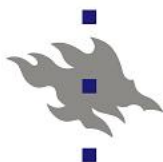


FRAKTIOINTIMENETELMÄN KEHITTÄMINEN MAAPERÄSSÄ OLEVAN ÖLJYJÄTTEEN KEMIALLISEEN KARAKTERISOINTIIN

Kati Hakala
Pro gradu -tutkielma
30.3.2010
Maaperä- ja ympäristötiede
Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos
Helsingin yliopisto



Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion – Faculty Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta		Laitos – Institution – Department Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos	
Tekijä – Författare – Author Kati Hakala			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Fraktiointimenetelmän kehittäminen maaperässä olevan öljyjätteen kemialliseen karakterisointiin			
Oppiaine – Läroämne – Subject Maaperä- ja ympäristötiede			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu -tutkielma		Aika – Datum – Month and year Maaliskuu 2010	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 75 s. + liitteet 8 s.
Tiivistelmä – Referat – Abstract Tutkimuksessa tarkasteltiin öljy-yhdisteryhmien horisontaalista ja vertikaalista jakautumista öljyjätteen loppusijoituspaikkana käytetyssä pellossa. Työn tarkoitus oli saada tietoa maassa tapahtuneesta öljyn mikrobiologisesta hajotuksesta sekä öljyn liikkuvuudesta. Tutkimus on osa viisivuotista kenttäkoetta, jossa selvitetään vuohenherneen (<i>Galega orientalis</i>) kykyä edesauttaa öljyllä pilaantuneen maan biopuhdistumista. Kentän maaperän ominaisuudet karakterisoidaan kattavasti kemiallisin, fysikaalisin ja biologisin menetelmin. Koekenttä perustettiin syksyllä 2006. Se sijaitsee kaltevalla pellolla ja sitä reunustaa toisella puolella metsä ja toisella pengermä. Kenttä jaettiin viiteen kerranteeseen, joista jokainen jaettiin edelleen kasvilliseen ja paljaaseen koeruutuun. Kasvillisiin koeruutuihin kylvettiin vuohenherneen siemeniä. Tutkimusta varten otettiin pintamaanäytteet kuudesta ruudusta, joista kolme oli kasvillisia ja kolme paljaita. Öljyn vertikaalisen jakautumisen tarkastelua varten otettiin näytteet kahdesta maaprofiilista ruutujen ulkopuolelta syvyyksiltä 0–20 cm, 20–40 cm ja 40–60 cm. Yhdisteryhmien suhteellisten osuuksien kvantitointia varten kehitettiin fraktiointimenetelmä, jossa alifaattiset, aromaattiset ja pooliset öljy-yhdisteet eluoiittiin poolisuudeltaan kasvavilla liuottimilla silikapylvään läpi. Alifaattien ja aromaattien fraktioista yhdistettiin osa gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen määrittämiseksi. Lisäksi analysoitiin kokonaisöljyhiilivedyt C ₁₀ –C ₄₀ ISO 16703:2004 -standardin mukaan (eluointi Florisil-pylvään läpi) sekä kokonaisuuttuva aines. Alifaatit, aromaatit ja kokonaisöljyhiilivedyt C ₁₀ –C ₄₀ määritettiin kaasukromatografisesti. Gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen lisäksi kokonaisuuttuva aines ja pooliset yhdisteet määritettiin gravimetrisesti. Pintamaanäytteiden yhdisteryhmien konsentraatiot kasvoivat mentäessä koekentällä pengermää kohti, mikä johtui öljyn kerääntymisestä alarinteeseen ja veden seisomisesta. Profiilinäytteiden konsentraatiot kasvoivat syvemmälle mentäessä, koska öljy liikkuu maaperässä painovoiman vaikutuksesta. Yhdisteryhmät korreloivat positiivisesti keskenään. Poikkeuksen muodosti poolisten yhdisteiden fraktio, joka ei noudattanut samoja trendejä kuin muut öljy-yhdisteryhmät. Kokonaisöljyhiilivetyjen C ₁₀ –C ₄₀ konsentraatiot olivat suunnilleen yhtä suuria kuin alkaanien. Tästä voidaan päätellä, että Florisil oli pidättänyt aromaattiset yhdisteet. ISO 16703:2004 -standardin perusteella saadun kokonaisöljyhiilivetyjen C ₁₀ –C ₄₀ pitoisuuden käyttö mm. riskinarvioinnissa on siten kyseenalaista.			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords fraktiointi, öljy, hiilivety, maaperä, kenttäkoe, alifaattinen, aromaattinen, poolinen, GC, silika, Florisil			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Maaperä- ja ympäristötieteen kirjasto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information Julkaistaan Pro Terra -sarjassa			

ALKUSANAT

Tein pro gradu -tutkielmani elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksen maaperä- ja ympäristötieteen osastolla pääosin kesän 2008 ja syksyn 2009 välillä. Työn ohjaajana toimi Helinä Hartikainen, jota kiitän kannustuksesta ja asiantuntevista kommentteista erityisesti kirjoitustyön aikana. Haluan esittää suuret kiitokset myös osaavalle ja kekseliäälle lähiohjaajalleni Elina Kondolle, joka opasti minua erityisesti tutkimuksen suunnittelussa ja analyysivaiheessa. Lisäksi haluan kiittää bioremediaatio -tutkimusryhmän jäseniä Leena Suomista, Kaisa Lappia ja erityisesti Anu Mikkosta.

Tutkimukseni taloudellisesta tukemisesta esitän suuret kiitokset seuraaville tahoille: Ekokem Oy Ab, MUTKU ry (Maaperän tutkimus- ja kunnostusyhdistys ry), Maatalous-metsätieteiden rahasto ja Helsingin yliopiston soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos (nykyinen elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos).

Neste Oil Oyj:lle esitän kiitokset luvasta käyttää erittäin mielenkiintoista tutkimuskohdetta projektimme tarkoituksiin.

Lopuksi kiitän kotiväkeäni koko opintojeni ajan kestäneestä tuesta ja kannustuksesta.

Espoo, 30.3.2010

Kati Hakala

SISÄLLYSLUETTELO

LYHENTEET	4
JOHDANTO.....	5
1. RAAKAÖLJYN GEOKEMIAA.....	7
1.1 Raakaöljyn synty	7
1.2 Koostumus.....	8
2. ÖLJYN KOHTALO MAAPERÄSSÄ	11
2.1 Yleistä	11
2.2 Säilyminen	11
2.3 Öljyn kohtaloon vaikuttavat tekijät maaperässä.....	12
2.4 Sorptio.....	12
2.4.1 Alifaattisten öljyhiilivetyjen sorptio.....	12
2.4.2 Jakautumiskertoimet.....	13
2.4.3 Aromaattisten öljyhiilivetyjen sorptio.....	15
2.4.4 Poolisten öljy-yhdisteiden sorptio	16
2.5 Hajoaminen	16
2.5.1 Abioottinen hajoaminen.....	16
2.5.2 Biologinen hajoaminen.....	17
2.5.3 Öljy-yhdisteiden biodegradaatio.....	18
2.6 Liikkuminen ja haihtuminen	19
2.6.1 Liikkuminen liuenneena	20
2.6.2 Liikkuminen sitoutuneena maapartikkeleihin.....	20
2.6.3 NAPL	21
2.6.4 Haihtuminen.....	22
2.7 Öljy-yhdisteiden kulkeutuminen pohjaveteen	22
3. ÖLJYHIILIVETYJEN ANALYSOIMINEN MAAPERÄSTÄ	24
3.1 Öljyhiilivetyjen uuttaminen maasta	24
3.2 Öljypitoisten uutteen fraktiointi.....	25
3.3 Öljyhiilivetyjen määrittämisessä käytettävät analyysilaitteet.....	27
4. TUTKIMUKSEN TARKOITUS	28
5. AINEISTO.....	29
5.1 Koekenttä	29
5.2 Koeasetelma	30
5.3 Näytteenotto, näytteiden esikäsittely ja säilytys	30
6. FRAKTIOINTIMENETELMÄN KEHITTÄMINEN	32
6.1 Uutelaimennoksen testaus	33
6.2 Liuottimien testaus.....	33
6.3 Haihdutusmenetelmän testaus	34
6.4 Florisil-puhdistuksen testaus	35
6.5 Kaasukromatografian erotuskyky alkaaneille ja PAH-yhdisteille.....	36
6.6 Fraktiointimenetelmän testaus standardiaineilla.....	36
6.7 Näytteiden fraktioinnin testaus	37
6.8 Injektioilämpötilan testaus	38
7. NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI.....	39
7.1 Uutto	41
7.2 Kokonaisuuttuva aines	41
7.3 Kokonaisöljyhiilivedyt C ₁₀ -C ₄₀	42
7.4 Fraktiointi ja gravimetrisesti määritettävät kokonaisöljyhiilivedyt	42
7.5 Öljyhiilivetystandardit	44
7.6 Kaasukromatografian ajo-olosuhteet ja kromatogrammit.....	45
7.7 Kaasukromatografian toimintavarmuus.....	46

7.8	Menetelmän erityispiirteitä	47
7.9	Tilastolliset menetelmät	48
8.	TULOKSET	49
8.1	Kuivapaino, hehkutushäviö ja pH.....	49
8.2	Öljyanalyysit	50
8.3	Korkean moolimassan alifaattiset ja aromaattiset yhdisteet	56
8.4	Poolisten yhdisteiden laskennallinen ja määritetty pitoisuus	56
8.5	Alifaattien ja aromaattien keskinäinen jakautuminen	57
8.6	Fraktioiden osuudet kokonaispitoisuudesta.....	58
8.7	Silikapylväeseen pidäytyneiden öljy-yhdisteiden määrä	60
8.8	Raakaöljy ja polttoöljy	61
8.9	Referenssinäytteet ja nollanäytteet	62
8.10	Tilastolliset testit.....	62
9.	TULOSTEN TARKASTELU.....	64
9.1	Öljy-yhdisteiden horisontaalinen jakautuminen	64
9.2	Öljy-yhdisteiden liikkuminen ja hajoaminen maaperässä.....	65
9.3	ISO 16703:2004 -standardin käyttökelpoisuus riskinarvioinnissa.....	67
10.	JOHTOPÄÄTÖKSET	68
11.	LÄHDELUETTELO	70
	LIITTEET.....	76

LYHENTEET

BTEX	bentseeni, tolueni, etyylibentseeni sekä <i>o</i> -, <i>m</i> - ja <i>p</i> -ksyleenit
DCM	dikloorimetaani
DNAPL	dense nonaqueous phase liquid (dense NAPL) NAPL, jonka tiheys on suurempi kuin vedellä
F1	alifaattinen fraktio
F2	aromaattinen fraktio
F3	poolinen fraktio
GC-FID	gas chromatograph–flame ionization detector liekki-ionisaatiodetektorilla varustettu kaasukromatografi
GTPH	gravimetric total petroleum hydrocarbons gravimetrisesti määritettävät kokonaisöljyhiilivedyt
LNAPL	light nonaqueous phase liquid (light NAPL) NAPL, jonka tiheys on pienempi kuin vedellä
NAPL	nonaqueous phase liquid veteen liukenematon orgaanisten yhdisteiden seos, joka liikkuu maaperässä omana faasinaan
PAH	polyaromaattinen hiilivety
RTW	retention-time window -liuos, merkkiaineet C ₁₀ ja C ₄₀ sisältävä heptaani
TPH	total petroleum hydrocarbons kokonaisöljyhiilivedyt C ₁₀ –C ₄₀
TSEM	total soil extractable material kokonaisuuttuva aines
UCM	unresolved complex mixture kaasukromatografilla erottumattomien yhdisteiden muodostama kumpu kromatogrammissa

JOHDANTO

Suomessa on lähes 20 000 saastunutta tai saastuneeksi arvioitua maa-aluetta, joista yleisimpiä (33 %) ovat polttoaineen jakeluasemien ja vastaavien maaperät (www.ymparisto.fi/maaperantila, Priha ym. 2005). Polttoaineen jakeluasemien lisäksi öljy-yhdisteitä joutuu maaperään korjaamoilta ja romuttamoilta, energialaitoksista, kemikaalivarastoista ja asfaltti-, öljysora- ja murskausasemilta (Puolanne ym. 1994). Näistä tiedoista voidaan vetää johtopäätös, että Suomessa on useita tuhansia öljy-yhdisteillä, lähinnä öljyhiilivedyillä, kontaminoitunutta maa-aluetta. Hoitamattomina ne voivat aiheuttaa myös pohjaveden pilaantumista sekä erilaisia uhkia niin ekosysteemeille kuin ihmisillekin.

