



ÖLJYHIILIVETYJEN MÄÄRITTÄMI- NEN MAANÄYTTEESTÄ KENTTÄ- TESTEILLÄ

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala			
Koulutusohjelma Ympäristötekniikan koulutusohjelma			
Työn tekijä(t) Jarno Lappalainen			
Työn nimi Öljyhiilivetyjen määrittäminen maanäytteestä kenttätesteillä			
Päiväys	9.6.2014	Sivumäärä/Liitteet	41 / 4
Ohjaaja(t) Yliopettaja Merja Tolvanen			
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Ramboll Finland Oy			
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää kenttäanalyysimäärittämyksen tulokseen vaikuttavia osatekijöitä eriteltynä vaiheittain näytteenoton, näytteen esikäsittelyn, kenttäanalyysimäärittämyksen sekä laboratorioanalyysin tarkasteluihin. Merkittävä työn osatavoite oli vertailla öljyhiilivetyjen määrittämiseen käytettävän PetroFLAG-kenttäanalyysin antaman kokonaishiilivetypitoisuustuloksen luotettavuutta verrattuna akkreditoituissa laboratoriomäärittämissä määritettävään öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen sekä selvittää maaperäolosuhteiden vaikutusta PetroFLAG:n mittaustulokseen.</p> <p>Työssä kerättiin Ramboll Finland Oy:n työmaa-arkistoista koontitaulukkoon 191 maanäytteen tulokset, joista oli määritetty PetroFLAG-kenttäanalyysillä kokonaishiilivetypitoisuus ja varmennettu öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuus laboratorioanalyysin sekä dokumentoitu maanäytteen muut keskeiset ominaisuudet. Koontitaulukkoon kerätyistä näytteistä tilastoitiin ja vertailtiin PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetypitoisuuksien poikkeamia verrattuna laboratoriopitoisuuksiin, millä pyrittiin tilastollisten lähtökohtien lisäksi selvittämään maanäytteen eri ominaisuuksien vaikutusta kenttäanalyysitulokseen. Tilastoinnin havaintojen perusteella valmistettiin laboratoriotutkimukseen 10 maanäytteen koesarja, joilla tutkittiin öljyhiilivetyjakeiden pitoisuustasojen, eri maalajityyppien, kosteuden sekä orgaanisen aineksen vaikutusta PetroFLAG-kenttäanalyysitulokseen verrattuna laboratorioanalyysin määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen.</p> <p>Työssä saatiin kokeellisesti selvittämällä tuloksia maanäytteen sisältämän kosteuden ja orgaanisen aineksen vaikutuksesta PetroFLAG-kenttäanalyysitulokseen sekä tietoa kokonaisuutena kenttäanalyysimäärittämykseen vaikuttavista osatekijöistä. Saadut tulokset ohjaavat PetroFLAG-kenttäanalyysituloksen tulkintaa eri maaperäolosuhteissa.</p>			
Avainsanat Öljyhiilivetyjakeet, kenttäanalyysi, PetroFLAG			
Julkinen			

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author(s) Jarno Lappalainen			
Title of Thesis Determination of Hydrocarbons from Soil Samples by Field Test			
Date	9 June 2014	Pages/Appendices	41 / 4
Supervisor(s) Ms Merja Tolvanen, Principal Lecturer			
Client Organisation /Partners Ramboll Finland Oy			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this thesis was to find out the components that have an influence on field test determination. The examined components were breakdown sampling, sample preparation, field test determination and laboratory analysis. Another aim was to compare the reliability of the PetroFLAG field test hydrocarbon test result to total petroleum hydrocarbons determined by an accredited laboratory analysis. The effect of soil conditions on PetroFLAG measurement results was also found out.</p> <p>At the beginning of the study the results of 191 soil samples collected by Ramboll Finland Oy were documented to a summary table. The total hydrocarbon concentrations of samples were determined by PetroFLAG and total petroleum hydrocarbons was confirmed by a laboratory analysis. Also the main information about the soil samples was documented in Ramboll Finland Oy site archives. The deviation in the total hydrocarbon concentration between PetroFLAG and laboratory testing was recorded using the collected sample data. Effects of the soil sample features on the field test were found out based on received results. Based on statistical results 10 soil samples were prepared for a laboratory analysis in which the effect of the concentration ratio of hydrocarbon fractions on the PetroFLAG field test results were compared to the total petroleum hydrocarbons determined by the laboratory analysis. Also different soil types, moisture and organic elements were taken into account in testing.</p> <p>The result of this thesis was information on the effects of the soil sample moisture and organic elements on PetroFLAG field test results as well as the overall effects of components on the field test. The results help to understand PetroFLAG field test results in different soil conditions.</p>			
Keywords Petroleum hydrocarbon fractions, field test, PetroFLAG			
Public			

Pilaantuneiden maa-alueiden tutkiminen ja kunnostaminen on yksi merkittävä ympäristötekniikan toimiala. Työtehtävissä hyödynnettävien kenttäanalyysimenetelmien antamat tulokset ovat keskeisiä toimenpiteiden päätöksenteossa. Aloitin Ramboll Finland Oy:ssa harjoittelijana kesäkuussa 2013, jolloin pääsin työskentelemään erityyppisissä pilaantuneiden maa-alueiden tutkimus- ja kunnostustöissä. Harjoitteluni pohjalta sain tammikuussa 2014 yritykseltä työtehtäväkeskeisen opinnäytetyön.

Haluan kiittää työn toimeksiantajaa mielenkiintoisesta opinnäytetyöstä sekä työssä toimeksiantajan edustajana toiminutta ryhmäpäällikkö Ari Kolehmaista avusta ja ohjeistuksesta työn toteuttamisessa. Ramboll Analytics Oy:n Lahden toimipisteen henkilöstöä haluan kiittää perehdytyksestä öljyhiilivetyjen laboratoriomäärityksen perusteisiin sekä työssä valmistettujen näytteiden laboratorioanalysoinnista. Yliopettaja Merja Tolvasta haluan kiittää opinnäytetyöni ohjauksesta sekä ympäristötekniikan opinnoistani. Lisäksi haluan kiittää GWM Engineering Oy:ta yhteistyöstä työn kokeellisen osuuden suorittamiseksi.

Kuopiossa 9.6.2014

Jarno Lappalainen

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	7
2	ÖLJYHIILIVEDYT MAAPERÄSSÄ	8
2.1	Öljihiilivetyjakeiden luokittelu ja ominaisuudet	8
2.2	Pilaantuneisuuden viitearvot	9
2.3	Maalajitteet	10
3	ÖLJYHIILIVETYJEN MÄÄRITTÄMINEN MAANÄYTTEESTÄ.....	12
3.1	Näytteenotto ja esikäsittely.....	12
3.2	Öljihiilivetyjen määrittämiseen soveltuvia kenttäanalyysimenetelmiä.....	12
3.2.1	Kenttäanalyysimenetelmien ominaisuudet ja käyttö.....	12
3.2.2	PetroFLAG	13
3.2.3	Chemetrics Remedaid	15
3.2.4	Hanby TPH Soil Kit	15
4	KENTTÄANALYYSITULOSTEN TILASTOINTI TYÖMAA-AINEISTOSTA	17
4.1	Lähtöaineiston taustat.....	17
4.2	Lähtöaineiston käsittely	17
4.2.1	Koontitaulukko.....	17
4.2.2	Tilastointi ja jaottelu.....	17
4.3	Tulokset ja johtopäätökset	18
4.3.1	Aistinvaraiset havainnot.....	18
4.3.2	Pitoisuustasot	19
4.3.3	Maalajit	24
4.4	Tilastoinnin tulkinta.....	27
5	LABORATORIOTUTKIMUKSET.....	28
5.1	Näytteiden valmistus.....	28
5.2	Tutkimukset	29
5.3	Tulokset.....	30
5.3.1	Hiekkänäytteet.....	31
5.3.2	Savinäytteet	34
5.3.3	Humusnäytteet	35
5.4	Virhetarkastelu	37
5.5	Johtopäätökset	38

6	TULOKSIEN SOVELTAMINEN	39
7	YHTEENVETO.....	40
	LÄHTEET	41

1 JOHDANTO

Öljyhiilivetyjen määrittämiseen soveltuvia kenttäanalyysimenetelmiä käytetään yleisesti öljyhiilivedyillä pilaantuneiden maa-alueiden tutkimus- ja kunnostushankkeissa maaperän pilaantuneisuuden laadun, haitta-aineiden pitoisuuksien sekä pilaantuneen alueen laajuuden määrittämiseksi. Kenttäanalyysit ovat keskeisessä roolissa maaperän kunnostustyön ohjauksessa sekä pilaantuneiden ja pilaantumattomien maamassojen erottelussa. Soveltuvan kenttäanalyysimenetelmän valintaan sekä analyysimenetelmän mittaustarkkuuteen vaikuttavat analysoitavien yhdisteiden ja maaperän ominaisuudet, näytteenottotekniset ja esikäsittelylliset tekijät sekä ulkoiset olosuhdetekijät. (Laakso 1999, 15 - 16.)

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimii Ramboll Finland Oy ja työn tavoitteena on selvittää kokonaisuutena öljyhiilivetyjen kenttäanalyysimääritysten tuloksiin vaikuttavia tekijöitä, käsittäen näytteenoton ja esikäsittelyn, kenttäanalyysimäärittelyn sekä laboratoriomäärittelyn tarkastelun. Lisäksi työn tavoitteena on kartoittaa öljyhiilivetyjen määrittämiseen soveltuvia kenttäanalyysivaihtoehtoja, niiden toimintaperiaatteita sekä keskeisiä ominaisuuksia. Työn merkittävä osatavoite on selvittää Suomessa yleisesti öljyhiilivetyjen määrittämisessä käytetyn PetroFLAG-kenttäanalyysimenetelmän tuloksen luotettavuuteen vaikuttavia tekijöitä, niiden vaikutusta sekä kuinka huomioida tekijöiden vaikutusta työmaaoiloissa. PetroFLAG-kenttäanalyysituloksia vertaillaan työssä laboratoriossa määritettyihin öljyjakeiden laboratoriopitoisuuksiin.

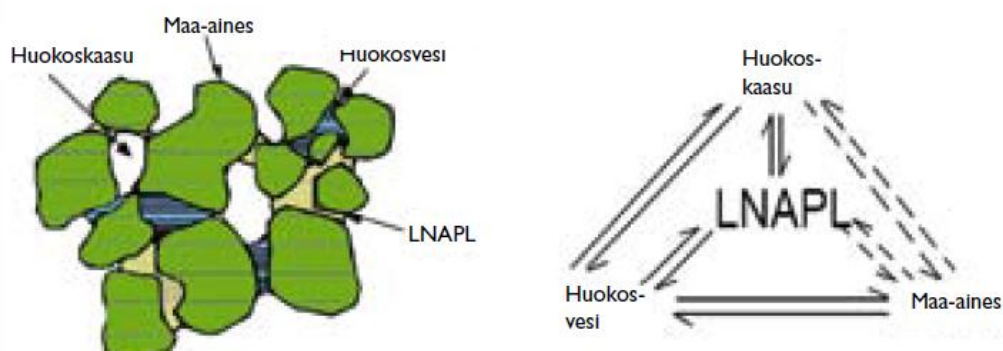
Työ aloitetaan keräämällä Ramboll Finland Oy:n arkistoista maanäytteiden tietoja eri työmaakohteista, joista on määritetty PetroFLAG-kenttäanalyysitulokset sekä varmennettu öljyhiilivetyjakeiden pitoisuudet laboratorioanalyysien avulla. Aineiston pohjalta työssä on tavoitteena tilastoida PetroFLAG-kenttäanalyysin luotettavuutta verrattuna laboratorioanalyysiin ja poikkeavien tulosten kohdalla pyrkiä havaitsemaan aineistosta kenttäanalyysitulokseen vaikuttavia epävarmuusparametrejä. Tilastoinnin havaintojen perusteella työssä määritellään kokeellisesti PetroFLAG-kenttäanalyysiin vaikuttavien epävarmuusparametrien vaikutus sekä tarkastellaan kuinka tuloksia voidaan soveltaa työmaaoiloissa. Lisäksi työssä selvitetään näytteenoton, näytteen esikäsittelyn sekä laboratorioanalyysien työvaiheiden ja menetelmien vaikutukset kenttäanalyysituloksen luotettavuuden tarkasteluun.

Tämän opinnäytetyön alussa esitellään öljyhiilivetyjakeiden luokittelua sekä öljyjakeiden keskeisiä ominaisuuksia maaperässä. Lisäksi työn alussa kuvataan Valtioneuvoston asetuksessa 214/2007 määritetyt lainsäädännölliset ohjeet eri öljyhiilivetyjakeille maaperässä sekä esitellään maalajityyppien keskeiset ominaisuudet ja nimeämisen perusteet. Tämän jälkeen tässä opinnäytetyössä kuvataan teoriaa öljyhiilivetyjen määrittämisestä maanäytteestä, sisältäen kuvaukset näytteenotosta ja näytteen esikäsittelystä sekä öljyhiilivetyjen määrittämiseen soveltuvista kenttäanalyysimenetelmistä. Kirjallisuusselvityksen jälkeen työssä esitellään lähtöaineiston käsittelyä ja sen perusteella tapahtuvaa kenttäanalyysitulosten tilastointia. Työn lopussa kuvataan laboratoriomäärittysten toteutus ja tulokset sekä johtopäätökset.

2 ÖLJYHIILIVEDYT MAAPERÄSSÄ

2.1 Öljyhiilivetyjakeiden luokittelu ja ominaisuudet

Poltto- ja voiteluaineina käytettävät mineraaliöljyt ovat vettä kevyempiä orgaanisia kemikaaleja, jotka voivat esiintyä maaperässä omana veteen liukenemattomana faasinaan. Öljyjen esiintymiseen ja kulkeutumiseen maaperässä vaikuttavat öljypäästön luonne, öljyjen ominaisuudet, kuten viskositeetti ja tiheys sekä maaperän ominaisuudet, esimerkiksi raekoko, kerrosrakenne, huokoisuus ja vesipitoisuus. Mineraaliöljyjen esiintymismuotoja maaperässä ovat maa-ainekseen sitoutuminen, liukeneminen huokos- ja pohjaveteen tai haihtuminen maaperän huokoskaasuihin. Öljyille on ominaista päästessään maaperään kulkeutua painovoiman vaikutuksesta alaspäin, jolloin öljy imeytyy maaperän huokosiin (kuva 1). Osa imeytyvästä öljystä pidättäytyy kapilaarivoimien vaikutuksesta pisaramaisiksi jäännösfaseiksi maaperän huokostilaan (kuva 1). Maaperän kapasiteetti pidättää öljyjen imeytymistä sekä kapilaarivoimien vaikutus riippuvat maalajityypistä. Pidätyskapasiteetti sekä kapilaarivoimien vaikutus ovat suurempia hienorakeisilla maalajeilla, kuten savella ja siltillä. Maaperän pidätyskyky kasvaa suhteessa öljyjakeiden viskoositeetin kasvuun nähden. (Reinikainen 2007, 150 - 151.)



Kuva 1. Öljyn jakautumismuotoja maaperän eri faaseissa. Termi LNAPL tarkoittaa veteen liukenematonta ja vettä kevyempää orgaanista kemikaalia. (Reinikainen 2007, 151.)

Öljyjen esiintymismuotoon sekä niiden jakautumiseen eri faaseihin vaikuttavat öljyhiilivetyjen molekyyli rakenne yhdessä maaperän ominaisuuksien kanssa. Maaperän tarkan öljyvetykoostumuksen sekä öljyjakeista aiheutuvan ympäristö- ja terveyshaitan arvioinnissa käytetään yleensä fraktiokohtaista tarkasteluperiaatetta, jossa hiilivetyjakeet on jaoteltu hiiliekvivalenttien perusteella (taulukko 1; Reinikainen 2007, 150 - 151.)

Taulukko 1. Öljyhiilivetyjen ominaisuuksia jaoteltuna alifaattisiin ja aromaattisiin jakeisiin. (Suomen ympäristökeskus 2010, 155.)

Fraktio	Molekyylipaino (g /mol)	Liukoisuus veteen (mg/l)	Höyrynpaine (Pa)
Alifaattiset:			
>C ₅ - C ₆	81	28	50007
>C ₆ - C ₈	100	4,2	8610
>C ₈ - C ₁₀	130	0,325	821
>C ₁₀ - C ₁₂	160	0,0261	79
>C ₁₂ - C ₁₆	200	0,00059	3,55
>C ₁₆ - C ₃₅	270	0,000000999	0,172
Aromaattiset:			
C ₅ - C ₇	78	220	11100
>C ₇ - C ₈	92	130	3240
>C ₈ - C ₁₀	120	65	821
>C ₁₀ - C ₁₂	130	25	79
>C ₁₂ - C ₁₆	150	5,8	3,55
>C ₁₆ - C ₂₁	190	0,65	0,172
>C ₂₁ - C ₃₅	240	0,0066	0,000017

2.2 Pilaantuneisuuden viitearvot

Valtionneuvoston asetuksessa 214/2007 (ns. PIMA-asetus) on määritelty maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointia varten kynnys- tai ohjearvot eri öljyhiilivetyjakeille jaoteltuna hiililuvun (C_n) perusteella: (Reinikainen 2007, 150.)

- bensiinijakeet (C₅-C₁₀)
- keskitisleet (>C₁₀-C₂₁)
- raskaat jakeet (>C₂₁-C₄₀)
- öljyhiilivetyjenjakeiden summapitoisuus (C₁₀-C₄₀).

PIMA-asetuksessa öljyhiilivedyille määritellyt kynnys- ja ohjearvot on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Valtionneuvoston asetuksen 214/2007 mukaiset kynnys- ja ohjearvot öljyhiilivetyjakeille. (Ympäristöministeriö 2007, 204 - 205.)

Yhdiste	Kynnysarvo (mg/kg)	Alempi ohjearvo (mg/kg)	Ylempi ohjearvo (mg/kg)
Bensiinijakeet (C₅ - C₁₀)	-	100	500
Keskitisleet (>C₁₀ - C₂₁)	-	300	1000
Raskaat öljyjakeet (>C₂₁ - C₄₀)	-	600	2000
Öljyjakeet, summa (C₁₀ - C₄₀)	300	-	-

Valtioneuvoston asetuksessa 214/2007 määritellylle maa-aineksessa olevan haitta-aineen kynnysarvoille määritetystä pitoisuustasosta aiheutuvat ympäristö- tai terveyshaitat ovat merkityksettömän pieniä riippumatta siitä, missä maa-aines sijaitsee tai mihin sitä käytetään. Kynnysarvotason alittavista maa-aineksen haitta-ainepitoisuuksista ei pitäisi kohdentua maaperään, pohjaveteen tai muuhun ympäristöön pilaantumisriskiä. Asetuksessa määritelty haitta-ainepitoisuuksien alempi ohjearvotaso kuvaa pitoisuustasoa, josta aiheutuu tavanomaiseen maankäyttöön suurinta yleisesti hyväksyttävää riskiä. Haitta-ainepitoisuuksille määritetty ylempi ohjearvotaso kuvaa pitoisuustasoa, josta aiheutuu tavanomaista vähemmän herkkään maankäyttöön, kuten teollisuus- ja varastoalueille suurinta yleisesti hyväksyttävää riskiä. Pitoisuustasot haitta-aineiden alemmille ja ylemmille ohjearvoille on asetettu joko ekologisten riskien tai terveysriskien perusteella. (Valtion ympäristöhallinto.)

2.3 Maalajitteet

Suomen maaperässä luontaisesti esiintyvien kivennäismaalajien nimeämisen perusteena on käytetty ns. maalajitteita. Maalajitteella tarkoitetaan ainetta, jolle on määrätty raekoon ylärajat sekä alarajat. Luokituksessa hienoimman ja karkeimman maalajikkeen raekoko on rajattu vain toiselta rajaltaan. Taulukossa 3 on esitetty maalajitteiden raekokorajat Suomessa käytettävät geoteknillisen maalajiluokituksen perusteella. (Jääskeläinen 2009, 20.)

Taulukko 3 Geoteknillisen maalajiluokituksen raekokorajat eri maalajitteille. Muokattu lähteestä (Jääskeläinen 2009, 20.).

Päälajite	Lyhenne	Rakeiden läpimitta (mm)
Savi	Sa	<0,002
Siltti	Si	>0,002...0,06
Hiekka	Hk	>0,06...2,0
Sora	Sr	>2,0...60,0
Kivet	Ki	>60...600
Louhe	Lo	>600

Luontaiset maalajit eivät sijoitu useinkaan raekokonsa puolesta maalajitteille määrättyihin raekokoluokituksiin, vaan sisältävät useita eri lajitteita. Tämän vuoksi maalajit luokitellaan usein laajempiin ryhmiin: (Jääskeläinen 2009, 28 - 29.)

- eloperäiset maalajit
- hienorakeiset maalajit (lajittuneita, <0,06 mm rakeita yli 50 %, humusta korkeintaan 6 painoprosenttia)
- karkearakeiset maalajit (lajittuneita, <0,06 mm rakeita alle 50 %)
- moreenimaalajit.

