8 mm sisähalkaisijaltaan olevia PTFE-muovisia putkia. Näytepussit suljettiin nippusiteellä, ja sulkemiskohta merkattiin jokaiseen näytepussiin samaan kohtaan,

noin $\frac{3}{4}$ korkeudelle. Sulkemissijainnin määrittämiseen käytettiin prototyyppiä, joten pussien tilavuus suljettuna oli teoriassa aina sama.

Mittausten aloitushetkeksi määritettiin hetki, jolloin näytepurkki avattiin. Tästä hetkestä eteenpäin kaikki työvaiheet suoritettiin ennalta laaditun suunnitelman mukaisesti. Mittauksia teki kaksi henkilöä, joista toisen tehtävä oli valmistella näytteet, ja toisen vastuulla oli mittauksen tekeminen ja mittauspöytäkirjan seuranta sekä täyttäminen.



Kuva 11. Näytepussien täyttö

Ensimmäinen vaihe mittauksissa oli näytteiden pussitus. Matriisia annosteltiin näytepussiin kahden keittokauhallisen verran tähdäten hieman yli 100 ml näytetilavuuteen. Pussitus suoritettiin ”rauhallisesti kiirehtien”, eli niin nopeasti kuin mahdollista samalla ylläpitäen huolellista työskentelyä. Näytteiden pussitusta nopeutettiin kuvassa 11 esitetyn järjestelyn mukaisesti, ja nollamittauksilla harjoittelun jälkeen ensimmäiset näytteet olivat johdonmukaisesti suljettuja ja valmiita mittauksille noin 90 s kuluessa näytepurkin avaamisesta.

Näytteiden pussituksen jälkeen mittausputki asetettiin pussiin siten, että sen keskikohta oli suunnilleen pussin sulkemiskohdan päällä. Pussitus viimeisteltiin kiristämällä etukäteen paikalleen asetettu nippuside mahdollisimman tiukalle ja siirtämällä mittausvalmis näytepussi etukäteen osoitetulle odotuspaikalle, joka oli juuri kuvan 12 vasemman reunan ulkopuolella.



Kuva 12. Liitoksen tiukkuuden varmistus mittauksen aikana

Näytteen annettiin aina olla pussissa vähintään minuutin sulkemisen jälkeen ennen mittauksen suorittamista. Kunkin mittaussarjan ensimmäinen mittaus tehtiin keskimäärin minuutin kuluttua pussituksesta, toinen kahden ja puolen sekä viimeinen noin neljän minuutin kuluttua, keskimäärin 30 s hajonnalla. Mittauksia jatkettiin hieman tilanteesta riippuen 10 s ... 30 s vakuumin saavuttamisen jälkeen. Vakuumi kyettiin toteamaan silmin (kuva 13) sekä useassa mittauksessa mittausvasteen perusteella. Mittaustilanne on esitetty kuvassa 12. Kuvan vasemman alakulman musta viiva merkkää paikkaa, johon näytepussi laitettiin juuri ennen mittauksen aloitusta. Kun mittaus käynnistettiin, pussi vedettiin mittarille, ja pussiin johtava putki asetettiin tiukasti mittarin suuosan päälle. Liitoksen tiukkuus varmistettiin useita kertoja mittausten aikana pinsettien avulla.

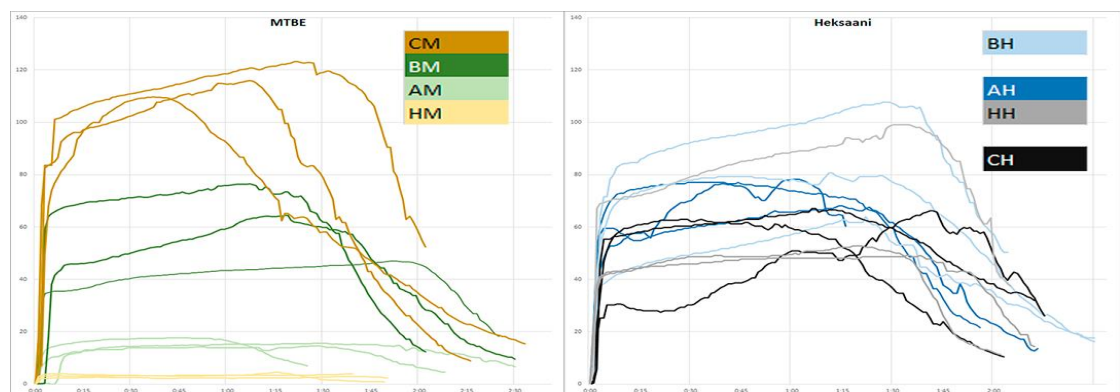


Kuva 13. Vakuumi saavutettu

Mittausten jälkeen näytepusseja säilöttiin jätesäkeissä. Tutkimuksen päätyttyä näytepusseja leikattiin auki ja laitettiin muutamaksi vuorokaudeksi vetokaappiin haihtumaan. Lopulta pussien sisältä otettiin PID-mittarilla lukemat, ja eroteltiin näytteet, joista mittari ei havainnut haihtuvia yhdisteitä, sekä vasteen antaneet näytteet. Lajitellut näytteet merkittiin jäännösvasteen mukaan ja luovutettiin ympäristölaboratorion henkilökunnalle hävitystä varten.

6 TULOKSET

Mittausdataa tarkasteltiin sekä graafisten esitysten avulla että tilastollisesti. Tärkeimmät mittauksen tiedot on koottu liitteeseen 3 ja mittauskäyrät liitteeseen 4.



Kuva 14. Mittauskäyrät. MTBE-näytteiden käyttäytyminen (vasen) mittauksissa on heksaaniin (oikea) verrattuna johdonmukaista

Paremmen kuvan mittausvasteen kehittymisestä tuloksia analysoitiin luomalla aika–vaste-kuvaajat tehdyistä mittauksista (liite 4). Mittauskäyriä tarkastellessa selvin ero havaittiin M- ja H-näytteiden käyttäytymisessä. Eroavaisuus on esitetty kuvassa 14. MTBE-näytteet käyttäytyvät johdonmukaisesti; Vasteen suuruus kasvaa kuiva-ainepitoisuuden laskiessa. Heksaaninäytteet eivät puolestaan osoita vastaavaa trendiä, ja mittausvasteiden kehitys on paikoitellen epämääräistä. Esimerkiksi vasteet eivät asetu kuiva-aineeseen perustuvaan järjestykseen, ja käyrät ovat järjestyneet sekä tiiviimmin että sattumanvaraisemmin.

Osan mittauskäyristä todettiin käyttäytyvän johdonmukaisesti: Noin 2/3:ssa mittauksista alun kahden sekunnin vasteajan jälkeen tapahtuu vasteen hidadista ajautumista ylöspäin vakuumin saavuttamiseen saakka, jonka jälkeen vaste kääntyy nopeaan laskuun. Ajautumisvaiheen alussa ja lopussa vasteen ero on tavallisesti muutamasta prosentista 20 prosenttiin.

6.1 Mittausikkunat

Mittausten aikaikkunaa tutkittiin kahden eri tunnusluvun avulla:

- aikaväli, jolloin mittausvaste on yli 90 % maksimiarvosta, sekä
- maksimivasteen ajankohta.

Tunnuslukuissa ei havaittu selviä eroja eri kategorioiden välillä, joten tunnusluvut määritettiin kaikkien mittauksen kesken. Tunnusluvut on esitetty taulukossa 5. Mittausikkuna määritettiin käyttämällä tunnuslukuja ja näiden hajontalukuja; aikaikkunan aikaisin hetki laskettiin lisäämällä 90 % -aikaan tämän keskihajonnan puolikas ja vähentämällä maksimivasteesta tämän keskihajonnan puolikas. Tämän jälkeen arvot pyöristettiin 10 sekunnin tarkkuudelle helppolukuisuuden lisäämiseksi. Näin aikaikkunan alkuhetkeksi saatiin 50 s ($39\text{ s} + 27/2\text{ s} = 52,5\text{ s}$) ja loppuhetkeksi 60 s ($75\text{ s} - 21/2\text{ s} = 64,5\text{ s}$)

Taulukko 5. Kaikkien mittauksen tunnusluvut ja hajonnat

	ajankohta (s)	keskihajonta (s)	Aikaikkuna (s)
90 %	39	27	50
Maksimivaste	75	21	60

Tutkituista muuttujista aika mittausten aloituksesta sekä näytteen oloaika pussista ovat ainoat, joilla vaikuttaisi olevan yhteys mittausikkunan kanssa. Molemmat korreloivat negatiivisesti tunnuslukujen kanssa. Tunnusluvut siirtyvät aiemmaksi ajan kuluessa molemmissa tapauksissa, ja ikkunan eli tunnuslukujen avulla määritetyn alueen keskipiste siirtyy nopeasti suoritettujen mittausten noin 65 sekunnista myöhemmin tehtyjen mittausten 45 sekuntiin. Kausaaliyhteyttä tosin ei voi tuloksista todeta.

6.2 Mittausten maksimiarvot

Mittausten maksimivasteet vaihtelevat suuresti, SM-mittausten keskimäärin 3,7 ppm:stä CM-mittausten 116,3 miljoonasosaan (taulukko 6). Yksittäisten mittausten tiedot on esitetty liitteessä 3.

Taulukko 6. mittausten maksimivasteiden keskiarvot sarjoittain ja kategorioittain

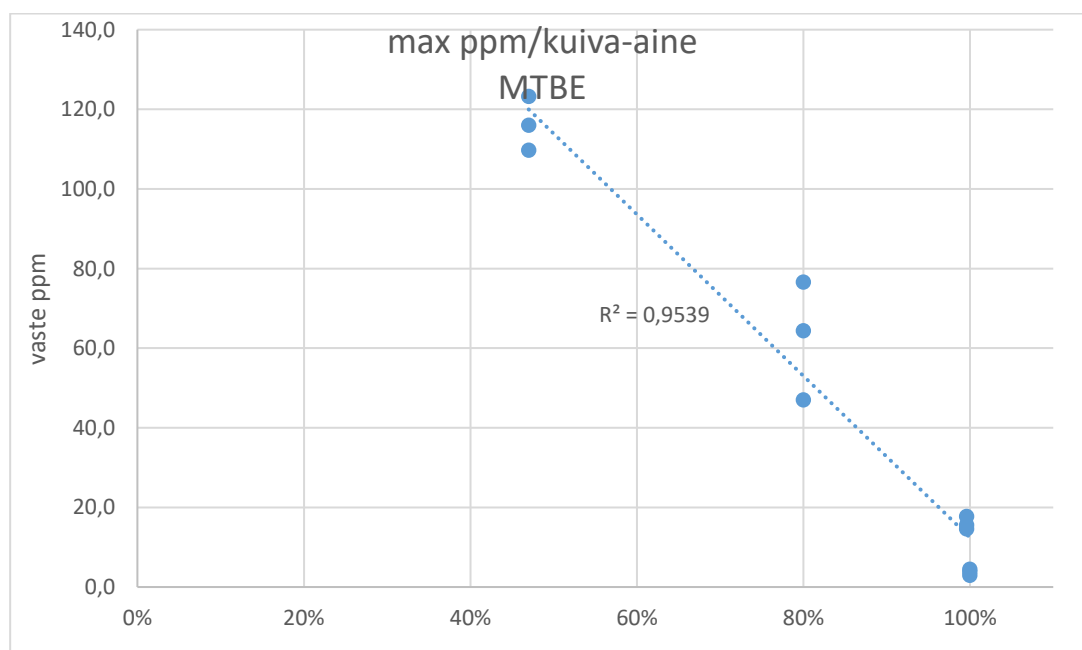
sarja	max ppm	keskihajonta		kategoria	max ppm	keskihajonta
AH	74,4	5,6		Master	61,2	36,4
BH	83,8	22,1		M	49,7	46,8
CH	65,4	2,2		M-S	65,0	44,2
SH	66,9	27,8		H	72,7	17,2
AM	16,0	1,6		H-S	74,6	14,0
BM	62,7	14,9		A	45,2	32,2
CM	116,3	6,8		B	73,3	20,5
SM	3,7	0,8		C	90,9	28,2

Maksimivasteen yhteyttä eri muuttujiin tutkittiin lineaaristen korrelaatiokertoimien ja pistekuvaajien silmämääräisen tarkastelun avulla. Relevanteiksi oletetut korrelaatiokertoimet ja selitysasteet on koottu taulukkoon 7. Täydet korrelaatiomatriisit ovat liitteessä 5.

Taulukko 7. Näytteryhmien maksimivasteen korrelaatio erinäisten muuttujien suhteen

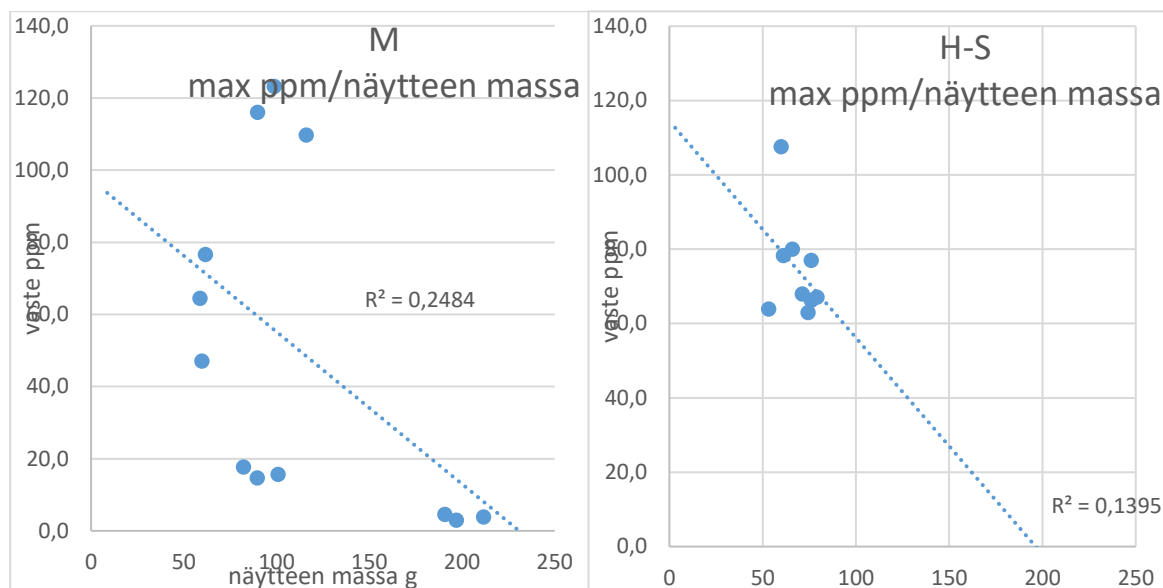
korrelaatiokertoimet r	master	M	M-S	H	H-S
kuiva-aine	-0,59	-0,98	-0,98	0,11	0,35
orgaaninen aine	0,44	0,65	0,52	0,14	-0,57
näytteen massa	-0,35	-0,50	0,24	-0,23	-0,37
Aika pussissa	-0,10	-0,19	-0,18	0,00	0,35
mittausaika	0,15	0,23	0,13	-0,04	0,26

Sekä korrelaatiokertoimien että kuvaajien tarkastelun perusteella ainoa selvästi vuorovaikuttava muuttujapari on **MTBE – kuiva-ainepitoisuus**. Kuiva-ainepitoisuuden ja MTBE-näytteiden maksimivasteen välinen selitysaste on 95 %. Yhteys on kuvattu kuvassa 15. A- B- ja C-näytteiden välinen lineaarinen regressiosuora asettuu arvopisteiden luomalle käytävälle. S-näytteet poikkeavat hieman suorasta, mutta kyseessä voi olla muista poikkeavan matriisin tuottama vaihtelu.