Saastuneiden maiden kunnostusmenetelmät jaetaan in-situ, on-site ja off-site -menetelmiin (Puolanne ym. 1994). In-situ -menetelmissä kohde kunnostetaan alkuperäisellä paikallaan, mikä tekee niistä kustannustehokkaita mutta hitaita. In situ -kunnostuksissa voidaan käyttää esimerkiksi fytoimediaatiota, jolla tarkoitetaan kasvien käyttöä maaperän, pohjaveden tai sedimentin orgaanisten tai epäorgaanisten haitta-aineiden hajottamiseen. Ritsoremediaatio on fytoimediaatiomenetelmä, jossa orgaanisten kontaminanttien biologista hajoamista nopeutetaan kasvien juuristovyöhykkeen (ritsosfäärin) kohonnutta biologista aktiivisuutta hyväksi käyttämällä.

Helsingin yliopiston elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksella on tutkittu öljyllä kontaminoituneiden maiden biologista puhdistusta mikrobiologian osaston toimesta vuodesta 1995 lähtien. Erityisenä kiinnostuksen kohteena on ollut ritsoremediaatio. Yhteistyössä laitoksen maaperä- ja ympäristötieteen osaston kanssa käynnistettiin syksyllä 2006 viisivuotinen kenttäkoe, jonka tarkoituksena on karakterisoida öljyisten jätteiden käsittelyalueen maaperää fysikaalisin, kemiallisin ja biologisin menetelmin sekä tutkia vuohenherneen (*Galega orientalis*) kykyä edesauttaa öljy-yhdisteiden biologista hajoamista kenttäolosuhteissa. Tutkimuskohteena oleva koekenttä toimi 25 vuoden ajan öljypitoisten jätteiden sijoituspaikkana.

Tämä pro gradu -tutkielma on osa edellä mainittua yhteistyötä. Pro gradu -tutkielman kirjallisuusosa käsittelee raakaöljyn geokemiaa, öljyn kohtaloa maaperässä ja öljyhiilivetyjen analysoimista maanäytteistä. Kokeellisessa osassa kehitettiin menetelmä öljyjätepitoisesta maasta uuttuvien öljy-yhdisteiden jakamiseksi fraktioimalla alifaattisiin, aromaattisiin ja poolisiin yhdisteryhmiin. Maanäytteistä määritettiin lisäksi kokonaisuuttuva aines ja ISO 16703:2004 -

standardiin perustuva kokonaisöljyhiilivetyypitoisuus C_{10} – C_{40} sekä gravimetrisesti määritettävät kokonaisöljyhiilivedyt.

Fraktiointimenetelmä antaa hyvän kokonaiskuvan pellon sisältämistä erityyppisistä öljy-yhdisteryhmistä ja niiden keskinäisistä suhteista. Saatua aineistoa verrataan mikrobiologian osastolla tehtäviin ekotoksisuusmääritysten tuloksiin. Kenttäkokeen edetessä menetelmän avulla voidaan arvioida vuohenherneen vaikutusta öljyn kokonaispitoisuuteen ja öljy-yhdisteryhmien pitoisuuksiin.

KIRJALLISUUSOSA

1. RAAKAÖLJYN GEOKEMIAA

1.1 Raakaöljyn synty

Raakaöljy on pääasiassa hiilivetyjen seos, joka on muodostunut meressä eläneiden eläinten ja kasvien jäänteistä 543 milj. vuotta sitten alkaneen fanerotsooisen eonin aikana (Aatelo 1995). Se koostuu pääasiassa hiilestä (85 massaprosenttia) ja vedystä (13 massaprosenttia), mutta sisältää myös rikkiä, typpeä ja happea sekä metalleja. Lisäksi raakaöljyssä on liuenneita kaasuja, suoloja, vettä ja sedimenttejä (mm. hiekkaa). Raakaöljyä esiintyy sitä läpäisemättömien kivikerrosten alla noin 6 000 metrin syvyyteen asti.

Raakaöljyn muodostuminen alkoi ravinteikkaissa matalan meren ympäristöissä (mm. merien rannikkovesissä, deltoissa ja sisämerissä) runsaslukuisina eläneiden mikrokooppisen pienten eläin- ja kasvijäänteiden vajottua merenpohjaan. Sedimenttialtaiden liejuissa, mudissa ja savissa vallitsevat olosuhteet mahdollistivat eläin- ja kasvijäänteiden muuttumisen hiilivetyjen lähtöaineeksi, sillä sedimenttialtaissa pohjavesi on ajoittain anaerobista ja sedimentit ovat lähes aina anaerobisia ensimmäisten senttimetrin alapuolella. Anaerobisissa olosuhteissa eloperäiset jäänteet eivät joutuneet välittömän kemiallisen tuhon (hapettumisen) tai elollisten hajottajien (mikrobien) kohteeksi. Hapettomien syvänteiden liejut hautautuivat yhä kasvavien liejukerrosten alle ja joutuivat lopulta sellaisiin paineisiin ja lämpötiloihin, että orgaanisten aineiden hidaskuutos öljyhiilivedyiksi pääsi alulle.

Sedimentaation edetessä monimutkaiset fysikaaliset ja kemialliset prosessit muunsivat eläin- ja kasvikudokset nestemäisiksi ja kaasumaisiksi hiilivedyiksi (raakaöljyksi ja maakaasuksi), jotka muodostivat satojen metrien paksuisia kerrostumia aikakautensa kivilajikerrokseen. Muuntuminen vaatii aikaa, painetta, sopivia lämpötiloja, hapettomia olosuhteita ja sedimenttikivikerrosten muodostumista. Sedimenttikivikerrokset muodostuivat, kun syvänteisiin kerääntyi jokien mukanaan kuljettamaa mutaa ja hiekkaa, jotka painoivat alempia kerroksia ja puristivat ne miljoonien vuosien aikana sedimenttikiviksi.

Sedimenttikerrosten kasvaessa raakaöljyn syntykerrokset alkoivat vähitellen painua kokoon ja niiden huokostilassa oleva vesi öljypisaroineen puristui liikkeelle lähellä oleviin huokoisiin kivilajeihin. Raakaöljy ja maakaasu kulkeutuivat ympäristöään kevyempinä tuotteina huokosveden mukana yhä ylemmäs maan pintaa kohti ja erottuivat vähitellen huokosvettä kevyempinä. Osa raakaöljystä ja maakaasusta löysi tiensä maan pinnalle asti ja haihtui, mutta suurin osa juuttui geologisissa rakenteissa oleviin öljytaskuihin öljyä läpäisemättömien kivikerrosten alle. Hyödynnettäviä raakaöljy- ja maakaasuesiintymiä tavataan nykyisin antikliineissä, siirrosten yhteydessä, kerrosrakenteiden epäjatkuvuuskohdissa ja suoladomien kyljissä (Press ym. 2003, s. 510). Eri raakaöljylaatujen koostumus ja ominaisuudet vaihtelevat huomattavasti esiintymän mukaan, mikä johtuu niiden eri-ikäisyydestä ja erilaisista synty-ympäristöistä.

1.2 Koostumus

Raakaöljyn yhdisteiden koot vaihtelevat metaanista (CH_4) asfalteeneihin, joiden moolimassa on kymmeniä tuhansia g mol^{-1} (Hunt 1996, s. 24). Näiden ääripäiden välissä on tuhansia sekä yksinkertaisia että erittäin monimutkaisia yhdisteitä. Hiilivedyt muodostavat homologisia sarjoja, jotka eroavat koossa CH_2 -ryhmän verran sarjan edellisestä jäsenestä. Molekyylikoon kasvaessa yksittäiset homologisen sarjan jäsenet muuttuvat kaasuista nesteiksi ja kiinteiksi aineiksi. Raakaöljyn väri voi vaihdella mustasta oljenkeltaiseen ja jotkut raakaöljyt ovat juoksevia, toiset puolestaan raskaita ja paksuja.

Raakaöljyn sisältämät yhdisteet jaetaan yleisesti parafiineihin, nafteeneihin, aromaatteihin, olefiineihin, resiineihin ja asfalteeneihin (Hunt 1996, s. 24; Wang ym. 2006). Pelkästään haarautuneita parafiineja voi olla teoreettisesti miljoonia. Koska raakaöljy koostuu organismien jäänteiden hiilivedyistä, on yhdisteitä kuitenkin rajallinen määrä. Oman lisänsä raakaöljyn koostumuksen monisäikeisyyteen tuo se, että alkuperäisten hiilivetyjen rakenteet ovat pilkkoutuneet ja uudelleenjärjestäytyneet ajan kuluessa.

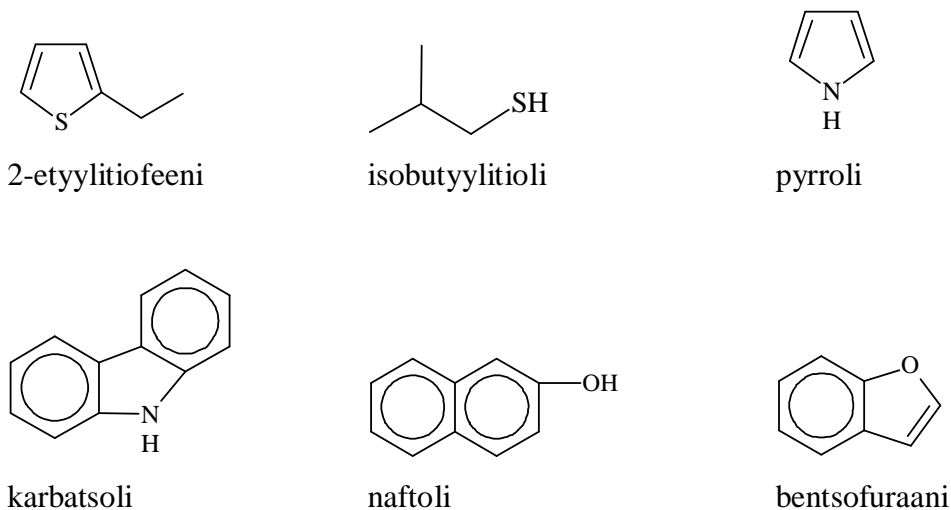
Parafiinien ryhmään kuuluvat suoraketjuiset (normaali- eli n -parafiinit) ja haaroittuneet (isoparafiinit) öljyhiilivedyt. Parafiinien yleinen molekyylikaava on $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, jossa yleensä $n = 1-80$ (Hunt 1996, s. 24). Kun $n = 1-4$ on yhdiste kaasu, kun $n = 5-16$ on yhdiste neste ja kun $n > 16$ on yhdiste kiinteä. Raakaöljyssä on parafiineja n. 25 %, mikä tekee niistä toiseksi suurimman yhdisteryhmän.

Nafteenien (sykloalkaanihiilivedyt eli sykloparafiinit) yleinen molekyylikaava on C_nH_{2n} . Yleensä $n = 5$ tai 6 , koska tällöin C–C -sidosten kulma renkaassa on lähellä optimia ($109,5^\circ$). Joitakin sykloheptaaneja on myös havaittu. Raakaöljy ei sisällä $< C_5$ - tai $> C_7$ -nafteeneja (Hunt 1996, s. 30). Raakaöljyn sisältämistä yhdisteryhmistä nafteeneja on eniten (keskimäärin 50 %) ja niiden suhteellinen osuus kasvaa raskaampia raakaöljyn fraktioita kohti mentäessä. Kaikkein raskaimmissa raakaöljyn fraktioissa renkaat muodostavat polysyklisiä renkaita (Hunt 1996, s. 30). Nafteenit ja parafiinit muodostavat täysin poolittomien tyydyttyneiden eli alifaattisten hiilivetyjen ryhmän.