3 ÖLJYHIILIVETYJEN MÄÄRITTÄMINEN MAANÄYTTEESTÄ

3.1 Näytteenotto ja esikäsittely

Maanäytteen esikäsittely tulisi huomioida jo näytteenottovaiheessa ottamalla näyte mahdollisimman tasalaatuisesta maa-aineksesta huomioiden kuitenkin näytteen edustavuus analysoitavien haitta-aineiden esiintymisen suhteen maaperässä. Näytteenottovaiheessa tulisi mahdollisuuksien mukaan erottaa maaperässä esiintyviä analyysituloksia vääristäviä parametrejä, kuten roskat, kivet, humus sekä vesi. Mikäli näytteille ei ole tarkoitus suorittaa kenttäanalyysijä, tulee näytteiden tarkempi esikäsittely ja näytteiden mahdollinen jakaminen rinnakkais- tai osanäytteiksi jättää laboratorioon. (Suomen geoteknillinen näytteenottoyhdistys 2002, 26.)

Tarkempi näytteen esikäsittely näytteenoton jälkeen analyysijä varten on suurimmaksi osaksi samankaltainen sekä kenttäanalyysillä että laboratorioanalyysillä. Näyte sekoitetaan mahdollisimman homogeeniseksi ja hienorakeisia, sitkeitä maa-aineksia hienonnetaan tarvittaessa tasalaatuisemmaksi sekoittumisen edistämiseksi. Ohjeellisena aikana näytteen sekoittamiseksi pidetään kahta minuuttia. Maanäytteissä esiintyvät roskat, kivet ja näkyvät humuspartikkelit pyritään poistamaan ennen analyysijä. Analyysijä varten tarvittava maa-aineksen määrä riippuu käytettävästä kenttäanalyysitai laboratorioanalyysimenetelmästä sekä analysoitavien yhdisteiden pitoisuuksista, vaihdellen yksittäisistä grammoista kymmeniin grammoihin. Analyysihin erotettavan osanäytteen osuus maanäytteen kokonaistilavuudesta on pieni, joten osanäyte pyritään erottamaan tasaisesti ympäri näytetilavuutta keskimääräisen analysoitavan yhdisteen pitoisuuden saavuttamiseksi. Mitä pienempi osanäytteen määrä on, sitä suurempi on analyysituloksen virheen mahdollisuus, koska osanäyte edustaa pienempää osuutta näytetilavuudesta ja näytteen pitoisuusjakaumista. Näytteen ominaisuuksilla ja esikäsittelyn onnistumisella on merkittävä osuus analyysitulosten luotettavuuteen sekä kenttäanalyysien että laboratorioanalyysien osalta. Mikäli näytteen homogenisointi ei ole riittävää ja näytteen öljyhiilivetypitoisuudet ovat jakautuneet pistemäisesti näytetilavuuteen, niin tuloksissa voi esiintyä merkittäviä virheitä kenttäanalyysien ja laboratoriomääritysten osalta. Esikäsittelyvaiheessa on mahdollista myös näytepitoisuuksien laimeneminen haihtumalla. Haihtuminen on mahdollista etenkin haihtuvien yhdisteiden osalta, mikäli näytteitä ei ole kestäväöity ja näytteet on säilötty näytteenotto-pusseihin, jolloin haihtumista tapahtui näytepussien aukomisen aikana. (Suomen geoteknillinen näytteenottoyhdistys 2002, 26.)

3.2 Öljyhiilivetyjen määrittämiseen soveltuvia kenttäanalyysimenetelmiä

3.2.1 Kenttäanalyysimenetelmien ominaisuudet ja käyttö

Kenttämittareiksi lasketaan kaikki kenttäolosuhteisiin suunnitellut analyysi- ja mittalaitteet, joiden kuljetus ja käyttö eivät vaadi erityisjärjestelyitä laitteen toiminnan kannalta. Kenttämittareilla saadaan käytännön työmaaoloissa analyysituloksia helppokäyttöisesti ja nopeasti laboratoriomenetelmiä edullisemmin. Kenttämittareiden rakenteelle on ominaista, etteivät ulkoiset häiriötekijät, kuten olosuhteet vaikuta laitteiden toimintaan ja laitteisto on helppo siirtää analysointikohteeseen ilman tarvetta verkkovirrälle. Ominaisuuksiensa vuoksi kenttäanalyysimenetelmille on tyypillistä, että ana-

lyysitulokset ovat epätarkempia verrattuna standartoiduilla laboratorio-analyysimenetelmillä määritettyihin mittaustuloksiin. (Laakso 1999, 15.)

Öljyhiilivetyjen määrittämiseen soveltuvia kenttäanalyysimenetelmiä käytetään yleisesti pilaantuneiden maa-alueiden tutkimus- ja kunnostushankkeissa maaperän pilaantuneisuuden laadun, haitta-aineiden pitoisuuksien sekä pilaantuneen alueen laajuuden määrittämiseksi. Lisäksi kenttäanalyysimenetelmiä hyödynnetään kunnostustyön etenemisen seurannassa sekä maamassojen lajittelussa ja jatkosijoituksessa. Soveltuva kenttäanalyysimenetelmä valitaan analysoitavan yhdisteen, maaperän ominaisuuksien, ulkoisten olosuhdetekijöiden sekä vaaditun mittaustarkkuuden perusteella. Etukäteistieto tutkimusalueella sijaitsevista haitta-aineista sekä niiden pitoisuustasoista ohjaa valitsemaan esiintyville haitta-aineille soveltuvat kenttäanalyysit, joiden mittausasteikot sijoittuvat analysoitavien yhdisteiden pitoisuustasoille. Niin ikään tieto tutkimusalueen maaperäolosuhteista, kuten esiintyvät maalajit, maalajien raekoot sekä maassa esiintyvä orgaanisen aineksen määrä ohjaavat soveltuvan kenttämittarin valinnassa sekä auttavat tulkitsemaan kenttäanalyysin tulosta ja virhemarginaalia. (Laakso 1999, 15 - 16.)

3.2.2 PetroFLAG

PetroFLAG-kenttäanalyysi on yhdysvaltalaisen Dexil Ltd:n valmistama turbidimetrinen kenttätestimenetelmä. Menetelmä perustuu öljyhiilivetyjen uuttamiseen maanäytteestä, jonka jälkeen pitoisuus mitataan kehittynneen kemiallisen reaktion seurauksena syntyneestä samentumasta. PetroFLAG-kenttäanalyysi on pohjoismaissa yleisesti käytetty menetelmä öljyhiilivetypitoisuuksien analysointiin pilaantuneiden maa-alueiden tutkimus- ja kunnostushankkeissa, öljyvahinkojen torjuntatilanteissa sekä öljyisten maiden vastaanottopaikoissa. Analyysimenetelmä on yhdysvaltain ympäristönjuojelujärjestön EPA:n testaama ja hyväksymä. Laite ei ole spesifi öljyhiilivedyille, vaan antaa mittaustuloksen maanäytteen kokonaishiilivetypitoisuutena. Kokonaishiilivetypitoisuus sisältää maanäytteen luontaisen hiilen pitoisuuden analysoitavien öljyhiilivetyjen lisäksi. Käytännössä maaperän luontaisen hiilipitoisuuden ollessa alhainen, PetroFLAG-analyysin kokonaishiilivetypitoisuus voidaan tulkita vastaavaksi analysoitavan näytteen öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuutta.



Kuva 2. PetroFLAG-kenttäanalyysimenetelmän komponentit salkussa. (Kuva Jarno Lappalainen 2014)

Menetelmässä erotetaan analysoitavasta maanäytteestä 10 g:n osanäyte, jota uutetaan 5 minuutin ajan metanolipohjaisesta liuotinseoksesta koostuvaan uuttoliuokseen ravistamalla näytettä erillisessä uuttoputkessa. Toimenpiteen seurauksena maanäytteen sisältämät hiilivedyt uuttuvat metanoliin ja maa-aines laskeutuu uuttoputken pohjalle. Uuttamisen jälkeen metanoliliuos suodatetaan suodatinruiskulla vesiliuoksena olevaan kehitinnesteeseen, joka koostuu natriumkloridi-laimennoksesta. Ruiskun hienojakeinen suodatin estää samentumista aiheuttavan suspendoituneen maa-aineksen päätyminen reagenssiliuokseen. Näytteen sisältämät hiilivedyt aiheuttavat reagenssiliuoksessa kemiallisen reaktion seurauksena liuoksen samentumisen. Näytteen tulee reagoida kehitinnesteessä kymmenen minuutin ajan, jonka jälkeen näytteen tulos voidaan lukea turbidimetrisellä mittalaitteella. Mittalaite mittaa kehitinnesteen sameutta, joka on verrannollinen analysoitavan näytteen kokonaishiilivety-pitoisuuteen. Mittalaite antaa mittaustuloksen yksikkönä ppm (=mg/kg). Valmistajan mukaan mittalaitteen mittaustulos on 0 - 2 500 ppm, mutta pienillä vastekertoimista riippuen laitteella pystytään määrittämään jopa 3 000 ppm pitoisuustasoja. Suurempia pitoisuustasoja analysoidessa käytetään pienempää analysoitavan osanäytteen määrää ja mittalaitteen antama tulos kerrotaan painokertoimen mukaan. Yhden PetroFLAG-analyysin tekeminen kestää kaikki työvaiheet huomioiden noin 20 minuuttia ja menetelmä mahdollistaa useamman näytteen analysoinnin samanaikaisesti. (GWM-Engineering Oy: n [www-sivut](http://www.sivut); Laakso 1999, 24 – 25; Dexil Ltd: n [www-sivut](http://www.sivut))

PetroFLAG-kenttäanalyysimenetelmä soveltuu yleisesti käytössä oleville öljyhiilivedyille. Valmistajan mukaan analyysimenetelmä soveltuu mm. diesel-, poltto-, moottori- ja polttoöljyjen, voiteluaineiden sekä kerosiinien analysointiin. Mittalaitteessa on eri öljyjakeiden analysointiin soveltuvat vastekertoimet (2-10), joista pienimmät kertoimet soveltuvat kevyimpien öljyjakeiden analysointiin ja suurimmat kertoimet on tarkoitettu raskaille öljyjakeille. Mittalaite soveltuu käytettäväksi 5 – 45 °C lämpötilassa. Suuret lämpötilan muutokset saattavat vääristää mittalaitteen mittaustulosta. Laitteelle tulee suorittaa kalibrointi, mikäli laitteen käyttölämpötila muuttuu yli 10 °C. (Laakso 1999, 24 - 25.)

3.2.3 Chemetrics Remedaid

Chemetrics Remedaid-kenttäanalyysi on yhdysvaltalaisen Chemetrics Inc:n valmistama kolorimetri-nen kenttätestimenetelmä, joka analysoi maanäytteen kokonaishiilivetyypitoisuutta. Analysoitavasta maanäytteestä erotetaan 5 g:n osanäyte, jota uutetaan dikloorimetaanista koostuvaan uuttoliuokseen kolmen minuutin ajan erillisessä analyysiputkessa. Uuttovaiheen jälkeen liuos sekoitetaan alumiinikloridi-kehittinesteseen, jolloin yhdisteiden välille syntyvä Friedel-Crafts -alkylointireaktio aiheuttaa liuoksen sameutumisen. Näytteen kokonaishiilivetyypitoisuus määritetään analyysiliuoksesta spektrofotometrisellä mittalaitteella, joka mittaa kehittinestestä valon absorbanssia. Absorbanssi on verrannollinen kehitinesteen sameutumiseen. (United States Environmental Protection Agency: n www-sivut; Chemetrics Inc: n www-sivut)

Analyysimenetelmä on yhdysvaltain ympäristönsuojelujärjestön EPA:n testaama ja hyväksymä. Menetelmä soveltuu bensiinijakeiden, BTEX-yhdisteiden, diesel-, voitelu- ja raakaöljyjen sekä polyaromaattisten hiilivetyjen analysointiin maanäytteestä. Suurimmat pitoisuustasot, joille CHEMetrics Remedaid- kenttäanalyysimenetelmä soveltuu, ovat analysoitavan yhdisteen mukaan 140 - 1 000 mg/kg. Mittausalue pitoisuustasojen osalta on varsin alhainen jokaisen menetelmälle soveltuvan yhdisteen osalta, mikä vaikeuttaa korkeita haitta-ainepitoisuuksia omaavien maanäytteiden analysointia. Analysoitavaa 5 g:n osanäytettä voidaan laimentaa pienemmäksi korkeampien pitoisuustasojen osalta ja laitteen antama tulos kerrotaan tällöin painokertoimen mukaan. Koska menetelmässä jo lähtökohtaisesti analysoitavan 5g:n osanäytteen määrä on pieni, näytteen laimentamisesta aiheutuu mittaustulokseen virhemarginaalin kasvua korkeilla pitoisuustasoilla analysoitaessa, koska tällöin osanäytteen osuus analysoitavan maanäytteen kokonaistilavuuteen nähden on hyvin pieni. Analyysimenetelmälle soveltuva käyttölämpötila on 0 - 50 °C. (United States Environmental Protection Agency: n www-sivut; Chemetrics Inc: n www-sivut)

3.2.4 Hanby TPH Soil Kit

Hanby TPH Soil -kenttäanalyysimenetelmä kuuluu myös kolorimetriisiin menetelmiin, joka mittaa analysoitavan näytteen kokonaishiilivetyypitoisuutta. Maanäytteestä punnitaan 5 g:n osanäyte, jota uutetaan dikloorimetaani-liuokseen minuutin ajan. Tämän jälkeen liuos kaadetaan erilliseen testausputkeen, johon sekoitetaan jauhemaisessa olomuodossa olevaa alumiinikloridia. Syntyvän Friedel-Crafts -alkylointireaktion seurauksena liuos sameutuu ja saa aikaan värimuutoksen, joka on verrannollinen analysoitavan öljy-yhdisteen koostumukseen ja pitoisuustasoon. Analysoitavan näytteen pitoisuus luetaan vertaamalla liuoksen väriä kenttätestimenetelmän mukana tuleviin standardien mukaisiin värikarttoihin, joissa on kuvattu analyysiliuoksen väri eri pitoisuustasoilla eriteltynä eri öljyjakeille.

Hanby TPH Soil -kenttäanalyysimenetelmä on Yhdysvaltain ympäristönsuojelujärjestön EPA:n hyväksymä testausmenetelmä ja se soveltuu lähes kaikkien yleisesti esiintyvien öljyhiilivetyjakeiden määrittämiseen maanäytteestä. Menetelmän etuna on nopeus verrattuna moneen muuhun öljyhiilivety-

jen määrittämiseen soveltuvaan kenttäanalyysimenetelmään eikä tuloksen lukemiseen tarvita erillistä mittalaitetta. Lisäksi analyysituloksista voidaan päätellä, mitä öljyhiilivetyjakeita analysoituva näyte sisältää. Analyysimenetelmälle soveltuva mittaustilasto on valmistajan mukaan 1 - 50 000 ppm. Menetelmän heikkoutena on, ettei analysoinnista saada tulokseksi konkreettista lukemaa, vaan liuoksen väriä verrataan tiettyyn pitoisuuteen nähden, jolloin tuloksissa esiintyy mahdollisesti tulkintavirheitä. Värien tulkitsemisessa on henkilökohtaisia eroja ja olosuhdetekijät, kuten valaistus vaikuttavat analyysin tulkintaan. Jos analysoituva maanäyte sisältää useita öljyhiilivetyjakeita, on analyysiliuoksen väri yhdisteiden summa, joka vääristää mittaustulosta. Polttonesteet saattavat muuttaa koostumustaan maaperässä, jolloin aromaattisten yhdisteiden määrä vähene aiheuttaen vääristymistä kenttäanalyysin tulokseen. (Hanby Environmental Ltd:n [www-sivut](http://www.hanby.com); Laakso 1999, 21 - 22.)

4 KENTTÄANALYYSITULOSTEN TILASTOINTI TYÖMAA-AINEISTOSTA

4.1 Lähtöaineiston taustat

Tässä työssä kerättiin Ramboll Finland Oy:n arkistoista työmaa-aineistoa pilaantuneiden maiden tutkimus- ja kunnostushankkeista, joissa oli käytetty öljyhiilivetyjen määrittämiseen PetroFLAG-kenttäanalyysimenetelmää. Tutkimuksen tavoitteena oli luoda koontitaulukko maanäytteistä, joista oli määritetty kokonaishiilivetypitoisuus PetroFLAG-kenttäanalyysillä sekä varmennettu öljyhiilivetyjakeiden pitoisuudet laboratorioanalyysin. Aineistosta tavoitteena oli tilastoida PetroFLAG-kenttäanalyysin tulosten luotettavuutta verrattuna laboratoriotulokseen sekä havainnoida mittaustulokseen vaikuttavia epävarmuustekijöitä eri olosuhteissa. Tilastoinnin havaintojen perusteella työssä laadittiin tutkimussuunnitelma luvussa 5 kuvatulle laboratoriotutkimukselle.

4.2 Lähtöaineiston käsittely

4.2.1 Koontitaulukko

Tilastointi aloitettiin perehtymällä Ramboll Finland Oy:n Kuopion toimiston arkistoon, johon on koottu raportteihin ja mittaustaulukoihin vuosilta 2007 - 2013 pilaantuneiden maiden tutkimus- ja kunnostushankkeissa määritettyjen maanäytteiden öljyhiilivetypitoisuuksien tuloksia. Aineistosta koottiin Excel-pohjaiseen taulukkoon (liite 1.) tulokset 191 maanäytteestä, joista oli määritetty kokonaishiilivetypitoisuus PetroFLAG-kenttäanalyysillä sekä varmennettu öljyhiilivetyjakeiden pitoisuudet akkreditoitussa laboratoriossa. Koontitaulukkoon kerättiin jokaisen maanäytteen osalta seuraavat asiat:

- näytteen maalaji (aistinvarainen arvio)
- aistinvarainen arvio öljyn hajun voimakkuudesta
- kuiva-ainepitoisuus
- kokonaishiilivetypitoisuus (PetroFLAG)
- öljyhiilivetyjakeiden C_{10} - C_{21} ja C_{21} - C_{40} pitoisuudet sekä summapitoisuus C_{10} - C_{40}

Lisäksi osasta näytteistä oli määritetty laboratoriossa bensiinijakeiden (C_5 - C_{10}) sekä BTEX-yhdisteiden ja oksygenaattien pitoisuudet, jotka kirjattiin myös koontitaulukkoon. Yhdisteiden pitoisuuksia ei kuitenkaan huomioitu summapitoisuuteen.

4.2.2 Tilastointi ja jaottelu

Tilastoinnin ensimmäisessä vaiheessa vertailtiin koontitaulukkoon kerätyn aineiston pohjalta PetroFLAG-kenttäanalyysillä määritettyjä kokonaishiilivetypitoisuuksia laboratoriossa määritettyihin öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuksiin eri pitoisuustasoilla huomioimatta maanäytteiden eri ominaisuuksia. Tilastoitujen maanäytteiden laboratoriossa määritetyt öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuudet vaihtelivat välillä <20 - $5\,300$ mg/kg. Laboratoriossa määritettyjen summapitoisuuksien jakauman sekä VNa:n 214/2007 mukaisen öljyhiilivetyjakeille määritettyjen viitearvojen perusteella päädyttiin vertailemaan tuloksia pitoisuustasoilla <300 , 300 - $1\,000$ ja $>1\,000$ mg/kg.

Työn osatavoiteena oli selvittää kenttäanalyysin tarkkuutta eri maalajeilla. Tilastoinnin toisessa vaiheessa päädyttiin havaintojen perusteella vertailemaan PetroFLAG-kenttäanalyysillä määritettyjä ko-

konaishiilivetyypitoisuuksia laboratorioissa määritettyihin summapitoisuuksiin kolmen, selkeästi toisistaan erottuvan maalajityypin osalta:

- savi- ja silttinäytteet
- hiekka- ja moreeninäytteet
- soranäytteet

Tilastointia varten aineistoon kerättiin liitteen 1 koontitaulukosta 18 - 20 maanäytteen tulokset jokaisen maalajityypin osalta. Aineistosta valittiin tilastointiin maanäytteet, jotka edustivat selkeästi näytteenoton yhteydessä tehdyn aistinvaraisen maalajimäärityksen perusteella yhtä tiettyä maalajia. Valinnalla pyrittiin minimoimaan aineistoon päätyvien useampaa sekalaista maalajia olevien näytteiden määrää.

4.3 Tulokset ja johtopäätökset

4.3.1 Aistinvaraiset havainnot

Suurimmasta osasta tilastoiduista maanäytteistä oli saatavilla maalajia ja öljyhiilivetyjen esiintymistä koskevat aistinvaraiset havainnot, jotka kirjattiin koontitaulukkoon (liite 1). Aistinvaraiset havainnot on ilmoitettu numeroarvoina 0...3 seuraavasti: 0 = ei öljyn tai liuottimen hajua, 1 = lievä öljyn tai liuottimen haju, 2 = kohtalainen öljyn tai liuottimen haju ja 3 = voimakas öljyn tai liuottimen haju.