Kuva 15. M-kategorian maksimivaste kuiva-ainepitoisuuden funktiona

Master-kategorian riippuvuus kuiva-aineen määrästä on puolestaan vähäinen (korrelaatiokerroin -0,59, selitysaste 34 %). Muiden muuttujien ja kategorioiden väliset yhteydet ovat vähäpätöisiä, ja selitysasteet ovat korkeintaan 42 %.



Kuva 16. Esimerkkejä näytemassan ja maksimivasteen vuorovaikutuksesta, tarkemmin sen puutteesta

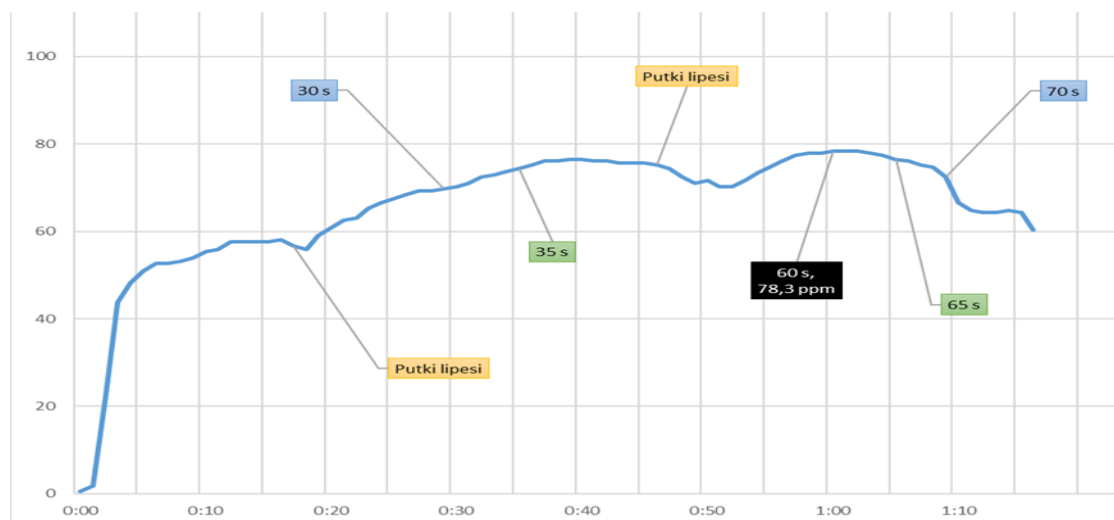
Näytteiden massojen suurta vaihtelua pidettiin mahdollisena merkittävästi tuloksiin vaikuttavana tekijänä, joten näytteiden painon yhteyttä mittausvasteeseen tutkittiin tarkemmin. Kuvassa 16 on esitetty kaksi pistekuvaajaa, joilla on suhteellisen korkeat korrelaatiokertoimet, M ja H-S. Silmämääräisesti arvioiden kummankaan maksimivasteet eivät ole sidoksissa näytemassaan.

6.3 Mittausvasteeseen vaikuttavia tekijöitä

Tuloksissa ei havaittu viitteitä kondensaation aiheuttaman anturin oikosulun seurauksena nousseesta vasteesta. Nollamittaukset tukevat tätä, sillä nollamittauksissa mittausvasteen vaihteluväli oli tavallisesti 0,1 ppm. Jos kondensatio olisi aiheuttanut kohonneen mittausvasteen, se olisi todennäköisesti näkynyt C-matriisin nollamittauksissa. Toisaalta valtaosassa mittauksista havaittiin vasteen ajautumista, jonka esitetään kirjallisuudessa olevan kosteuden aiheuttamaa /17/. Ajautumista havaittiin myös mitattaessa lähes vedettömiä A- ja S-näytteitä

Muutamassa mittauksessa, kuten kuvassa 17 esitetystä mittauksesta, AH-2 PID-mittarin suuttimen havaittiin lipeävän näytepussin putkesta. Tällä lipeämisellä on selvä vaikutus mittausvasteeseen, kuten mittauskäyrästä näkee. Huomionarvoista on, että liike on ollut muutamia millimetrejä, eli suutin on ollut yhä putken sisällä, mutta pieni ilmarako on päässyt syntymään. Välittömästi korjattuna lipeämisellä ei vaikuttaisi olevan koko mittauksen kattavia vaikutuksia,

mutta jatkuvasti löysällä olevan liitoksen havaittiin pilottisarjassa estävän vaakuumin syntymisen, jolla puolestaan todettiin mittausaikaa pidentävä ja tulosten hajontaa kasvattava vaikutus.



Kuva 17. Mittauksen AH-2 mittauskäyrä. Suuttimen lipeäminen ajankohdissa 15 s ja 50 s on selvästi nähtävissä

Pilottitutkimuksessa havaittiin hyvin suurilla pitoisuuksilla, esim. 1 g/kg haihtuvaa yhdistettä, normaalin T90-vasteen jälkeen huomattavaa viivettä. Mittauksen jälkeenkin mittausvaste laski hyvin hitaasti puhtaaksi oletetussa huoneilmassa. Joissain tapauksissa mittari rekisteröi minuuttien ajan näytepussin poistamisesta useiden kymmenien miljoonasosien pitoisuuksia. Suurilla pitoisuuksilla tehdyssä testissä havaittiin myös suuria eroja maksimivasteessa, kun näytepussin tiiveyttä tai mittari-putki -liitosta löysennettiin. Eräässä pilottimittausarjassa saatiin aikaiseksi 6–10-kertainen ero maksimivasteisiin vain hieman löysäämällä mittarin ja mittausputken välistä liitosta. Tiukalla liitoksella vasteeksi saatiin ~1 000 ppm, kun löysällä liitoksella vaste oli korkeintaan ~100 ppm ... 150 ppm.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä saatiin vastaus molempiin määritettyihin tutkimusongelmiin. Mittausikunalle määritettiin suositeltava ajankohta, ja yhdisteen ominaisuuksien sekä matriisin kuiva-ainepitoisuuden välillä havaittiin yhteys. Lisäksi tehtiin useita havaintoja niin mittautuloksiin kuin -menetelmiinkin liittyen.

Mittausarvon rekisteröinnin ajankohdaksi suositellaan käytetyillä laitteilla ja tilavuuksilla 50 s ... 60 s. Koska vaste kääntyy nopeaan laskuun vakuumin saavuttamisen hetkellä, mittaus kannattaa kuitenkin tehdä mieluummin etuajassa kuin myöhässä. Ajautumisen takia lieneekin tärkeintä tehdä mitaukset mahdollisimman samaan aikaan vertailukelpoisuuden parantamiseksi.

Mittauksille on tunnusomaista vasteen ajautuminen ylöspäin mittauksen kuluessa. Kirjallisuudessa ilmiö on selitetty anturiin päätyneellä vedellä /17/. Koska mittauksissa käytettiin täysin kuivaa matriisia (S eli hiekka) veden aiheuttaessa kyseisen ajautumisen, normaali ilmankosteus on paras selitys ajautumiselle. Tällöin näytepussimittauksissa voidaan odottaa samankaltaista ”mittausprofiiliin” käyttäytymistä eli vasteen ajautumista riippumatta näytteen kosteudesta. Näin ajautumisen ei pitäisi vaikuttaa vertailukelpoisuutta heikentävästi toistettaessa mitaukset aina samoilla menetelmillä. Tällöin mittausarvon rekisteröinnin ajankohdan tärkeys korostuu: Samassa ajankohdassa tehty mittaus johtaa samansuuruiseen ja -suuntaiseen poikkeamaan.

Maksimivasteen kohdalla MTBE:llä todettiin vuorovaikutussuhde näytteen kuiva-ainepitoisuuden kanssa. Käytännön maaperänäytteenotossa tämä voi tarkoittaa jopa kymmenkertaista eroa vasteessa kuivan ja märän näytteen välillä. Näin maaperätutkimuksen toteutuksessa voi olla aiheellista seurata tarkkaan näytteenoton aikaisia ja -edeltäviä sääolosuhteita, etenkin sadekertymää.

Koska heksaanilla ei havaittu samaa riippuvuutta, kyseessä on todennäköisesti jokin yhdisteominaisuus, joka on sidoksissa matriisissa olevan veden määrään. Koska kyseessä on todennäköisesti yhdisteen ominaisuus, kohteissa, joissa maanäytteissä on useita yhdisteitä, edellä mainittu kosteuden vaikutus maksimivasteeseen voi olla vähäisempää tai lähes olematonta riippuen yhdisteiden lukumäärästä.

Mittaukset näytepussista ovat hyvin alttiita häiriöille. Erityisesti mittarin suuttimen liike mittausputkessa aiheuttaa välittömästi havaittavia muutoksia mitausvasteessa. Löysä liitos myös aiheuttaa vakuumin saavuttamisen viivästyttämisen, joka ilmeisesti on seurausta pussiin virtaavasta korvaavasta ilmasta.

Uuden ilman kiertäminen voi sekä pidentää vakuumin saavuttamiseen vaadittua aikaa että potentiaalisesti vaikuttaa vasteen suuruuteen. Mittauskäyristä ei kuitenkaan erotettu selvästi häiriöiden aiheuttamia maksimivasteen eroja. Vastekäyrän havaittiin usein palaavan muutamien sekuntien kuluessa ennustetulle reitille häirinnän ollessa hetkellistä. Toistuvilla häiriöillä voi tosin olla kertautuva vaikutus mittaukseen.

Kaiken kaikkiaan tehtyjen mittausten määrä on jokseenkin vähäinen, joten virhetulkintojen ja satunnaisvirheistä johtuvien trendien todennäköisyys on olemassa.

LÄHTEET

1. Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527
2. Park, C. The environment: Principles and applications. Lontoo: Routledge. 1997.
3. Pepper, L. & Brendecke, J. (toim.) Pollution Science. Lontoo: Academic Press limited. 1996.
4. Pohjavesi. Geologian tutkimuskeskus. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.gtk.fi/geologia/luonnonvarat/pohjavesi/> [viitattu 8.2019].
5. Ronkainen, N. Suomen maalajien ominaisuuksia. Suomen ympäristökeskus. 2012. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/38773> [viitattu 8.2019]
6. Pohjaveden synty ja esiintyminen. Geologian tutkimuskeskus. WWW-dokumentti. Saatavissa: http://weppi.gtk.fi/aineistot/mp-opas/pohjav_esiintyminen.htm [viitattu 8.2019].
7. Gardemeister. R. Korhonen, K. & Tamminne. M. Geotekninen maalajiluokitus. Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus. 1974. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/1970s/geotekniikan_tiedonanto_14.pdf [viitattu 7.2019]
8. Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. Ympäristöministeriö. 2014. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/136564>
9. Riskien määrittely ja arviointi (pilaantuneet maa-alueet). Ympäristöhallinto. WWW-dokumentti. Päivitetty 4.6.2019. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Pilaantuneet_maa-alueet/Riskien_maarittely_ja_arviointi [viitattu 9.2019].
10. Haavisto, T., Niskala, K., Pyy, O. & Silvola, M. Pilaantuneet maa-alueet Suomessa: katsaus 2013. Suomen ympäristökeskus. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/41048>
11. Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.
12. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: moottoribensiini. Työterveyslaitos. WWW-dokumentti. Päivitetty 20.1.2016. Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/moottben.html> [viitattu 9.2019].
13. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Heksaani. Työterveyslaitos. WWW-dokumentti. Päivitetty 6.11.2017 Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/heksaani.html> [viitattu 6.2019].

14. Valtioneuvoston asetus eräiden orgaanisia liuottimia käyttävien toimintojen ja laitosten ilmaan johdettavien päästöjen rajoittamisesta 64/2015
15. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: MTBE. Työterveyslaitos. WWW-dokumentti. päivitetty 6.11.2017. Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/mtbe.html>. [viitattu 6.2019].
16. Insam, H. & Seewald, A. 2010. Volatile organic compounds (VOCs) in soils. *Biology and Fertility of Soils*, vol 46, issue 3, sivut 199-213. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00374-010-0442-3>.
17. RAE Systems 2013. The PID Handbook; Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors (PIDs). Kolmas painos. PDF-dokumentti. Saatavilla: https://www.raesystems.com/sites/default/files/content/resources/pid_handbook_1002-02.pdf.
18. Deng, Z & Eberly, J.H. 1985. Multiphoton absorption above ionization threshold by atoms in strong laser fields. *Journal of the Optical Society of America B*, Vol.2, issue 3, sivut 486-493. Saatavissa: <https://www.osapublishing.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-2-3-486>.
19. Ion Science. TIGER® Instrument user manual V3.9. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ionscience.com/customer-support/media-centre/instrument-manuals/>.
20. TIGER handheld VOC detector. WWW-tuotesivu. Saatavissa: <https://www.ionscience.com/products/tiger-handheld-voc-detector/>. [viitattu 7.2019]
21. Pilaantuneiden maa-alueiden kunnostuspäätökset, Etelä-Savo. Ympäristö.fi. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/YSLn_kertaluonteisen_toiminnan_ilmoitusmenettely/Ilmoituspaa-tokset/Pilaantuneet_maaalueet?f=EteläSavon_ELYkeskus. [viitattu 6.2019]
22. Leikkihiekkä. Kekkila. WWW-tuotesivu. Saatavissa: <https://www.kekkila.fi/tuotteet/leikkihiekkä/> [viitattu 6.2019].
23. Luonnonturve. Kekkila. WWW-tuotesivu. Saatavissa: <https://www.kekkila.fi/tuotteet/luonnonturve/> [viitattu 6.2109].

Liite 1

Pilaantuneiden maiden kunnostuspäätökset – kohteiden maalajit ja -ja- keet sekä havaitut yhdisteet 2016 – 2019 Etelä-Savo

maaperä				pintamaa		
moreeni	13	17 %		täyttömaa (hiekkaa ja soraa)	15	34 %
hiekkamoreeni	9	12 %		hiekkamoreeni	5	11 %
siltti	8	11 %		humus	5	11 %
silttinen hiekka	8	11 %		sora	4	9 %
humus	6	8 %		asfaltti	3	7 %
rakennusjäte	5	7 %		louhe	3	7 %
soramoreeni	5	7 %		peittomaa/ täyttömaa (sekalainen)	3	7 %
täyttömaa	4	5 %		nurmi	2	5 %
hiekkamoreeni	3	4 %		rakennusjäte	2	5 %
savi	3	4 %		peittomaa (puuteollisuus tms)	1	2 %
turve	3	4 %		öljysora	1	2 %
täyttömaa (puu- jäte)	2	3 %				
hieno hiekka	1	1 %				
multa	1	1 %				
savinen siltti	1	1 %				
silttimoreeni	1	1 %				
sorainen hiekka	1	1 %				
suoperäinen (?)	1	1 %				
lieju	1	1 %				

	vaarallisen jätteen raja-arvotason ylitys	ylemmän ohjear- von ylitys	alemmman tai ylemmän yli- tys	alemmman ohjear- von ylitys	kynnysarvotaso tai muu, esim vedestä	yhteensä	havaittu
öljyjakeet, keskittyneet >C10-C21		10		9	1	20	
öljyjakeet, raskaat >C21-C40	3	4	1	8		16	
PAH	1	3		2	2	8	1
öljyhiilivetyjä >C10-C40					11	11	1
dioksiinit ja furaanit		2			3	5	
bentsopyreeni		1			3	4	
öljyjakeet, bensiinija- keet C4-C12				3		3	1
fluoranteeni					3	3	
mtbe				1	1	2	1
fenantreeni				1	1	2	
mineraaliöljyt C15- C30, >C15 tai C15-C50 riippuen keneltä kysy- tään (sisällytetään öljy- hiilivetyihin)			1			1	
bentsofluoranteeni					1	1	
kloorifenolit					1	1	
naftaleeni					1	1	
PCB					1	1	