Aromaattiset hiilivedyt (C_nH_{2n-6}) sisältävät vähintään yhden bentseenirenkaan. Raakaöljyssä on harvoin $> 15\%$ aromaatteja, mutta raskaissa fraktioissa niitä on usein $> 50\%$ (Hunt 1996, s. 33). Tähän ryhmään kuuluvat mm. BTEX-yhdisteet (bentseeni, tolueni, etyylibentseeni sekä *o*-, *m*- ja *p*-ksyleenit) sekä PAH-yhdisteet, joilla voi olla erilaisia alkyyliryhmiä kiinni rengasrakenteissaan. Tällaiset alkyloidut homologit ovat yleisimmät raakaöljyn PAH-yhdisteet (Wang ja Fingas 1995a). Aromaattisilla hiilivedyillä on hieman poolista luonnetta.

Olefiinit eli alkeenihiilivedyt (C_nH_{2n-2}) sisältävät kaksoissidoksia, jotka tekevät niistä erittäin reaktiivisia. Raakaöljy sisältää olefiineja erittäin vähäisiä määriä, koska ne reagoivat herkästi mm. vedyn ja rikin kanssa. Jos näitä alkuaineita ei ole läsnä, jotkut olefiinit reagoivat toistensa kanssa muodostaen raskaita polymeerejä (Hunt 1996, s. 32).

Raakaöljy sisältää 0,1–7,0 massaprosenttia rikkiä, 0,01–0,9 massaprosenttia typpeä ja 0,06–0,4 massaprosenttia happea (Aatelo 1995). Sitoutuessaan orgaanisiin yhdisteisiin rikki, typpi ja happi muodostavat poolisia yhdisteitä, joista pienikokoisimpia kutsutaan **resiineiksi** (Wang ym. 2006). Resiinien rikkinyhdisteitä ovat mm. tiofeenit, tiolit, sulfidit ja bentsotiofeenit, tyyppiyhdisteitä ovat mm. pyrrolit, indolit, pyridiinit, kinoliinit ja karbatsolit, happiyhdisteitä puolestaan ovat mm. hapot, fenolit ja bentsofuraanit. Raakaöljy voi sisältää yli 20 000 poolista yhdistettä, joista suurin osa on rikkipitoisia aromaattisia heterosyklejä (pääasiassa tiofeenejä ja niiden johdannaisia) (Potter ja Simmons 1998, Marshall ja Rodgers 2004). Kuvassa 1 on esitetty resiinien rakennekaavoja.



Kuva 1. Raakaöljyn sisältämien resiniinien rakennekaavoja (Hunt 1996).

Asfalteenit ovat suurikokoisia ja polyaromaattisia, heteroatomeja (rikkiä, typpeä, happea ja metalleja) ja alifaattisia sivuketjuja sisältäviä molekyyliä, jotka eivät liukene öljyyn, vaan esiintyvät kolloideina. Ne ovat poolisin raakaöljyn fraktio. Asfalteeneja ovat mm. rasvahapot, nafteenihapot ja esterit (Leahy ja Colwell 1990, Vale ym. 2008).

Raakaöljyn sisältämien metallien pitoisuudet vaihtelevat muutamasta $\mu\text{g kg}^{-1}$ muutamiin satoihin mg kg^{-1} asti (Vale ym. 2008). Vanadiinin (0,1–1 200 ppm) ja nikkelin (1–150 ppm) pitoisuudet vaikuttavat raakaöljyn laatuun. Muita raakaöljyssä esiintyviä metalleja ovat natrium, kalium, litium, kalsium, strontium, kupari, hopea, mangaani, tina, lyijy, koboltti, titaani, kulta ja kromi (Ali ja Abbas 2006). Metallit esiintyvät useimmiten organometalliyhdisteinä (kuten metalloporfyriineinä) tai sitoutuneena nafteenihappoihin ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$).

2. ÖLJYN KOHTALO MAAPERÄSSÄ

2.1 Yleistä

Öljyn yhdisteet voivat kiinnittyä maapartikkeleihin fysikaalisilla voimilla tai reagoida kemiallisesti maapartikkelien pintojen kanssa, suotautua alaspäin maaprofiilissa tai joutua pintavalunnan vietäviksi, haihtua, joutua kemiallisen tai biologisen hajotuksen kohteeksi tai kasvit ja maaperän eliöt voivat ottaa niitä. Öljyn jouduttua maaperään sen hiilivedyt sekoittuvat biogeenisistä ja muista antropogeenisistä lähteistä kotoisin olevien hiilivetyjen kanssa (Wang ym. 1999). Ympäristöön vapauduttuaan öljyn koostumus muuttuu mm. biodegradaation sekä öljyn komponenttien vesiliukoisuuden ja haihtuvuuden vuoksi. Öljyn joutuessa maaperään ja kulkeutuessa maaprofiilissa alaspäin hiilitase ja epäorgaanisten ravinteiden taseet häiriintyvät ja maan happipitoisuus (ilmastus) pienenee (Bossert ja Bartha 1984). Poolittomien yhdisteiden pidentyminen on suurempaa hieta-, hiesu- ja savesfraktioita sisältävissä maissa kuin karkeampia lajitteita sisältävissä maissa ja vähenee maan vesipitoisuuden kasvaessa (Guigard ym. 1996). Öljyn kohtalo maaperässä on monisäikeinen asia, mikä johtuu sen suuresta yhdisteiden määrästä sekä maaperän ominaisuuksista ja maassa tapahtuvista prosesseista.

2.2 Säistyminen

Öljyn säistyminen (weathering) tarkoittaa kaikkea biologisista ja fysikokemiallisista tekijöistä johtuvaa hajoamista ja muuntumista (Wang ym. 1999). Säistyminen alentaa hiilivetytypitoisuutta maaperässä, sedimentissä ja vedessä sekä muuttaa öljyn kemiallista koostumusta. Kemiallisen koostumuksen muutoksella on merkittäviä vaikutuksia öljyn toksisuuteen ja biologisiin vaikutuksiin. Ajan kuluessa öljyhiilivedyistä tulee vähemmän vesiliukoisia ja haihtuvia. Kevyempien komponenttien haihtuessa, liuetessa ja metaboloituessa öljyjäämät tulevat raskaammiksi, kestävimiksi ja vähemmän reaktiivisiksi (Crosby 1998, s. 120). Mitä enemmän näyte on säistynyt, sitä suurempi prosenttimäärä kokonaispitoisuudesta on hapettuneita ja muuntuneita poolisia yhdisteitä (Wang ja Fingas 1997). Säistyminen voi myös tuottaa yhdisteitä, joka ovat alun perin maaperään joutuneita haitallisempia.

2.3 Öljyn kohtaloon vaikuttavat tekijät maaperässä

Öljyssä olevien yhdisteiden kohtaloon maaperässä vaikuttavat maan kiintoaineksen ja maanesteen ominaisuudet, yhdisteen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet sekä ilmastolliset olosuhteet. Keskeisiä kiintoaineksen ominaisuuksia ovat pintavaraukset ja reaktioaktiivinen pinta-ala. Maan vesipitoisuus, pH sekä maahuokosten koko ja jatkuvuus vaikuttavat osaltaan yhdisteiden liukenemiseen ja liikkumiseen maaprofiilissa. Yksittäisen öljy-yhdisteen käyttäytymiseen vaikuttavia ominaisuuksia ovat molekyylin koko, rakenne, varausominaisuudet ja poolisuus, molekyylin happamuus tai emäksisyys sekä höyrynpaine. Niiden perusteella määräytyy molekyylin vesiliukoisuus tai sekoittumistaipumus veteen sekä molekyylin alttius hajotukselle. Yhdisteiden kohtaloon vaikuttavat ilmastolliset tekijät ovat sadanta, evapotranspiraatio ja lämpötila.

2.4 Sorptio

Orgaanisten yhdisteiden sorptiokäyttäytymistä tarkasteltaessa yhdisteet jaetaan ryhmiin niiden poolisuuden ja varauksen mukaan. Ryhmittelyssä erotetaan orgaaniset kationit, happamat orgaaniset molekyylit, emäksiset orgaaniset molekyylit, kohtalaisesti ja heikosti pooliset orgaaniset yhdisteet sekä poolittomat orgaaniset yhdisteet (McBride 1994, s. 343). Raakaöljyssä esiintyvät yhdisteet ovat poolittomia (alifaattiset öljyhiilivedyt), heikosti poolisia (aromaatit) ja poolisia (resiinit ja asfalteenit; sekä happamia että emäksisiä molekyylejä).

2.4.1 Alifaattisten öljyhiilivetyjen sorptio

Poolittomien alifaattisten öljyhiilivetyjen pidättyminen maa-ainekseen tapahtuu jokseenkin heikoilla hydrofobisilla vuorovaikutuksilla (hydrofobic attraction, hydrofobic effect). Hydrofobinen vuorovaikutus tarkoittaa lisääntynyttä vetovoimaa pidättymispinnan ja liuoksessa olevan poolittoman orgaanisen molekyylin välillä ja pidättyminen tapahtuu pääasiassa maan orgaaniseen ainekseen. Poolittomien orgaanisten molekyylien sorptiotasapainon saavuttaminen voi kestää viikkoja tai jopa kuukausia (Karickhoff 1984).

Pidättyminen maan orgaaniseen ainekseen johtuu siitä, että orgaanisen aineksen pinnoilla on heikosti hydratoituneita hydrofobisia eli organofiilisiä pintoja, joita kohti liuoksessa olevat poolittomat molekyylit ohjautuvat. Hydrofobisia pintoja maaperässä ovat mm. humus- ja fulvohappojen alifaattiset sivuketjut, vahat ja rasvat sekä ligniinin alkaaniset ja aromaattiset

rakennusosat. Alifaattisten öljyhiilivetyjen sorptiokäyttäytymistä mallinnetaan usein Freundlichin adsorptioisotermillä. Schwarzenbach ja Westall (1981) totesivat, että Freundlichin lineaarista isotermiä voidaan käyttää poolittomille orgaanisille yhdisteille, koska pidättyminen tapahtuu pienestä pitoisuudesta. Tällöin sorptio on suhteellisen vakioista (lineaarista) eli pidättynyt määrä on suoraan verrannollinen yhdisteen pitoisuuteen liuoksessa.

Suuremmilla poolittomilla orgaanisilla molekyyileillä on pienempiä molekyylejä suurempi taipumus destabiloida veden rakennetta ja tämän vuoksi vesi ohjaa suurempia poolittomia molekyylejä heikosti hydratoituneille pinnoille helpommin kuin pienempiä molekyylejä (McBride 1994, s. 376). Lisäksi suuremmilla molekyyleillä on enemmän hydrofobista pinta-alaa. Näin ollen kemiallisesti samankaltaiset poolittomat orgaaniset molekyylit sitoutuvat siten, että vetovoima orgaaniseen ainekseen kasvaa molekyylikoon kasvaessa.

Savimineraalien tyypillä ja määrällä, hydratoituneiden oksidien määrällä tai pH-arvolla on merkitystä alifaattien sorptioon vain vähän orgaanista ainesta sisältävissä maissa. Tämä johtuu siitä, että poolittomissa ja varauksettomissa molekyyleissä ei ole kohtia, jotka vuorovaikuttaisivat savimineraalien ja oksidien sähköisen varauksen omaavien pintojen kanssa. Poolittomien yhdisteiden pidättyminen mineraalifraktioon on erittäin vähäistä kosteissa maissa. Tämä johtuu luultavimmin maan ja veden välillä olevista vahvoista dipolivuorovaikutuksista, jotka estävät poolittomien orgaanisten yhdisteiden vuorovaikutukset mineraalifraktion kanssa (Chiou ym. 1983).