Koontitaulukkoon tilastoitujen bensayhdisteiden pitoisuustasot sijoittuvat välille 10 - 460 mg/kg, jolloin VNa:n 214/2007 mukaisen viitearvotarkastelun perusteella pitoisuudet sijoittuvat alemman ohjearvotason (100 mg/kg) molemmiin puoliin, kuitenkin ylittämättä ylempää ohjearvotasoa (500 mg/kg). Tilastoinnin perusteella bensayhdisteitä sisältävät näytteet saavat keskimäärin suuremman numeroarvon aistinvaraisten havaintojen voimakkuuden osalta kuin pelkästään muita öljyjakeita sisältävät näytteet. Yli alemman ohjearvotason bensayhdisteiden pitoisuuksia sisältävissä näytteissä on todettu pääsääntöisesti öljyn tai liuottimen hajun voimakkuudeksi numeroarvot 2 - 3 tai vähintään arvot 1 - 2. Näytteet, joissa on todettu hyvin pieniäkin bensayhdisteiden pitoisuuksia, saavat aistinvaraisessa tarkastelussa numeroarvoja välillä 0 - 1. Isossa osassa tilastoiduista bensaäytteissä on todettu lisäksi myös varsin merkittäviä pitoisuuksia muita öljyjakeita sekä BTEX-yhdisteitä ja oksygenaatteja, joten suoria johtopäätöksiä bensaäytteiden hajun voimakkuudesta eri pitoisuustasoilla ei voida tehdä tilastoinnin perusteella. Käytännössä voidaan kuitenkin todeta, että bensayhdisteitä sisältävän maanäytteen haju voi olla voimakas varsin pienilläkin pitoisuustasoille verrattuna muihin öljyjakeisiin johtuen bensajakeiden suuremmasta haihtuvuudesta verrattuna muihin öljyjakeisiin.

Tilastoiduissa näytteissä todettujen keskiraskaiden öljyhiilivetyjakeiden pitoisuustasot sijoittuvat välille 8 - 3 560 mg/kg. Keskiraskaita öljyjakeita sisältävien maanäytteiden aistinvarainen hajun voimakkuus on pääsääntöisesti numeroarvoina pienempi korkeillakin pitoisuustasoille verrattuna bensiiniyhdisteisiin. Tilastoitujen keskiraskaita öljyhiilivetyjakeita sisältävien näytteiden öljyn hajun voimakkuus on suurimmillaan arvioitu arvolla 2, jotka ovat pääsääntöisesti viitearvotarkastelun perusteella keskiraskaille jakeille määritetyn ylemmän ohjearvon (1 000 mg/kg) ylittäviä tai selvästi alemman ohjearvotason (300 mg/kg) ylittäviä. Alemman ja ylemmän ohjearvon pitoisuustasojen väliin sijoittuvat keskiraskaiden jakeiden pitoisuudet on arvioitu tilastoiduissa näytteissä pääsääntöisesti lukemin 1 - 2

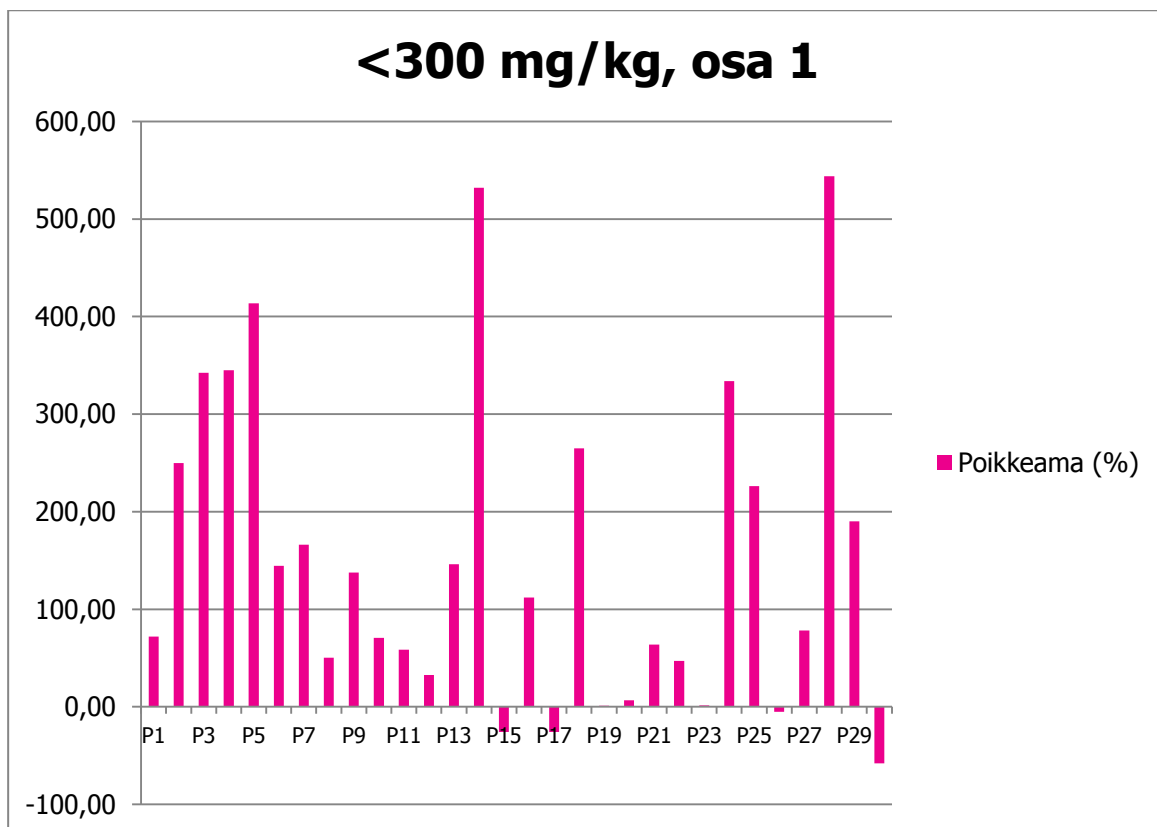
ja pienet, alemman ohjearvotason alittavat pitoisuudet asteikolla 0 - 1. Myös keskiraskaita jakeita sisältäneissä näytteissä todettiin isossa osassa myös muita öljyjakeita, joten suoria johtopäätöksiä öljyn hajun voimakkuudesta suhteessa pitoisuustasoon ei voida vertailla.

Koontitaulukkoon kerättyjen maanäytteiden raskaiden jakeiden pitoisuudet sijoittuivat pitoisuusvälille 13 - 5 100 mg/kg. Enemmistö raskaita öljyhiilivetyjakeita sisältäneistä näytteistä sisälsi myös muita öljyjakeita, joten aistinvaraisten havaintojen yksiselitteinen arvioiminen raskaiden jakeiden osalta on vaikeaa. Näytteiden, joiden öljyhiilivetypitoisuus koostui pääsääntöisesti raskaista jakeista, aistinvarainen öljyn hajun voimakkuus on huomattavan alhainen yksittäisiä poikkeuksia lukuun ottamatta verrattuna kevyitä ja keskiraskaita öljyhiilivetyjakeita sisältäviin näytteisiin. Raskaita jakeita sisältäneille näytteille aistinvaraiset todetut öljyn hajun voimakkuudet sijoittuvat välille 0 - 1 jopa VNa:n 214/2007 mukaisen raskaille öljyhiilivetyjakeille määritetyn alemman ohjearvon (600 mg/kg) sekä ylemmän ohjearvon (1 000 mg/kg) ylittävien pitoisuustasojen osalta.

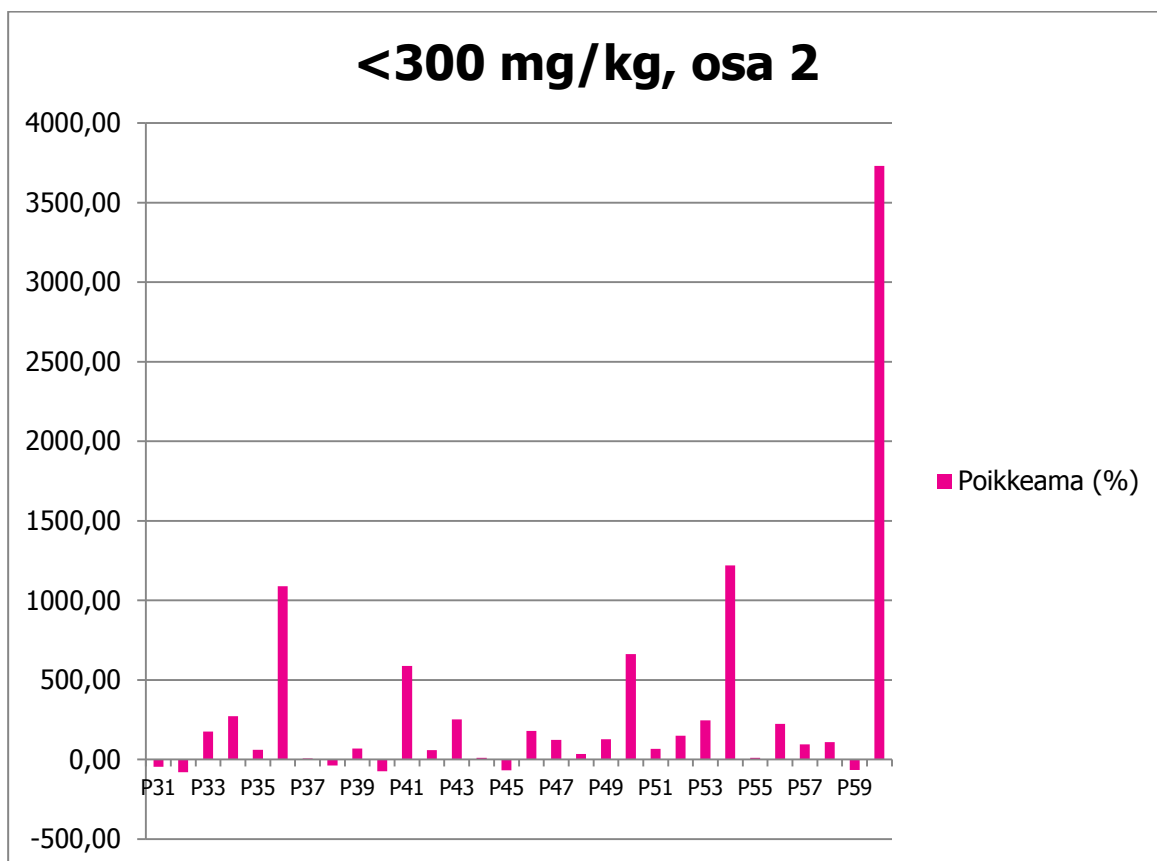
Tilastoinnin perusteella hajun voimakkuuteen vaikuttavat analysoitavan yhdisteen sekä pitoisuuksien lisäksi maanäytteen kosteus sekä maalaji. Korkean kosteuspitoisuuden (10 - 20 %) omaavien näytteiden aistinvaraisesti määritetty öljyn tai liuottimen haju on pienempi kuin samaa yhdistettä ja pitoisuustasoa edustava kuiva näyte. Maanäytteen kosteuspitoisuus on tilastoinnin perusteella korkeampi hienorakeisilla maalajeilla. Aistinvaraiset havainnot ovat tilastoinnin perusteella keskimäärin voimakkaampia karkearakeisilla maalajeilla verrattuna hienorakeisiin maaleihin. Havainto selittyy karkearakeisten maalajien suuremmalla huokostilavuudella, jolloin öljyjakeiden haihtuminen on voimakkaampaa, mistä seuraa aistinvaraisen havainnon voimakkuuden kasvu.

4.3.2 Pitoisuustasot

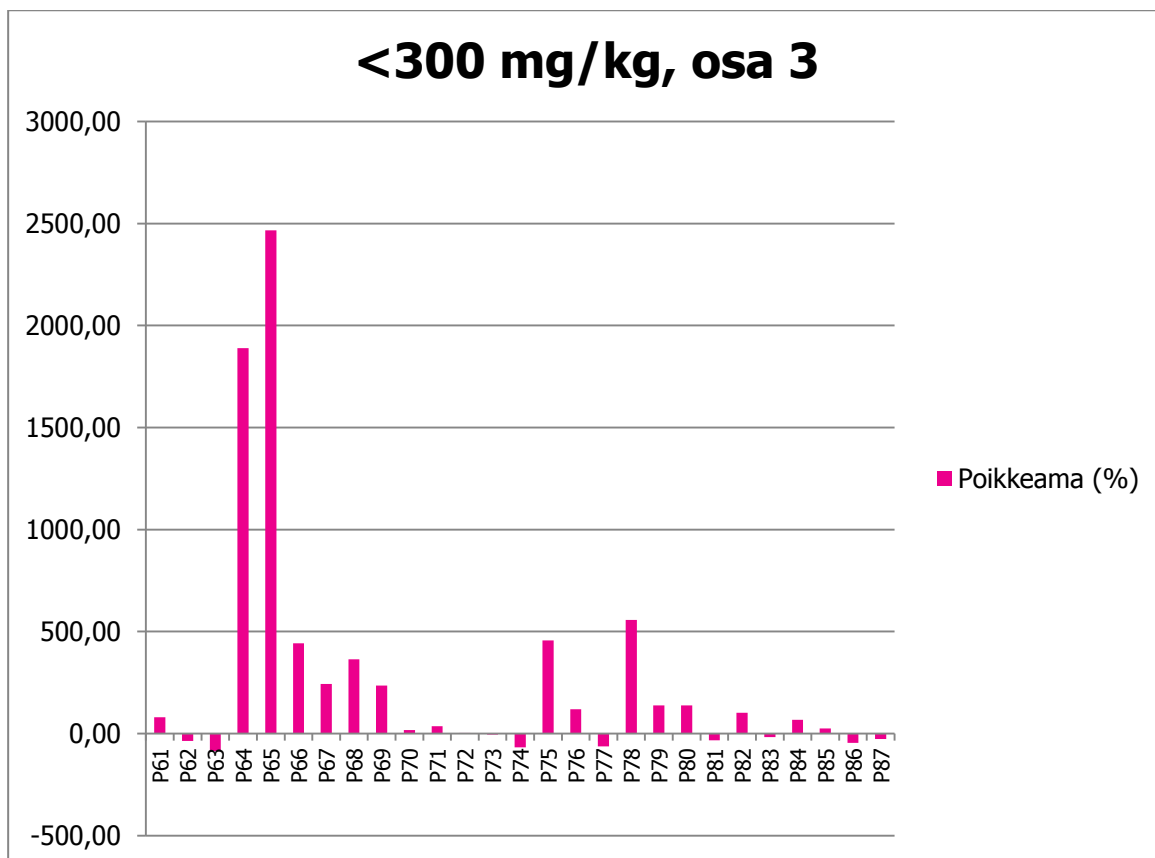
Kuvioissa 1 - 4 on esitetty tilastoitujen pitoisuustasoiltaan <300 mg/kg näytteiden poikkeamat. Tulokset on esitetty PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetypitoisuuden poikkeamina (%) laboratoriossa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen C_{10} - C_{40} verrattuna.



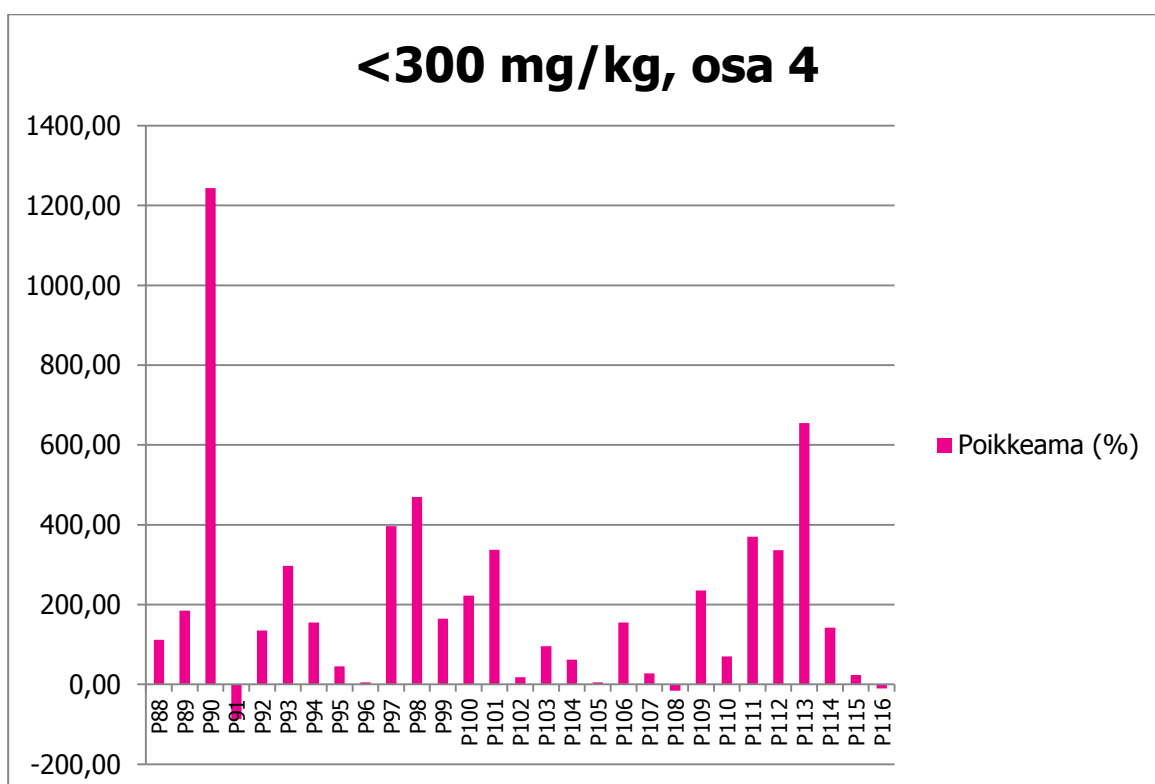
Kuvio 1. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (mg/kg) <300 mg/kg pitoisuustasolla, osa 1.



Kuvio 2. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (mg/kg) <300 mg/kg pitoisuustasolla, osa 2.



Kuvio 3. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (mg/kg) <300 mg/kg pitoisuustasolla, osa 3.

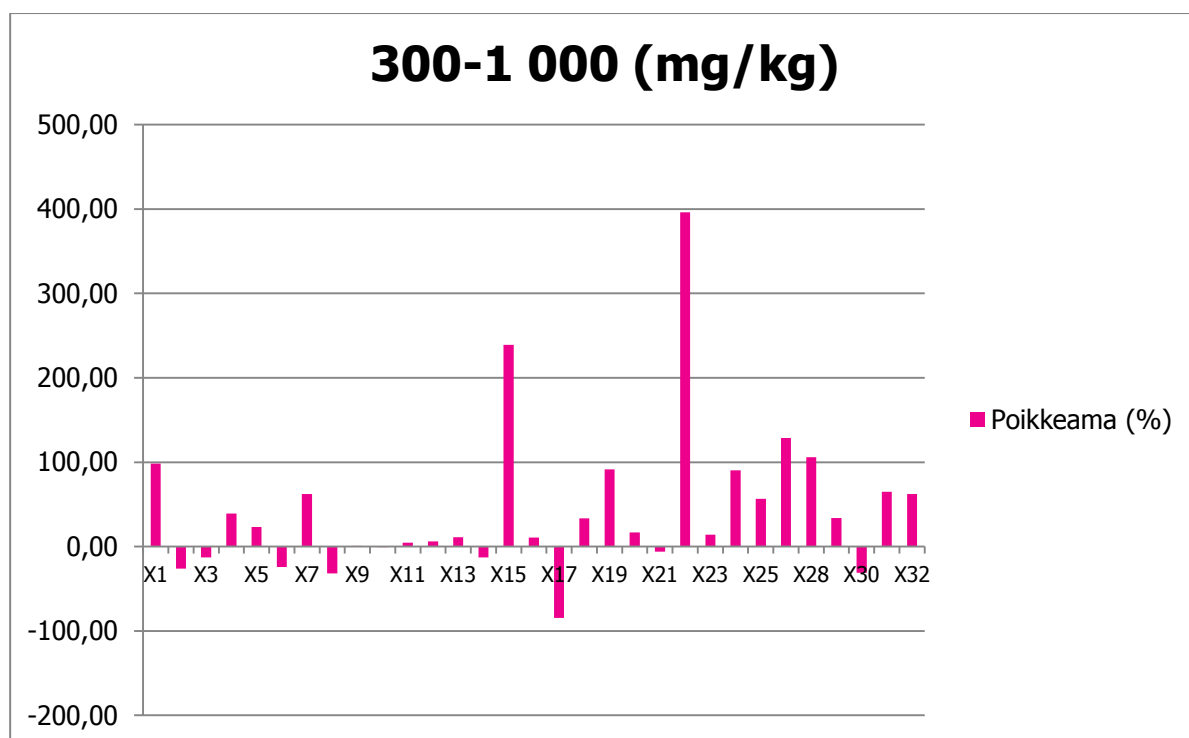


Kuvio 4. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (mg/kg) <300 mg/kg pitoisuustasolla, osa 4.

Pitoisuustasoltaan <300 mg/kg näytteitä tilastoitiin yhteensä 116 kpl, joista 94 näytteen kenttäanalyysin tulos on laboratoriossa määritettyä summapitoisuutta suurempi ja 22 näytteen tulos laboratoriopitoisuutta pienempi. Suurin tilastoitu poikkeama laboratoriotulosta suurempien kenttäanalyysitu-

lostien osalta on 2466 % (1 233 mg/kg) ja pienin poikkeama 1,1 % (2 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama tilastoiduille laboratorion summapitoisuutta suurempia kenttäanalyysituloksia edustaville näytteille on 288 % (266 mg/kg). Laboratoriossa määritettyä öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuutta pienempien kenttäanalyysin tulosten suurin poikkeama on vastaavasti 86,4 % (190 mg/kg) ja pienin poikkeama 3,8 % (6 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboratoripitoisuutta pienempiä kenttäanalyysituloksia edustaville näytteille on 54,2 % (52 mg/kg). Prosentuaalisesti tarkasteltuna kenttäanalyysin tuloksen poikkeamat ovat varsin suuria, mutta tarkasteltaessa poikkeamia pitoisuuksina (mg/kg), on kaikkien tilastoitujen <300 mg/kg näytteiden kokonaishiilivetypitoisuus keskimäärin 143 mg/kg (222 %) laboratoripitoisuutta suurempi. Koska laboratoriossa määritetyt öljyhiilivetypitoisuudet ovat alhaiset, kenttäanalyysin positiiviset poikkeamat johtunevat pääsääntöisesti maaperän sisältämästä luontaisesta hiilestä, johon kenttäanalyysi reagoi.