TEX (tolueeni, etyyli- bentseeni, ksyleeni)						0	1
--	--	--	--	--	--	---	---

MATRIISIEN VEDEN SITOMISEN TESTAUKSEN MITTAUSPÖYTÄKIRJA

matriisi	epäorgaaninen
m_0 (g)*	100

lisätyn veden määrä (g)**	5	4,8 p%	
	10	9,1 p%	kokkareisen kosteaa
	15	13,0 p%	
	20	16,7 p%	märkää
	25	20,0 p%	läpimärkää
	30	23,1 p%	saturaatio

matriisi	sekoitus
m_0 (g)*	43,6

lisätyn veden määrä (g)**	4,4	9,2 p%	
	8,7	16,6 p%	hieman kostea
	13,1	23,1 p%	
	17,5	28,6 p%	kostea
	26,2	37,5 p%	märkä
	30,6	41,2 p%	saturaatio

*näytekokona käytettiin suunnilleen samaa tilavuutta
 **vesi lisättiin pipetillä, mutta vahvistettiin punnitsemalla näyte.
 Tulokset suuntaa antavia

matriisi	orgaaninen		
m_0 (g)*	10		
lisätyn veden määrä			
(g)**	0,5	4,8	p%
	1,0	9,1	p%
	1,5	13,0	p%
	2,0	16,7	p% hieman kostuneen näköistä
	2,5	20,0	p% ensimmäiset kokkareet
	3,0	23,1	p%
	3,5	25,9	p%
	4,0	28,6	p%
	5,0	33,3	p% ainesta takertunut erlenmeyerin kulmiin
	6,5	39,4	p% kosteaa
	9,0	47,4	p% täysin kokkareistunut
	11,5	53,5	p% märkää
	14,0	58,3	p% metsäinen tuoksu
	18,0	64,3	p%
	22,0	68,8	p%
	26,0	72,2	p%
	30,0	75,0	p% saturaatio

*näytekokona käytettiin suunnilleen samaa tilavuutta

**vesi lisättiin pipetillä, mutta vahvistettiin punnitsemalla näyte.

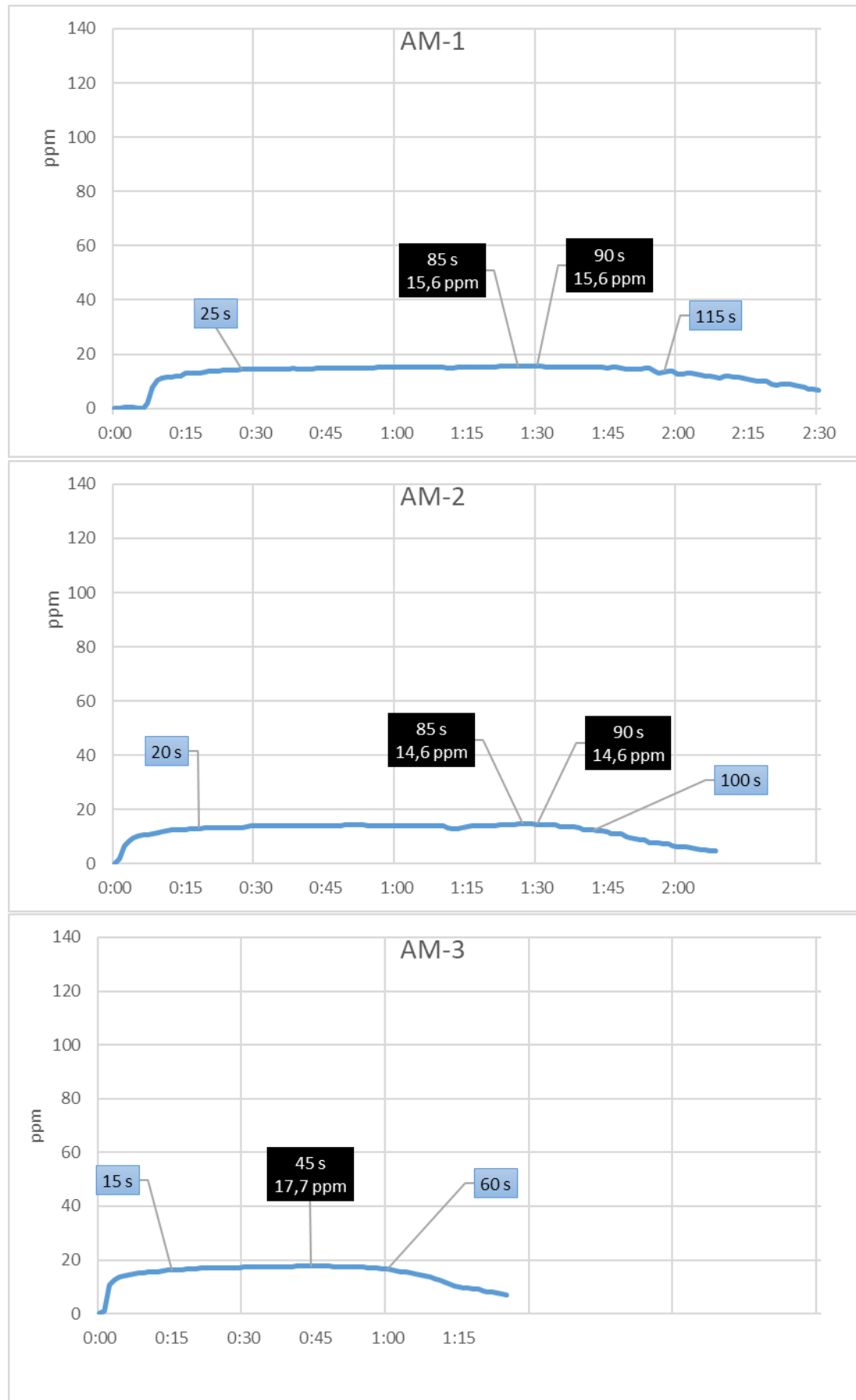
Tulokset suuntaa antavia

Mittausten tiedot

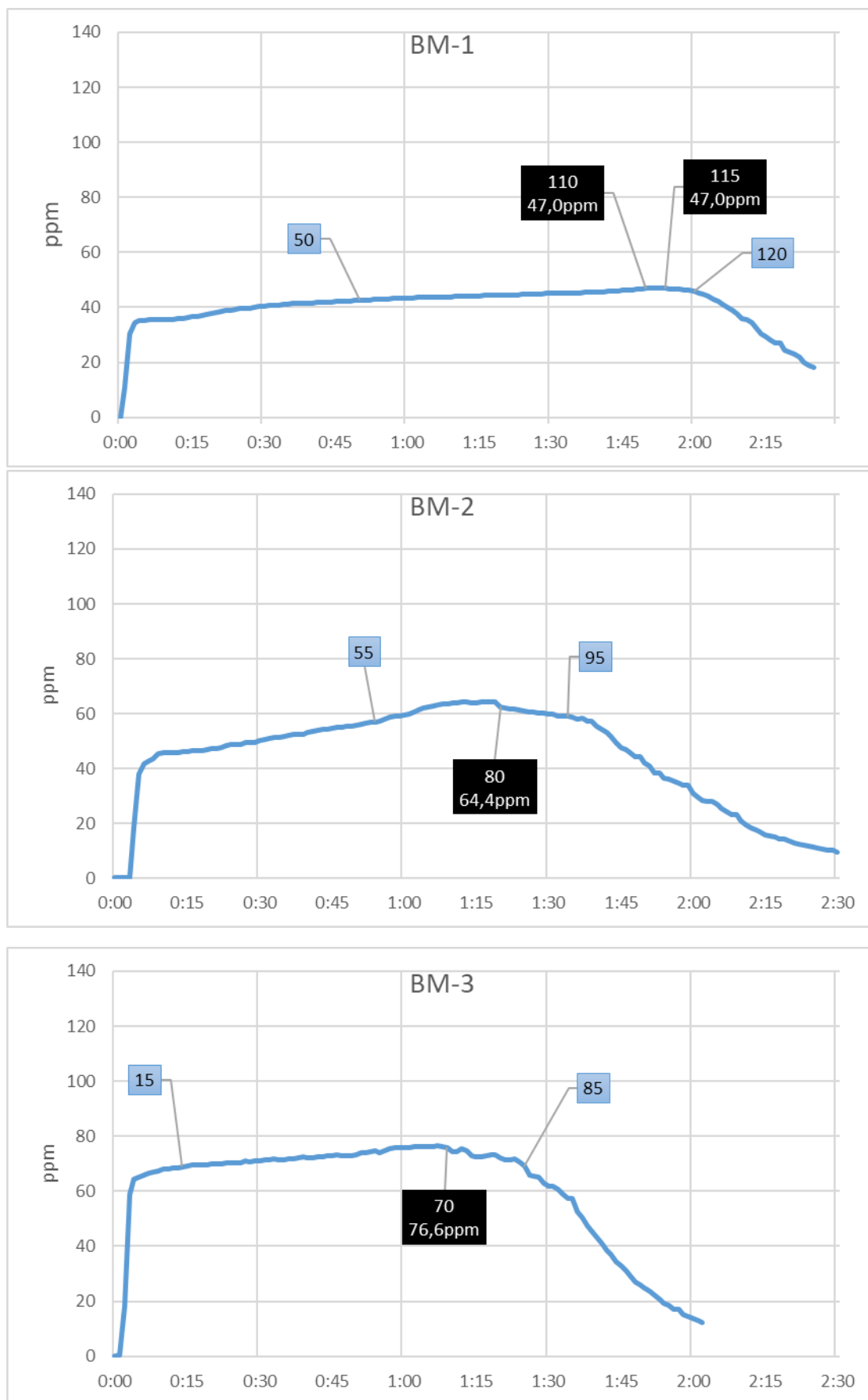
tunnus	kuiva- aine	orgaaninen aine	max		90		näytteen massa	Aika pussissa	mittaus- aika
			max ppm	max aika	top10% min t	top10% max t			
SH1a	100,0 %	0,6 %	99,0	90	65	105	223,3	60	105
SH2a	100,0 %	0,6 %	49,1	95	15	105	239,9	105	270
SH3a	100,0 %	0,6 %	52,7	80	25	95	204,2	245	420
AH1a	99,6 %	27,5 %	68,0	75	40	90	71,1	60	160
AH2a	99,6 %	27,5 %	78,3	60	30	70	61,1	130	330
AH3a	99,6 %	27,5 %	77,0	40	5	80	76	260	540
BH1a	80,0 %	25,0 %	63,9	80	60	85	53,1	60	180
BH2a	80,0 %	25,0 %	107,6	90	50	100	59,8	170	360
BH3a	80,0 %	25,0 %	80,0	70	15	95	65,8	240	540
CH1a	47,0 %	30,0 %	66,2	100	90	110	75,9	65	180
CH2a	47,0 %	30,0 %	63,0	30	10	70	74,3	140	360
CH3a	47,0 %	30,0 %	67,1	65	30	85	79,1	230	540
SM1a	100,0 %	0,6 %	2,9	95	90	105	197	60	100
SM2a	100,0 %	0,6 %	4,5	75	70	80	190,7	160	270
SM3a	100,0 %	0,6 %	3,8	95	90	100	211,7	240	420
AM1a	99,6 %	27,5 %	15,6	85	25	115	100,8	45	150
AM2a	99,6 %	27,5 %	14,6	85	20	100	89,6	180	360
AM3a	99,6 %	27,5 %	17,7	45	15	60	82,3	260	510
BM1a	80,0 %	25,0 %	47,0	110	50	120	59,8	50	150
BM2a	80,0 %	25,0 %	64,4	80	55	95	58,7	130	360
BM3a	80,0 %	25,0 %	76,6	70	15	85	61,7	225	600
CM1a	47,0 %	30,0 %	116,0	65	35	75	89,8	50	150
CM2a	47,0 %	30,0 %	109,7	35	15	55	116	80	330
CM3a	47,0 %	30,0 %	123,2	80	30	100	98,8	180	540

	Max ppm	vaihteluväli ppm	alkuarvo ppm	huom
A nolla 1	0,0	0,1	-0,1	
A nolla 2	0,0	0,0	0,0	
A nolla 3	0,0	0,0	0,0	
B nolla 1	0,2	0,2	0,0	
B nolla 2	0,2	0,2	0,0	
B nolla 3	0,2	0,2	0,0	
C nolla 1	0,0	0,1	-0,1	
C nolla 2	0,0	0,0	0,0	
C nolla 3	0,0	0,1	-0,1	
S nolla 1	0,0	0,6	0,0	vaste laski kaikissa S-nollamittauksissa ensimmäisen 10 s aikana noin 0,5 ppm lähtötasosta
S nolla 2	0,0	0,6	-0,2	
S nolla 3	0,0	0,6	-0,2	

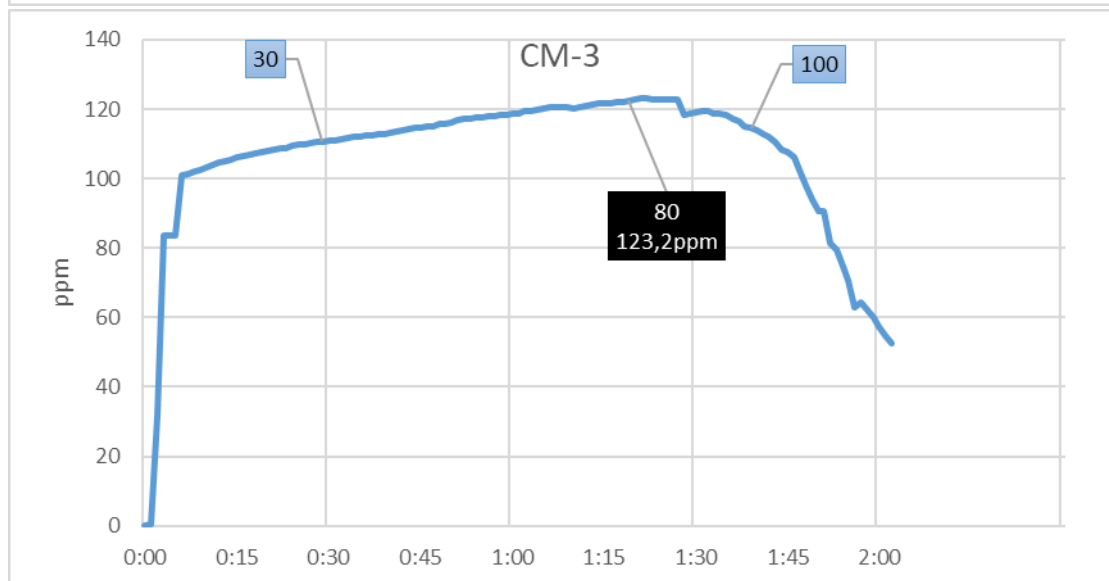
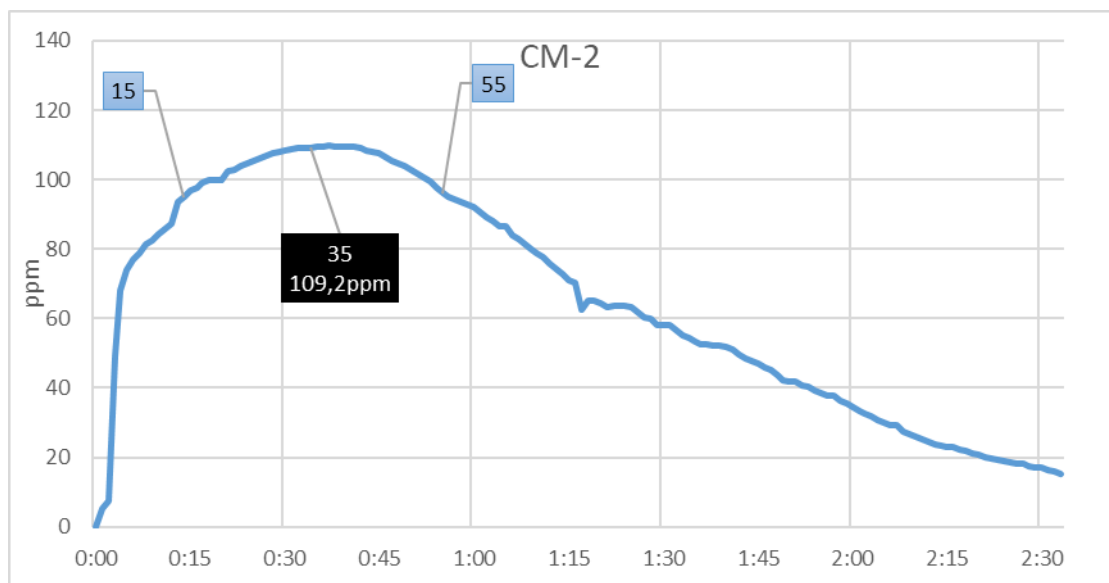
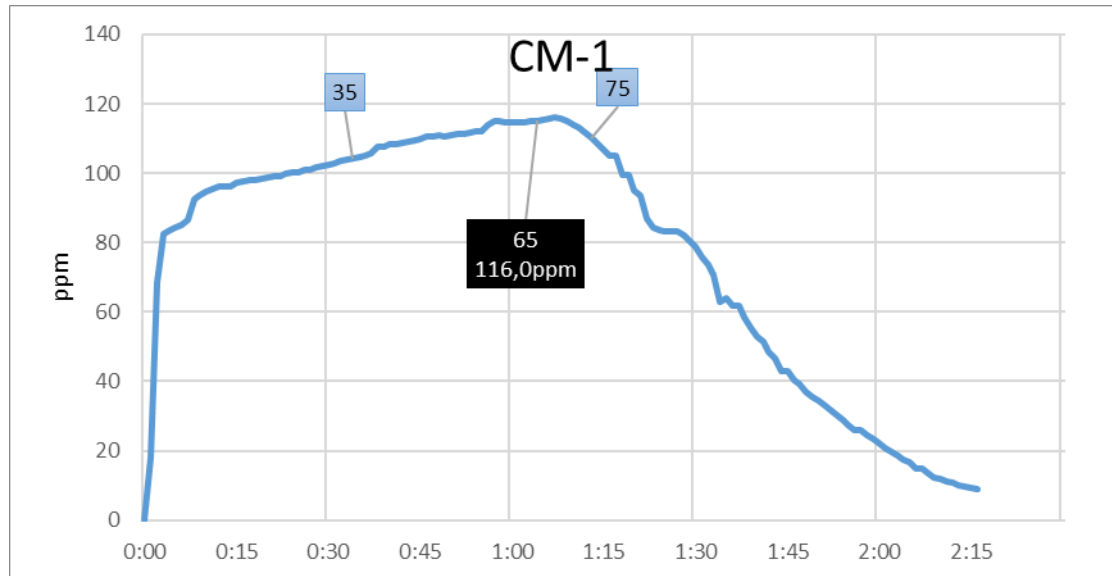
Näytteiden mittauskäyrät korjatuilla vasteilla