2.4.2 Jakautumiskertoimet

Poolittomien orgaanisten molekyylien, kuten alifaattien, sorptiota voidaan tarkastella jakautumiskertoimien avulla. Sorbaatin oktanoli–vesi -jakautumiskerroin (K_{ow}) kertoo orgaanisen yhdisteen hydrofobisuudesta ja sillä voidaan arvioida yhdisteen adsorptiota, toksisuutta, biokonsentroitumista ja biohajotusta (Banerjee 1984). Jakautumiskerroin K_p kertoo maahan sitoutuneen yhdisteen määrästä ja on käyttökelpoinen vain arvioitaessa saman ryhmän yhdisteiden (kuten alkaanien) sorptiota. K_p korreloi positiivisesti K_{ow} :n ja maan orgaanisen hiilen fraktion (f_{oc}) kanssa. Empiirisesti määritetty jakautumiskerroin saadaan mille tahansa poolittomalle orgaaniselle sorbaatille yhtälöllä (Schwarzenbach ja Westall 1981):

$$\log K_p = a \log K_{ow} + \log f_{oc} + b \quad (1)$$

Yhtälössä 1 a ja b riippuvat vain heikosti pidättävän orgaanisen aineksen laadusta, joten ainoa merkittävä sitova komponentti maassa on orgaaninen aines.

Jakautumiskerroin K_p ei ole hyvä luonnehtimaan orgaanisen yhdisteen liikkuvuutta maaperässä, koska se riippuu liaksi maan ominaisuuksista. Se ei ota huomioon mm. maan hiilipitoisuuden vähenemistä maaprofiilissa alaspäin mentäessä. Kun oletetaan, että orgaaninen aines on ainoa sitova komponentti, saadaan K_{om} eli vesi-orgaaninen aines -jakautumiskerroin. Se kertoo, kuinka paljon yhdistettä sitoutuu orgaaniseen ainekseen ja pysyy suhteellisen vakiona kullekin poolittomalle kemikaalille erilaisissa maissa (McBride 1994, s. 375). Kun $K_{om} > 1\ 000$, on kyseessä voimakas sorptio eli yhdiste on käytännössä liikkumaton. Kun $K_{om} < 100$, on kyseessä heikko sorptio ja yhdiste on liikkuva.

Kun K_p ilmoitetaan orgaanista hiiltä kohti, saadaan vesi-orgaaninen hiili -jakautumiskerroin eli K_{oc} . K_p voidaan esittää K_{oc} :n avulla yhtälöllä:

$$K_p = K_{oc} \cdot \frac{org.C(\%)}{100} \quad (2)$$

Koska $\frac{org.C(\%)}{100} = f_{oc}$ (3), yhtälö (2) voidaan kirjoittaa muotoon

$$K_p = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (4).$$

Yhtälö 4 kertoo poolittoman yhdisteen jakautumisesta veden ja 100 %:n hiilifaasin välillä ja pätee, kun $f_{oc} > 0,001$ (eli $org.C > 0,1\%$), koska pidättyminen tapahtuu yksinomaan orgaaniseen hiileen (Schwarzenbach ja Westall 1981). Yhtälö 4 ei pidä paikkaansa, jos orgaanisen hiilen määrä on $< 0,1\%$, koska silloin pääasiallinen pidättymispinta on mineraaliaines. Yhtälöstä 4 voidaan päätellä, että turvekerrokset ja orgaanista ainesta runsaasti sisältävät maakerrokset hidastavat kemikaalin leviämistä. Royn ja Griffinin (1985) mukaan kun

$K_{oc} < 50$, on yhdiste erittäin paljon liikkuva

$K_{oc} = 50-100$, on yhdiste erittäin liikkuva

$K_{oc} = 100-500$, on yhdiste liikkuva

$K_{oc} > 500$, on yhdiste erittäin vähän liikkuva tai liikkumaton.

K_{oc} :n arvioimiseksi K_{ow} :sta on kehitetty yhtälöitä erilaisille analysoitaville yhdisteille (mm. Karickhoff ym. (1979), Schwarzenbach ja Westall (1981), Karickhoff (1984). Tarkasteltaessa öljyhiilivetyjen liikkumista K_{ow} -tarkastelu on tehtävä erikseen jokaiselle yhdisteryhmälle eikä siitä voida vetää johtopäätöksiä tuntemattomille yhdisteryhmille (Angehrn ym. 1998).

Huolimatta yhtälön 4 laajasta käytöstä on olemassa ennusteita täysin poolittomille orgaanisille yhdisteille, joihin kaava ei sovi. Orgaanisten kontaminanttien pidättyneet konsentraatiot ovat usein suurempia kuin yksinkertaiset mallit ennustavat. Erityisesti tämä pätee maihin, jotka sisältävät merkittäviä määriä termaalisesti muuntunutta orgaanista ainesta ja tapauksissa, jolloin sorbaatilla on alhainen pitoisuus vesiliuoksessa (Allen-King ym. 2002). Termaalisesti muuntunutta orgaanista ainesta kutsutaan hiilipitoiseksi geosorbentiksi (carbonaceous geosorbent). Termaalisesti muuntunut orgaaninen aines voi olla mm. kerogeenia, kivihiihtä, puuhiihtä tai nokea ja se on joutunut maaperään geologisista (esim. sedimenttikivistä) tai antropogeenisistä lähteistä (Allen-King ym. 2002). Viljellyissä maissa voi olla korkeita puuhiilen pitoisuuksia johtuen ennen vanhaan tehdyistä kasvinjäännösten poltoista (Skjemstad ym. 1996). Teollisuusalueiden ja niiden lähistöjen pintamaissa havaitaan usein noki- ja kivihiihlopölyä ja monien teollisuusalueiden ympäristöön on kaadettu puuhiiltä ja kivihiihtä sekä monia muita mustan hiilen (black carbon) muotoja (Schmidt ja Noack 2000, Allen-King ym. 2002).

Orgaanisen aineksen termaalinen muuntuminen tuottaa tyypillisesti huokoisia ja suuren pinta-alan omaavia pintoja ja orgaanisten poolittomien yhdisteiden sitoutuminen hiilipitoisiin geosorbentteihin tuottaa epälineaarisen adsorptioisotermin (Allen-King ym. 2002). Endo ym. (2009) tutkivat *n*-oktaanin ja syklo-oktaanin sorptiota ja totesivat, että jopa yhdisteet, joilla ei ole spesifistä vuorovaikutusta maapartikkelien kanssa (kuten alkaanit), pidättyvät hiilipitoisiin geosorbentteihin tuottaen epälineaarisen adsorptioisotermin. On ehdotettu, että yhdistämällä epälineaarinen adsorptioisotermin (sitoutuminen hiilipitoisiin geosorbentteihin) ja perinteinen Freundlichin lineaarinen adsorptioisotermin (sitoutuminen amorfiseen orgaaniseen ainekseen) voitaisiin saada tarkoituksenmukaisin sorptioisotermin maaperässä esiintyville orgaanisille poolittomille molekyyleille (Allen-King ym. 2002).

2.4.3 Aromaattisten öljyhiilivetyjen sorptio

Maan orgaanisen hiilen pitoisuus on myös tärkein aromaattisten öljyhiilivetyjen sorptioon vaikuttava yksittäinen tekijä, sillä PAH-yhdisteillä on erittäin suuret K_{ow} -arvot ja alhaiset höyrynpaineet. Hydrofobisten vuorovaikutusten lisäksi PAH-yhdisteet voivat sitoutua humushappoihin vety- ja ionisidoksilla (Nielsen ym. 1997). Joidenkin heikosti poolisten molekyylien on havaittu adsorboituvan hydrofiilisille savimineraalien pinnoille, jos savimineraalit ovat kuivissa olosuhteissa, orgaanisen aineksen pitoisuus on pieni tai orgaanisten yhdisteiden pitoisuus liuoksessa on pieni (McBride 1994, s. 379; Müller ym. 2007). Luultavasti tämä adsorptio ei tapahdu suoraan mineraalipintaan, vaan mineraalipintaa päällystävien vesimolekyylien

välityksellä (Mader ym. 1997). Pidättyminen savimineraalipinnoille riippuu myös molekyylin koosta ja poolisuuden asteesta sekä sorbentin ominaispinta-alasta (McBride 1994, s. 379; Müller ym. 2007). Aromaattisilla hiilivedyillä on havaittu myös π -elektronien ja mineraalipintojen vaihtuvien metallikationien välisiä reversiibeilejä vuorovaikutuksia, jotka vaikuttavat PAH-yhdisteiden sorptioon (Zhu ym. 2004).

2.4.4 Poolisten öljy-yhdisteiden sorptio

Pooliset öljy-yhdisteet voivat sitoutua sekä maan orgaaniseen ainekseen että mineraalipinnoille tai varauksettomia ollessaan ne eivät sitoudu juuri lainkaan. Poolisten öljy-yhdisteiden mahdollinen sorptio humushappoihin tapahtuu vety- ja ionisidoksilla sekä hydrofobisella vuorovaikutuksella (Nielsen ym. 1997). Maa-aines pidättää esimerkiksi huomattavia määriä fenoleita vetysidoksilla ja osa niistä voi sitoutua palautumattomasti (Sawhney 1989). Fenolit voivat myös polymerisoitua mineraalipinnoilla, jolloin ne pidättyvät alkuperäistä yhdistettä voimakkaammin (Sawhney 1989). Asfalteenien on havaittu adsorboituvan monikerroksisesti kiinteiden partikkelien pintoihin (da Silva Ramos ym. 2001).

2.5 Hajoaminen

Orgaanisten molekyylien hajoaminen eli degradaatio maaperässä voi tapahtua biologisesti tai kemiallisesti eli abioottisesti. Öljyhiilivetyjen pääasiallinen hajoamisreitti on biologinen, mutta myös abioottista hajoamista tapahtuu. Biologinen ja abioottinen hajoaminen voivat tapahtua joko yhdessä tai erikseen. Hiilivetyjen hajoamisen lopputuotteet ovat vesi sekä hiilidioksidi tai metaani.

2.5.1 Abioottinen hajoaminen

Abioottinen degradaatio tapahtuu ilman entsyymejä. Maaperän öljy-yhdisteiden abioottisen hajotuksen mekanismeja ovat erityisesti hydrolyysi ja hapetus–pelkistysreaktiot sekä fotodegradaatio vähäisessä määrin. Reaktiot tapahtuvat maa–neste -kontaktipinnoilla ja maanesteessä ja orgaaninen aines, savimineraalit ja metallioksidit voivat katalysoida niitä. Myös jotkut vaihtuvat kationit voivat vaikuttaa orgaanisten kemikaalien muuntumiseen.

Hydrolyysissä öljy-yhdisteiden hiiliatomit reagoivat veden happiatomien kanssa, jolloin yhdisteet hajoavat. Öljyhiilivedyt (alifaatit, olefiinit ja aromaattit) eivät juurikaan hydrolysoitu, koska niillä

ei ole hydrolyysille alttiita funktionaalisia ryhmiä. Hydrolyysille alttiimpia yhdisteitä ovat resiinit ja maaperässä poolisiksi muuntuneet öljyhiilivedyt (Pierzynski ym. 2000, s. 289).

Tietyt orgaaniset yhdisteryhmät (kuten fenolit) voivat hajota hapettamalla (McBride 1994, s. 382). Hapetusreaktiot voivat tapahtua maanesteessä, mutta kiinteän pinnan hapettavien aineiden tai katalyyttien läsnäolo nopeuttaa niitä. Metallikationit (mm. Al^{3+}) voivat toimia katalyytteinä ja metallin katalysoimissa reaktioissa voi esiintyä kompleksinmuodostusta välivaiheena.

Fotodegradaatioon eli yhdisteen hajoamiseen auringonvalon vaikutuksesta vaikuttaa öljyhiilivedyn rakenne, valon intensiteetti ja altistumisen kesto. Fotodegradaatiolla on merkitystä orgaanisten kontaminanttien hajotuksessa, vaikka UV-säteet tunkeutuvat vain alle 1 mm:n syvyydelle pintamaassa (Miller ym. 1989, Potter ja Simmons 1998). Jotta molekyyli voi absorboida UV-valoa (energiaa), sillä täytyy olla elektronien tyydyttymättömyyttä (yleensä delokalisoituneita π -elektroneja), ja vahvasti absorboivat yhdisteet altistuvat fotokemiallisille reaktioille jopa pienissä konsentraatioissa. Aromaatit absorboivat voimakkaasti, kun taas alifaatit eivät absorboi lainkaan UV-valoa (Crosby 1998, s. 70). Poolisia yhdisteitä (resiinit ja asfalteenit) pidetään käytännössä ftohajoamattomina (Prince ym. 2003).