Kuviossa 5 on esitetty tilastoitujen pitoisuustasoiltaan 300 - 1 000 mg/kg välille sijoittuvien näytteiden poikkeamat. Tulokset on esitetty PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetypitoisuuden poikkeamina (%) laboratoriossa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen verrattuna.

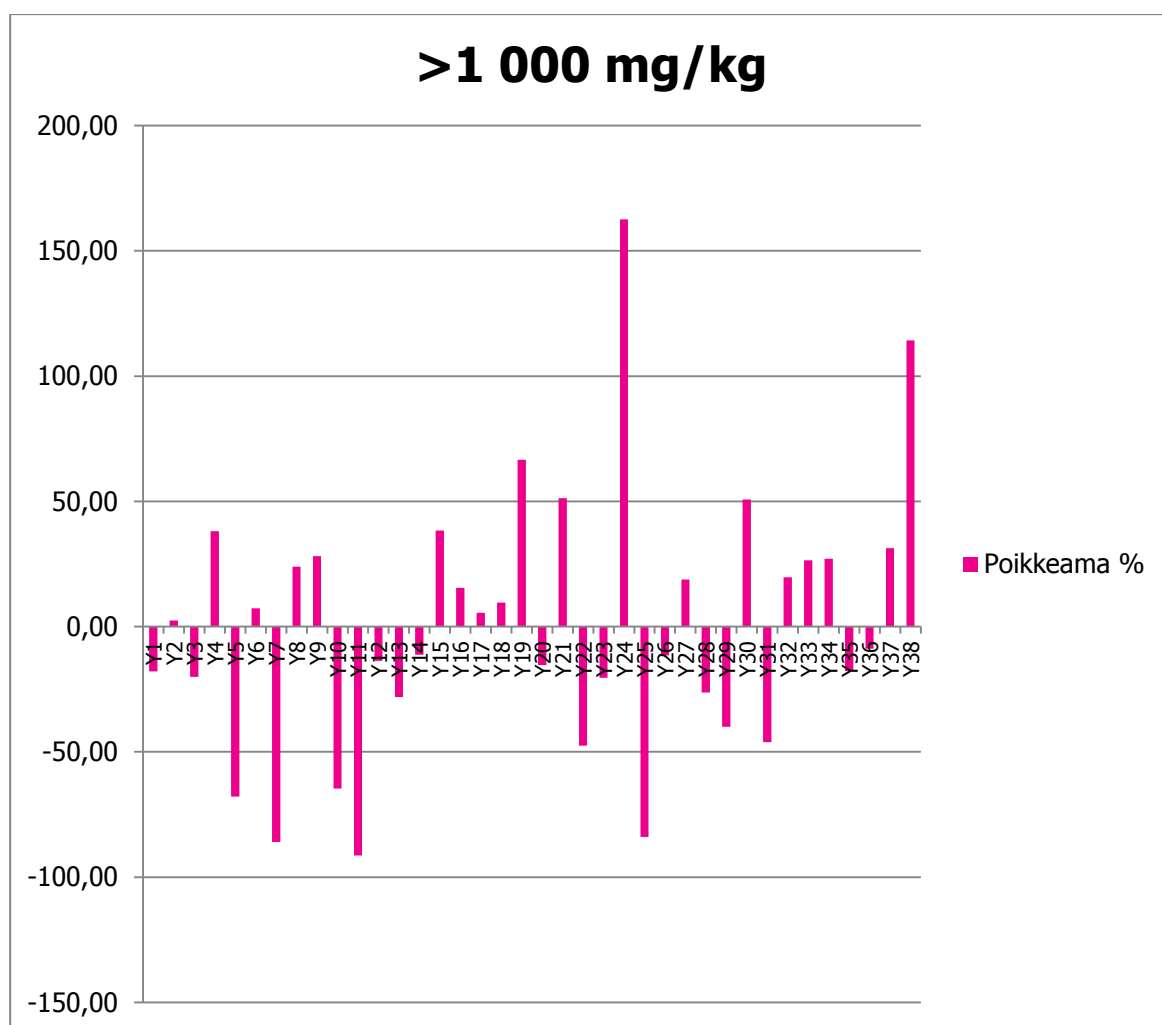


Kuvio 5. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (%) pitoisuusvälillä 300 - 1 000 mg/kg.

Pitoisuusvälille 300 - 1 000 mg/kg sijoittuvia näytteitä tilastoitiin yhteensä 31 kpl, joista 22 näytteen kenttäanalyysin tulos on laboratoriossa määritettyä pitoisuutta suurempi ja 9 näytteen tulos laboratoripitoisuutta pienempi. Suurin tilastoitu poikkeama laboratoriotulosta suurempien kenttäanalyysitulosten osalta on 396 % (1 228 mg/kg) ja pienin poikkeama 0,9 % (5 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama tilastoiduille laboratorion summapitoisuutta suurempia kenttäanalyysituloksia edustaville näytteille on 66,9 % (305 mg/kg). Laboratoriossa määritettyä öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuutta pienempien kenttäanalyysin tulosten suurin poikkeama on vastaavasti 84,4 % (498 mg/kg) ja pienin poikkeama 0,6 % (3 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboratoripitoisuutta pienempiä kenttä-

analyystituloksia edustaville näytteille on 25,5 % (142 mg/kg). Prosentuaalisesti tarkasteltuna kenttä-analyysin poikkeamat ovat merkittävästi pienempiä verrattuna <300 mg/kg pitoisuustason näytteisiin, mutta pitoisuuksina (mg/kg) tarkasteltuna poikkeamat kasvavat hieman. Kaikkien tilastoitujen pitoisuustasoltaan 300 - 1 000 mg/kg näytteiden keskimääräinen poikkeama on 40,1 % (175 mg/kg) laboratoriopitoisuutta suurempi. Näytteiden sisältämän orgaanisen aineksen osuus 300 - 1 000 mg/kg pitoisuustason näytteillä on suhteutettuna näytteiden öljyhiilivetypitoisuuteen verrattuna pieni, joten poikkeamista ei havaita selkeästi luontaisen hiilien osuuden vaikutusta tuloksiin, kuten <300 mg/kg näytteiden osalta.

Kuviossa 6 on kuvattu kenttäanalyysin tuloksen poikkeamat verrattuna laboratoriossa määritettyihin yli 1 000 mg/kg summapitoisuuksiin. Tulokset on esitetty kenttäanalyysin tuloksen poikkeamina (%) laboratoriossa määritettyyn summapitoisuuteen nähden.



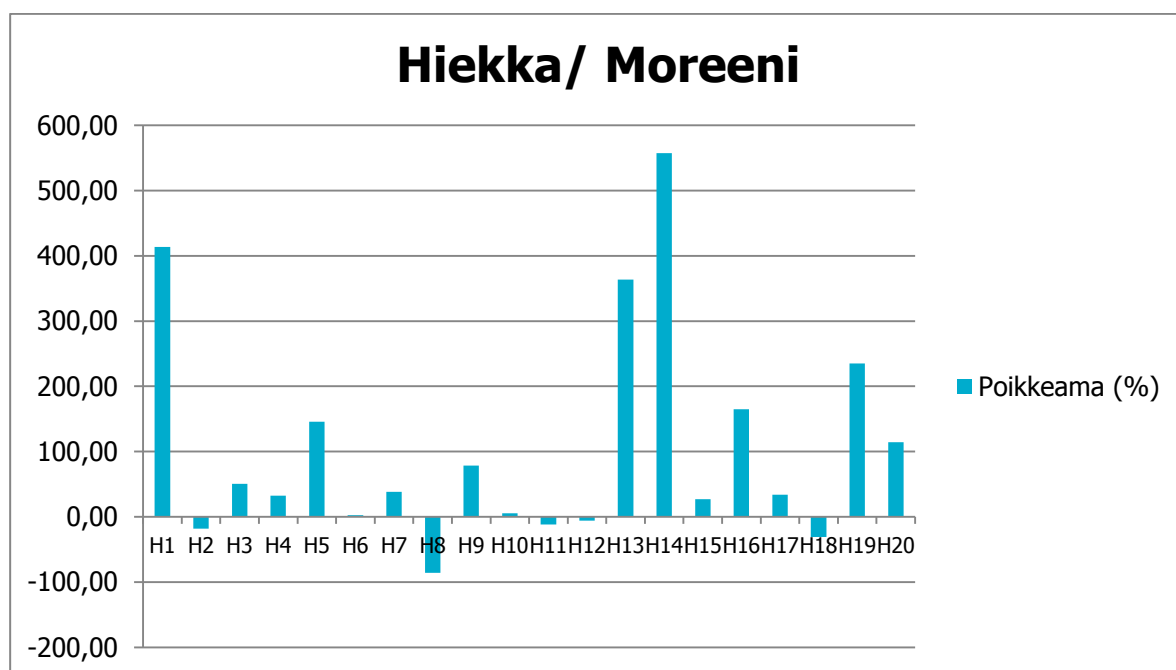
Kuvio 6. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (%) pitoisuustasoilla >1000 mg/kg.

Pitoisuustasoltaan yli 1000 mg/kg näytteitä tilastoitiin yhteensä 38 kpl, joista 19 näytteen Petro-FLAG-kenttäanalyysin antama kokonaishiilivetypitoisuus oli laboratoriossa määritettyä öljyjakeiden summapitoisuutta suurempi ja vastaavasti 19 kenttäanalyysin tulos oli laboratoriotulosta pienempi. Suurin tilastoitu poikkeama laboratoriotulosta suurempien kenttäanalyysitulosten osalta on 162 % (300 mg/kg) ja pienin poikkeama 2,5 % (38 mg/kg). Keskimäärin tilastoitujen laboratoriotulosta

suurempien kenttäanalyysin tulosten poikkeama on 34,6 % (729 mg/kg). Vastaavasti laboratoriossa määritettyä summapitoisuutta pienempien kenttäanalyysin tulosten suurin poikkeama on 91,4 % (2 376 mg/kg) ja pienin poikkeama 8,8 % (334 mg/kg). Keskimääräinen laboratoriotulosta pienempien kenttäanalyysitulosten poikkeama on 37,8 % (1 140 mg/kg). Tuloksista havaitaan, että yli 1 000 mg/kg pitoisuustasolla kenttäanalyysin poikkeama on selvästi useamman näytteen osalta laboratoriossa määritettyä summapitoisuutta pienempi verrattuna <300 mg/kg sekä 300 - 1 000 mg/kg pitoisuustasoihin, kun tuloksissa ei erotella näytteenotto- ja analysointitekniisiä asioita eikä maaperäolosuhteita. Prosentuaalisesti tilastoitujen yli 1 000 mg/kg näytteiden poikkeamat ovat pienempiä alhaisempiin pitoisuustasoihin verrattuna, mutta prosentuaalinen osuus korkeilla pitoisuustasoilla tarkoittaa korkeampaa pitoisuudellista poikkeamaa (mg/kg) verrattuna pienempiin pitoisuustasoihin. Kaikkien tilastoitujen pitoisuustasoltaan >1 000 mg/kg näytteiden keskimääräinen poikkeama on 40,1 % (175 mg/kg) laboriopitoisuutta suurempi.

4.3.3 Maalajit

Kuviossa 7 on esitetty 20 hiekka- tai moreeninäytteen PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetypitoisuuden poikkeamat (%) verrattuna laboratoriossa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen.

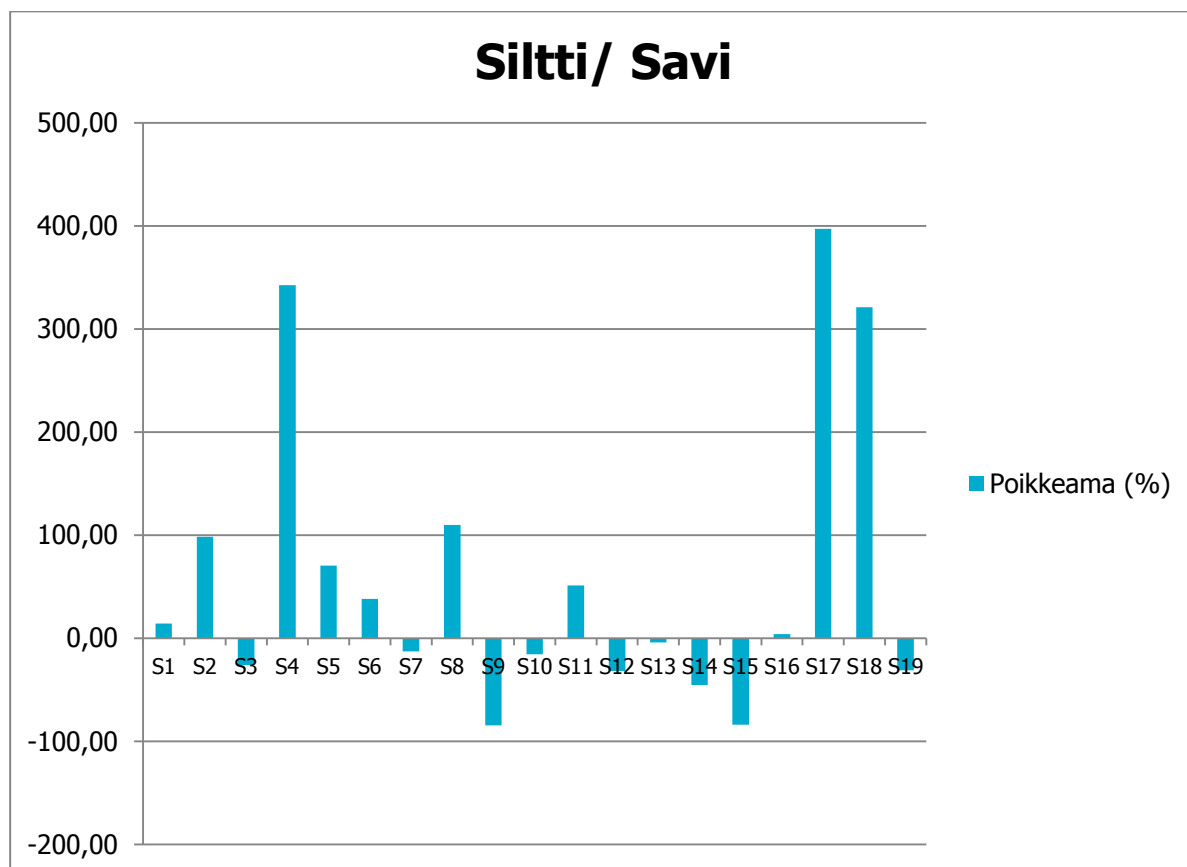


Kuvio 7. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (%) hiekka- ja moreeninäytteissä.

Tilastoiduista hiekka- tai moreeninäytteistä 15 näytteen kenttäanalyysin antama pitoisuus oli laboriopitoisuutta suurempi ja 5 näytteen pitoisuus laboriopitoisuutta pienempi. Laboriopitoisuutta suurempien kenttäanalyysitulosten suurin poikkeama on 557,5 % (223 mg/kg) ja pienin poikkeama 2,5 % (38 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboriopitoisuutta suuremmilla kenttäanalyysituloksilla on hiekka- tai moreeninäytteissä 150,9 % (366 mg/kg). Laboriopitoisuutta pienempiä kenttäanalyysituloksia edustavien näytteiden suurin poikkeama on vastaavasti 85,9 % (3 618 mg/kg) ja pienin poikkeama 6,0 % (40 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboriopitoisuut-

ta pienemmillä kenttäanalyysituloksilla on 30,4 % (862 mg/kg). Kaikkien tilastoitujen hiekka- tai moreeninäytteiden keskimääräinen poikkeama on 106 % (59 mg/kg) laboratoriopitoisuutta suurempi.

Kuviossa 8 on esitetty 19 savi- tai silttinäytteen PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetyypitoisuuden poikkeamat (%) verrattuna laboratorioissa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen $C_{10} - C_{40}$.



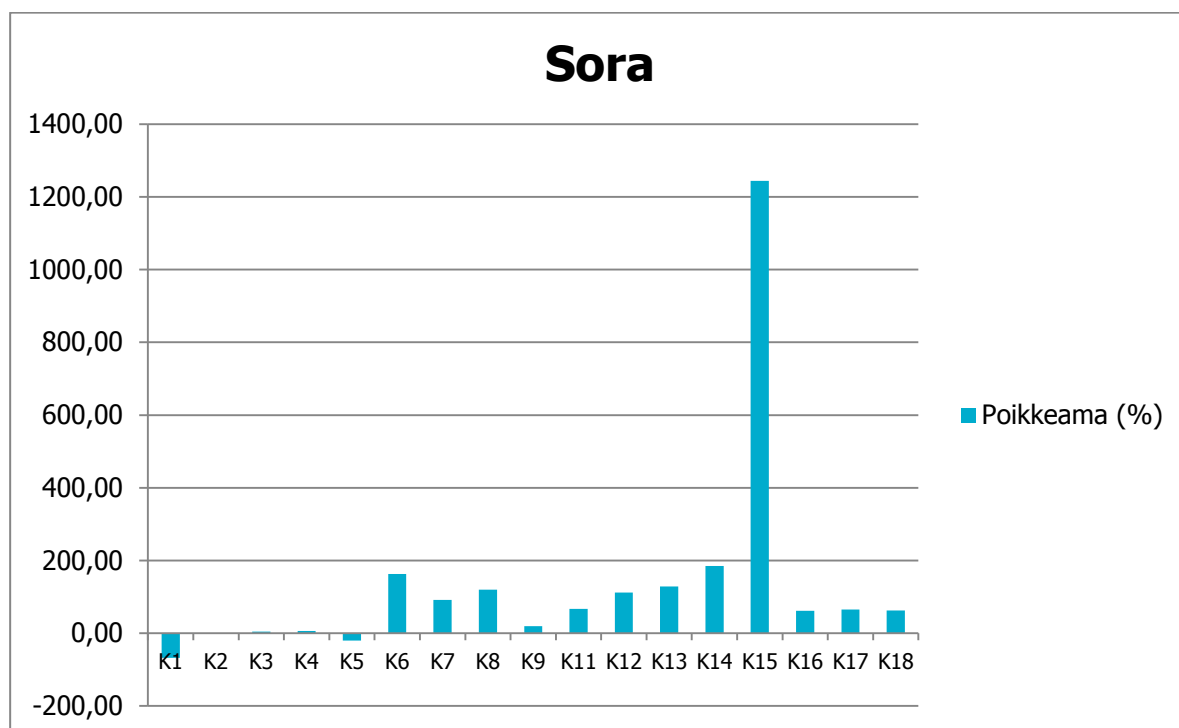
Kuvio 8. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (%) savi- ja silttinäytteissä.

Tilastoiduista savi- tai silttinäytteistä 10 näytteen kenttäanalyysin tuloksen pitoisuus oli laboratoriopitoisuutta suurempi ja 9 näytteen pitoisuus laboratoriopitoisuutta pienempi. Laboratoriopitoisuutta suurempien kenttäanalyysitulosten suurin poikkeama on 397,3 % (437 mg/kg) ja pienin poikkeama 4,0 % (2 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboratoriopitoisuutta suuremmilla kenttäanalyysituloksilla on savi- tai silttinäytteissä 144,8 % (405 mg/kg). Laboratoriopitoisuutta pienempiä kenttäanalyysituloksia edustavien näytteiden suurin poikkeama on vastaavasti 84,41 % (498 mg/kg) ja pienin poikkeama 3,85 % (10 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboratoriopitoisuutta pienemmillä kenttäanalyysituloksilla on 37,1 % (415 mg/kg). Kaikkien tilastoitujen savi- tai silttinäytteiden keskimääräinen poikkeama on 58 % (16 mg/kg) laboratoriopitoisuutta suurempi.

Tuloksista havaitaan, että savi- ja silttinäytteissä PetroFLAG-kenttäanalyysin antamissa kokonaishiilivetyypitoisuuksissa on varsin suurta hajontaa, eikä tuloksista voida tehdä yhdenmukaisia johtopäätöksiä. Savi- ja silttinäytteiden osalta on huomioitavaa laboratoriopitoisuutta pienempien kenttäanalyysitulosten suurempi osuus verrattuna muihin tilastoituihin maalajeihin. Tilastoitujen savi- ja siltti-

näytteiden kosteuspitoisuudet ovat pääsääntöisesti muita maalajeja edustavia näytteitä korkeampia. Vertailemalla tuloksia koontitaulukon kosteuspitoisuuksiin, havaitaan ison osan laboratoriopitoisuutta pienemmän kenttäanalyysituloksen omaavien näytteiden sisältävän lisäksi korkean kosteuspitoisuuden.

Kuviossa 9 on esitetty 19 soranäytteen PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetypitoisuuden poikkeamat (%) verrattuna laboratorioissa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen $C_{10} - C_{40}$.



Kuvio 9. PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeama (%) soranäytteissä.