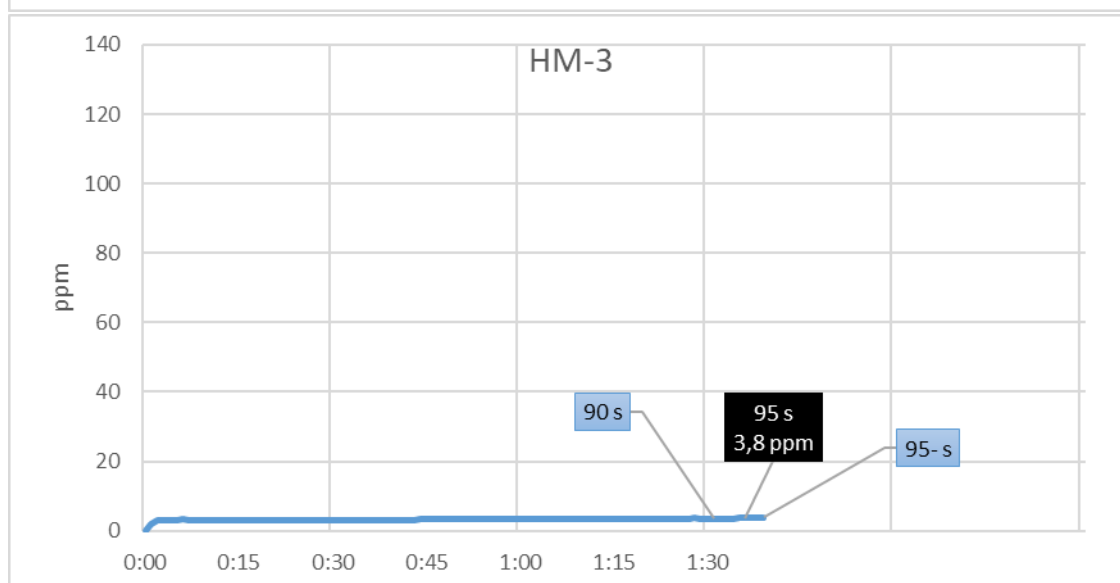
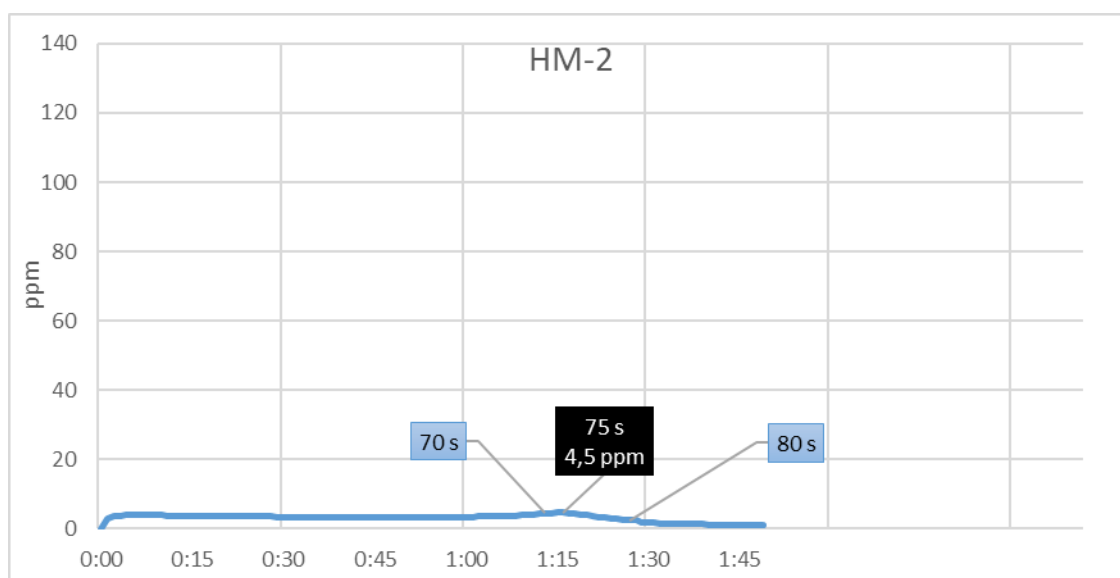
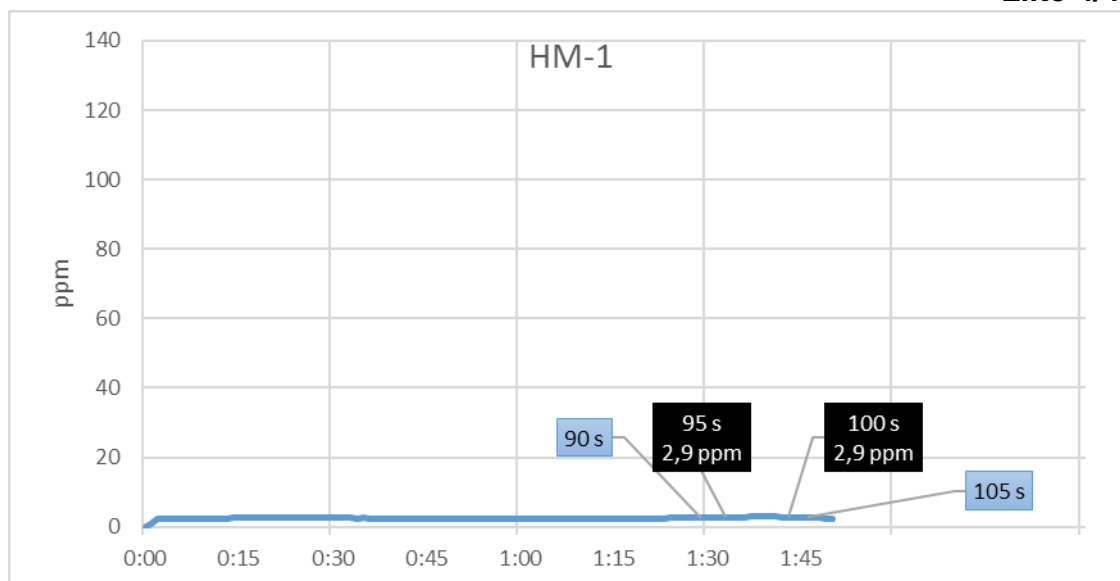
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika



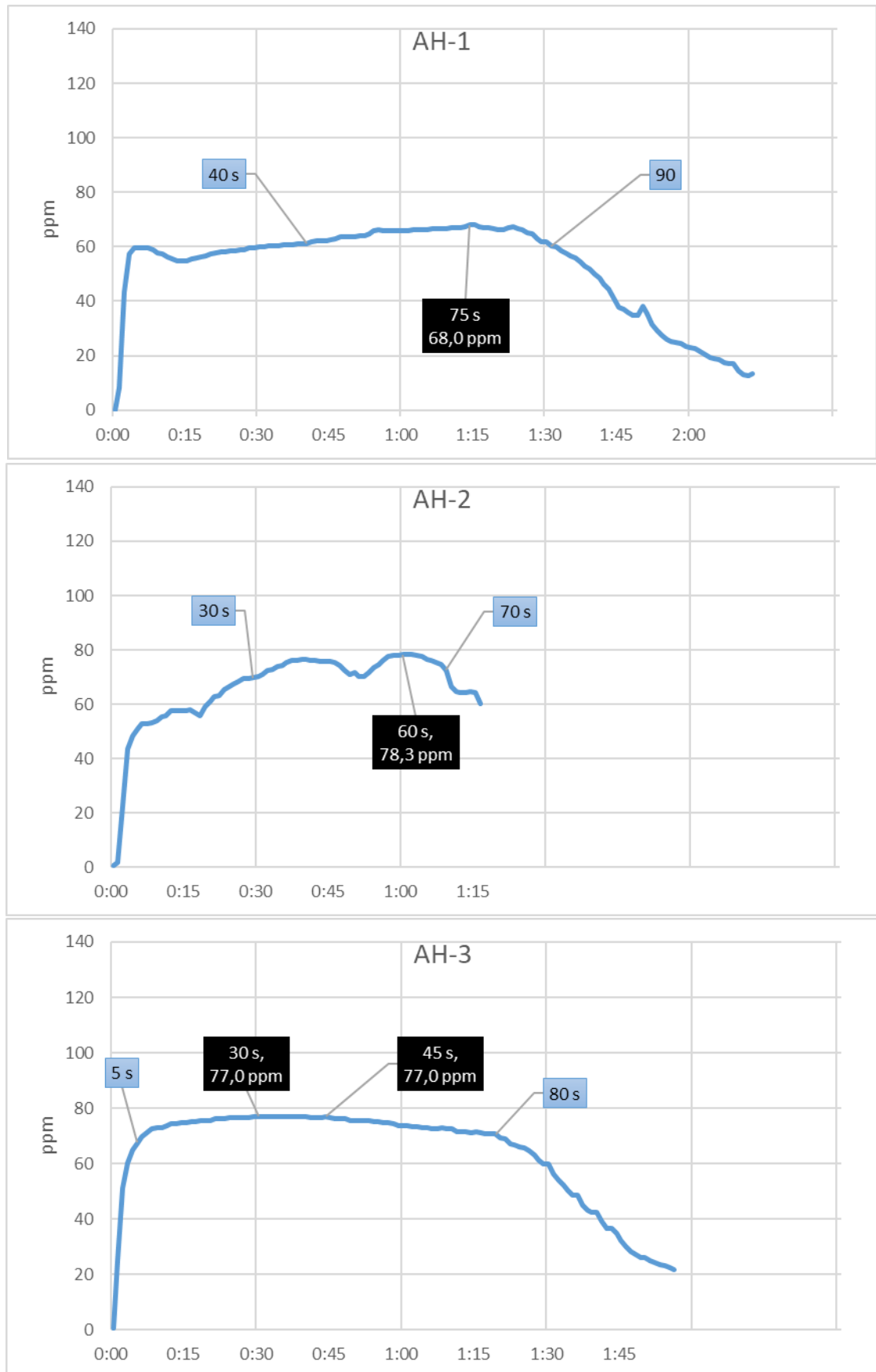
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika



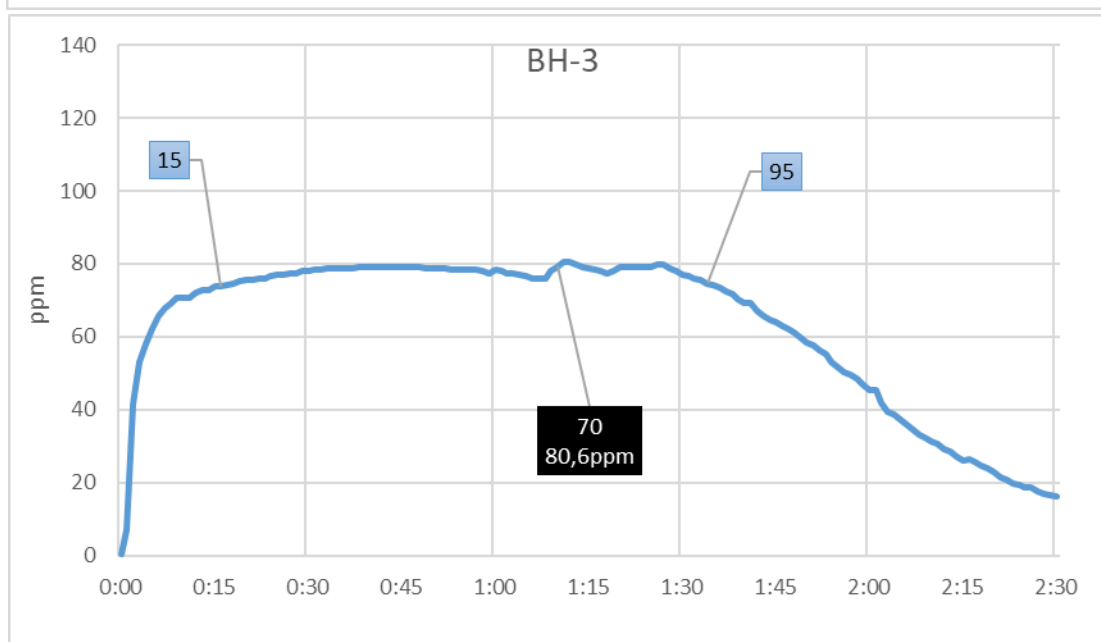
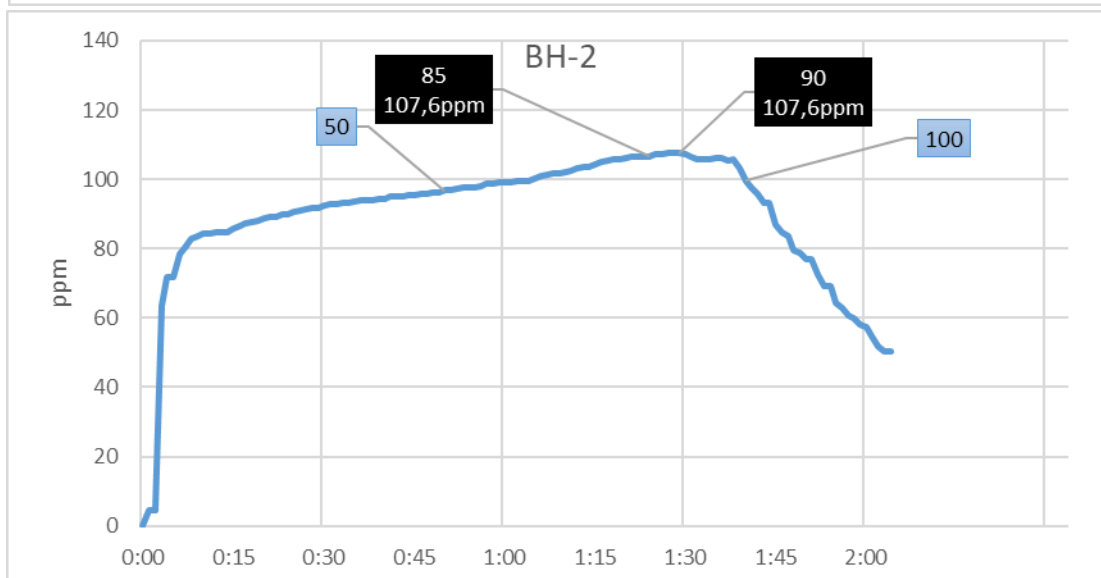
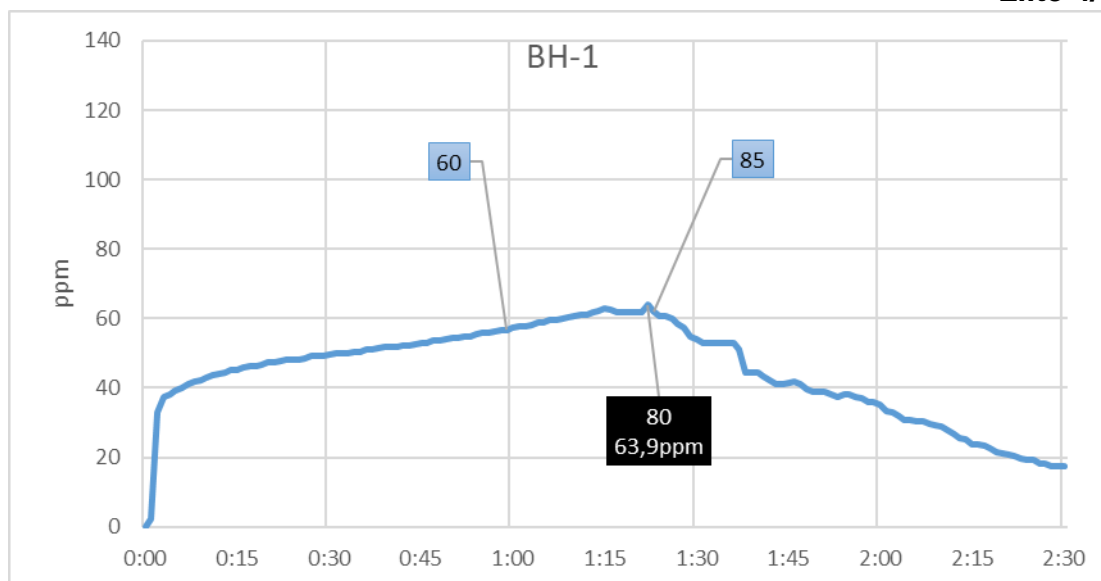
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika



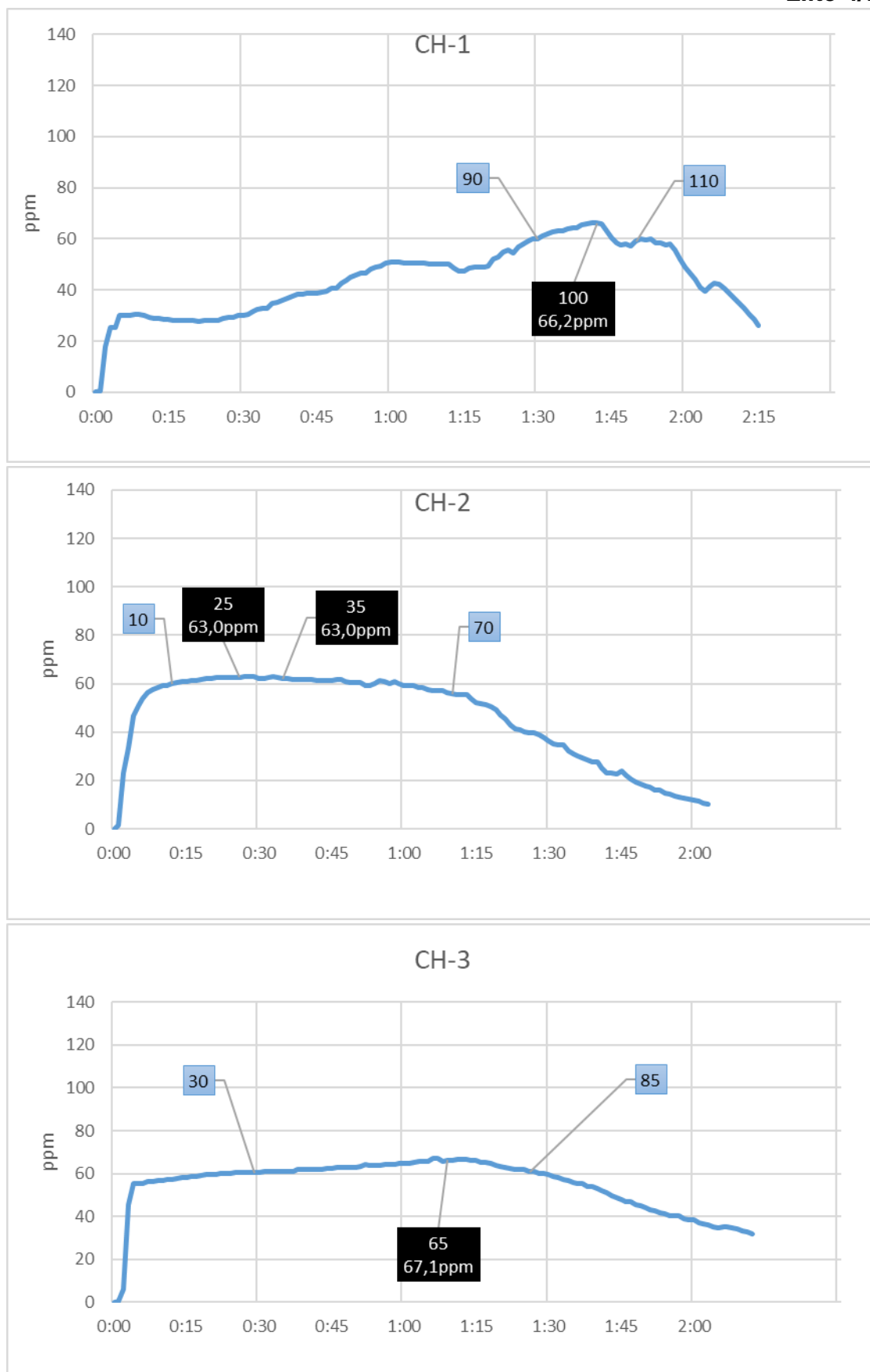
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika



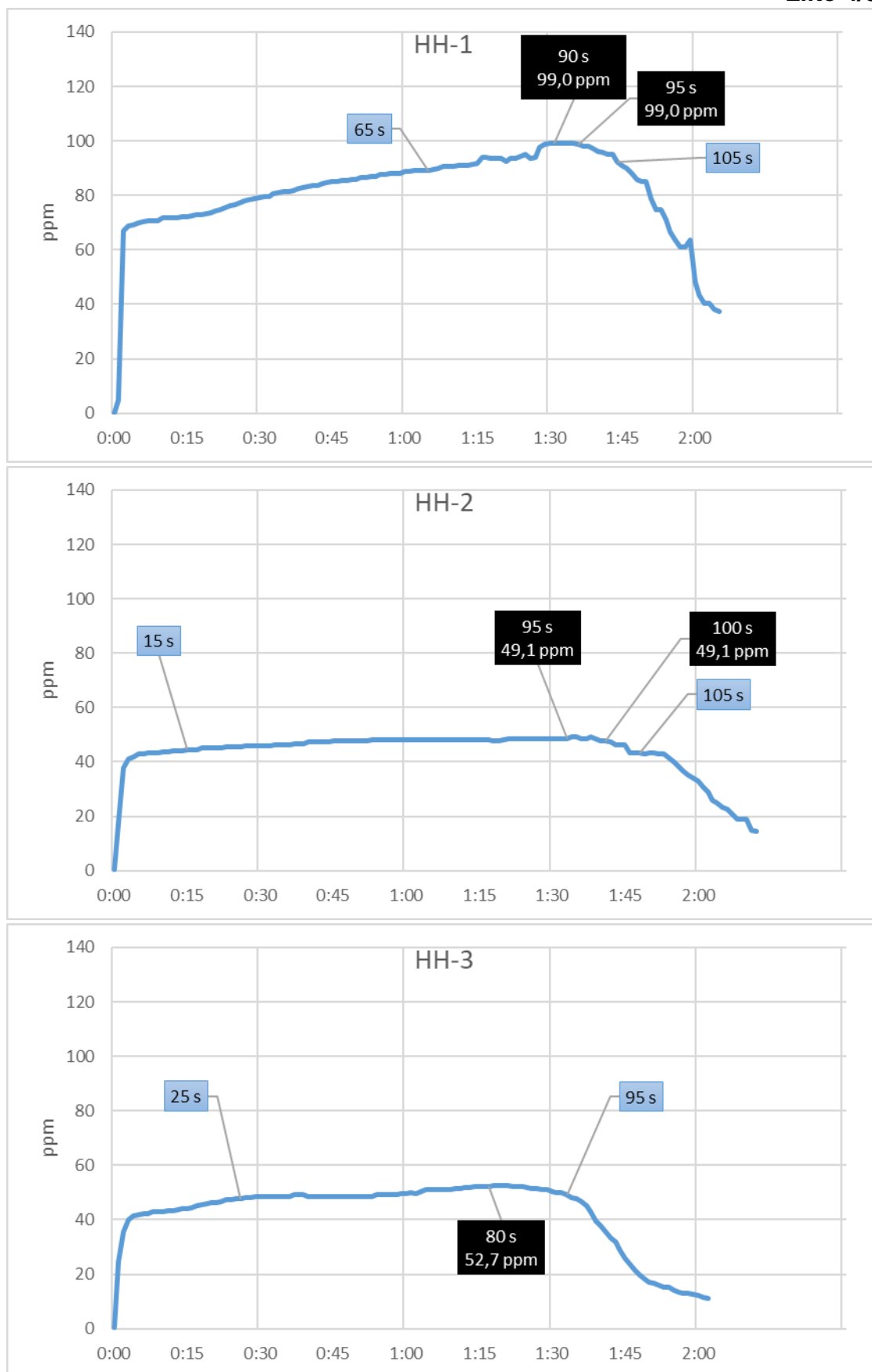
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika



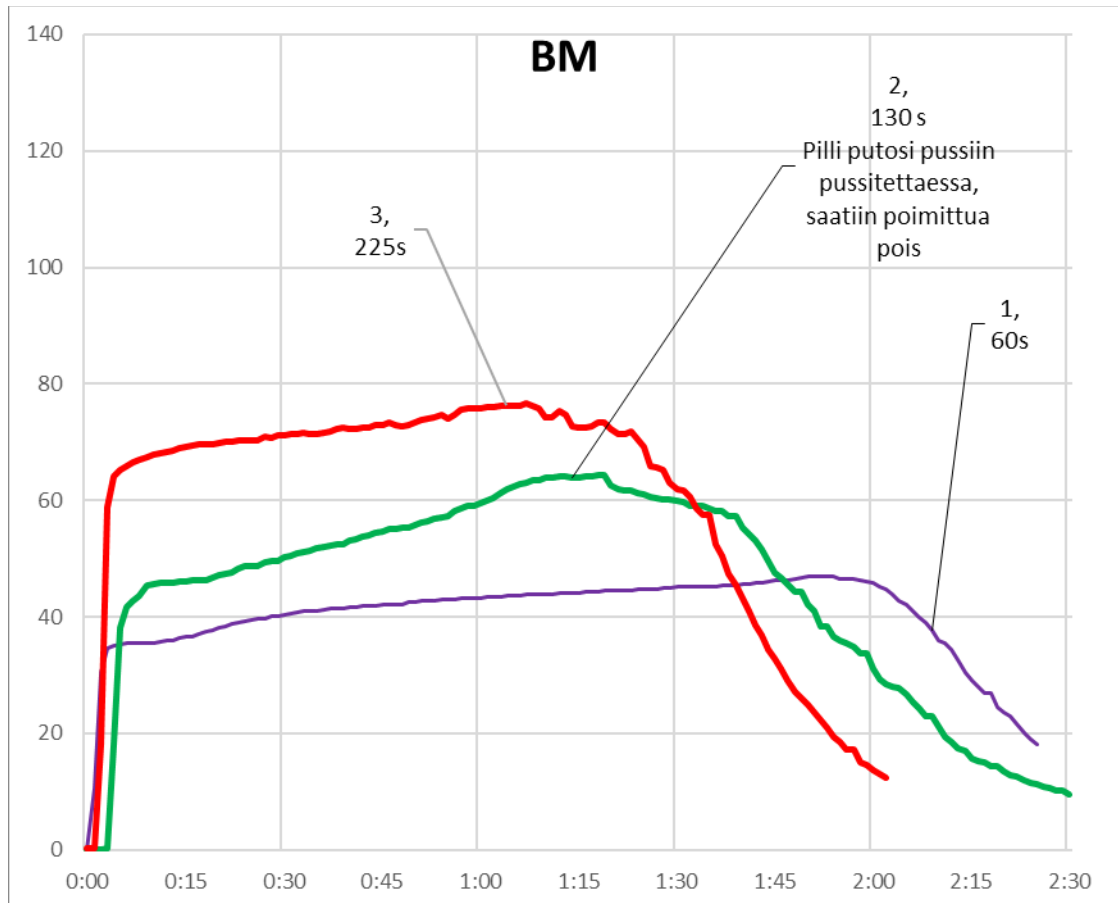
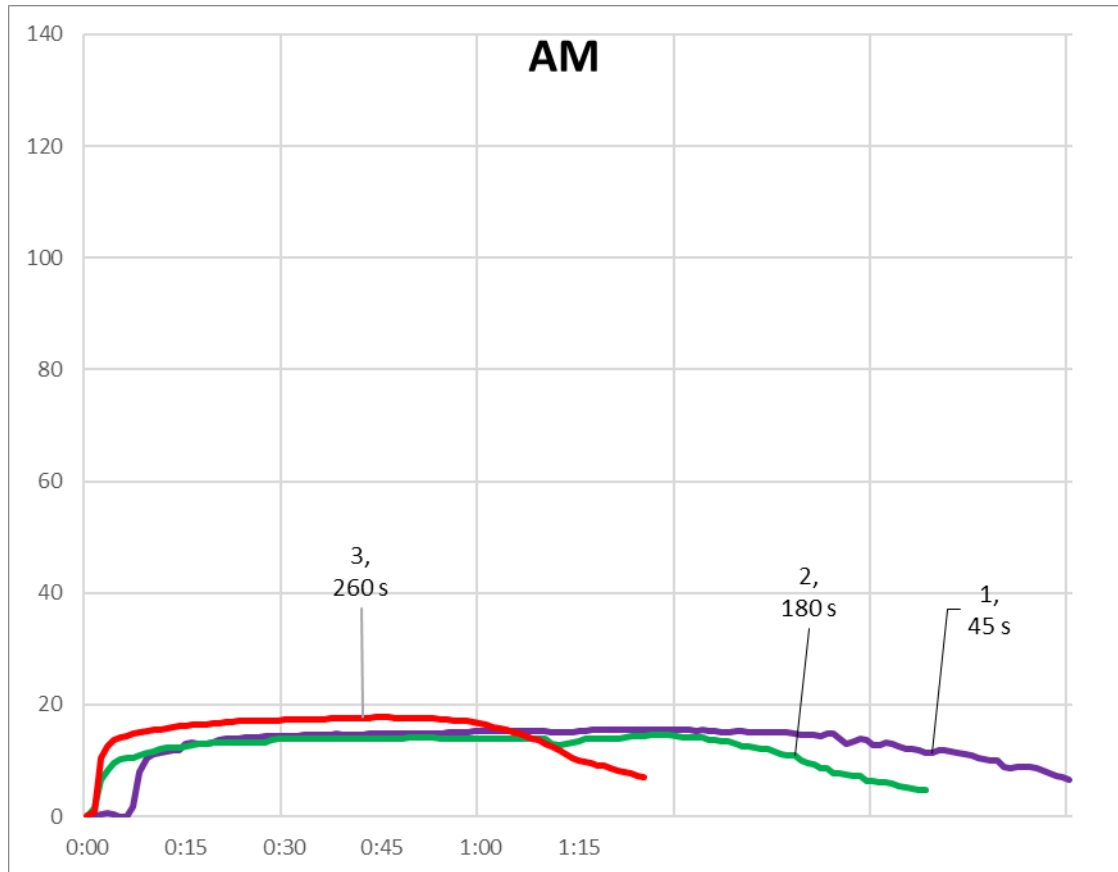
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika



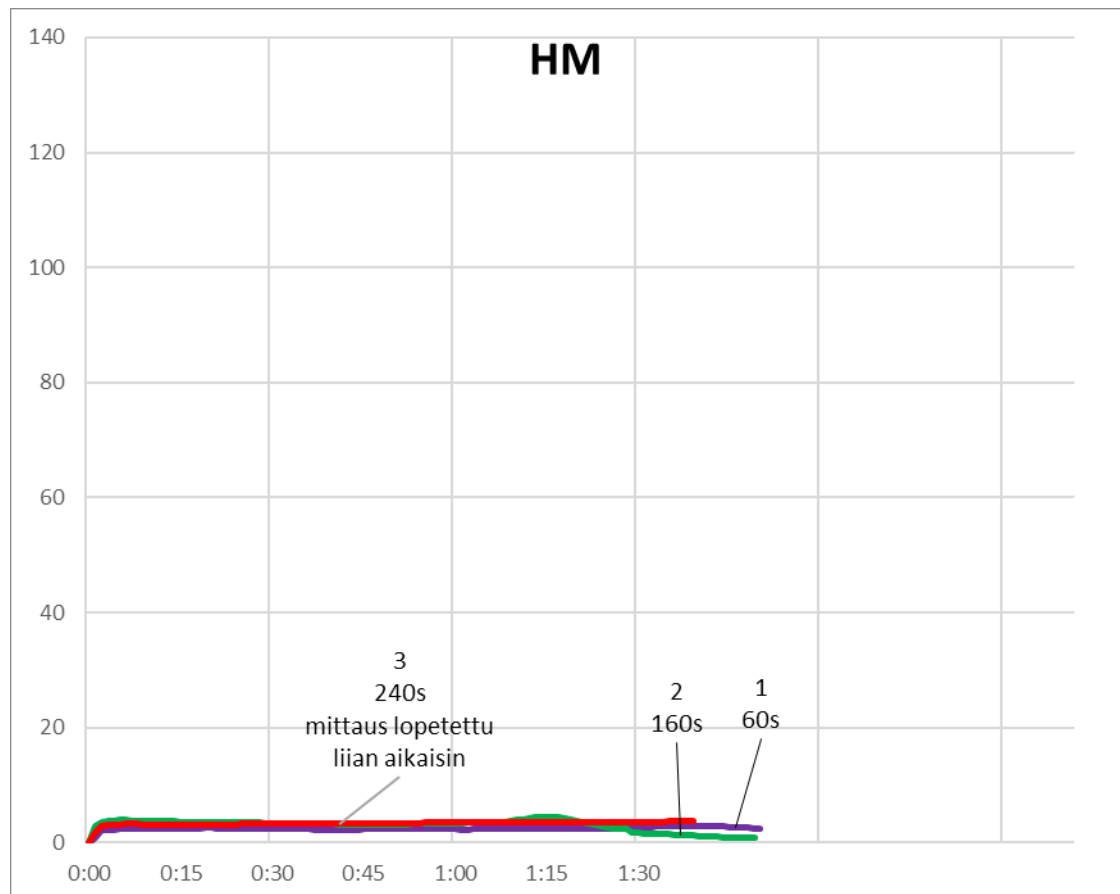
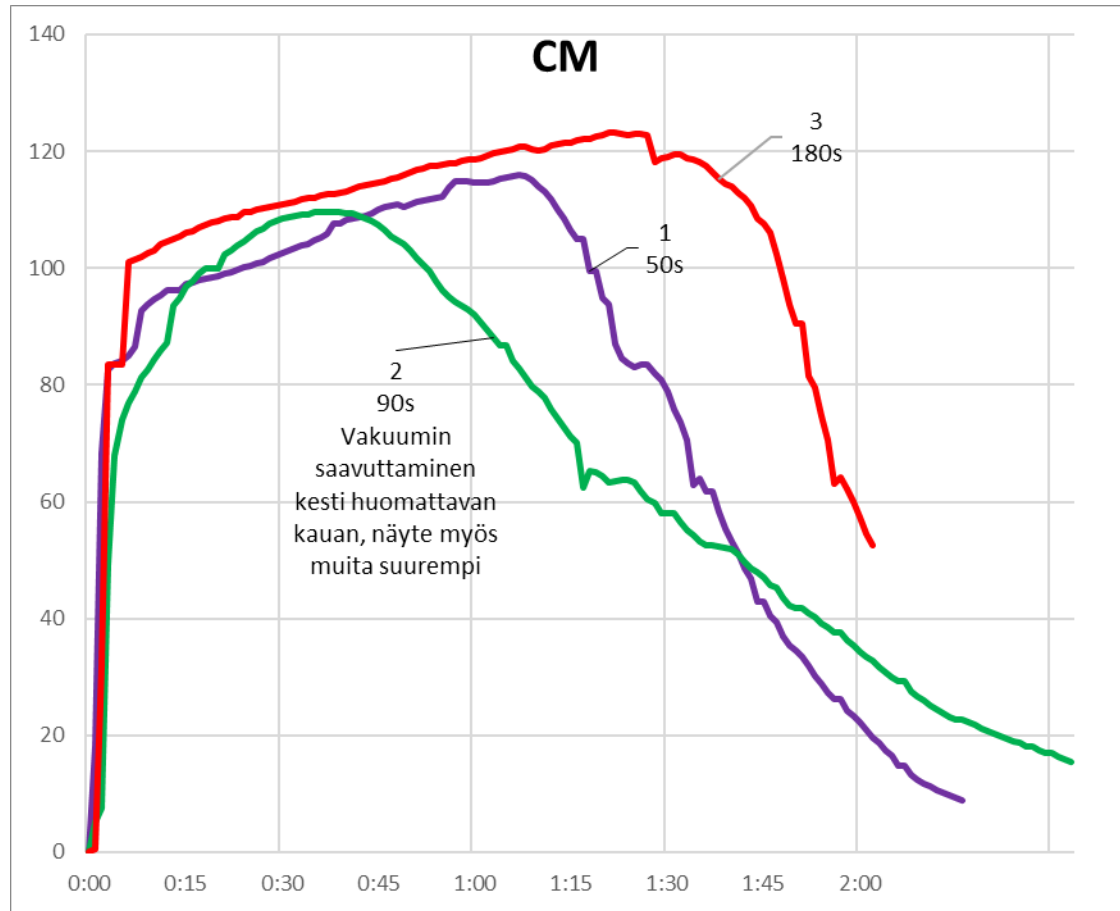
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika

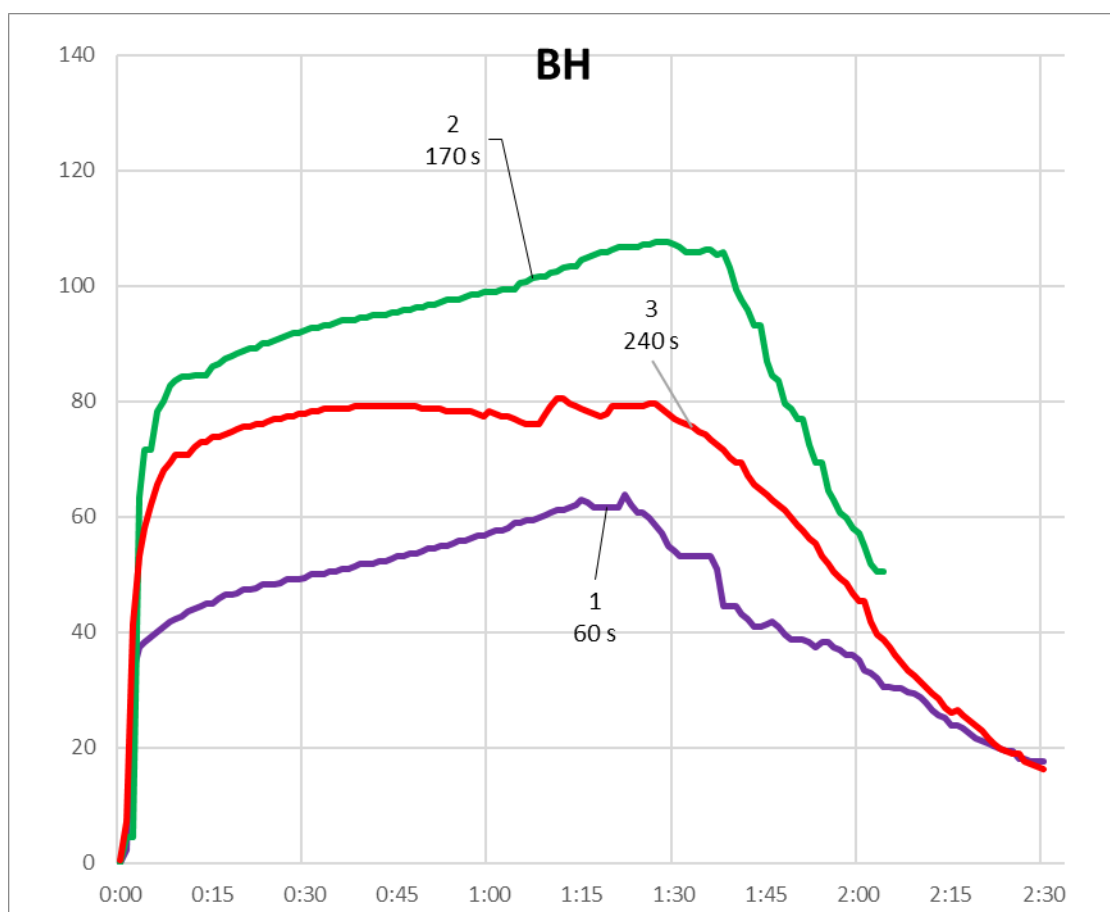
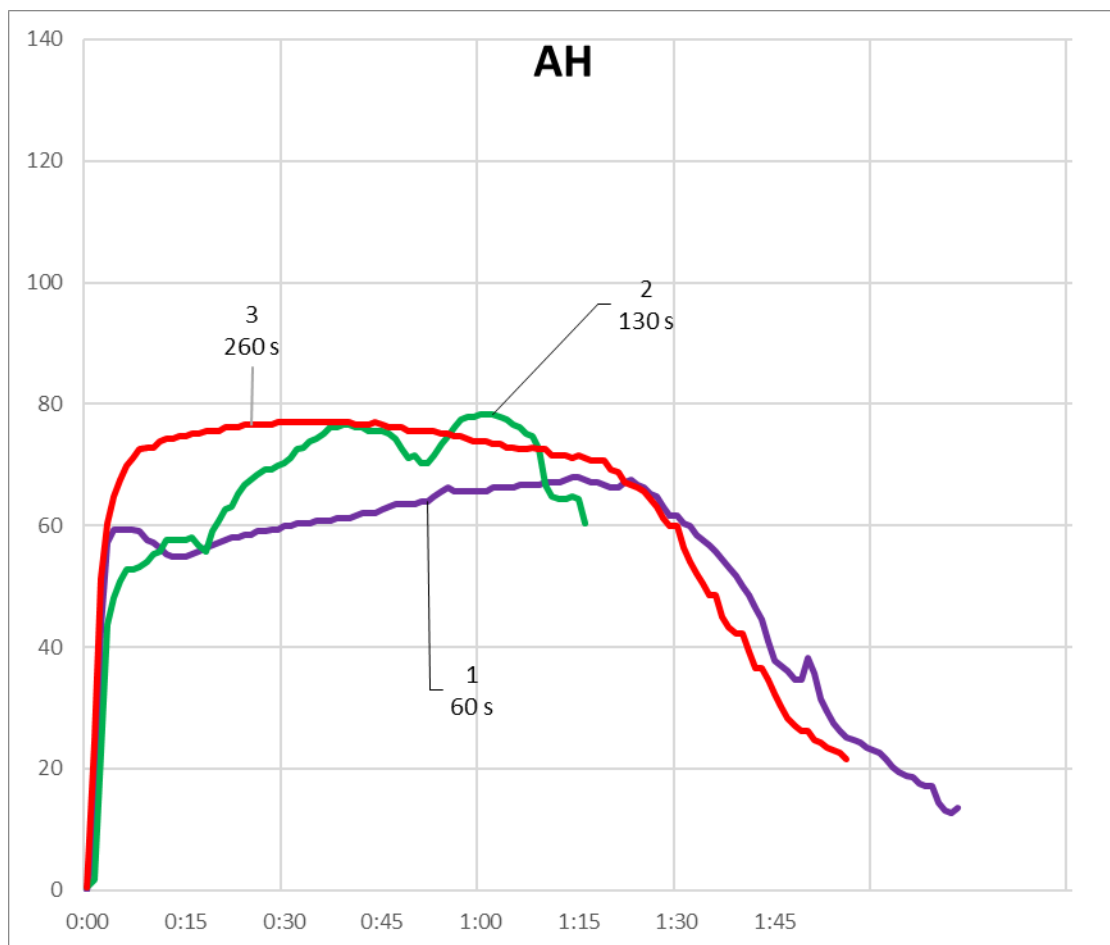