2.5.2 *Biologinen hajoaminen*

Maaperässä biologisesta hajotuksesta huolehtivat mikrobit, pääasiassa bakteerit (heterotrofit ja aktinomykeetit sekä tietyt autotrofit). Myös sienet sekä jotkut alkueläimet ja selkärangattomat toimivat hajottajina. Mikrobien aiheuttamat orgaanisten molekyylien muuntumisprosessit jaetaan viiteen tyyppiin: biodegradaatioon, kometaboliaan, akkumulaatioon, polymerisaatioon ja konjugaatioon sekä sekundaarisiin vaikutuksiin (secondary effects) (Pierzynski ym. 2000, s. 299). Edellä mainittuihin liittyy usein myös abioottisia reaktioita. Biologiseen hajoamiseen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. mikrobien geneettisen koostumuksen adaptoituminen ja plasmidien rooli adaptaatiossa sekä mahdollisen aikaisemman altistuksen aiheuttama adaptaatiovaikutus mikrobeissa (Leahy ja Colwell 1990).

Mikrobeilla on kyky hajottaa suurin osa orgaanisista molekyyleistä riippumatta siitä, ovatko ne synteettisiä kemikaaleja vai luonnonaineita. Hajotusnopeus maassa vaihtelee suuresti riippuen molekyylin rakenteesta, desorboituvuudesta tai saavutettavuudesta (molekyyli voi olla mikrobien ulottumattomissa pienen pienissä mikrohuokosissa), ravinteiden määrästä, orgaanisen aineksen pitoisuudesta sekä maan fysikaalisista ominaisuuksista (happipitoisuus, pH, suolaisuus, kosteus,

lämpötila). Organismit voivat kuitenkin vaikuttaa sorptiokinetiikkaan epäsuorasti jyrkentämällä pitoisuusgradienttia tai muuttamalla maan olosuhteita bioaktiivisuuden kautta (Pignatello 2000).

Jotta biologinen hajotus toimisi, öljyhiilivetyjen pitoisuudet ja toksisuudet eivät saa olla liian suuria. Mikrobeilla on parhaat hajotusmahdollisuudet pintamaassa, koska maaprofiilissa ylöspäin mentäessä happipitoisuus ja orgaanisen aineksen määrä kasvavat. On kuitenkin olemassa yhdisteitä, jotka hajoavat vain osittain tai täysin hapettomissa olosuhteissa. Mikrobeille optimaalisissa olosuhteissa anaerobinen hajotus on hitaampaa kuin aerobinen. Pidättyneiden molekyylien mikrobiologinen hajotus on huomattavasti vähäisempää kuin liuenneiden (Ogram ym. 1985). Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että vain liuenneet molekyylit pääsevät solukalvon läpi.

2.5.3 *Öljy-yhdisteiden biodegradaatio*

Monilla mikrobeilla on kyky käyttää hiilivetyjä ainoana energianlähteenään ja nämä mikrobit ovat levittäytyneet laajasti luonnossa. Yli 200 mikro-organismilajia kykenee metaboloimaan öljy-yhdisteitä metaanista asfalteeneihin. Öljyn hajotus maaperässä tapahtuu pääasiassa bakteerien toimesta, mutta myös muut mikro-organismit sekä selkärangattomat voivat absorboida ja hajottaa öljyä. Öljyn lisäämisen maahan on yleisesti todettu kasvattavan aerobien bakteerien biomassaa ja aktiivisuutta, mutta vähentävän niiden lajimäärää (Bossert ja Bartha 1984). Öljy suosii siis selektiivisesti niitä aerobeja bakteerilajeja, jotka pystyvät käyttämään hiilivetyjä energialähteenään. Yleisesti ottaen tietty laji hajottaa tiettyjä rakenteellisia tyyppisiä. Hajotus hidastuu, kun yhdisteen moolimassa kasvaa ja kun ravinteista ja hapesta on puutetta. Kometabolista hajotusta voi tapahtua hyvinkin paljon.

Yksittäiset mikrobilajit voivat metaboloida vain rajoitetun määrän öljyhiilivetyjä (Prince ym. 2003). Toisin sanoen maaperässä on hyvä olla lajiyhteisö, jolla on laaja entsyymaattinen kapasiteetti. Öljyhiilivetyjen biodegradaatio maassa on nopeaa muutaman ensimmäisen kuukauden aikana, jonka jälkeen seuraa hajotuksen dramaattinen hidastuminen (Siddiqui ja Adams 2002). Aikaisemmin altistuneessa maassa hajotus voi tapahtua nopeammin uuden öljykontaminaation sattuessa (Leahy ja Colwell 1990).

Hapellisissa olosuhteissa alifaattisten ja aromaattisten hiilivetyjen biodegradaatiossa syntyy poolisia yhdisteitä, kuten alkoholeja, fenoleja, aldehydejä, ketoneja, happoja ja estereitä, jotka puolestaan jatkavat reagoimista maaperässä (Singer ja Finnerty 1984, Crosby 1998, s. 119).

Yleisesti vähiten vastustuskykyisiä hajoamiselle ovat *n*-alkaanit ja monosykliset aromaattit, sitten järjestyksessä: haarautuneet alkaanit ja sykloalkaanit, PAH:t ja pooliset yhdisteet (Schaeffer ym. 1979, Atlas 1981). Erittäin korkean moolimassan omaavat öljy-yhdisteet kuten asfalteenit ja polysykloalkaanit pysyvät jokseenkin muuttumattomina (Crosby 1998, s. 119). Nykytiedon mukaan pooliset yhdisteet eivät ole helposti biohajoavia ja niiden liikkuvuus on erittäin alhaista ($K_{ow} > 10^6$) (Prince ym. 2003). Biohajotustrendi johtaa tyypillisesti eniten hajoavien yhdisteiden vähenemiseen ja enemmän vastustuskykyisten yhdisteiden suhteellisten osuuksien kasvamiseen.

Aerobeissa olosuhteissa öljyhiilivedyistä C_{10} – C_{22} *n*-alkaanit, *n*-alkyyliaromaattit ja aromaattiset yhdisteet ovat vähiten toksisia ja eniten biohajoavia (Bossert ja Bartha 1984). Suhteellisen korkean membraanitoksisuuden puolestaan omaavat C_5 – C_9 *n*-alkaanit, *n*-alkyyliaromaattit ja aromaattiset öljyhiilivedyt ja ne ovat biohajoavia alhaisissa konsentraatioissa, mutta poistuvat ympäristöstä ennemminkin haihtumalla (Bossert ja Bartha 1984). Kaasumaiset *n*-alkaanit C_1 – C_4 ovat biohajoavia. Yli C_{23} *n*-alkaanien, *n*-alkyyliaromaattien ja aromaattien toksisuus on alhainen, mutta niiden tyypilliset fysikaaliset piirteet (erittäin alhainen vesiliukoisuus ja kiinteä olomuoto ympäristön lämpötiloissa) tekevät niistä biohajotuksen kannalta epäsuotuisia. Haarautuneet alkaanit ja sykloalkaanit C_{10} – C_{22} ovat vähemmän biohajoavia kuin niiden *n*-alkaani- ja aromaattianalogit (Bossert ja Bartha 1984). Yli C_{10} sykloalkaanit ovat huomattavan toksisia. PAH-yhdisteiden hajotus laskee kasvavan koon ja alkylaation kanssa (Prince ym. 2003). Öljyhiilivedyistä vastustuskykyisimpiä biohajotukselle ovat yli neljä rengasta sisältävät aromaattit ja sykloparafiinit (Bossert ja Bartha 1984).

Alhaisen moolimassan omaavat hiilivedyt suotautuvat maassa syvemmälle, jolloin evaporaatio minimoituu ja biodegradaatiosta tulee pääasiallinen mekanismi niiden hajotuksessa niin kauan kuin happea on tarpeeksi läsnä. Monissa orgaanisia haitta-aineita sisältävissä maissa on anaerobiset olosuhteet, koska mikrobit kuluttavat runsaasti happea hajottaessaan haitta-aineita. Aerobit mikro-organismit käyttävät happea sekä hiilivedyn hapettajana (oksidanttina) että hengitysketjun elektronien vastaanottajana (Prince ym. 2003).

2.6 Liikkuminen ja haihtuminen

Öljyhiilivedyt liikkuvat maassa liuenneena vedessä, sitoutuneena maapartikkelien pinnoille tai sisäosiin, ns. NAPL:na (nonaqueous phase liquid) tai kaasuna. Veteen liuenneiden ja maapartikkeleihin sitoutuneiden öljyhiilivetyjen vertikaaliseen ja horisontaaliseen liikkeeseen

vaikuttaa maaperän vesipitoisuus, maan rakenne ja huokoisuus, topografia, öljyhiilivetyjen sorptio, sademäärä, biologiset ja abioottiset reaktiot sekä painovoima. Mikä tahansa öljy on NAPL eli nestemäinen orgaanisten yhdisteiden seos, joka on käytännöllisesti katsoen liukenematon veteen ja voi liikkua omana fraktionaan erillään vedestä (Enfield 1985, Fetter 1999, s. 208). Haihtuvat öljyhiilivedyt liikkuvat kaasumaisessa olomuodossa.

Halmemies ym. (2003) tutkivat bensiinin ja dieselin leviämistä soraisessa hiekassa (gravely sand), hiekkaisessa moreenissa (sandy till) ja turvemaassa, joista hiekkamaat todettiin eniten leviämistä aiheuttaviksi. Bensiini voi nousta kapillaarisesti, jos sitä on riittävästi maaperässä (> 5 % hiekka-, siltti- ja savimaissa) eikä maan vesipitoisuus ylitä 20–30 %:a (Gidda ym. 1999). Jäisissä maissa öljyn liikkuminen tapahtuu osittain vedellä ja jäällä täyttyneissä huokosissa (Chuvilin ja Miklyaeva 2003).

2.6.1 Liikkuminen liuenneena

Öljyhiilivetyseoksessa olevan yksittäisen yhdisteen liukoisuus on verrannollinen sen liukoisuuteen puhtaassa tilassa ja sen konsentraatioon kyseisessä seoksessa (Potter ja Simmons 1998). Yleisesti voidaan sanoa, että poolisuuden kasvaessa vesiliukoisuus kasvaa, esimerkiksi aromaattit ovat vesiliukoisempia kuin vastaavan määrän hiiliatomeja omaavat alkaanit. Liunneen aineen vesiliukoisuus seoksessa, jossa on muutamia rakenteellisesti samankaltaisia yhdisteitä, on pienempi, kuin jos se olisi yksistään vedessä (Fetter 1999, s. 145). Erilaisten nesteiden ja orgaanisten kiinteiden aineiden seokset käyttäytyvät vielä monimutkaisemmin (Banerjee 1984). Näin ollen hiilivetyseosten yksittäisten molekyylien vesiliukoisuudet ovat tyypillisesti paljon alhaisempia kuin niiden yksittäin julkaistut vesiliukoisuudet.

2.6.2 Liikkuminen sitoutuneena maapartikkeleihin

Kolloidit ovat liikkuvia elektrostaattisen pinnan omaavia maapartikkeleita, joiden halkaisija on < 10 µm. Ne voivat vaikuttaa öljyhiilivetyjen kulkeutumiseen maaperässä (McCarthy ja Zachara 1989). Kolloidikokoiset partikkelit maaperässä ovat liunneita orgaanisia makromolekyylijä (kuten liunnut orgaaninen aines DOM), mikro-organismeja (biokolloidit), pieniä pisaroita liukenemattomia orgaanisia nesteitä (NAPL:n mikroemulsiot), mineraalisaostumat, rapautumistuotteet ja transuraanisten alkuaineiden saostumat (kuten plutonium, kivi- ja mineraalifragmentit) (McCarthy ja Zachara 1989).