Tilastoiduista soranäytteistä 15 näytteen kenttäanalyysin tuloksen pitoisuus oli laboratoriopitoisuutta suurempi ja 3 näytteen pitoisuus laboratoriopitoisuutta pienempi. Laboratoriopitoisuutta suurempien kenttäanalyysitulosten suurin poikkeama on 1 244 % (622 mg/kg) ja pienin poikkeama 4,7 % (40 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboratoriopitoisuutta suuremmilla kenttäanalyysituloksilla on sora- tai kivinäytteillä 167 % (544 mg/kg). Laboratoriopitoisuutta pienempiä kenttäanalyysituloksia edustavien näytteiden suurin poikkeama on vastaavasti 67,8 % (3 456 mg/kg) ja pienin poikkeama 0,6 % (3 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboratoriopitoisuutta pienemmillä kenttäanalyysituloksilla on 29,6 % (1 330 mg/kg). Keskimääräinen poikkeama laboratoriopitoisuutta pienemmillä kenttäanalyysituloksilla on 37,1 % (415 mg/kg). Kaikkien tilastoitujen soranäytteiden keskimääräinen poikkeama on 132 % (213 mg/kg) laboratoriopitoisuutta suurempi. Tuloksista havaitaan, että soranäytteissä kenttäanalyysin pitoisuudet ovat pääsääntöisesti laboratoriopitoisuutta suurempia, kuten hiekka- ja moreninäytteillä. Poikkeamien suuruus on soranäytteillä suurempi kuin hiekka- ja moreninäytteillä.

4.4 Tilastoinnin tulkinta

Koontitaulukkoon kerätyt havainnot öljyn tai liuottimen hajun voimakkuudesta sekä määritetyt maalajit perustuvat aistinvaraisiin arvioihin, jotka ovat näytteenottajakohtaisia tulkintoja ja osittain olosuhteista riippuvaisia. Näin ollen hajujen voimakkuuden sekä maalajijaottelun osalta ei voida luoda tilastoinnin perusteella varmoja johtopäätöksiä. Lisäksi tilastoinnissa ei ole huomioitu PetroFLAG-kenttäanalyysin mittausteknisiä tekijöitä tai maanäytteen käsittelyä koskevia asioita. Tilastoidut kenttäanalyysit on toteutettu pääsääntöisesti työmaaoloissa, jolloin mittalaitteen asetukset sekä kalibrointi eivät ole olleet jokaisen tilastoidun näytteen osalta ideaaliset, kun huomioidaan analysoitavat yhdisteet sekä olosuhdetekijät. Maanäytteiden esikäsittely työmaaoloissa ei aina ole optimaalista, mistä aiheutuu myös osittain tulosten vääristymistä. Lisäksi havaintojen luotettavuuden osalta on huomioitava näytteiden säilytyksestä ja kuljetuksesta mahdollisesti aiheutuneet öljyhiilivetyjen haihtumiset näytteistä sekä laboratoriomäärityksen virheen mahdollisuus. Suurimmat tilastointia vääristävät virhetekijät aiheutuvat kuitenkin näytteenotto- ja kenttäanalyysivaiheessa. Virhetarkastelun perusteella tilastoinnin tulkintaan liittyy useita mahdollisia virhetekijöitä, joten varmoja johtopäätöksiä tilastoinnin perusteella ei voida tehdä. Johtopäätökset ovat perustana luvun 5 mukaiselle tutkimukselle.

Havaintojen perusteella maanäytteen sisältämällä orgaanisella aineksella on vaikutusta etenkin alhaisilla öljyhiilivetypitoisuustasoilla PetroFLAG-kenttäanalyysituloksen poikkeamaan verrattuna laboratoriopitoisuuteen. Tilastoinnin havaintojen perusteella öljyjakeiden summapitoisuustasojen kasvaessa, kenttäanalyysin poikkeamissa esiintyy enemmän hajontaa ja poikkeamat ovat useammin laboratoriopitoisuutta pienemmät verrattuna alhaisempiin pitoisuustasoihin. Eri maalajityyppien välillä esiintyy tilastoinnin perusteella myös eroavaisuuksia kenttäanalyysituloksen luotettavuuden suhteen. Lisäksi tarkastelemalla tilastoitujen näytteiden kuiva-ainepitoisuuksia, jotka ovat verrannollisia näytteen kosteuspitoisuuteen, havaitaan merkittävän osan laboratoriopitoisuutta pienemmistä kenttäanalyysituloksista omaavaan korkean kosteuspitoisuuden.

5 LABORATORIOTUTKIMUKSET

5.1 Näytteiden valmistus

Luvussa 4 kuvatus tilastoinnin havaintojen perusteella päädyttiin kokeellisessa osuudessa tutkimaan eri pitoisuustasojen, maalajien, kosteuden sekä orgaanisen aineksen vaikutusta kenttanalyysin tulokseen. Tutkimuksen tavoitteena oli valmistaa 10 maanäytettä eri parametreilla, joista analysoitiin kokonaishiilivetypitoisuus PetroFLAG-kenttäanalyysillä sekä määritettiin öljyjakeiden C_{10} - C_{40} pitoisuudet laboratorioanalyysin.

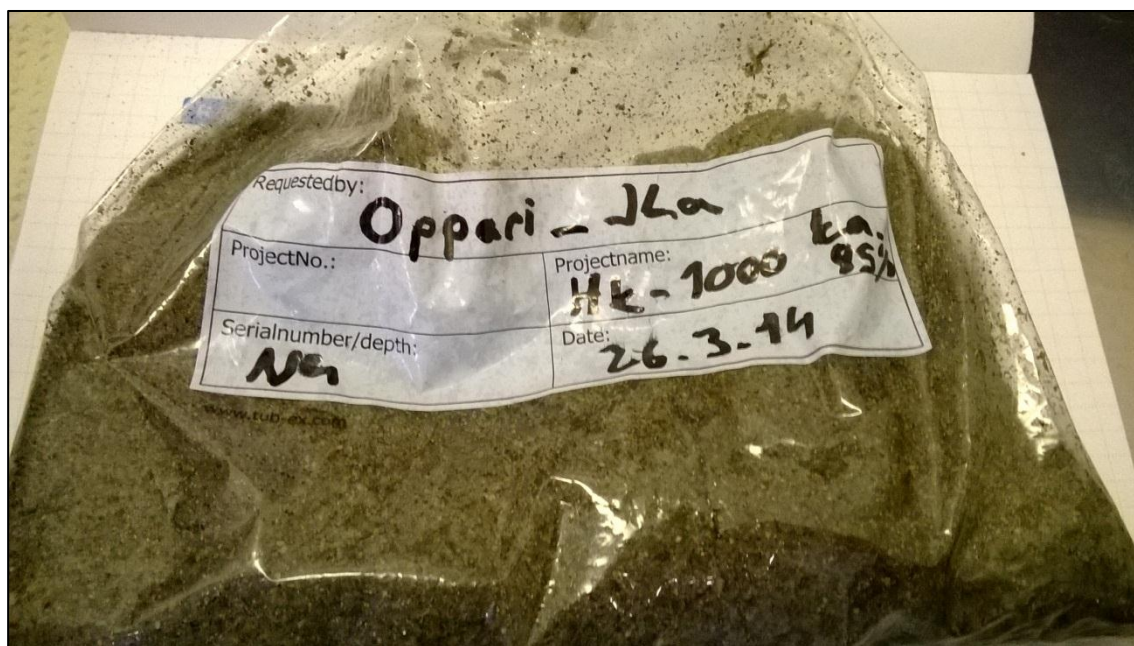
- 3 kpl hiekkänäytteitä pitoisuustasoilla 300, 1 000 ja 2 500 mg/kg (N1 - N3)
- 2 kpl hiekkänäytteitä pitoisuustasolla 1 000 mg/kg, kosteuspitoisuus 15 % ja 40 % (N4 - N5)
- 3 kpl savi- tai siltinäytteitä pitoisuustasoilla 300, 1 000 ja 2 500 mg/kg (N6 - N8)
- 2 kpl hiekkänäytteitä, joiden orgaanisen aineksen pitoisuudet 5 % ja 25 % (N9 - N10)

Maanäytteiden valmistukseen valittiin öljyhiilivetyjä sisältämättömiä maa-aineksia, joihin lisättiin maanäytteiden valmistuksen yhteydessä pitoisuustason edellyttämä määrä dieseliä, joka koostuu keskiraskaista öljyhiilivetyjakeista C_{10} - C_{21} . Hiekkänäytteet valmistettiin rakeisuustutkimuksella (liite 2) varmennetusta hienojakeisesta hiekasta. Koehiekka kuivatettiin kosteuden poistamiseksi ennen näytteiden valmistusta. Lisäksi hiekasta määritettiin humuspitoisuus liukoisuustestillä, jossa ei todettu koehiekan sisältävän humusta. Näytteet N6 - N8 valmistettiin aistinvaraisten havaintojen perusteella vähähumuksisesta silttimaasta. Rakeisuustutkimuksessa käytettävä maalaji varmistui laihaksi saveksi (liite 3), jonka kosteuspitoisuus oli korkea (47 %). Maa-ainesta kuivatettiin kosteuspitoisuuden laskemiseksi ennen näytteiden valmistusta, jolloin näytteiden lopulliseksi kosteuspitoisuudeksi todettiin laboratorioanalyysien yhteydessä 24 – 25 %.

Valmistettuihin näytteisiin lisättiin öljypitoisuus punnitsemalla puhtaiden maa-ainesten määrät, jonka jälkeen näytteisiin lisättiin ruiskulla näytteen pitoisuustason edellyttämä punnittu painomäärä dieseliä. Tutkimuksen yhteydessä havaittiin näytteiden dieselpitoisuuksien jääneen tavoitepitoisuutta 18 - 43 % pienemmiksi pois lukien näyte N6, jossa laboratoriomäärityksen perusteella todettiin tavoitepitoisuutta 40 % suurempi pitoisuus. Tavoitepitoisuustasoja alhaisemmat pitoisuudet johtunevat osittain näytteiden valmistuksen yhteydessä tapahtuneesta haihtumisesta. Lisäksi näytteitä varten vaaditut dieselin määrät olivat todella pieniä (0,3 – 2,5 g), joten dieseliä jäi hieman punnitusastiaan näytteeseen ruiskuttamisen jälkeen. Kosteuspitoisuuden analysointia varten näytteet N4 ja N5 valmistettiin lisäämällä tavoitepitoisuudeltaan 1 000 mg/kg hiekkänäytteeseen (N2) 15 ja 40 painoprosenttia vettä. Vastaavasti orgaanisen aineksen analysointia varten valmistettiin näytteet N9 ja N10 sekoittamalla puhtaaseen näytehiekkaan 5 ja 25 painoprosenttia multaa. Näytteiden N9 ja N10 valmistamiseen käytetystä hiekasta mitattiin PetroFLAG:lla kokonaishiilivetypitoisuus 0 mg/kg ennen humuksen lisäystä näytteisiin.

Näytteet pyrittiin sekoittamaan mahdollisimman homogeeniseksi, jolla pyrittiin saamaan mahdollisimman tasainen dieselpitoisuus ympäri maanäytteen tilavuutta. Jokainen valmistettu näyte säilöttiin Rilzan teflonpintaiseen näytteenottopussiin, joista öljyhiilivetyjen haihtuminen on vähäistä. Laborato-

rioanalyysiin menevistä näytteistä erotettiin pienempi osanäyte PetroFLAG-kenttäanalyysiä varten erilliseen näytteenottopussiin, millä pyrittiin välttämään turhaa laboratorioon menevien näytteenottopussien aukomista. Lisäksi näytteistä kirjattiin valmistuksen yhteydessä aistinvaraiset havainnot öljyn hajun voimakkuudesta, näytteen koostumuksesta sekä muista havainnoista. Näytteiden mittaaminen kenttäanalyysillä sekä näytteiden lähetys laboratorioon suoritettiin seuraavana päivänä, 18 – 20 tuntia näytteiden valmistuksen jälkeen. Toimenpiteitä erottavan aikavälin näytteitä säilytettiin jääkaapissa, jolla pyrittiin minimoimaan öljyhiilivetyjen haihtumista. Lisäksi näytteet toimitettiin laboratorioanalyysiin kylmäkuljetuksena.



Kuva 3. Näyte N4 säilötyinä kaasutiiviiseen näytteenottopussiin ennen toimittamista kylmäsäilytykseen. (Kuva Jarno Lappalainen 2014)

5.2 Tutkimukset

Näytteiden analysointia varten suoritettiin ennen tutkimusten aloittamista PetroFLAG-mittalaitteen kalibrointi käyttöohjeen mukaisesti. Kalibrointi suoritettiin mittalaitteen antaman lämpötilalukeman perusteella 18,4°C lämpötilassa. Näytteiden analysointi suoritettiin keskimäärin noin 18°C lämpötilassa, joten lämpötilaerot kalibroinnin ja analyysien välillä olivat minimaaliset. Koska maanäytteiden öljyhiilivetyjakeet olivat dieseliä, käytettiin PetroFLAG-analyyseissä valmistajan käyttöohjeen mukaisesti dieselille sopivinta vastekerrointa 5. Näytteiden analysointi suoritettiin PetroFLAG:n menetelmäohjeen mukaisesti jokaisen analysoidun näytteen osalta uuttamalla 10 g maanäytettä viiden minuutin ajan metanolipohjaiseen uuttoliuokseen, jonka jälkeen liuos suodatettiin kehitinnesteeseen. Kehitinnesteen annettiin ohjeen mukaisesti reagoida 10 minuutin ajan (kuva 4), jonka jälkeen näytteiden pitoisuudet luettiin analyysimenetelmään kuuluvalla mittalaitteella. Näytepusseja pyrittiin sekoittamaan mahdollisimman homogeenisiksi ennen kenttäanalyysiä ja vaadittu 10 g:n osanäyte pyrittiin erottamaan mahdollisimman tasaisesti ympäri näytetilavuutta. Toimenpiteiden tavoitteena oli saada mahdollisimman tarkasti analysoitavan näytteen keskimääräinen kokonaishiilivetypitoisuus, jolloin yksittäiset, näytteessä mahdollisesti esiintyvät pistemäiset keskimääräistä laimeammat tai

voimakkaammat pitoisuudet eivät vääristäisi mittaustulosta. Näytteistä N2, N3 ja N6-N8 tehtiin kaksi rinnakaisnäytettä, joiden kokonaishiilivetypitoisuudet on esitetty taulukossa 5 tulosten keskiarvona.



Kuva 4. Näytteet N1 - N3 valmistumassa kehittämissä. Näytteistä uuttuneet hiilivedyt aiheuttavat kehittämissä samentumisen vaalean harmaaksi. (Kuva Jarno Lappalainen 2014)

Näytteistä määritettiin öljyhiilivetyjakeiden C_{10} - C_{40} pitoisuudet Ramboll Analyticsin akkreditoidussa laboratoriossa. Tulokset jaoteltiin keskiraskaisiin C_{10} - C_{21} ja raskaisiin öljyjakeisiin C_{21} - C_{40} sekä summapitoisuuteen C_{10} - C_{40} . Lisäksi laboratorioanalyysien yhteydessä määritettiin maanäytteiden kuiva-ainepitoisuudet, jotka ovat suoraan verrannollisia näytteen kosteuspitoisuuteen.

5.3 Tulokset

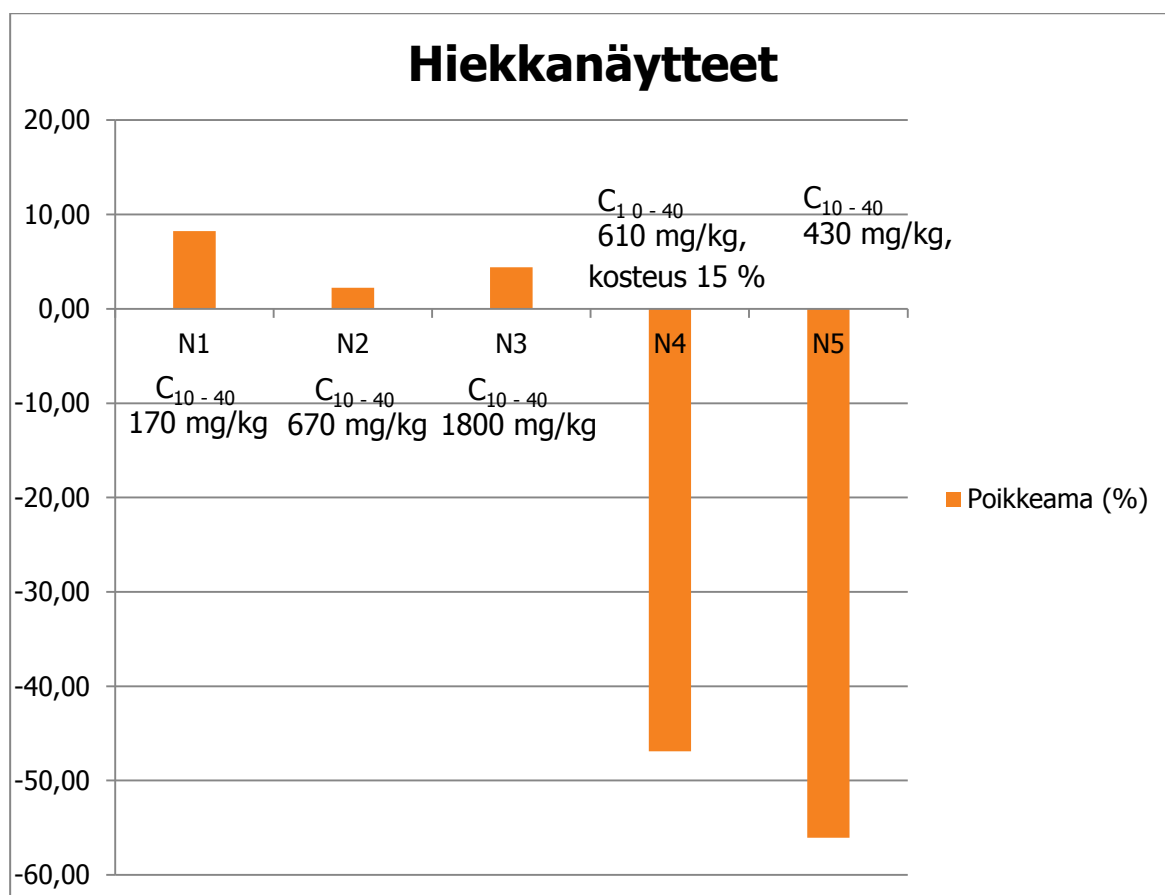
Taulukossa 4 on esitetty yhteenveto analysoiduista näytteistä sekä koetuloksista. Maalajien lyhenneet tarkoittavat maalajeja Hk = hiekka ja laSa = laiha savi. Laboratorioanalyysien tutkimustodistus on esitetty liitteessä 4.

Taulukko 4. Analysoitujen näytteiden yhteenvetotaulukko.

Näyte	Maalaji	Haju 0 - 3	PetroFLAG (mg/kg)	Laboratorio C ₁₀ - C ₄₀ (mg/kg)	Kuiva-aine (%)
N1	Hk	0-1	184	170	100
N2	Hk	1-2	685	670	100
N3	Hk	2	1 879	1 800	100
N4	Hk, kosteus 15 %	1-2	324	610	85
N5	Hk, kosteus 28 %	1-2	189	430	72
N6	laSa	0-1	527	420	76
N7	laSa	1	454	820	75
N8	laSa	1-2	821	1 200	76
N9	Hk, humus 5 %	0	226	31	97
N10	Hk, humus 25 %	0	476	150	83

5.3.1 Hiekkanäytteet

Kuviossa 9 on kuvattu hiekkanäytteiden N1 - N5 PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeamat verrattuna laboratoriossa näytteille määritettyihin öljyhiilivetyjakeiden C₁₀ - C₄₀ summapitoisuuksiin. Tulokset on esitetty kenttäanalyysin kokonaishiilivetyypitoisuuden poikkeamana (%).



Kuvio 9. Hiekkänäytteiden N1 - N5 PetroFLAG:lla määritettyjen kokonaishiilivetytyyppitoisuuksien poikkeamat (%) verrattuna laboratoriossa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden C₁₀ - C₄₀ summapitoisuuteen.

Laboratorioanalyysissä näytteissä N1 - N3 todettiin öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuudet 170 mg/kg, 670 mg/kg ja 1 800 mg/kg. Näytteiden N1 - N3 kenttäanalyysillä määritetyt kokonaishiilivetytyyppitoisuuksien poikkeamat ovat 2,2 – 8,2 % (14 - 79 mg/kg) laboratoriossa määritettyä summapitoisuuksia suurempia. Poikkeamat pysyvät tasaisen pieninä näytteiden pitoisuustasojen kasvaessa näytteiden N1 - N3 osalta, eivätkä poikkeamat kasva korkeammilla pitoisuustasoilla (taulukko 4). Tuloksista voidaan todeta PetroFLAG-kenttäanalyysin olevan varsin tarkka verrattuna laboratoriotulokseen kuivissa hiekkamaissa, joissa orgaanisen aineksen osuus on pieni.