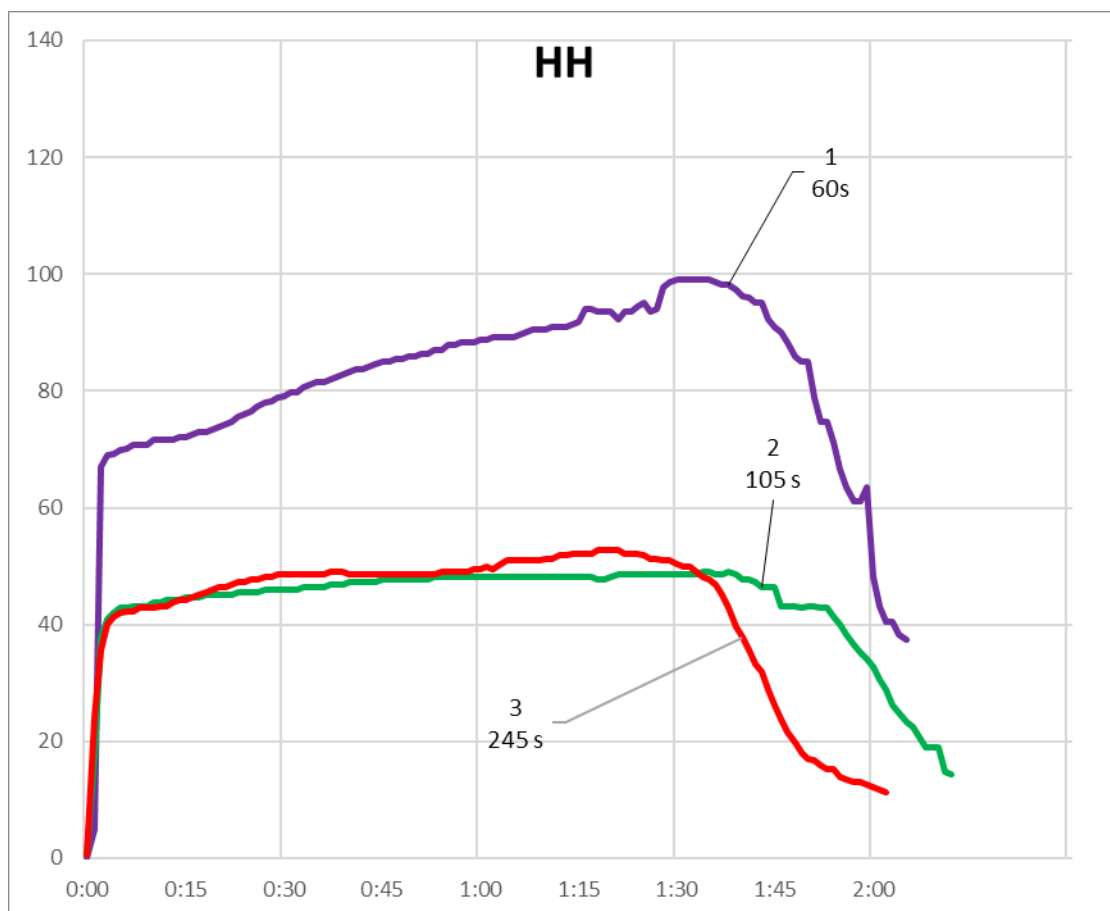
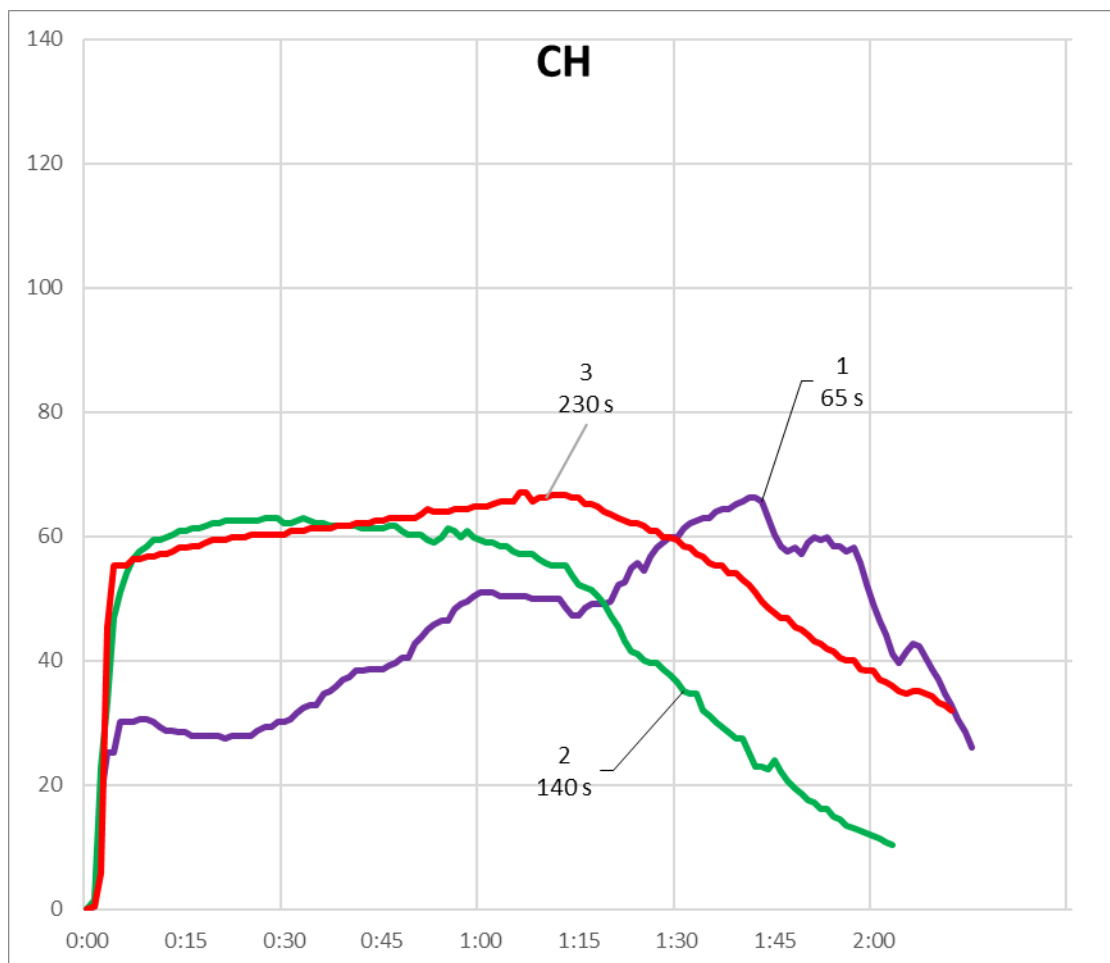
Musta laatikko: maksimivaste, Sininen laatikko: 90% raja-aika

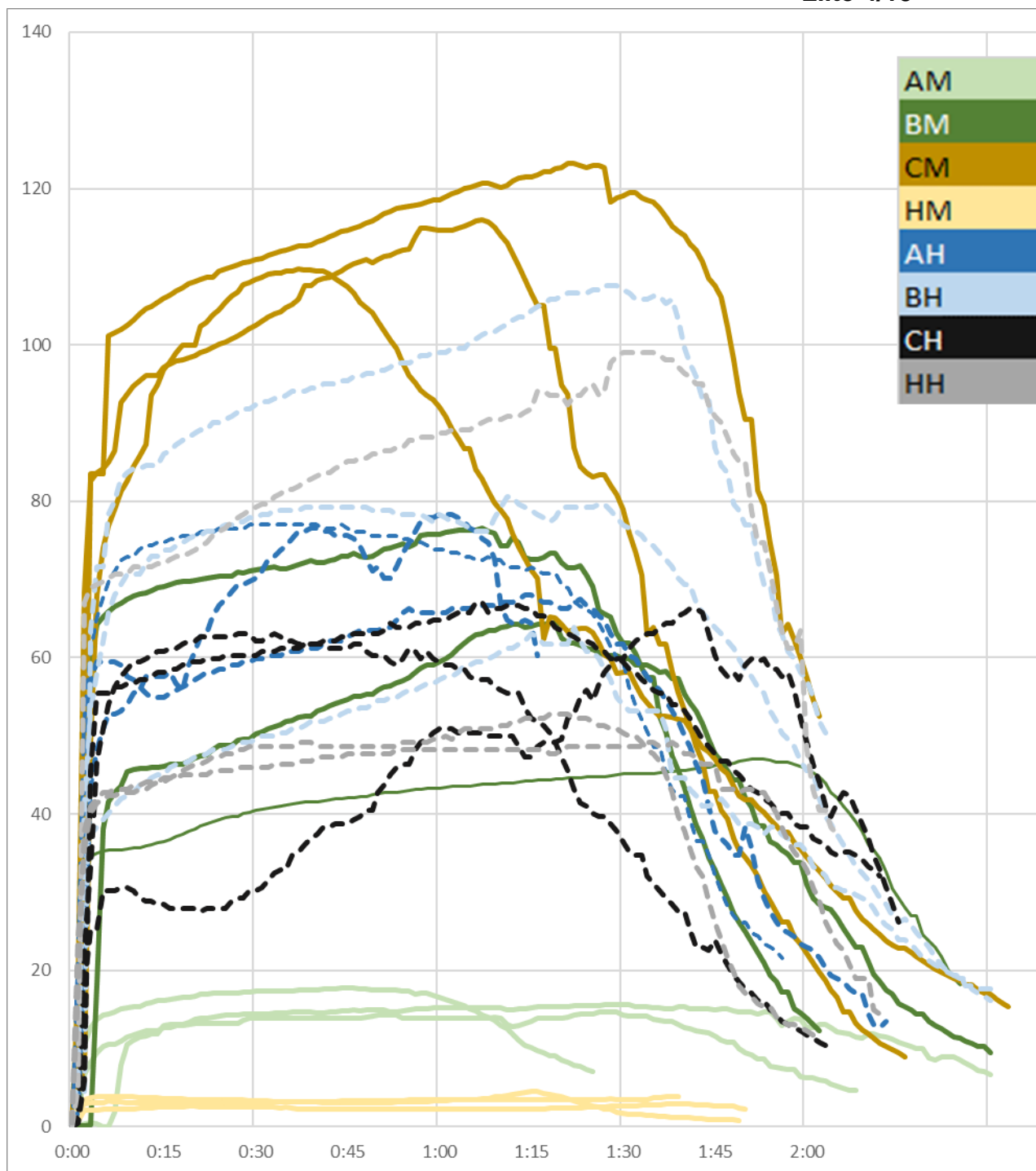


luku tarkoittaa aikaa pussissa ennen mittausta



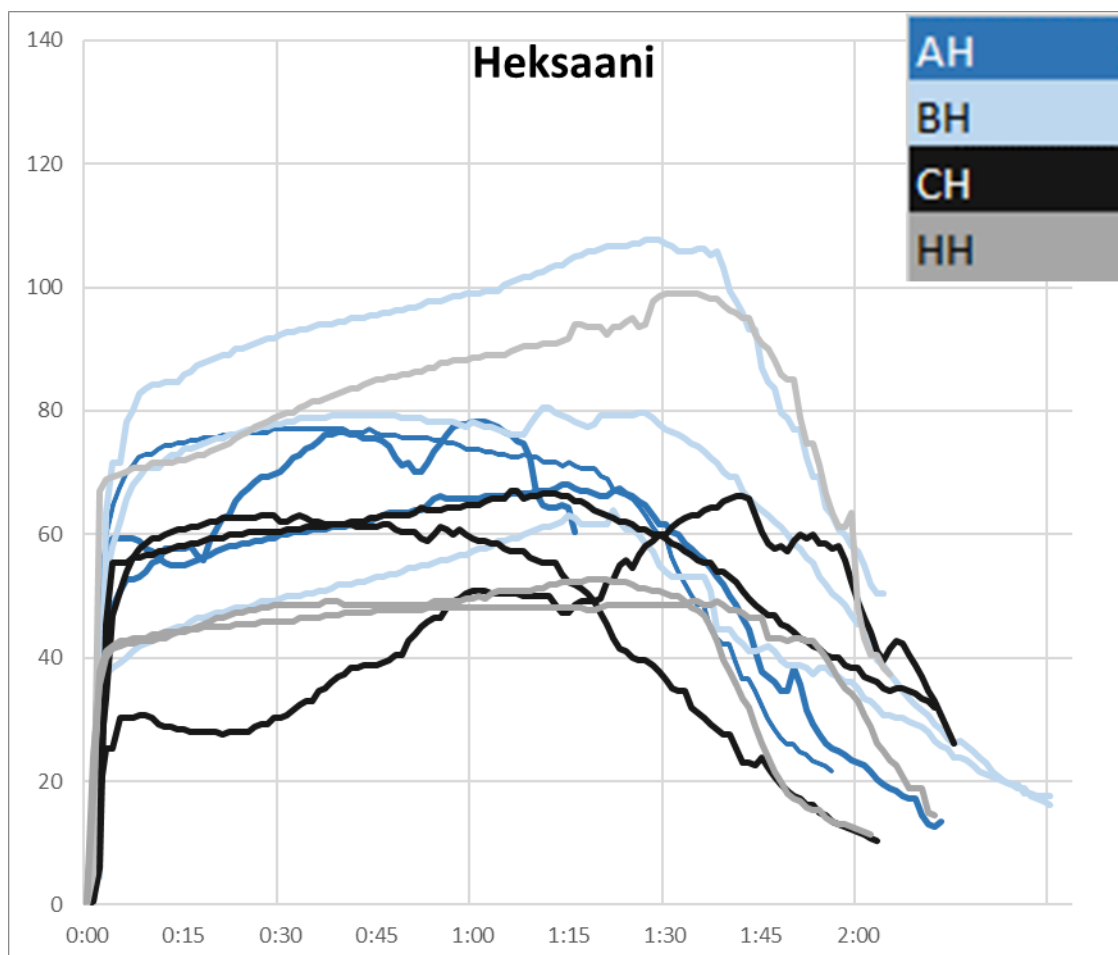
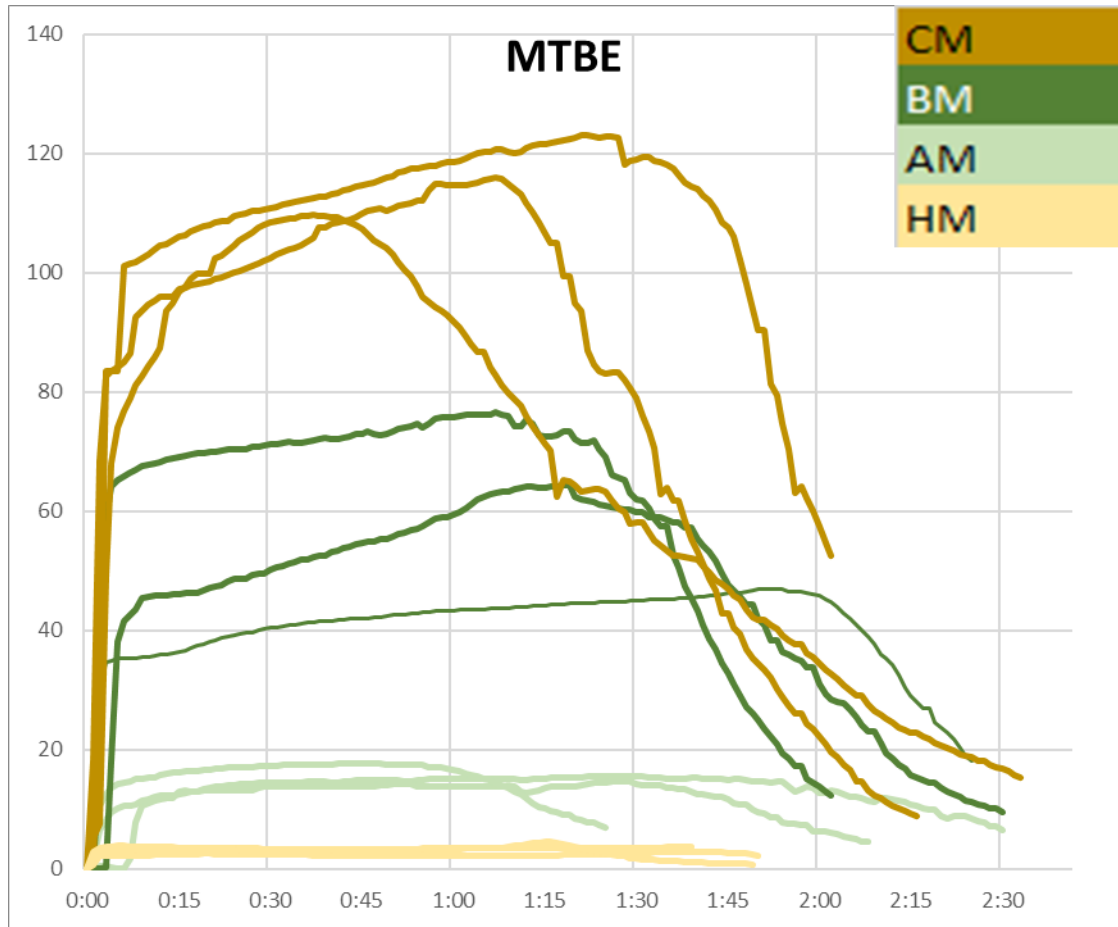