Kolloidien oletetaan olevan kemiallisesti samanlaisia kuin maan orgaanisen tai epäorgaanisen immobiilin materiaalin, joten myös kolloidin pintaan voi tapahtua sitoutumista (McCarthy ja Zachara 1989). Mitä suurempi kolloidin pinta-ala on, sitä enemmän se voi pidättää poolittomia molekyyliä. Jos liuenneet aineet kiinnittyvät kolloidin pintaan, voi syntyä sekundaarinen liikkuva faasi (Fetter 1999, s. 156). Yksittäiset kolloidit voivat liikkua lateraalisesti merkittäviä matkoja, jos niiden pinnat repulsoivat toisia kolloideja (tällöin ne eivät aggregoidu). Lisäksi kolloidin pitää olla vastustuskykyinen maaprofiilissa tapahtuvaa alaspäin suodattumista vastaan (McCarthy ja Zachara 1989). Kolloidin stabiilisuus riippuu partikkelin mineralogiasta ja pintakemiasta, pintavarauksesta ja kaksoiskerroksen laajuudesta.

Orgaanisen molekyylin sitoutuessa partikkeliin molekyylin liikkuvuus nousee suuresti, erityisesti jos sillä itsellään on alhainen liikkuvuus. Kolloidien liikkumista tapahtuu erityisesti pintavalunnan ja eroosion takia. Vesiliukoiset fulvohapot pidättävät hydrofobisia yhdisteitä pinnalleen ja rakenteisiinsa, mikä lisää yhdisteiden liikkuvuutta (Bossert ja Bartha 1984). Humushapot puolestaan vähentävät hiilivetyjen liikkumista maassa (Bossert ja Bartha 1984). Arvioitaessa pollutanttien kulkeutumista olisi otettava huomioon niiden kulkeutuminen kolloideissa, sillä muuten kulkeutumismatkat voidaan aliarvioida (Enfield 1985).

2.6.3 NAPL

NAPL on veteen liukenematon nestemäinen orgaanisten aineiden seos, joka liikkuu omana faasinaan erillään vedestä. Jos vesipitoisessa näytteessä on hydrofobista orgaanista yhdistettä ylimäärin (enemmän kuin on mahdollista liueta veteen), on todennäköistä, että osa yhdisteestä on läsnä NAPL:na. Ajan kuluessa liukoisemmat yhdisteet liukenevat NAPL:sta. Kun niiden määrä NAPL:ssa pienenee, alhaisen liukoisuuden yhdisteiden suhteellinen osuus NAPL:ssa kasvaa.

LNAPL (light NAPL) on NAPL, jolla on pienempi tiheys kuin vedellä. Siksi LNAPL pysyy pohjaveden pinnan päällä (Pinder ja Abriola 1986, Fetter 1999, s. 208). DNALP (dense NAPL) on NAPL, jolla on suurempi tiheys kuin vedellä ja joka voi kulkeutua pohjaveden asti. Raakaöljy, bensiini ja diesel ovat yleisiä LNAPL:ia ja vain kaikista raskaimmat öljyt ovat DNALP:ia (Hunt 1996, s. 413). Sekä LNALP että DNALP voivat olla osittain veteen liukenevia, joten sekä liuenneet faasi että NAPL-faasi voivat olla läsnä. Tällöin puhutaan kolmifaasivirtauksesta (three-phase flow, multiphase flow), jossa NAPL:n virtaus tapahtuu ilmassa (kaasufaasi), vedessä (liukoisena) ja NAPL:na (vedetön faasi) (Abriola ja Pinder 1985).

Kun NAPL kulkee veden kyllästävässä maaperässä, se korvaa veden joissakin huokosissa ja jättää jälkeensä ns. jäännösöljyä huokosiin. Jäännösöljyn säistyessä kevyemmän moolimassan yhdisteet ja mahdolliset pooliset yhdisteet liukenevat tai haihtuvat ja maahan jää hydrofobinen faasi, joka on erittäin vastustuskykyistä desorptiolle. Säistynyt jäännösöljy voi toimia orgaanisena hiilifaasina, joka pidättää poolittomia orgaanisia molekyylejä. Lisäksi jäännösöljy voi aiheuttaa vakavaa veden hylkivyyttä muutamia tai kymmeniä vuosia öljykontaminaation tapahtumisen jälkeen (Roy ym. 1999).

2.6.4 Haihtuminen

Öljihiilivetyjen haihtuvuuteen maasta vaikuttavia yhdisteen ominaisuuksia ovat mm. yhdisteen konsentraatio maavedessä, höyrynpaine, liukoisuus, rakenne, funktionaalisten ryhmien luonne sekä adsorptio–desorptio -ominaisuudet. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat maan ominaisuudet kuten kosteus, huokoisuus, tiheys, orgaanisen aineksen ja saveksen määrä sekä veden syvyys ja liikkumisnopeus, kuten myös lämpötila, ilmankosteus ja tuulen nopeus. Öljihiilivedyt voivat haihtua joko vedestä tai orgaanisesta faasista. Joidenkin öljyhiilivetyjen haihtuminen voi tapahtua siten, että ensin ne muuntuvat kiinteästä tai nestemäisestä olomuodosta höyryksi, minkä jälkeen höyry liikkuu ylöspäin maassa ja jakautuu lopuksi ilmakehään diffuusiolla tai turbulenssilla.

Wang ja Fingas (1995b) totesivat öljyn haihduttamiskokeissaan, että n -alkaanit $> C_{22}$ ovat erittäin haihtumattomia ja välillä C_8 – C_{22} haihtumisaste riippuu hiiliketjun pituudesta siten, että lyhyemmät n -alkaanit haihtuvat nopeammin kuin pidemmät n -alkaanit. Naftaleenin (aromaattinen yhdiste) kohdalla puolestaan havaittiin, että alkyylisivuketjun sisältävät naftaleenit haihtuivat alkyyliketjun hiiliatomien lukumäärän mukaan järjestyksessä $C_0 > C_1 > C_2 > C_3 > C_4$. Aromaattit ovat tyyppillisesti liukoisempia veteen ja hieman vähemmän haihtuvia kuin alifaatit, joilla on saman verran hiiliatomeja. Aromaattien bentseenirenkaiden määrän lisääntyessä haihtuvuus pääsääntöisesti vähenee (Wang ja Fingas 1995b). Maalla tapahtuvissa öljyvahingoissa vain 1–2 % öljystä haihtuu tai ftohajoaa, sillä yleensä suurin osa öljystä imeytyy nopeasti maaperään (Gråsten ja Kiukas 2004).

2.7 Öljy-yhdisteiden kulkeutuminen pohjaveteen

Pohjavesien saastumiseen öljyllä vaikuttavat yleisesti maan rakenne, öljyn määrä ja tyyppi, öljyn sorptio, liukoisuus ja haihtuminen sekä biohajoaminen, hydrolyysi ja sääolosuhteet. Hiilivetyjen huuhtoutuminen pohjaveteen riippuu pääasiassa yksittäisen hiilivedyn vesiliukoisuudesta, maan

rakenteesta sekä sateen määrästä ja intensiteetistä. Maahan läikkynyt tai muulla tavoin joutunut öljy sitoutuu suuresti maaperään ja on jokseenkin liikkumatonta, mutta pohjaveteen voi kulkeutua yksittäisiä öljyhiilivetyjä sekä öljynjalostusprosesseissa käytettyjä lisäaineita. Öljyhiilivedyistä vesiliukoisimpia ja siten ympäristössä liikkuvimpia ovat monoaromaatit (kuten BTEX-yhdisteet), joten niitä löydetään pohjavesistä enemmän kuin muita öljyn komponentteja ja ne liikkuvat pohjaveden mukana (Wilson ym. 1986). Pohjaveden pilaantumisriski on yleensä suurimmillaan kevyen polttoöljyn tai bensiinin päästyä maaperään (Gråsten ja Kiukas 2004). Raskaiden öljyjakeiden sisältämät hiilivedyt pidättyvät voimakkaasti maaperään eivätkä käytännössä liukene lainkaan veteen, joten niiden ei voida olettaa yleensä kulkeutuvan pohjaveteen. Pitoisuuksien ollessa suuria ei pelkkä liukoisuuden tarkastelu riitä, vaan pitää arvioida myös kulkeutumista öljykolloideina ja NAPL:na.

3. ÖLJYHIILIVETYJEN ANALYSOIMINEN MAAPERÄSTÄ

Analysoitaessa öljyä ympäristönäytteistä määritetään usein kokonaisöljyhiilivedyt, öljyhiilivetyryhmiä tai yksittäisiä öljyhiilivetyjä. Kokonaisöljyhiilivety menetelmät antavat tulokseksi yhden pitoisuuden, joka kertoo näytteen hiilivetyjen yhteismäärän ja on mitattavissa jollakin tietyllä menetelmällä. Öljyhiilivetyryhmien määrittämisessä erotellaan ja kvantitoidaan eri hiilivetyryhmiä ja mahdollisesti poolisia yhdisteryhmiä. Yksittäisiä analysoitavia yhdisteitä ovat mm. BTEX-yhdisteet ja toksisimmat PAH-yhdisteet. Mikään yksittäinen menetelmä ei riitä koko öljyhiilivetyjen laajan skaalan analysointiin.

3.1 Öljyhiilivetyjen uuttaminen maasta

Perinteisin maaperän öljyhiilivetyjen uuttomenetelmä on jatkuvatoiminen Soxhlet-uutto. Muita yleisesti käytössä olevia menetelmiä ovat mekaaninen ravistelu ja sonikaatio eli uuttaminen ultraäänihaudetta käyttäen. Sonikaatiota pidetään yleisesti nopeana, helppona ja edullisena ja sen on todettu olevan yhtä tehokas kuin Soxhlet-uutto (Schwab ym. 1999, Siddique ym. 2006). Uudempia, kalliimpia ja monimutkaisempia laitteistoja tarvitsevia menetelmiä ovat mm. SFE (supercritical fluid extraction, superkriittinen nesteuutto), ASE (accelerated solvent extraction, nopeutettu liotinuutto) ja MAE (microwave assisted extraction, mikroaaltoavusteinen uutto). Yleisimmät uuttomenetelmät käyttävät uuttoliuottimena orgaanisia liuottimia (kuten heksaani, heptaani, pentaani ja dikloorimetaani), mutta esimerkiksi SFE:ssä voidaan käyttää mm. hiilidioksidia, vettä tai argonia.

Uuttosaannot riippuvat suuresti maan matriisista. Uuttoon liittyvät ongelmat johtuvat pääasiassa öljyhiilivetyjen kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista, jotka eivät vaikuta vain hiilivetyjen liukoisuuteen liuottimeen, vaan myös analyytin ja maamatriisin välisiin vuorovaikutuksiin. Tämä johtaa siihen, että myös monet muut yhdisteet kuin öljyhiilivedyt (kuten luonnon terpeenit ja teollisuuden liuottimet) voivat uuttua maan matriisista.

3.2 Öljypitoisten uutteen fraktiointi

Pelkkä ISO 16703:2004 –standardin mukaan määritettyjen kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀–C₄₀ (TPH) pitoisuus kuvaa hajoamattomien yhdisteiden kokonaispitoisuutta ja edustaa näin ollen öljyn hajonneisuusasteesta riippuen vain pientä osaa öljyperäisten yhdisteiden kokonaispitoisuudesta. Tietoa TPH-pitoisuudesta voidaan käyttää kolmeen tarkoitukseen. Ensiksi TPH-pitoisuuden avulla voidaan arvioida, onko maaperän saastumisongelmaa olemassa, toiseksi sillä saadaan tietoa kontaminaation vakavuudesta ja kolmanneksi TPH-pitoisuudella voidaan seurata puhdistusoperaation toimivuutta (Potter ja Simmons 1998). TPH-pitoisuuden käyttökelpoisuus on minimaalista riskinarvioinnissa, koska se ei anna tietoa yksittäisten yhdisteiden (esim. karsinogeenien) tai yhdisteryhmien määrästä. Yhdysvalloissa AEHS:n (The Association for Environmental Health and Sciences) työryhmä totesi, että pelkkä kokonaisöljyhiilivetyjen pitoisuus ei riitä kuvaamaan öljyhiilivetyjen kulkeutumista ja riskiä ihmisten terveydelle, vaan saastumisesta tarvitaan tarkempaa fraktioinnilla saatavaa tietoa (Potter ja Simmons 1998).