Nostettua kosteuspitoisuutta edustavissa hiekkänäytteissä todettiin laboratoriossa öljyjakeiden summapitoisuudet N4 = 610 mg/kg ja N5 = 430 mg/kg. Pitoisuudet laimenivat hieman kosteuspitoisuuden nostamisen jälkeen verrattuna näytteeseen N2 (670 mg/kg), mikä selittyy öljyhiilivetyjen osittaisella liukenemisella veteen. Näytteiden N4 - N5 kokonaishiilivetytyyppitoisuudet ovat näytteessä N4 46,1 % ja näytteessä N5 56,1 % laboratoriossa määritettyä summapitoisuutta pienemmät. Näytteen N4 kosteuspitoisuus oli tavoitteiden mukaisesti laboratoriossa määritetyn kuiva-ainepitoisuuden perusteella 15 %. Vastaavasti näytteen N5 kosteuspitoisuudeksi todettiin laboratoriossa 28 %, mikä jää näytteen tavoitekosteuspitoisuudesta (40 %). Tuloksista havaitaan, että maanäytteen kosteuspitoisuuden noustessa, PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetytyyppitoisuus on laboratorion summapitoisuutta pienempi ja poikkeama kasvaa laboratoriopitoisuuteen verrattuna. Poikkeama kasvaa selvästi kosteuspitoisuuden noustessa 15 % tasolle näytteessä N4 verrattuna kuivaan hiekkänäytteeseen N2. Näytteessä N5 kosteuspitoisuuden lähes kaksinkertaistuessa (28 %), poikkeama kasvaa

enää 9,1 prosenttiyksikköä verrattuna näytteeseen N4. Aistinvaraisesti arvioituna näyte N4 edustaa selkeästi märkää hiekkamaata. Näytteen N5 kosteuspitoisuus vastaavasti on aistinvaraisesti hiekkamaalle poikkeavan korkea. Käytännössä näytteen N5 hiekka oli kosteuspitoisuudella 28 % täysin vedellä kyllästynyttä, jolloin näytteen tilavuudesta noin puolet oli vettä (kuva 5). Hienorakeiselle savi- tai silttimaalle vastaava kosteuspitoisuus on varsin tyypillinen, eikä näytteessä havaita tällöin yhtä paljon maa-ainekseen sitoutumatonta vettä.



Kuva 5. Kosteuspitoisuutta 28 % edustava hiekkänäyte N5. Näytteen tilavuudesta arviolta noin puolet on vettä. (Kuva Jarno Lappalainen 2014)

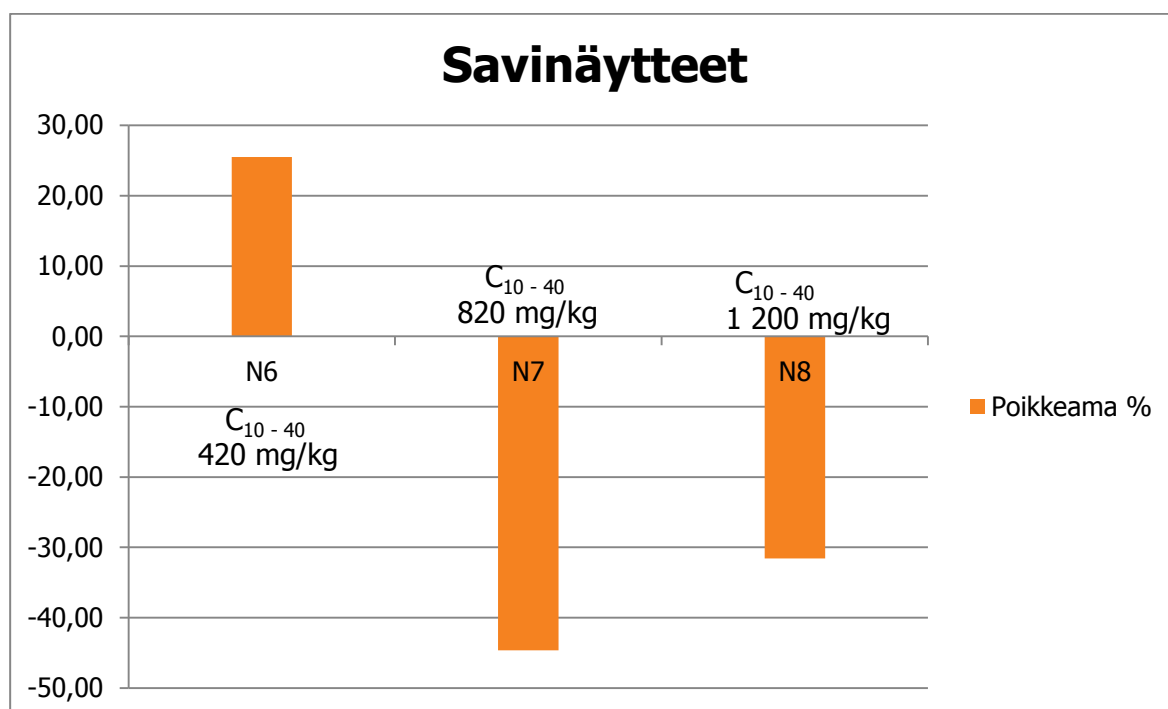
PetroFLAG-kenttäanalyysi mittaa kokonaishiilivetyypitoisuutta punnitun osanäytteen kokonaispainosta, joten näytteen kosteuspitoisuuden kasvaessa hiilivetyjä sisältävän kiintoaineksen osuus jää analyysissä punnittua massaa pienemmäksi (kuva 6). Pienemmäksi jäävä kiintoaineksen osuus pienentää analyysin tulosta verrattuna kuivaan näytemäärään. Laboratorioanalyysissä näyte kuivatetaan ja öljyhiilivetyypitoisuuksissa huomioidaan laskennallisesti poistuneen veden osuus tulokseen. Kuvios-
ta 9 havaitaan, että kenttäanalyysin tuloksen poikkeama kasvaa kosteuspitoisuuden kasvua enemmän vertailtaessa näytteitä N2 ja N4. Vastaavasti kenttäanalyysin poikkeaman kasvu on vähäinen näytteiden N4 ja N5 välillä. Havaintojen perusteella tuloksista voidaan todeta näytteen sisältämän veden heikentävän hiilivetyjen uuttumista maa-aineksesta uuttoliuokseen.



Kuva 6. Näytteiden N4 (etualalla vasen) ja N5 (oikealla) 10 g osanäytteet punnittuina uuttoputkiin. Näytteen N4 hiilivetyjä sisältävän kiintoaineen määrä sekä tilavuus ovat korkeamman kosteuspitoisuuden vaikutuksesta huomattavasti näytettä N5 pienemmät. (Kuva Jarno Lappalainen 2014)

5.3.2 Savinäytteet

Kuviossa 10 on kuvattu savinäytteiden N6 - N8 PetroFLAG-kenttäanalyysin erot verrattuna laboratorioissa näytteille määritettyihin öljyhiilivetyjakeiden $C_{10} - C_{40}$ summapitoisuuksiin. Tulokset on esitetty kenttäanalyysin kokonaishiilivetypitoisuuden poikkeamana (%). Kuvaajan palkkien vieriset numerot arvoit kuvaavat poikkeamaa yksikössä mg/kg.



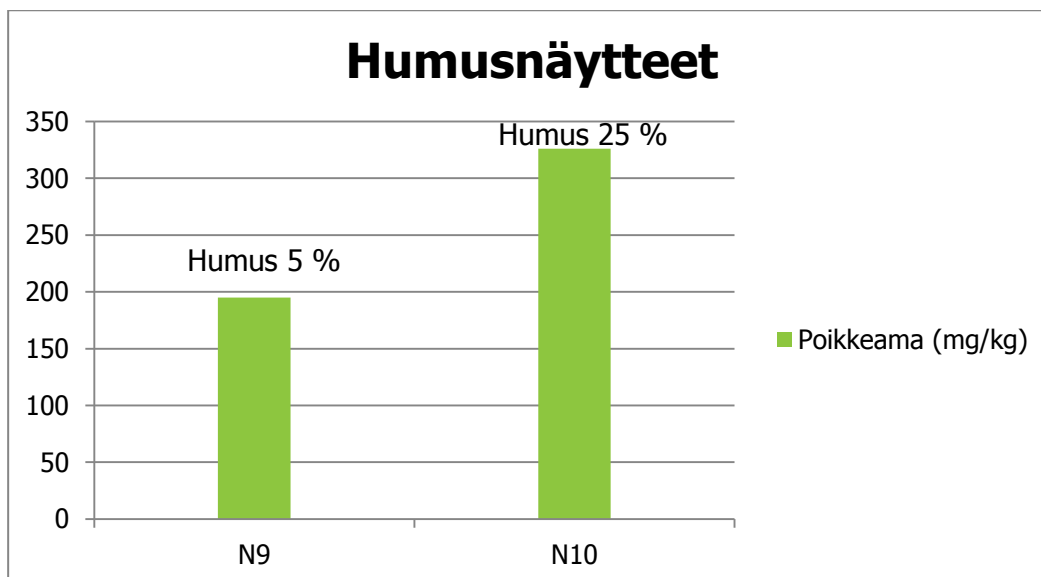
Kuvio 10. Savinäytteiden N6 - N8 PetroFLAG:lla määritettyjen kokonaishiilivetypitoisuuksien poikkeamat (%) verrattuna laboratorioissa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden $C_{10} - C_{40}$ summapitoisuuteen.

Kenttäanalyysillä määritetty kokonaishiilivetytypitoisuus verrattuna laboratoriopitoisuuteen on näytteessä N6 25,5 % (107 mg/kg) laboratoriopitoisuutta suurempi. Näytteiden N7 ja N8 osalta pitoisuudet ovat laboratorion summapitoisuutta 44,6 % (366 mg/kg) ja 31,6 % (379 mg/kg) pienemmät. Tuloksissa havaitaan luvussa 4.3.3 kuvatun tilastoinnin tavoin hajontaa kenttäanalyysituloksien poikkeamissa. Hienorakeisten maiden, kuten saven ja siltin analysoinnissa aiheutuu vaikeuksia saada analysoitava näyte homogeeniseksi, koska sitkeinä maa-aineksina ne omaavat huonon sekoitettavuuden. Ominaisuuksista seuraa käytännössä maanäytteessä öljyhiilivetyjen jakaantumista pistemäisesti, jolloin näytteessä esiintyy yksittäisiä keskimääräistä pitoisuustasoa korkeamman sekä alieamman pitoisuuden alueita. Öljyjakeiden pistemäinen jakautuminen aiheuttaa savi- ja siltinäytteiden tuloksiin hajontaa, sillä näytteen esikäsittelyssä analyysiä varten erotettavan osanäytteen saaminen keskimääräistä pitoisuustasoa vastaavaksi homogeeniseksi näytteeksi on vaikeaa. Esikäsittelyvaiheesta aiheutuvaa hajontaa tapahtuu sekä kenttäanalyysin että laboratorioanalyysien esikäsittelyssä. Savinäytteiden huono sekoitettavuus vaikeutti myös koenäytteiden valmistusta tasalaatuisiksi ennen suoritettuja analyysijä. Tämä havaitaan näytteen N6 laboratoriossa määritetyn pitoisuuden (420 mg/kg) ollessa tavoitepitoisuutta (300 mg/kg) suurempi. Poikkeavuuden selittää todennäköisesti, että näytteeseen lisätty diesel imeytyi pistemäisesti osaan näytetilavuutta ja näytteenä laboratoriossa erotettu osanäyte koostui keskimääräistä pitoisuustasoa korkeammasta öljyhiilivetytypitoisuudesta. Todellisissa maaperäoloissa öljyhiilivedyt imeytyvät maa-ainekseen myös savi- ja siltinäytteiden osalta tasaisemmin kuin tutkimuksessa analysoiduissa näytteissä.

Näytteiden N6-N8 kosteuspitoisuudet olivat laboratoriomäärityksen perusteella 24 - 25 %, mikä osaltaan selittää näytteiden N7 ja N8 laboratoriopitoisuutta pienemmät kenttäanalyysillä määritetyt kokonaishiilivetytypitoisuudet. Öljyhiilivetyjen uuttuminen maanäytteestä uuttoliuokseen on huonompaa hienorakeisilla maa-aineksilla verrattuna karkearakeisiin maa-aineksiin, mikä selittää myös osaltaan näytteiden N7 ja N8 negatiiviset poikkeamat laboratoriopitoisuuteen verrattuna. Hienorakeiselle maa-ainekselle on ominaista sitoa itseensä uuttoliuosta ja sen mukana hiilivetyjä uuttovaiheessa, mikä huomataan konkreettisesti PetroFLAG-analyysissä suodatusvaiheessa kehitinnesteeseen suotautuvan uuttoliuoksen pienempänä määränä verrattuna karkearakeisiin maalajeihin.

5.3.3 Humusnäytteet

Kuviossa 11 on kuvattu öljyhiilivetyjä sisältämättömästä hiekkamaasta valmistettujen humusnäytteiden N9 ja N10 PetroFLAG-kenttäanalyysin poikkeamat verrattuna laboratoriossa näytteille määritettyihin öljyhiilivetyjakeiden C_{10} - C_{40} summapitoisuuksiin. Tulokset on esitetty kenttäanalyysin kokonaishiilivetytypitoisuuden poikkeamana (mg/kg).



Kuvio 11. Humusnäytteiden N9 ja N10 PetroFLAG:lla määritettyjen kokonaishiilivetyypitoisuuksien poikkeamat (mg/kg) verrattuna laboratorioissa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden C₁₀ - C₄₀ summapiitoisuuteen.

Näytteen N9 (humuspitoisuus 5 %) kenttäanalyysillä määritetty kokonaishiilivetyypitoisuus on laboratorioissa määritettyyn öljyjakeiden summapitoisuuteen verrattuna 195 mg/kg suurempi ja näytteessä N10 (humuspitoisuus 25 %) 326 mg/kg laboratoriopitoisuutta suurempi. Prosentuaalisesti tarkasteltuna poikkeamat ovat varsin korkeita (N9 = 629,1 % ja N10 = 217,3 %). Aistinvaraisesti havainnointuna 5 % humuspitoisuutta edustaneessa näytteessä N9 ei silmämääräisesti juurikaan havaittu humusta hiekkamaan seassa. Vastaavan luokan humuspitoisuutta esiintyy paljon ns. vähähumuksissa luonnonmaissa. Näytteen N10 humuspitoisuus 25 % oli havaittavissa selkeästi aistinvaraisesti, jolloin näyte muuttui selvästi tummemmaksi humuksen vaikutuksesta ja näytteestä oli selkeästi havaittavissa irtonaisia humuspartikkeleja (Kuva 7).



Kuva 7. Humuspitoisuutta 25 % edustava näyte N10, vaalea hiekkamaa muuttui humuksen vaikutuksesta tummaksi. (Kuva Jarno Lappalainen 2014)

Näytteiden öljyhiilivetyjakeiden C_{10} - C_{40} määrittämisessä käytetty laboratorioanalyysimenetelmä reagoi osittain analysoitavien näytteiden sisältämään orgaaniseen ainekseen, mikä selittää näytteissä N9 ja N10 todetut öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuudet 31 mg/kg sekä 150 mg/kg. Tulosten perusteella orgaanisen aineksen pitoisuudet edustavat laboratoriotuloksessa pääasiassa raskaita öljyhiilivetyjakeita C_{21} - C_{40} . Humuspitoisuuden viisinkertaistuksessa näytteestä N9 näytteeseen N10, kasvaa laboratoriossa määritetty öljyjakeiden summapitoisuus myös noin viisinkertaiseksi näytteiden välillä, mikä viittaa tulosten perusteella selvään korrelaation orgaanisen aineksen määrän ja laboratoriopitoisuuden välillä. Vastaavasti kenttäanalyysin kokonaishiilivetyypitoisuus kasvaa vain noin 1,1 - kertaiseksi humuspitoisuuden viisinkertaistuksessa näytteiden N9 ja N10 välillä (taulukko 4), mikä tarkoittaa prosentuaalisesti tarkasteltuna korkeammilla humuspitoisuuksilla kenttäanalyysin pienempää poikkeamaa verrattuna laboratoriotulokseen. Laboratorioanalyysin reagointi orgaaniseen ainekseen pienentää osittain kenttäanalyysin todellisia poikkeamia, koska todellisuudessa näytteissä ei esiinny öljyhiilivetyjakeita.

5.4 Virhetarkastelu

Näytteiden valmistuksen sekä analysoinnin aikana näytteisiin lisätyn dieselin haihtuminen oli mahdollista useassa vaiheessa:

- näytteiden valmistus
- esikäsittely PetroFLAG-analyysiin
- säilytys ja laboratorioon lähetys
- esikäsittely laboratorioanalyysiin.

Todennäköisesti merkittävin osuus öljyhiilivetyjen haihtumisesta tapahtui näytteiden valmistuksen yhteydessä, mikä havaittiin näytteiden todellisten pitoisuuksien jäädessä tavoitepitoisuuksia pienemmiksi. Valmistuksessa tapahtuneella öljyhiilivetyjen haihtumisella ei ole kuitenkaan suoranaista vaikutusta kenttäanalyysin poikkeamiin verrattuna laboratoriotuloksiin, sillä näytteiden analysointi PetroFLAG:lla sekä laboratorioanalyysin toteutettiin erikseen näytteiden valmistuksen jälkeen luvun 5.1 mukaisesti. Näytteiden valmistusvaiheessa kenttäanalyysiin sekä laboratoriomääritykseen menevät osanäytteet erotettiin erillisiin näytteenottopusseihin. Näytteiden esikäsittely kestää suunnilleen saman ajanjakson sekä PetroFLAG-kenttäanalyysin että laboratorioanalyysin osalta, joten näytepusseista tapahtuvasta esikäsittelyiden aikaisesta haihtumisesta ei aiheudu merkittävää eroavaisuutta analyysien välillä. Tarkastelun perusteella haihtumisesta aiheutuva eroavaisuus kenttäanalyysin ja laboratoriopitoisuuden välille on mahdollista näytteiden laboratorioon lähettämisen sekä laboratoriopitoisuuden aikana, jolloin öljyhiilivetyjakeiden pitoisuudet voivat laimeta kenttäanalyysien tuloksista laboratoriomääritysvaiheeseen mennessä. Näytteiden säilytys kaasutiivissä näytteenottopusseissa ja kylmässä sekä dieseljakeiden varsin vähäinen haihtuvuus (taulukko 1) huomioiden, näytteiden kuljetuksen sekä säilytyksen aikaisen haihtumisen vaikutus tutkimustuloksiin on varsin vähäistä.

Näytteet N1 - N5 sekä N9 - N10 valmistettiin hienojakeisesta hiekkamaasta, joten näytteisiin valmistusvaiheessa lisätty diesel tai humus sekoittui tasalaatuiseksi, homogeeniseksi seokseksi maanäytteessä. Tasaisesti sekoittuneissa hiekkänäytteissä pistemäisesti esiintyvien, keskimääräisistä pitoi-

suustasoista poikkeavien diesel- tai humuspitoisuuksien osuus on todella pieni, joten näytteiden koostumuksen osuus tutkimustulosten virhemarginaaliin hiekkänäytteissä on vähäinen. Vastaavasti savinäytteissä N6 - N8 maa-aineksen huonon sekoittuvuuden seurauksena tasaisen dieselpitoisuuden saaminen valmistusvaiheessa ympäri näytetilavuutta oli vaikeaa. Öljyhiilivetytypitoisuuksien epätasaisesta koostumuksesta seuraa mahdollisesti tuloksien vääristymistä kenttäanalyysien sekä laboratoriomääritysten osalta ja samalla tutkimustulosten virhemarginaalin kasvua.

PetroFLAG-kenttäanalyysit toteutettiin valmistajan menetelmäohjeen mukaisesti, joten mittausteknisten virheiden osuus tutkimuksen kenttäanalyysituloksissa on vähäinen. Laboratorioanalyysit toteutettiin standardiohjeiden ISO 11046 ja ISO 16703 mukaisella öljyhiilivetyjen määrittämiseen soveltuvalla analyysimenetelmällä, jonka mittausepävarmuudeksi ilmoitetaan 31 %. Mittausepävarmuuden suuruuden perusteella, määritettyjä laboratoriopitoisuuksia ei voida pitää absoluuttisina, vaan todellinen pitoisuus voi olla $\pm 31 \%$ esitetystä pitoisuudesta.

5.5 Johtopäätökset

Tutkimustulosten perusteella PetroFLAG-kenttäanalyysi reagoi maanäytteen sisältämään orgaaniseen ainekseen. Tutkimustuloksilla on selvä yhteys luvun 4 mukaisessa tilastoinnissa pienillä öljyhiilivetytypitoisuuksilla esiintyvään kenttäanalyysin laboratoriopitoisuutta suurempiin poikkeamiin. Vastaavasti maanäytteen kosteudella on tutkimustulosten perusteella ominaisuus pienentää PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetytypitoisuutta. Tutkimuksen havainnoilla on yhteys tilastoituihin kosteisiin näytteisiin, joiden keskimääräisestä poikkeava kenttäanalyysituloksia oli keskimäärin selvästi pienempi kuin laboratoriotulos.