Jatkuva viiva: MTBE-näytteet

Katkoviiva: Heksaaninäytteet



Näytteryhmien korrelaatiomatriisit

Musta solu = maksimiaikaan liittyvät korrelaatiokertoimet

Sininen solu = 90% -aikaikkunaan liittyvät kertoimet

(Keltainen solu = moodiaikaan liittyvät kertoimet)

Vihreä solu = korrelaatiokerroin yli 0,50 / alle -0,50

Arvot lineaarisia eli Pearsonin korrelaatiokertoimia

Master										
korrelaatio	kuiva- aine	orgaaninen aine	max ppm	max aika	top10 min t	top10 max t	m min t	m max t	näyt- teen massa	Aika pus- sissa
kuiva-aine										
orgaaninen aine	-0,57									
max ppm	-0,59	0,44								
max aika	0,27	-0,43	-0,26							
top10 min t	0,09	-0,45	-0,29	0,64						
top10 max t	0,23	-0,31	-0,22	0,89	0,44					
m min t	0,01	0,08	0,27	0,54	0,38	0,44				
m max t	0,20	-0,06	-0,14	0,67	0,20	0,76	0,52			
näytteen massa	0,41	-0,93	-0,35	0,31	0,32	0,23	-0,14	0,03		
Aika pussissa	0,14	-0,03	-0,10	-0,33	-0,37	-0,27	-0,31	-0,38	-0,02	
mittausaika	-0,13	0,24	0,15	-0,45	-0,53	-0,35	-0,27	-0,39	-0,24	0,91

master korrelaatio	max ppm		top10 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	-0,59	0,27	0,09	0,23	0,01	0,20
orgaaninen aine	0,44	-0,43	-0,45	-0,31	0,08	-0,06
näytteen massa	-0,35	0,31	0,32	0,23	-0,14	0,03
Aika pussissa	-0,10	-0,33	-0,37	-0,27	-0,31	-0,38
mittausaika	0,15	-0,45	-0,53	-0,35	-0,27	-0,39

Master- ryhmä eli kaikkien mittauksen korrelaatiokertoimet eri mittausparametreihin (23 kpl)

M

<i>korrelaatio</i>	<i>kuiva- aine</i>	<i>orgaani- nen aine</i>	<i>max ppm</i>	<i>max aika</i>	<i>90 min t</i>	<i>90 max t</i>	<i>m min t</i>	<i>m max t</i>	<i>näyt- teen massa</i>	<i>Aika pus- sissa</i>
kuiva-aine										
orgaaninen aine	-0,57									
max ppm	-0,98	0,65								
max aika	0,39	-0,40	-0,41							
90 min t	0,38	-0,89	-0,48	0,60						
90 max t	0,34	-0,19	-0,33	0,94	0,39					
m min t	-0,22	0,30	0,27	0,27	-0,02	0,31				
m max t	0,17	0,06	-0,19	0,83	0,22	0,92	0,42			
näytteen massa	0,37	-0,89	-0,50	0,19	0,76	0,03	-0,39	-0,15		
Aika pussissa	0,29	-0,13	-0,19	-0,21	-0,09	-0,30	0,07	-0,41	0,07	
mittausaika	-0,10	0,22	0,23	-0,37	-0,39	-0,35	0,19	-0,44	-0,23	0,87

helpotettu kor- relaatio	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	-0,98	0,39	0,38	0,34	-0,22	0,17
orgaaninen aine	0,65	-0,40	-0,89	-0,19	0,30	0,06
näytteen massa	-0,50	0,19	0,76	0,03	-0,39	-0,15
Aika pussissa	-0,19	-0,21	-0,09	-0,30	0,07	-0,41
mittausaika	0,23	-0,37	-0,39	-0,35	0,19	-0,44

M-ryhmä eli MTBE-näytteiden korrelaatiokertoimet eri mittausparametreihin (11 kpl)

M-S

<i>korrelaatio</i>	<i>kuiva- aine</i>	<i>orgaani- nen aine</i>	<i>max ppm</i>	<i>max aika</i>	<i>90 min t</i>	<i>90 max t</i>	<i>m min t</i>	<i>m max t</i>	<i>näyt- teen massa</i>	<i>Aika pus- sissa</i>
kuiva-aine										
orgaaninen aine	-0,62									
max ppm	-0,98	0,52								
max aika	0,29	-0,51	-0,29							
90 min t	-0,11	-0,38	0,09	0,63						
90 max t	0,33	-0,45	-0,33	0,96	0,53					
m min t	-0,09	-0,40	0,12	0,63	0,92	0,61				
m max t	0,26	-0,27	-0,32	0,92	0,61	0,94	0,60			
näytteen massa	-0,35	0,88	0,24	-0,50	-0,55	-0,34	-0,50	-0,22		
Aika pussissa	0,31	-0,17	-0,18	-0,30	-0,47	-0,33	-0,36	-0,46	-0,22	
mittausaika	0,01	-0,07	0,13	-0,35	-0,46	-0,36	-0,26	-0,54	-0,12	0,91

helpotettu kor- relaatio	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	-0,98	0,29	-0,11	0,33	-0,09	0,26
orgaaninen aine	0,52	-0,51	-0,38	-0,45	-0,40	-0,27
näytteen massa	0,24	-0,50	-0,55	-0,34	-0,50	-0,22
Aika pussissa	-0,18	-0,30	-0,47	-0,33	-0,36	-0,46
mittausaika	0,13	-0,35	-0,46	-0,36	-0,26	-0,54

M-S-ryhmä eli MTBE-näytteet ilman hiekkänäytteitä (8 kpl)

H

<i>korrelaatio</i>	<i>kuiva- aine</i>	<i>orgaa- ninen aine</i>	<i>max ppm</i>	<i>max aika</i>	<i>90 min t</i>	<i>90 max t</i>	<i>m min t</i>	<i>m max t</i>	<i>näytteen massa</i>	<i>Aika pus- sissa</i>
kuiva-aine										
orgaaninen aine	-0,57									
max ppm	0,11	0,14								
max aika	0,16	-0,47	0,09							
90 min t	-0,23	0,03	0,28	0,69						
90 max t	0,08	-0,51	0,12	0,88	0,54					
m min t	0,21	-0,11	0,48	0,78	0,75	0,65				
m max t	0,25	-0,21	0,28	0,49	0,13	0,55	0,65			
näytteen massa	0,44	-0,96	-0,23	0,41	-0,06	0,51	0,03	0,17		
Aika pussissa	-0,01	0,07	0,00	-0,45	-0,66	-0,26	-0,62	-0,33	-0,09	
mittausaika	-0,16	0,26	-0,04	-0,54	-0,70	-0,37	-0,68	-0,34	-0,25	0,96

helpotettu kor- relaatio	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	0,11	0,16	-0,23	0,08	0,21	0,25
orgaaninen aine	0,14	-0,47	0,03	-0,51	-0,11	-0,21
näytteen massa	-0,23	0,41	-0,06	0,51	0,03	0,17
Aika pussissa	0,00	-0,45	-0,66	-0,26	-0,62	-0,33
mittausaika	-0,04	-0,54	-0,70	-0,37	-0,68	-0,34

H-ryhmä eli heksaaninäytteet (12 kpl)

H-S

	kuiva- aine	orgaa- ninen aine	max ppm	max aika	90 min t	90 max t	m min t	m max t	näytteen massa	Aika pus- sissa
korrelaatio										
kuiva-aine										
orgaaninen aine	-0,62									
max ppm	0,35	-0,57								
max aika	-0,07	-0,29	0,26							
90 min t	-0,27	0,03	-0,05	0,87						
90 max t	-0,22	-0,16	0,28	0,85	0,69					
m min t	0,22	-0,41	0,46	0,86	0,76	0,71				
m max t	0,24	-0,46	0,59	0,46	0,24	0,55	0,70			
näytteen massa	-0,45	0,82	-0,37	-0,33	-0,22	0,03	-0,45	-0,31		
Aika pussissa	0,04	-0,06	0,35	-0,46	-0,71	-0,18	-0,56	-0,21	0,33	
mittausaika	-0,04	0,00	0,26	-0,50	-0,73	-0,24	-0,65	-0,28	0,34	0,99

H-S korrelaatio	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	0,35	-0,07	-0,27	-0,22	0,22	0,24
orgaaninen aine	-0,57	-0,29	0,03	-0,16	-0,41	-0,46
näytteen massa	-0,37	-0,33	-0,22	0,03	-0,45	-0,31
Aika pussissa	0,35	-0,46	-0,71	-0,18	-0,56	-0,21
mittausaika	0,26	-0,50	-0,73	-0,24	-0,65	-0,28

H-S-ryhmä eli heksaaninäytteet ilman hiekkänäytteitä (9 kpl)

A

<i>korrelaatio</i>	<i>kuiva- aine</i>	<i>orgaa- ninen aine</i>	<i>max ppm</i>	<i>max aika</i>	<i>90 min t</i>	<i>90 max t</i>	<i>m min t</i>	<i>m max t</i>	<i>näytteen massa</i>	<i>Aika pus- sissa</i>
kuiva-aine	1,00									
orgaaninen aine	-1,00	1,00								
max ppm	0,00	0,00	1,00							
max aika	0,00	0,00	-0,44	1,00						
90 min t	0,00	0,00	0,15	0,60	1,00					
90 max t	0,00	0,00	-0,37	0,83	0,24	1,00				
m min t	0,00	0,00	-0,01	0,63	0,91	0,42	1,00			
m max t	0,00	0,00	-0,50	0,96	0,46	0,93	0,59	1,00		
näytteen massa	0,00	0,00	-0,85	0,48	-0,25	0,69	0,03	0,66	1,00	
Aika pussissa	0,00	0,00	0,00	-0,78	-0,84	-0,65	-0,89	-0,77	-0,14	1,00
mittausaika	0,00	0,00	0,08	-0,83	-0,85	-0,68	-0,92	-0,81	-0,20	0,99

A korrelaatio	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
orgaaninen aine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
näytteen massa	-0,85	0,48	-0,25	0,69	0,03	0,66
Aika pussissa	0,00	-0,78	-0,84	-0,65	-0,89	-0,77
mittausaika	0,08	-0,83	-0,85	-0,68	-0,92	-0,81

A-ryhmä (6 kpl)

B

<i>korrelaatio</i>	<i>kuiva- aine</i>	<i>orgaani- nen aine</i>	<i>max ppm</i>	<i>max aika</i>	<i>90 min t</i>	<i>90 max t</i>	<i>m min t</i>	<i>m max t</i>	<i>näyt- teen massa</i>	<i>Aika pus- sissa</i>
kuiva-aine	1,00									
orgaaninen aine	#JAKO/0!	1,00								
max ppm	0,00	#JAKO/0!	1,00							
max aika	0,00	#JAKO/0!	-0,35	1,00						
90 min t	0,00	#JAKO/0!	-0,24	0,58	1,00					
90 max t	0,00	#JAKO/0!	-0,32	0,89	0,26	1,00				
m min t	0,00	#JAKO/0!	0,17	0,58	0,76	0,41	1,00			
m max t	0,00	#JAKO/0!	-0,12	0,79	0,21	0,96	0,46	1,00		
näytteen massa	0,00	#JAKO/0!	0,28	-0,25	-0,83	0,18	-0,39	0,31	1,00	
Aika pussissa	0,00	#JAKO/0!	0,63	-0,72	-0,85	-0,42	-0,44	-0,26	0,78	1,00
mittausaika	0,00	#JAKO/0!	0,49	-0,77	-0,87	-0,50	-0,50	-0,38	0,73	0,97

helpotettu kor- relaatio	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
orgaaninen aine	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!
näytteen massa	0,28	-0,25	-0,83	0,18	-0,39	0,31
Aika pussissa	0,63	-0,72	-0,85	-0,42	-0,44	-0,26
mittausaika	0,49	-0,77	-0,87	-0,50	-0,50	-0,38

B-ryhmä (6 kpl)

C

korrelaatio	kuiva- aine	orgaani- nen aine	max ppm	max aika	90 min t	90 max t	m min t	m max t	näyt- teen massa	Aika pus- sissa
kuiva-aine	1,00									
orgaaninen aine	#JAKO/0!	1,00								
max ppm	0,00	#JAKO/0!	1,00							
max aika	0,00	#JAKO/0!	0,01	1,00						
90 min t	0,00	#JAKO/0!	-0,27	0,87	1,00					
90 max t	0,00	#JAKO/0!	-0,19	0,93	0,79	1,00				
m min t	0,00	#JAKO/0!	0,39	0,81	0,76	0,66	1,00			
m max t	0,00	#JAKO/0!	0,37	0,53	0,38	0,59	0,72	1,00		
näytteen massa	0,00	#JAKO/0!	0,79	-0,28	-0,38	-0,48	0,16	-0,08	1,00	
Aika pussissa	0,00	#JAKO/0!	-0,24	-0,05	-0,35	0,16	-0,47	-0,28	-0,21	1,00
mittausaika	0,00	#JAKO/0!	0,01	-0,13	-0,46	0,06	-0,39	-0,22	0,10	0,94

C korrelaatio	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
orgaaninen aine	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!	#JAKO/0!
näytteen massa	0,79	-0,28	-0,38	-0,48	0,16	-0,08
Aika pussissa	-0,24	-0,05	-0,35	0,16	-0,47	-0,28
mittausaika	0,01	-0,13	-0,46	0,06	-0,39	-0,22

C-ryhmä (6 kpl)

huomattavien korre- laatioiden luku- määrä	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	4	2	0	1	0	2
orgaaninen aine	4	1	1	1	0	0
näytteen massa	4	4	5	4	1	3
Aika pussissa	2	2	4	1	3	1
mittausaika	1	5	5	2	3	2

huomattavien korre- laatioiden määrä %	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	80 %	40 %	0 %	20 %	0 %	40 %
orgaaninen aine	80 %	20 %	20 %	20 %	0 %	0 %
näytteen massa	44 %	44 %	56 %	44 %	11 %	33 %
Aika pussissa	22 %	22 %	44 %	11 %	33 %	11 %
mittausaika	11 %	56 %	56 %	22 %	33 %	22 %

huomattavien korre- laatioiden suunta	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	0	4	-2	2	-2	5
orgaaninen aine	3	-5	-3	-5	-2	-3
näytteen massa	-1	1	-2	3	0	1
Aika pussissa	-3	-8	-8	-7	-6	-9
mittausaika	4	-9	-9	-8	-5	-9

huomattavien korrelaatioiden suuntaisuus	max ppm		90 %		moodi	
	ppm	t	min t	max t	min t	max t
kuiva-aine	-0	4/5	- 2/5	2/5	- 2/5	1
orgaaninen aine	3/5	-1	- 3/5	-1	- 2/5	- 3/5
näytteen massa	- 1/9	1/9	- 2/9	1/3	0	1/9
Aika pussissa	- 1/3	- 8/9	- 8/9	- 7/9	- 2/3	-1
mittausaika	4/9	-1	-1	- 8/9	- 5/9	-1

Kaikkien ryhmien suurten korrelaatioiden määrät ja suunnat.

Mittausten aikaikkunoiden määrittämisessä käytetyt tunnus- ja hajontaluvut

	MAX		90	
	aika	hajonta	aika	hajonta
Master	75	21	39	27
Master-S	70	22	33	22
M	77	21	43	28
M-S	73	23	29	15
H	73	21	36	26
H-S	68	22	37	27
A	65	20	23	12
B	83	15	41	20
C	63	27	35	29
S	87	9	53	32
ka	73	20	37	24
keskihajonta	8	5	9	7
vaihteluväli	24	18	30	20

Suurimmat ja pienimmät arvot korostettu.