Fraktioinnin tarkoituksena on jakaa öljypitoinen uute kemiallisilta ominaisuuksiltaan samankaltaisiin yhdisteryhmiin, jolloin mm. biohajoamisen monitorointi ja öljyn liikkumisen mallintaminen helpottuu. Suurin osa fraktioinneista tehdään kiinteäfaasiuutolla (SPE, solid phase extraction) ja myös ohutkerroskromatografiaa (TLC, thin layer chromatography) käytetään yleisesti. Kiinteäfaasiuutossa nestemäisen näytteen annetaan kulkea pienillä huokoisilla partikkeleilla eli sorbenttimateriaalilla pakatun lyhyen kolonnin eli pylvään läpi liuottimen avulla. Lisäksi pylväässä on vesiadsorbentti ja lasivillaa. Liuottimina käytetään mm. heksaania, heptaaania, pentaania, sykloheksaania, dikloorimetaania, metanolia ja tolueenia sekä liuottimien sekoituksia. Usein liuottimet syötetään pylväeseen peräkkäin kasvavan poolisuuden mukaan, jolloin halutut fraktiot eluoituvat tietyssä järjestyksessä.

Sorbenttimateriaaleina käytetään perinteisesti silikaa eli silikageeliä, aluminaa eli alumiinioksidia, edellisten yhdistelmiä ja Florisilia. Silika on rakeista, pyöryläistä tai puuterimaista piioksidia (SiO₂). Florisil[®] on magnesiumsilikaattia (MgO₃Si), jonka tyypillinen kemiallinen koostumus on 84 % SiO₂, 15,5 % MgO ja 0,5 % Na₂SO₄ (www.u-s-silica.com/florisil.htm). Sorbenttimateriaalien pintoja voidaan käsitellä eri tavoin, jotta niille saadaan halutut ominaisuudet. Niiden pinnoille voidaan sijoittaa mm. poolisia, poolittomia tai ionisia funktionaalisia ryhmiä. Modifioimaton silika ja Florisil ovat normaalifaasisorbentteja, jotka pidättävät poolisia yhdisteitä voimakkaammin kuin poolittomia.

Sorbenttimateriaaleja voidaan käyttää aktivoituina tai deaktivoituina. Aktivointi tarkoittaa pinnalle adsorboituneiden vesimolekyylien termalista dehydrataatiota (Later ym. 1985). Deaktivointi tarkoittaa tunnetun vesimäärän lisäämistä punnittuihin aktivoituihin adsorbentteihin tai aktivoitujen adsorbenttien altistamista kostealle ilmalle (Later ym. 1985). Aktivointi kasvattaa sorbenttimateriaalin selektiivisyyttä ja deaktivointi vähentää sitä.

Öljy-yhdisteet voidaan jakaa fraktioimalla esimerkiksi alifaattisiin, aromaattisiin ja poolisiin yhdisteisiin ja tarpeen mukaan monenlaiset muutkin fraktiot tulevat kysymykseen. Yksi eniten käytetyistä fraktiointitavoista on SARA, jossa analyytit adsorboituvat silikaan tai aluminaan ja fraktiot eluoidaan sarjalla kasvavasti poolisia liuottimia. SARA:n tuottamat fraktiot ovat tyydyttyneet yhdisteet (saturates), aromaattiset yhdisteet (aromatics), resiinit (resins) ja asfalteenit (asphaltenes) (Vale ym. 2008). Fraktiot voidaan jakaa edelleen, esim. tyydyttyneiden yhdisteiden fraktio voidaan jakaa suoraketjuisiin, haarautuneisiin ja sykliisiin alkaaneihin tai resiineistä voidaan jakaa typpi-yhdisteet omaksi fraktiokseen ja se edelleen eri typpi-yhdisteryhmiin (Lundanes ja Greibrokk 1984).

Öljyhiilivetyjen analysoimiseen ei ole olemassa yhtä ainoaa universaalia menetelmää. Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluvirasto EPA on julkaissut menetelmät silikapylväässä puhdistamisesta (EPA Method 3630C 1996) sekä öljyjätteiden puhdistamisesta ja erottamisesta aluminapylväässä (EPA Method 3611B 1996). Yhdysvalloissa Massachusettsin osavaltion ympäristönsuojeluosasto on julkaissut menetelmän maaperästä ja vedestä uuttuvien öljyhiilivetyjen fraktioimiseksi silikalla (Massachusetts Department of Environmental Protection 2004). Kanadassa Brittiläisen Kolumbian ympäristöministeriö on julkaissut menetelmän alifaattisten ja aromaattisten uuttuvien öljyhiilivetyjen määrittämiseen kiinteästä aineesta ja vedestä silikafraktioinnilla (British Columbia Ministry of Environment Analytical Method 7 2001).

Maaperäuutteille tehtyjä fraktiointeja ovat tehneet mm. Arce-Ortega ym. (2004, fraktiointi aluminalla) ja Morselli ym. (1999, uutto SFE:lla). Puhtaille öljytuotteille tehtyjä fraktiointeja ovat tehneet mm. Wang ym. (1994a), Bennett ja Larter (2000) sekä Vale ym. (2008). Monissa tutkimuksissa on fraktioitu keinotekoisesti laboratorioissa saastunutta maata (mm. Song ym. 1990, Risdon ym. 2008). Sedimenttejäkin on fraktioitu (Wang ym. 1995). Fraktiointitapojen kirjavuus on suuri ja julkaisuja löytyy vain lähinnä puhtaille öljytuotteille ja keinotekoisesti saastutetuille maille tehdyistä tutkimuksista.

3.3 Öljyhiilivetyjen määrittämisessä käytettävät analyysilaitteet

Ylivoimaisesti käytetyin analyysilaitte öljyhiilivetyjen määrittämiseen on kaasukromatografi varustettuna liekki-ionisaatiodetektorilla (GC-FID) tai massaspektrometrillä (GC-MS). Lisäksi analyyseihin on käytetty mm. gravimetriaa, infrapunaspektrometria (IR), ydinmagneettista resonanssispektrometria (NMR), nestekromatografia (LC), flash-kromatografiaa ja ohutlevykromatografiaa (TLC) (mm. Angehrn ym. 1998, Wang ym. 1999).

King totesi jo vuonna 1967, että kaasukromatografian kapillaarikolonne on erinomainen erottelija öljyhiilivedyille. Detektoreista liekki-ionisaatiodetektor analysoi käytännössä kaikki yhdisteet, jotka eluoituvat ulos kapillaarikolonnista ja palavat. Kaasukromatografia käyttävät menetelmät eivät yleensä detektoi kvantitatiivisesti $< C_6$ sisältäviä yhdisteitä, koska nämä yhdisteet ovat erittäin haihtuvia ja liuotinpiikki voi aiheuttaa häiriöitä (Potter ja Simmons 1998).

Gravimetriset menetelmät ovat yksinkertaisia, nopeita ja edullisia. Ne eivät kuitenkaan anna tietoa toksisten yhdisteiden läsnäolosta tai puuttumisesta eivätkä tarkkaa tietoa potentiaalisista kontaminaation riskeistä (Potter ja Simmons 1998). Jos tieto kaikista uuttuneista alifaattisista ja aromaattisista yhdisteistä riittää (eikä tarvita tarkempaa tietoa mm. nimenomaan näytteiden sisältämistä C_{10} – C_{40} -alifaattien ja -aromaattien määristä), ovat gravimetriset menetelmät erittäin käyttökelpoisia.

KOKEELLINEN OSA

4. TUTKIMUKSEN TARKOITUS

Tutkimuksen tarkoituksena oli kehittää fraktiointimenetelmä maan öljyperäisten yhdisteryhmien suhteellisten osuuksien kvantitointiin. Kehitetyllä menetelmällä määritettiin öljypitoisesta maauutteesta kokonaisuuttuva aines (TSEM) ja kokonaisöljyhiilivedyt $C_{10}-C_{40}$ (TPH) sekä fraktioimalla alifaattiset $C_{10}-C_{40}$ (F1) ja aromaattiset $C_{10}-C_{40}$ (F2) öljyhiilivedyt ja pooliset öljy-yhdisteet (F3). Yhdistämällä osat fraktioista F1 ja F2 analysoitiin gravimetrisesti määritettävät kokonaisöljyhiilivedyt (GTPH).

Jakamalla öljy-yhdisteryhmät alifaattisiin, aromaattisiin ja poolisiin fraktioihin haluttiin saada tietoa öljyn hajoamisesta öljyjakeiden loppusijoituspaikkana toimineessa pellossa, jossa fraktioiden suhteellisten osuuksien oletettiin muuttuneen hajotuksen seurauksena. Lisäksi tutkimuksessa tarkasteltiin kokonaisöljyhiilivetyjen $C_{10}-C_{40}$ analysoimiseen käytetyn ISO 16703:2004 -standardin käyttökelpoisuutta maaperän öljykontaminaation kvantitoinnissa sekä menetelmässä käytetyn kaasukromatografian toimintavarmuutta.

5. AINEISTO

5.1 Koekenttä

Koekenttä sijaitsee Neste Oil Oyj:n Porvoon tuotantolaitoksen öljyisten jätteiden käsittelyalueella, johon ajettiin jalostamatoiminnasta peräisin olevia raskaita öljyjätejakeita 25 vuoden ajan. Alueen tilaa on seurattu jatkuvasti. Ympäristölupapäätöksen mukaisesti alueen käyttö öljyjätejakeiden loppusijoituspaikkana lopetettiin vuonna 2005 (Westerholm 2008). Käsittelyalueelle ajettut jätejakeet olivat säiliösakkoja, puhdistusmassoja, mekaanisen jätevesipuhdistuksen lietteitä, hapetuslammikoiden lietteitä, öljynerotuskaivojen sakkoja ja öljyllä pilaantunutta maa-ainesta (Westerholm 2008).

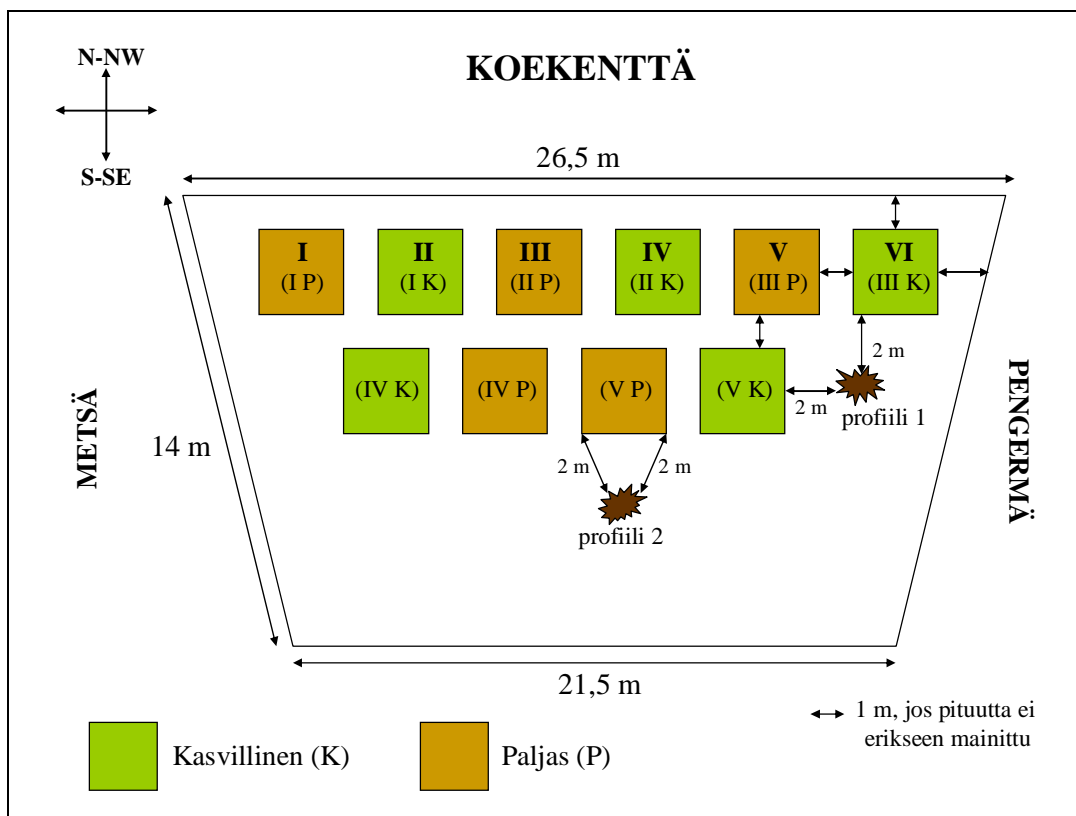
Koekenttä sijaitsee luoteesta kaakkoon laskevan kaltevan pellon alaosassa. Koekentän lounaanpuoleisessa reunassa kasvaa metsä (kuva 2) ja koillisreuna rajoittuu pengermään, jonka vieressä kulkee peltotie. Kaltevuus aiheuttaa veden seisomista pengermän lähellä. Biologisen hajoamisen tehostamiseksi peltoa on kynnetty, lannoitettu ja kalkittu säännöllisesti. Rikkaruohoja lukuun ottamatta pelto on ollut suurimmaksi osaksi ilman kasvipeitettä. Pellon pintaosa noin 40 cm:n syvyyteen sisältää runsaasti orgaanista ainesta. Sen alapuolella on tiivis runsaasti öljyä sisältävä asfalttimainen kerros (Vaalama 2008).