Vähähumuksisissa ja kuivassa hiekkamaassa PetroFLAG-kenttäanalyysi on tutkimustulosten perusteella erittäin tarkka verrattuna laboratorioissa määritettyyn öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen. Tulosten perusteella mittaustarkkuus ei heikkene öljyhiilivetytypitoisuuksien kasvaessa näytteessä. Luvun 4 mukaisen tilastoinnin perusteella kenttäanalyysitulosten poikkeamissa oli enemmän hajontaa pitoisuustasojen kasvaessa, mutta tutkimustulosten perusteella tilastoinnin poikkeamat selittyvät muilla näytteen ominaisuuksilla sekä näytteenotto- ja analyysintekijöillä. Tutkimuksen perusteella savinäytteissä esiintyy hajontaa luvun 4 tilastoinnin mukaisesti. Virhetarkastelun perusteella savinäytteiden dieselpitoisuudet jakautuivat mahdollisesti pistemäisesti, mikä osittain selittää hajontaa tuloksissa. Kosteus sekä savinäytteiden ominaisuus imeä uuttoliuosta pienentävät osatekijöinä savinäytteiden kokonaishiilivetytypitoisuuksia, mutta näytteen esikäsittelyllä on merkittävä vaikutus hienorakeisten maalajien tuloksiin niin kenttäanalyysien kuin laboratoriomääritysten osalta.

6 TULOKSIEN SOVELTAMINEN

Mikäli maanäytteessä esiintyy aistinvaraisesti havainnoituna selvästi humusta, saattaa PetroFLAG-kenttäanalyysin antamat kokonaishiilivetypitoisuudet olla VNa:n 214/2007 mukaisen öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuden kynnysarvotason (300 mg/kg) ylittäviä, vaikka näyte ei todellisuudessa sisällä öljyjakeita. Tarkastelun perusteella myös laboratorioanalyysi reagoi osittain näytteen sisältämään orgaaniseen ainekseen, mutta tutkimuksen perusteella laboratoriopitoisuudet jäävät selvästi kynnysarvotason alapuolelle myös selvästi humuksisessa maanäytteessä N10. Pilaantuneen maaperän kunnostuksen tai tutkimuksen aikaisessa näytteenotossa tulee pyrkiä näytteenottovaiheessa minimoimaan maanäytteeseen päätyvän humuksen määrää, mikäli toimenpiteen toteuttaminen on käytännössä mahdollista, jolloin humuksen aiheuttamat vääristymät kenttäanalyysitulokseen ovat mahdollisimman pienet. Mikäli analysoitava maanäyte sisältää aistinvaraisesti selvästi humusta eikä näytteessä ole syytä olettaa esiintyvän öljyhiilivetyä, voidaan kunnostuksen tai tutkimuksen aikaisessa päätöksenteossa huomioida humuksen aiheuttama vääristymä näytteen pitoisuuksia analysoitaessa tai kenttäanalyysitulosta tulkittaessa.

Massanvaihtona suoritettavissa pilaantuneiden maiden kunnostuksissa päätyy kaivantoon usein vettä joko sadevedesien tai pohjaveden virtauksen seurauksena. Kenttäanalyysitulokseen kohdistuvan maaperän kosteuden vaikutuksen minimoimiseksi ennen näytteenottoa kaivannosta tulisi poistaa vesi ja mahdollisuuksien mukaan kaivaa (hienorakeiset maa-ainekset) kostea maakerros pois ennen näytteenottoa. Toimenpiteet ovat erityisen perusteltuja, mikäli näytteenottoalueella on syytä olettaa esimerkiksi aistinvaraisten havaintojen perusteella olevan kunnostustyön tulokseen vaikuttavia öljyhiilivetypitoisuuksia. Mikäli maanäyte on aistinvaraisesti selvästi kostea, tulee tutkimustulosten perusteella kenttäanalyysituloksessa käyttää vähintään varmuuskerrointa 1,5. Käytännössä varmuuskerroin tarkoittaa, että maanäytteen kenttäanalyysillä määritetyn kokonaishiilivetypitoisuuden tulee olla vähintään 50 % kunnostustavoitepitoisuutta pienempi. Tuloksien perusteella maanäytteen näytteenottoon sekä esikäsittelyyn tulee kiinnittää huomiota kenttäanalyysitulokseen vaikuttavien epävarmuusparametrien vähentämiseksi. Näytteenottovaiheessa tulee pyrkiä minimoimaan näytteeseen päätyvän orgaanisen aineksen sekä veden osuus huomioiden kuitenkin maanäytteen öljyhiilivetypitoisuuksien edustavuus näytteenottoalueella. Ennen näytteiden analysointia tulee etenkin hienorakeisten näytteiden esikäsittelyyn kiinnittää huomiota ja pyrkiä saamaan näyte mahdollisimman homogeeniseksi huolellisesti sekoittamalla.

Kokonaisuutena kenttäanalyysitulokseen vaikuttaa yleensä usea osatekijä samanaikaisesti, joten tuloksista ei voida päätellä täysin suoria johtopäätöksiä sovellettavuuden osalta. Etenkin orgaanisen aineksen ja kosteuden vaikutukset PetroFLAG-kenttäanalyysitulokseen ovat osittain toisensa pois sulkevia tekijöitä, joten aistinvaraiset arviot ovat myös keskeisessä roolissa arvioitaessa analysoitavan näytteen öljyhiilivetypitoisuutta.

7 YHTEENVETO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli Ramboll Finland Oy: n toimeksiannosta selvittää kenttäanalyysimäärityksen tulokseen vaikuttavia osatekijöitä eriteltynä vaiheittain näytteenoton, näytteen esikäsittelyn, kenttäanalyysimäärityksen sekä laboratorioanalyysin tarkasteluihin. Merkittävä työn osatavoite oli vertailla öljyhiilivetyjen määritykseen käytettävän PetroFLAG-kenttäanalyysin antaman kokonaishiilivetypitoisuustuloksen luotettavuutta verrattuna akkreditoiduissa laboratoriomäärityksissä määritettävään öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuteen sekä selvittää maaperäolosuhteiden vaikutusta PetroFLAG: n mittaustulokseen.

Työssä kerättiin Ramboll Finland Oy:n Kuopion toimiston työmaa-arkistoista koontitaulukkoon 191 maanäytteen tulokset, joista oli määritetty PetroFLAG-kenttäanalyysillä kokonaishiilivetypitoisuus ja varmennettu öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuus laboratorioanalyysin sekä dokumentoitu muut maanäytteen keskeiset ominaisuudet. Koontitaulukkoon kerätyistä näytteistä tilastoititiin ja vertailtiin PetroFLAG-kenttäanalyysin kokonaishiilivetypitoisuuksien poikkeamia verrattuna laboratoriopitoisuuksiin, millä pyrittiin tilastollisten lähtökohtien lisäksi selvittämään maanäytteen eri ominaisuuksien vaikutusta kenttäanalyysitulokseen. Tilastoinnin havaintojen perusteella valmistettiin luvussa 5 kuvattun laboratoriotutkimuksen 10 maanäytteen koesarja, joilla tutkittiin öljyhiilivetyjakeiden pitoisuustasojen, eri maalajityyppien, kosteuden sekä orgaanisen aineksen vaikutusta PetroFLAG-kenttäanalyysitulokseen. Kokeissa vertailtiin PetroFLAG-tuloksen pitoisuuksia verrattuna laboratoriomäärityksin varmennettuihin näytteiden öljyhiilivetyjakeiden summapitoisuuksiin. Saatujen tulosten perusteella vähähumuksisessa ja kuivassa hiekkamaassa PetroFLAG-kenttäanalyysitulokset on erittäin tarkka verrattuna laboratoriotulokseen. Maanäytteen merkittävä kosteuspitoisuus aiheuttaa PetroFLAG-tulokseen selvän negatiivisen poikkeaman ja maanäytteen sisältämä korkea orgaanisen aineksen määrä nostaa PetroFLAG: n kokonaishiilivetypitoisuutta ja aiheuttaa suuremman poikkeaman verrattuna laboratoriopitoisuuteen. Havaintojen perusteella maanäytteen esikäsittelyllä ja näytteen sekoittamisen onnistumisella on merkittävä vaikutus kenttäanalyysituloksen luotettavuuteen etenkin hienorakeisilla maalajeilla.

Työn tulosten perusteella saatiin kokonaisuutena tietoa kenttäanalyysimääritykseen vaikuttavista osatekijöistä. Lisäksi työssä saatiin kokeellisesti selvittämällä tietoa maanäytteen sisältämän kosteuden ja orgaanisen aineksen vaikutuksesta PetroFLAG-kenttäanalyysitulokseen. Työssä ei tutkittu PetroFLAG: n mittalaitteen asetusten vaikutusta mittaustuloksiin. Saatut tulokset ohjaavat työn toimeksiantajaa tulkitsemaan eri maaperäolosuhdetekijöiden vaikutusta PetroFLAG-kenttäanalyysimääritykseen ja saamaan kenttäanalysoinnilla laboratoriotuloksiin nähden vertailukelpoisia johtopäätöksiä myös haastavammissa maaperäoloissa. Optimimaalisissa maaperäoloissa PetroFLAG-kenttäanalyysi on tutkimuksen perusteella erittäin tarkka analyysimenetelmä ja vertailtuna muihin öljyhiilivetyjen määritykseen soveltuviin kenttäanalyysimenetelmiin monikäyttöinen ja Suomen maaperäoloihin hyvin soveltuva kenttäanalyysivaihtoehto.

LÄHTEET

Chemetrics Inc: n www-sivut. Chemetrics Remedaid-kenttäanalyysin tuotekuvaus. [Viitattu 14.2.2014]

Saatavissa: <http://www.chemetrics.com/Total+Petroleum+Hydrocarbons+%28TPH%29+in+Soil>

Dexil Ltd: n www-sivut. PetroFLAG-kenttäanalyysin käyttöturvallisuustiedoite. [Viitattu 14.2.2014]

Saatavissa: http://www.dexsil.com/uploads/docs/petroflag_rev.7.pdf

GWM Engineering Oy: n www-sivut. PetroFLAG-kenttäanalyysin tuotekuvaus. [Viitattu 14.2.2014]

Saatavissa: <http://www.gwm-engineering.fi/petroflag2.html>

Jääskeläinen, R. 2009. Geotekniikan perusteet. Tampere: Tammertekniikka

Laakso, K. 1999. Saastuneiden maiden tutkimiseen soveltuvia kenttämittareita. Suomen ympäristökeskus.

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet. [Viitattu 17.2.2014].

Suomen ympäristökeskus.

Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38431/SY_23_2007.pdf?sequence=4

Suomen geoteknillinen yhdistys Ry. 2002. Ympäristögeoteknillinen näytteenotto-opas. [Viitattu

17.4.2014] Saatavissa: <http://www.getunderground.fi/web/page.aspx?refid=11>

Unidet States Environmental Protection Agency: n www-sivut. Chemetrics Remedaid-kenttäanalyysin testausraportti. [Viitattu 14.2.2014]

Saatavissa: https://www.chemetrics.com/products/pdf/epa_site_report.pdf

Ympäristöministeriö.2007.Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007. Helsinki: Edita.

nttämittauk										Aromaattiset hiilivedyt					Öljyhiilivetyjakeet ja oksygenaatit									
Kohde				Näytepiste			Maalaji		Alustihav.	Hiilivedyt	Kuiva- aine	Bent- seeni	Tolu- eeni	Etyyli- bentseeni	Ksy- leenit ³	TEX ⁴	MTBE	TAME	MTBE/ TAME ¹¹	C ₅ -C ₁₀ Bensiini	C ₁₀ -C ₂₁ Keskit.	C ₂₁ -C ₄₀ Raskaat	C ₁₀ -C ₄₀ sum.	
							arvio				0,02	-	-	-	1	-	-	-	0,1	-	-	-	-	300
									PetroFLAG		0,2	5	10	10	-	-	-	-	5	100	300	600	-	-
											1	25	50	50	-	-	-	-	50	500	1 000	2 000	-	-
											1 000	####	-	####	-	-	-	-	-	-	10 000	10 000	10 000	-
								0...3	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
	Kohde 1			Pohja2	Si,sa	0	86				<0,005	<0,005	<0,005	<0,01	<0,02	<0,01				<10	<23	<27	<50	
					Hk, HkMr, Hm	0	175			<0,005	<0,005	<0,005	<0,01	<0,02	<0,01				<10	<23	<27	<50		
	Kohde 2			NP3	HkMr,humus	0	64														<20	40	<65	
	Kohde 3			KK2	savi/siltti	2	1242														550	76	626	
				KK4	savi/siltti	1	726														150	830	980	
	Kohde 4			T3	siltti	1	177	84,3	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	<20	<40				
				K1	siltti	0	178	83,6	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	<20	<40				
				T5	HkMr,Si	0	534	89,8	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	84	104				
				T7	HkMr,Hk	0	1265	87,8 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	440	1100	1540				
				T39	Hk,HkMr	0	220	86,7 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	70	90				
				T40	Hk,HkMr	1	399	61,7 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	130	150				
				T41	Hk,HkMr	0	167	88,6 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	91	111				
	Kohde 5			K2	Hk,HkMr	0	95	93,3 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	<20	<40				
	Kohde 6			F23	siltti	1	186	90,7 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	78	31	109				
				JN7	siltti	0	122	77,0 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	57	77				
				JN14	HkMr	0	61	86,9 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	26	46				
	Kohde 7			JN16	HkMr	0	214	80,1 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10	<0,05	<0,05	<0,10	<5	<20	67	87				
	Kohde 7			Pohja2	HkMr	0	316	90,2 %												<50	<50	<50		
	Kohde 8																							
	Kohde 8			KP1	Mr	2	1584	93,9 %													440	1100	1546	
	Kohde 9			KK2		0	37	89,7 %													<50	<50	<50	
				KK3		0	106	93,4 %											<50	<50	<50			
	Kohde 10			N2		1--2	1 040		<0,01	<0,01	0,03	0,9	0,93	<0,01	<0,01	<0,02	30	1090	210	1300				
				N5		0-1	288		<0,01	<0,01	0,25	2,3	2,55	<0,01	<0,01	<0,02	50	270	240	510				
				N9			212		<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,07	<0,01	<0,01	<0,02	<30	200	<50	240				
	Kohde 11			RF5	siHk		112	84,1 %																
	Kohde 12			RF6	HkMr	0	2928	96,9 %													220	1900	2120	
	Kohde 13			RF2	Mr	0	292	88,6 %													<50	<50	80	
				RF10	siMr	0	192	87,9 %											160	<50	190			
				RF12	Sr	1--2	1641	87,0 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	1700	3500	5100				
	Kohde 14			RF3	Si	2	48	80,0 %	0,5 %	9,4	3,9	21,8	35,1	1,4	<0,05	1,45	54	29	16	45				
				RF6	Si	2	72	78,0 %	3	19	6,8	32,4	58,2	16	<0,05	16,05	78	37	<10	44				
	Kohde 15			KP4	HkMr		1288	98,3 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<30	100	1100	1200			
				KP6	HkMr		426	92,7 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<30	<50	270	290				
				KP7	HkMr		142	91,7 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<30	<50	130	140				
	Kohde 16			U5	siHk	0	217	88,4 %												<50	<50	<50		
				U10	siltti	0	424	83,3 %											<50	130	130			
				U12	Humus	0	709	73,8 %											<50	320	330			
				U14	siltti	0	218	74,3 %											<50	220	230			
				RF9		1--2	505	85,9 %										400	<50	410				
	Kohde 17			RF6	Hk	1	592	83,2 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,1	<0,05	<0,05	<0,1	<5,0	210	4000	4210				
	Kohde 18			RF8	siHk	1--2	1512	92,0 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,1	<0,05	<0,05	<0,1	130	1000	220	1220				

				Aistimittauk				Aromaattiset hiilivedyt					Öljyhiilivetyjakeet ja oksygenaatit								
Kohde				Näytepiste		Maalaji	Aistihav	Hiilivedyt	Kuiva-	Bent-	Tolu-	Etyyli-	Ksy-	TEX ⁴	MTBE	TAME	MTBE/ TAME ¹¹	C ₅ -C ₁₀ Bensiini	C ₁₀ -C ₂₁ Keskit.	C ₂₁ -C ₄₀ Raskaat	C ₁₀ -C ₄₀ sum.
						arvio				seeni	eeni	bentseeni	leenit ³								
										0,02	-	-	-	1	-	-	0,1	-	-	-	300
							PetroFLAG			0,2	5	10	10	-	-	-	5	100	300	600	-
										1	25	50	50	-	-	-	50	500	1 000	2 000	-
										1 000	####	-	####	-	-	-	-	-	10 000	10 000	10 000
							0...3	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)

Tutkimusraportti																					
Yleistiedot							Aromaattiset hiilivedyt					Öljyhiilivetyjakeet ja oksygenaattit									
Kohde				Näytepiste		Maalaji	Aistihav.	Hiilivedyt	Kuiva-	Bent-	Tolu-	Etyyli-	Ksy-	TEX	MTBE	TAME	MTBE/	C ₅ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₂₁	C ₂₁ -C ₄₀	C ₁₀ -C ₄₀
						arvio			aine	seeni	eeni	bentseeni	leenit ³	⁴			TAME ¹¹	Bensiini	Keskitt.	Raskaat	sum.
										0,02	-	-	-	1	-	-	0,1	-	-	-	300
								PetroFLAG		0,2	5	10	10	-	-	-	5	100	300	600	-
										1	25	50	50	-	-	-	50	500	1 000	2 000	-
										1 000	####	-	####	-	-	-	-	-	10 000	10 000	10 000
							0...3	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
	Kohde 28			RF3	Hk, Hm, Si	0	344	80,5 %											<50	<50	<50
				RF9	Hk, HkMr	1--2	2078	85,4 %											1600	200	1800
	Kohde 29			RF4	Sr	1	886												36	810	846
				RF6	Sr/Hk	1	796												<20	730	750
	Kohde 30			RF4		0-1	422												<50	370	380
	Kohde 31			RF5	Si, SiSa, Hk	0	79												<50	<50	<50
	Kohde 32			RF1	HkMr		1298												30	1200	1230
				RF2	Hk, sa, Lieju		422												<20	100	120
	Kohde 33			Seinä 1	hkMr,hk	1--2	1972	86,4 %										<30	620	1100	1800
				Seinä 6	HkMr, sasi, sihk		178	84,5 %											<50	140	160
				Pohja 9	sa, sisa,		16	79,8 %											<50	<50	<50
				Pohja 10	Sa, sisa,		140	79,3 %											<50	<50	<50
				Seinä 11	SiHk, Sasi		401	84,7 %											120	350	460
	Kohde 34			RF6	HkMr, Humus	0	112	95,6 %											<50	<50	<50
	Kohde 35			Oja 1	Humus	0	121	9,1 %											<50	50	90
	Kohde 36			Pohja 1		0	114	90,2 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,02	<20	<50	<50
				Pinta 1		0	206	92,5 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,02	<20	70	<27
	Kohde 37			Pohja 3	sisa	0	83	89,4 %											<50	<50	50
				Seinä 7	hksasi	0--1	225	92,5 %											60	<50	90
	Kohde 38			RF5	HkMr	0	76	92,0 %											16	<10	22
				RF6	HkMr	0	132	94,0 %											<10	<10	<10
	Kohde 39			RF1	Murske+asfaltti, Humus	0	1323	95,0 %											11	380	390
				RF3	Koksikuona	0	2166	94,0 %											71	1200	1300
				RF11	HkSr, Humus	0	509	90,0 %											31	430	460
	Kohde 40			RF9		0	242	87,5 %											170	50	220
	Kohde 41			Seinä 2	HkMr,SiMr	0	324	88,3 %											50	50	100
	Kohde 42			KK4	Savi, SiSa	0	97	64,5 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	<50	<50
				RF14	Savi, SiSa	0-1	231	67,9 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	90	<50	110
				Seinä 3	SiSa, HkMr	0	92	87,3 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	580	<50	590
				Seinä 6	HkMr,SiMr,SiSa	0	37	89,0 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	110	<50	110
	Kohde 43			Pohja 2	HkSi	0	180	89,9 %											90	<50	100
				PVJ			828	86,1 %											560	60	620
	Kohde 44			RF3	SiMr	2	2370	87,0 %											2400	340	2800
				RF5	SiMr	0-1	5296	87,0 %											1100	2400	3500
				RF7	Si, Turve	0-1	892	33,0 %											1100	540	1700
				RF22	Sr	0--1	2070	93,0 %											340	2300	2600
				RF23	Sr	0--1	6040	91,0 %											520	1800	2300
	Kohde 45			Seinä 3	SiMr, Savi	0-1	167	89,8 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<0,01		<30	250	<50	260
				Seinä 5	Hk, Sr	0	30												50	170	220
				Seinä 7	SiMr, Hk	1	257												940	700	1600

0 = pilaantumaton L = Luonnonmaa
1 = lievä T = Täyttömaa
2 = kohtalainen
3 = voimakas

				nttämittauk			Aromaattiset hiilivedyt					Öljyhiilivetyjakeet ja oksygenaatit											
Kohde				Näytepiste			Maalaji	Aistihav	Hiilivedyt	Kuiva-	Bent-	Tolu-	Etyyli-	Ksy-	TEX	MTBE	TAME	MTBE/	C ₅ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₂₁	C ₂₁ -C ₄₀	C ₁₀ -C ₄₀	
									aine	seeni	eeni	bentseeni	leenit					TAME	Bensiini	Keskit.	Raskaat	sum.	
										0,02	-	-	-	1	-	-	0,1	-	-	-	300		
								PetroFLAG		0.2	5	10	10	-	-	-	5	100	300	600	-		
										1	25	50	50	-	-	-	50	500	1 000	2 000	-		
										1 000	###	-	###	-	-	-	-	-	-	10 000	10 000	10 000	
							0...3	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	
				NP10	Sr, HkMr		0	1900												26	1600	1600	
Kohde 47				RF2	HkSr,louhe		0	1575	99,0 %											< 50	280	290	
				RF5	HkSr		0	1207	97,6 %											< 50	620	630	
				RF4	SiHk		0	172	91,6 %											<50	<50	<50	
										48	36	7	7	7	7	6	7	7	6	8	51	51	51
												####	####	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	477	646	905
												####	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	120	405	590
												0,00	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0	11	50	22
												0,00	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0	2400	2400	3500
												####	####	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	#DIV/O!	613	651	910
												7	7	7	7	6			6	8	28	30	28
												0				0		0					23
												0	0	0	0			0	0	17	19		
												0	0	0	0			0	0	6	2		
												0	0		0					0	0		0
<u>Viitearvovertailu, VnA 214/2007 ja Syke opas 98/2002:</u>										<u>Huomautukset:</u>					<u>Kosteus:</u>			<u>Aistihavainnot pilaantuneisuudesta:</u>					
X	tulos ylittää kynnysarvon			1.-12. = kts. VnA 214/2007					0 = kuiva					0 = pilaantumaton L = Luonnonmaa									
XX	tulos ylittää alemman ohjearvon			13. = Luvuissa mukana kaikki numeeriset tulokset. Jos tulos alle detektiorajan, on laskennassa tuloksena käytetty detektiorajaa.					1 = kostea					1 = lievä T = Täyttömaa									
XXX	tulos ylittää ylemmän ohjearvon			14. = Aistihavainto kosteudesta, kts. oheinen luokitus					2 = märkä					2 = kohtalainen									
XXXX	tulos ylittää suuntaa-antavan vaarallisen jätteen raja-arvon			15. = Aistihavainto pilaantuneisuudesta, kts. oheinen luokitus					3 = pv-tason alla					3 = voimakas									

nttamittauk												Aromaattiset hiilivedyt					Öljyhiilivetyjakeet ja oksygenaatit							
Kohde				Näytepiste		Maalaji	Lisätietoja	Aistihav.	Hiilivedyt	Kuiva-	Bent-	Tolu-	Etyyli-	Ksy-	TEX	MTBE	TAME	MTBE/	C ₅ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₂₁	C ₂₁ -C ₄₀	C ₁₀ -C ₄₀		
					arvio		havainnot			aine	seeni	eeni	bentseeni	leenit ³	⁴			TAME ¹¹	Bensiini	Keskit.	Raskaat	sum.		
											0,02	-	-	-	1	-	-	0,1	-	-	-	300		
									PetroFLAG		0,2	5	10	10	-	-	-	5	100	300	600	-		
											1	25	50	50	-	-	-	50	500	1 000	2 000	-		
											1 000	#####	-	#####	-	-	-	-	-	10 000	10 000	10 000		
								0...3	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)		
Kohde 48				NP4	SiMr			2	373															
				NP5	SiMr			2	1012															
				NP1	hkMr			1	630		<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,1			<0,1	49	530	140	670		
Kohde 49				KK1	sr, HKMr		sekalaista täyttoa, vähän roskaa	0-1	1538	83,0 %										70	240	310		
Kohde 50				Seinä 11	Hk			1	927	89,6 %	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,02	30	200	<50	200		
				Seinä 13	Hk			0-1	168	93,5 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	<50	<50		
Kohde 51				NP1	Hk, HkMr			0	59	92,7 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		<30	<50	<50	<50		
				NP6	Hk, HkMr		Fraktiointi näytteelle	1--2	2041	96,9 %	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01		<30	3000	370	3400		
				NP14	HKkMr, Humus		Humusta seassa	0	1658	94,3 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		<30	100	1000	1100		
				NP17	SiHkMr			1--2	1239	91,8 %	<0,01	0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	<0,01		390	1800	70	2300		
Kohde 52				Seinä 8	HkMr, sr			0	68	88,6 %	<0,01	0,03	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<30	<50	<50	<50		
Kohde 53				Pohja 1	Si, SiSa			0	52	90,7 %										<50	<50	<50		
				Seinä 5	SiMr, HkMr			0	154	90,6 %										130	<50	160		
Kohde 54				T2	Hk			0	13	82,1 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,04	<0,01	<0,01	<0,02	<5,0	<20	<20	<40		
				T4	Si			0	223	76,9 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,04	<0,01	<0,01	<0,02	<5,0	<20	<20	<40		
Kohde 55				T3	SrMr			0	110	90,6 %										<50	<50	<50		
				T6	Hk			0	26	93,5 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	60	<50	70		
Kohde 56				KK3/1	Sr			1	345	94,4 %										<20	65			
				KK3/2	Si			1	547	95,3 %										<20	100			
				KK7	Si			0	421	93,6 %										<20	97			
Kohde 57				Seinäma 3	SiHk				1028	89,4 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,1	<0,05	<0,05	<0,1	<5,0	780	120	900		
Kohde 58				KK6	Hk			0-1	263	91,8 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,04	<0,01	<0,01	<0,02		<20	<20	<40		
Kohde 59				NP3	HkMr, Palanut maa, Humus			0--1	1141		0,03	0,14	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<30	100	500	600		
				NP4	HkMr, Tumma		Fraktiointi suoritettu, Voimakkaita PAH- pitoisuuksia	1	2534		0,02	0,44	0,09	17	<0,01			<0,01	50	13000	13000	26000		
				NP12	hkSiMr, kiviä			0	704		<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<30	250	180	450		
				NP13	SiHkMr, Palanut			0	428		0,02	0,13	<0,01	<0,01	<0,01			<0,01	<30	<50	160	180		
Kohde 60				NP12	Louhe, Kivi				3015	90,2 %	<0,02	<0,02	0,59	6,6	7,21	<0,05	<0,05	<0,1	32	310	610	920		
				NP13	Hk, SiHk				666	96,7 %	<0,02	<0,02	0,03	0,37	0,42	<0,05	<0,05	<0,1	<5,0	<20	280	280		
Kohde 61				T3	Si			0	27	79,4 %										<20	<20	<40		
				T4	Murske			1	582	88,7 %										210	78	288		
Kohde 62				RF1 / 1	Sr			0	1268	93,8 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	120	940	1060		
				RF1 / 2	SiMr			0	199	86,7 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	210	240		
				RF3	Sr			0	368	93,2 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	210	220		
Kohde 63				S1				1	1943	92,4 %	<0,02	<0,02	<0,02	0,44	0,48	<0,05	<0,05	<0,01	61	1500	36	1536		
				S3				0	50	77,9 %										<20	<20	<40		
				P1				0	116	89,9 %										190	<20	210		
Kohde 64				KK2	Sr			0	37	89,7 %										<50	<50	<50		
				KK3	Sr			0	106	93,4 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	<50	<50		
				Varasto Kok.	Sr			0	1578	99,2 %										90	600	690		
				Varasto la.	Sr			0	655	98,5 %										<50	220	230		
Kohde 65				RF7	Sr			0	672	96,0 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	<50	<50		
				RF8	Murske			0	782	96,5 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	370	380		
				RF10	Hk, Turve		Kostean näyte, Turvetta seassa	0	19	79,0 %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	<30	<50	150	150		
Kohde 66				RF1	Murske			0	188	79,4 %										<50	70	80		
				RF14	Humus		Humusmaa	0	238	82,4 %										<50	60	60		
									46	39	27	27	27	27	27	22	22	30	26	43	43	40		
												0,02	0	0	3	2	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	102	1247	764	1581	
												0,02	0	0	0	0	#NUM!	#NUM!	#NUM!	50	205	195	310	
												0,02	0	0	0	0	0	0	0	30	60	36	60	
												0,03	0	1	17	7	0,0	0,0	0,0	390	13000	13000	26000	
												0,01	0	0	6	3	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	142	3037	2509	4938	
									26	27	27	26	26				30	21	28	20	26			
									1												0			
									0	0	0	1				0	5	11	22					

nttämittauk										Aromaattiset hiilivedyt					Öljyhiilivetyjakeet ja oksygenaatit							
Kohde				Näytepiste			Maalaji	Aistihav.	Hiilivedyt	Kuiva-	Bent-	Tolu-	Etyyli-	Ksy-	TEX	MTBE	TAME	MTBE/	C ₅ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₂₁	C ₂₁ -C ₄₀	C ₁₀ -C ₄₀
						arvio			aine	seeni	eeni	bentseeni	leenit ³					TAME ¹¹	Bensiini	Keskit.	Raskaat	sum.
										0,02	-	-	-	1	-	-	0,1	-	-	-	300	
								PetroFLAG		0,2	5	10	10	-	-	-	5	100	300	600	-	
										1	25	50	50	-	-	-	50	500	1 000	2 000	-	
										1 000	####	-	####	-	-	-	-	-	-	10 000	10 000	10 000
							0...3	(mg/kg)	%	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	
	Kohde 67			NP2		siHk	0	102	93,0 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
				NP4		siHk	0	58	93,0 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
				NP6		Mr	0	42	92,8 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
	Kohde 68			NP6		Moreeni	2	1652	93,9 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005					13	1300	62	1300	
	Kohde 69			NP2		Hk	0	273	90,4 %											<10	<45	<55
	Kohde 70			NP13		SiHk, Tumma	0-1	188	76,5 %											8,5	24	33
				NP16		SiHk	1--2	2880	84,4 %											2900	550	3500
	Kohde 71			NP1		Hk	0-1	106	88,3 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
				NP2		SiHk	1--2	895	88,4 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	1100	180	1300	
				NP4		SiHk	1	129	89,2 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
				NP9		Humus	0-1	175	95,0 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
	Kohde 72			NP5		Mr	1	3466	76,3 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005		3560	310	3800	
	Kohde 73			NP1			0	224	84,4 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10			<0,10	<50	40	150	190	
	Kohde 74			NP1		Mr	0	188	92,3 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<25	79	96	
				NP2		HkMr	1--2	602	94,1 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	10	410	<33	450	
				NP10		Sr	0-1	356	91,8 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<47	171	220	
	Kohde 75			NP6		Mr	0	42	92,8 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
	Kohde 76			NP4		Mr	0-1	366	89,4 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005			<0,005	<10	530	<20	530	
	Kohde 77			NP3		Mr	0--1	102	89,8 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
				NP6		Hm, Mr	0	204	84,6 %	<0,020	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	18	140	160	
	Kohde 78			NP1		Humus, Hk	0-1	160	83,7 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10			<0,10	<5	50	140	190	
				NP3		HkMr	1	268	80,5 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10			<0,10	<5	<20	60	<80	
	Kohde 79			NP7			1	1786	90,1 %	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,10			<0,10	<5	1200	160	1360	
	Kohde 80			NP2		Humus, Hk	1	204	70,1 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	100	19	120	
				NP5		Sr	3	842	87,9 %	0,35	27	24	106	157			<0,005	340	460	43	510	
				NP8		Mr	0-1	188	85,0 %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,010	<0,015			<0,005	<10	<20	<20	<40	
	Kohde 81			KK2		Hk	2	3856	95,0 %										1300	570	1800	
				KK6		Si, Kiviä	0	698	53,7 %										<23	160	160	
				KK7		Hk	0	249	80,2 %										<23	33	33	
				N4		HkMr, Sr	0	121	90,2 %											<23	46	<50
	Kohde 82			N5		Hk, HkMr	0	259	84,0 %											130	79	210
				KK12		Sr	0	893	95,5 %											68	490	550
				KK14		Hk	0-1	170	91,1 %											70	120	190
39										39	29	29	29	29	28	0	0	28	24	35	35	35
											0,35	27	24	106	157	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	121	737	169	766
											0,35	27	24	106	157	#NUM!	#NUM!	#NUM!	13	270	140	215
											0,35	27	24	106	157	0,0	0,0	0,0	10	9	19	33
											0,35	27	24	106	157	0,0	0,0	0,0	340	3560	570	3800
											####	####	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	190	1030	164	1060
											28	28	28	28	27			28	22	20	13	25
											0				1			0				10
											1	0	1	0				0	2	9	22	
											0	1	0	1				0	0	6	0	
											0	0		0						0	0	0

LIITE 2: MAALAJITUTKIMUS, HIEKKA



Savonia-amk
Yhdyskuntatekniikan laboratorio
PL 85 (Opistotie 2)
70101 KUOPIO
puh.

KIVIAINESTUTKIMUS

SFS-EN 933-1
pesuseulonta

Työmaa
Lajite

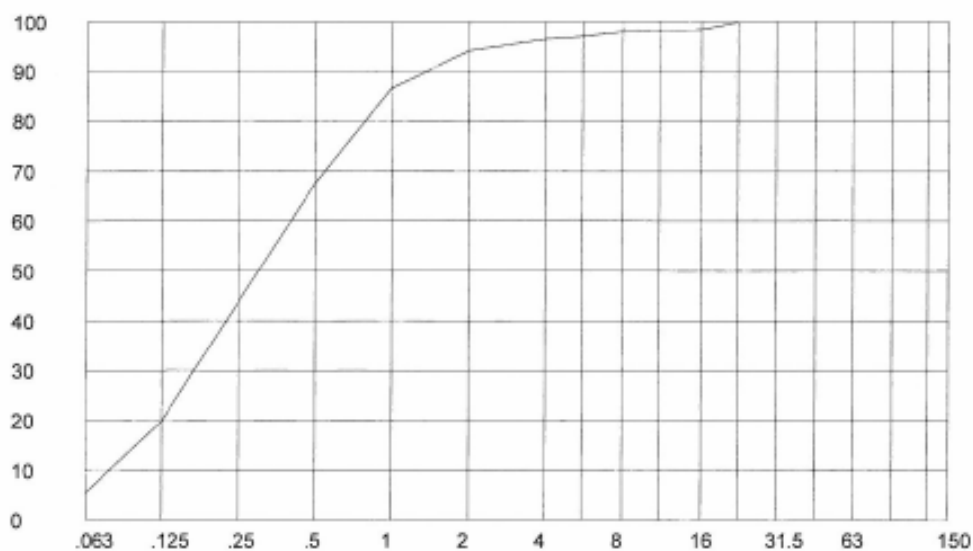
Kuopio
Hiekka

Näyte no
Päiväys

12.3.2014

Näytteen ottaja HK

# mm	seulalle jäi g	seulalle jäi %	läpäisy %
150			100
125			100
90			100
63			100
45			100
31.5			100
22.4			100
16	26.8	1.5	99
11.2	3.7	0.2	98
8	5.7	0.3	98
5.6	17	0.9	97
4	10.1	0.6	97
2	42.3	2.3	94
1	136.3	7.5	87
.5	348.7	19.2	68
.25	435.8	23.9	44
.125	436.4	24.0	20
.063	257.5	14.1	5.5
Pohja	99.9	5.5	



Pvm _____

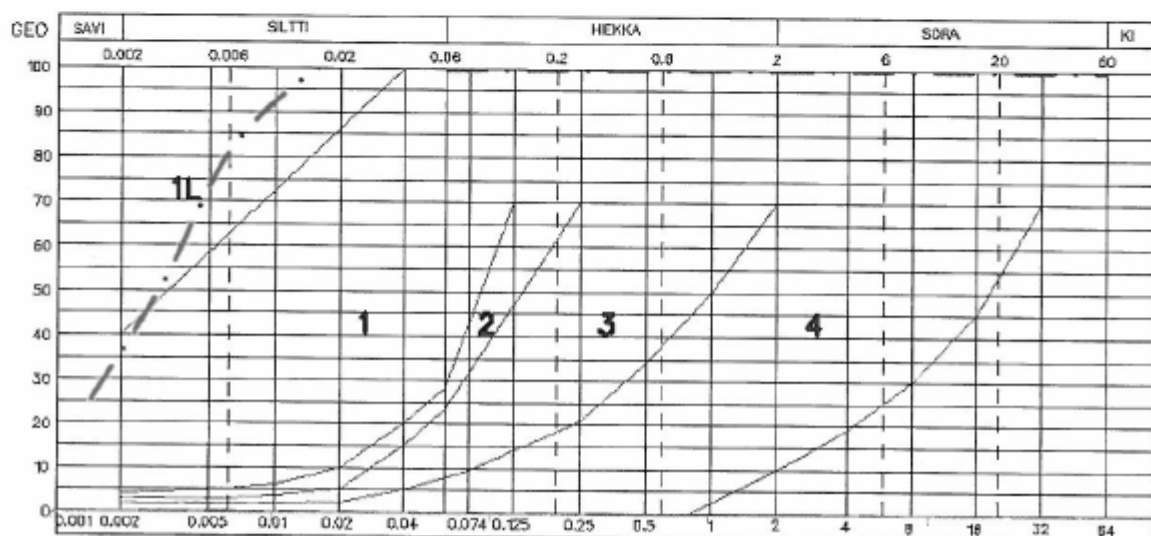
Tutki _____

HK

LIITE 3: MAALAJITUTKIMUS, SAVI

Kuvaajatunnus					
Näyte nro			4	5	6
Paikka			5_13	5_13	5_13
Syvyys [m]	3.50-4.00	4.00-4.10	4.10-5.00	5.00-5.30	5.30-6.50
Tapa	Lm	Lm	Kik	Kik	Kik
Korkeus					
Menetelmät (*)			4,5	4,5	2,3,4
Routivuus GEO	Routiva	Routiva	Routiva	Routiva	Routiva
Hienousluku %			392	123	47
Vesipitoisuus %			245.5	350.0	44.9
Humuspitoisuus %			31.1	12.4	
Turvetyyppi					
Maatuneisuusaste (von post)					
Kivisyys > 200 mm					
Kivisyys 63 - 200 mm					
0,063 mm läp. %					100
E-moduli MPa					
Maalaji	KTv	MTv	silj	silj	laSa

(*) 1. SFS-EN 933-1 (kuivaseulonta) 2. SFS-EN 933-1 (pesuseulonta) 3. PANK-2103 (hydrometri) 4. SFS-EN 1097-5 (vesipitoisuus) 5. SFS-EN 1744-1 (humuspitoisuus)



LIITE 4: LABORATORIOANALAYYSITODISTUS

Ramboll Analytics

Tutkimustodistus

Projekti: 1511395-002/1

Pvm: 3.4.2014

1/2

RAMBOLL

Ramboll Finland Oy / Kuopio

Kirjastokatu 4
70100 Kuopio

Tutkimuksen nimi:	Opinnäytetyö Lappalainen	Näytteenottopvm:	26.3.2014
		Näyte saapui:	28.3.2014
Näytteenottaja:	JLa	Analysointi aloitettu:	28.3.2014

Maanäytteet

	N1	N2	N3	N4	N5	Yksikkö	Menetelmä
Näytteenottopisteet	N1	N2	N3	N4	N5		
Näyttenumero	14MM 00918	14MM 00919	14MM 00920	14MM 00921	14MM 00922		
MÄÄRITYKSET							
Kulva-aine	100	100	100	85	72	m-%	RA4016*
Öljyhilivetyjakeet (C10-C40), maa	170	670	1800	610	430	mg/kg ka	RA4020*
Keskittisleet (C10-C21)	170	650	1800	590	420	mg/kg ka	RA4020*
Raskaat öljyjakeet (C21-C40)	<10	16	46	15	<10	mg/kg ka	RA4020*

Maanäytteet

	N6	N7	N8	N9	N10	Yksikkö	Menetelmä
Näytteenottopisteet	N6	N7	N8	N9	N10		
Näyttenumero	14MM 00923	14MM 00924	14MM 00925	14MM 00926	14MM 00927		
MÄÄRITYKSET							
Kulva-aine	76	75	76	97	83	m-%	RA4016*
Öljyhilivetyjakeet (C10-C40), maa	420	820	1200	31	150	mg/kg ka	RA4020*
Keskittisleet (C10-C21)	400	790	1200	<10	<10	mg/kg ka	RA4020*
Raskaat öljyjakeet (C21-C40)	29	36	44	30	140	mg/kg ka	RA4020*

* FINAS -akkreditoitu menetelmä. Mittausepävarmuus ilmoitetaan tarvittaessa. Akkreditointi ei koske lausuntoa.

Ramboll Analytics

Anni Aallonen

Anni Aallonen

FM, kemisti, +358 50 434 4099

Tämä tutkimustodistus on allekirjoitettu sähköisesti.

Jakelu ari.kolehmainen@ramboll.fi; jarno.lappalainen@ramboll.fi

Tutkimustodistuksen osittainen julkaiseminen on sallittu vain laboratorion kirjallisella luvalla. Testaustulokset koskevat vain tutkittua näytettä.

Ramboll Analytics
Niemenkatu 73, 15140 Lahti
Kiltterinkuja 2, 01600 Vantaa

Puh 020 755 611
Y-tunnus 0101197-5

www.ramboll-analytics.fi
Kotipaikka Espoo

FINAS
Finnish Accreditation Service
1826 (EN ISO/IEC 17025)

Menetelmien kuvaukset

Öljyhiilivetyjakeet, maa

Öljyhiilivedyt määritettiin asetoni/heksaaniuuton ja florisil-puhdistuksen jälkeen käyttäen GC/FI-tekniikkaa. Menetelmällä määritetään poolittomien hiilivetyjen summa välillä C10H22 - C40H82 (dekaani - tetrakontaani). Määritysraja on 10 mg/kg ja mittausepävarmuus 31 %. Menetelmä perustuu standardiohjeisiin ISO 11046 ja ISO 16703. Menetelmässä ei oteta kantaa, onko näytteessä havaittu pitoisuuksia yli toteamisrajan, mutta alle määritysrajan.

Tutkimustodistuksen osittainen julkaiseminen on sallittu vain laboratorion kirjallisella luvalla. Testaustulokset koskevat vain tutkittua näytettä.