Kuva 2. Osa koekenttää, lokakuu 2007. (Kuva Kati Hakala)

5.2 Koeasetelma

Koekenttä perustettiin marraskuussa 2006. Koeasetelman suunnittelu tehtiin yhteistyössä tilastotieteilijä Hannu Ritan kanssa. Kenttä jaettiin viiteen kerranteeseen, joista jokainen jaettiin satunnaisesti kasvilliseen (K) ja paljaaseen (P) neliönmuotoiseen koeruutuun ($3 \times 3 \text{ m}^2$). Kasvillisiin koeruutuihin kylvettiin vuohenherneen siemeniä. Tätä tutkimusta varten ylärivin ruudut numeroitiin I–VI (kuva 3). Ruutu I sijaitsee metsän puoleisessa reunassa ja ruutu VI pengermän puoleisessa reunassa. Vaalama (2008) on esittänyt kenttäkokeen perustamisen yksityiskohdat. Koekentällä oli aikaisemmin havaittu öljypitoisuuksien kasvavan pengermän puolta lähestyttäessä ja maaprofiilissa alaspäin mentäessä (Vaalama 2008).



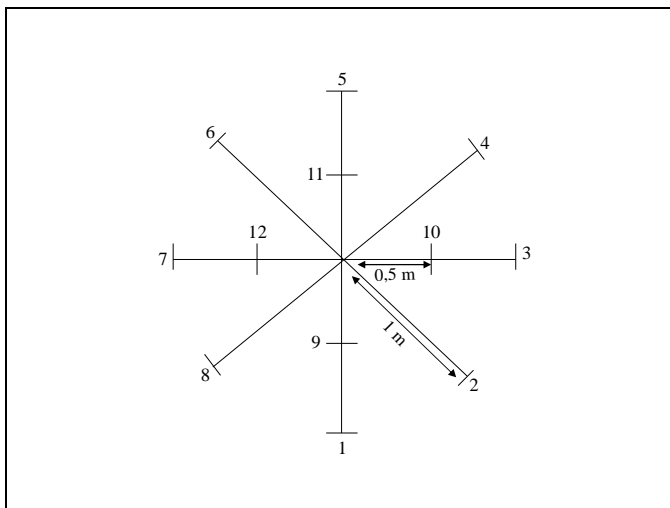
Kuva 3. Koekenttä (muokattu Anu Mikkosen kuvan pohjalta).

5.3 Näytteenotto, näytteiden esikäsittely ja säilytys

Öljyhiilivetyjen horisontaalista jakautumista kuvaavat maanäytteet otettiin kasvukauden alussa 12.5.2008 ylärivin kaikilta koeruuduilta eli ruuduilta I–VI ("pintamaanäytteet"). Näytteet

päädyttiin ottamaan kyseisiltä ruuduilta Vaalaman (2008) tutkimuksen perusteella, jossa yläriivin koeruuduissa havaittiin selvä kasvava gradientti kokonaisöljyhiilivetytypitoisuudessa siirryttäessä metsän puoleisilta ruuduilta pengermän puoleisiin ruutuihin. Ruutujen I ja II maalaji oli karkea hiehta ja ruutujen III–VI hieno hiehta (Vaalama 2008).

Jokaisesta koeruudusta otettiin 12 osanäytettä käsikäyttöisellä kourukairalla (\varnothing 20 mm) muokkauskerroksesta (0–20 cm). Näytteet kairattiin valmiiksi merkityistä ruutujen keskikohdista 0,5 m:n ja 1,0 m:n etäisyydeltä (kuva 4). Osanäytteet yhdistettiin kokoomanäytteiksi metallisessa kulhossa, jonka jälkeen näytteet siirrettiin sekoittamatta pussiin ja säilöttiin kylmälaukkuun kuljetuksen ajaksi. Laboratoriossa kokoomanäytteet seulottiin seulan (5 mm) läpi, sekoitettiin hyvin ja kukin kokoomanäyte jaettiin kolmeen lasipurkkiin. Näytteet säilöttiin pakastimessa (-20 °C). Näytteenotto ja näytteiden esikäsitteily sujuivat helposti, koska maa oli kohtalaisen kuivaa.



Kuva 4. Näytteenotto koeruudusta.

Öljyhiilivetyjen vertikaalista jakautumista kuvaavat maaprofiilinäytteet otettiin 2.11.2006. Profiilinäytteenottoa varten kaivettiin kaksi noin 80 cm:n syvyistä kuoppaa ja näytteenotto tehtiin lusikalla syvyyksiltä 0–20 cm, 20–40 cm ja 40–60 cm. Profiilinäytteet säilöttiin asetonilla huuhdottuihin muovisiin säilytysrasioihin ja laitettiin kylmälaukkuun. Laboratoriossa näytteet säilöttiin pakkaseen (-20 °C) ilman seulontaa. Profiilinäytteiden maalaji oli hieno hiehta lukuun ottamatta näytettä profiili 1 (40–60 cm), jonka maalaji oli karkea hiehta (Vaalama 2008).

6. FRAKTIOINTIMENETELMÄN KEHITTÄMINEN

Fraktioinnissa eluoiitiin kromatografiapylvästä poolisuudeltaan kasvavilla liuottimilla: alifaatit (F1) *n*-heptaanilla, aromaattit (F2) *n*-heptaani:dikloorimetaani (1:1) -seoksella ja pooliset yhdisteet (F3) metanolilla. Osa alifaattisten ja aromaattisten yhdisteiden fraktioista yhdistettiin gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) määrittämiseksi. Lisäksi määritettiin kokonaisuuttuvat hiilivedyt (TSEM) ja kokonaisöljyhiilivedyt C₁₀–C₄₀ (TPH). TSEM-, GTPH- ja F3-määritykset tehtiin gravimetrisesti ja TPH-, F1- ja F2- määritykset kaasukromatografisesti.

Menetelmän kehittämiseen käytettiin samoja näytteitä kuin varsinaisessa analyysissä. Esikokeissa käytettyjä näytteitä säilytettiin Minigrip-pusseissa kylmähuoneessa (+5 °C). Uutto suoritettiin Vaalaman (2008) kyseiselle öljypitoiselle maalle optimoimalla menetelmällä, joka pohjautuu ISO 16703:2004 -standardiin ja Jørgensenin ym. (2005) julkaisemaan modifikaatioon standardista. Analyysi tehtiin kosteilla maanäytteillä, koska ISO 16703:2004 on laadittu kosteille maanäytteille. Uutettava maanäytemäärä oli 10 g, uuttoliuoksena käytettiin RTW:asetoni (1:2) -seosta ja uutomenetelminä käsin ravistelua ja sonikaatiota (ultraäänihaudetta). RTW on *n*-heptaania, joka sisältää hiilivety määritysalueen merkkiaineita *n*-dekaania (C₁₀H₂₂, 30 µl l⁻¹, Fluka) ja *n*-tetrakontaania (C₄₀H₈₂, 30 mg l⁻¹, Fluka). Uutoissa, laimennoksissa ja fraktioinneissa käytettiin liuottimena *n*-heptaania lukuun ottamatta liuottimien testausta.

Menetelmää kehitettiin ja optimoitiin useiden lähteiden perusteella. ISO 16703:2004 -standardista otettiin ohjeet Florisil-puhdistuksen (poolisten yhdisteiden poisto öljypitoisesta maa-ainesta) optimointiin, öljyhiilivetystandardisuoran tekemiseen ja laadunvarmistukseen. Myös ohjeet kromatogrammien integrointiin sekä kaasukromatografian tekniset vaatimukset otettiin standardista. Wangin ym. (1994a) artikkelissa on selitetty puhtaan öljyn fraktiointi alifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin ja Valen ym. (2008) artikkelissa poolisten yhdisteiden fraktiointi metanolilla. Sutisen (2007) opinnäytetyön perusteella valittiin silikan määrä, aktivoinnin lämpötila ja aika sekä fraktiointiliuottimien määrä menetelmän optimointiin.

6.1 Uutelaimennoksen testaus

Esikokeissa testattiin uutelaimennoksen (1:4) käyttöä eri määrityksiin ruuduilla I ja VI. Laimentamiseen käytettiin *n*-heptaania (Baker). Uutteiden laimentamista kokeiltiin, jotta niitä varmasti riittäisi kaikkiin määrityksiin. Fraktioitaessa 1 ml uutetta ja 5 ml uutelaimennosta havaittiin, että laimennetut uutteet antoivat huomattavasti suurempia konsentraatioita verrattuna laimentamattomiin uutteisiin. Taulukossa 1 on esitetty esimerkkinä alifaattisen fraktion (F1) tulokset kolmen rinnakkaisen määrityksen keskiarvona. Lisäksi laimennos osoittautui liian laimeaksi tehtäessä kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) ja gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) määrityksiä, sillä tyhjien ja typpihaihdutuksen jälkeen punnittujen putkien erot massassa olivat mitättömät. Tämän vuoksi tulokset jäivät erittäin pieniksi. Todettiin, että uutteita ei kannata laimentaa fraktiointia, TSEM- tai GTPH-määrityksiä varten.

Taulukko 1. Alifaattisen fraktion (F1) konsentraatiot uutelaimennoksen testauksessa.

F1		c (g kg⁻¹)
ruutu I	laimentamaton	3,6
	laimennettu 1:4	9,8
ruutu VI	laimentamaton	6,0
	laimennettu 1:4	13,5

6.2 Liuottimien testaus

Esikokeissa testattiin *n*-pentaanin (Merck), *n*-heksaanin (Baker) ja *n*-heptaanin toimivuutta liuottimina siten, että jokainen työvaihe uutosta lähtien suoritettiin kyseisellä liuottimella. Tämä tarkoitti käytännössä sitä, että RTW:n sekä liuottimen ja dikloorimetaanin (Baker) seoksen tekemiseen ja silikan (0,05–0,20 mm, Merck) kunnostusliuottimena käytettiin läpi analyysin samaa liuotinta. Koe tehtiin ruudun IV näytteillä kahtena rinnakkaisena kutakin liuotinta kohti. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Liuottimien testauksessa saadut konsentraatioiden keskiarvot kokonaisuuttuvalle ainekselle (TSEM), alifaateille (F1), aromaateille (F2), gravimetrisesti määritetyille kokonaisöljyhiilivedyille (GTPH) ja poolisille yhdisteille (F3).

Ruutu IV	TSEM c (g kg⁻¹)	F1 c (g kg⁻¹)	F2 c (g kg⁻¹)	GTPH c (g kg⁻¹)	F3 c (g kg⁻¹)
pentaani		51,4			
heksaani	43,1	6,5	6,2	20,6	23,4
heptaani	39,2	5,4	5,1	20,8	16,1

Pentaanin (kp 36 °C) kohdalla ongelmaksi muodostui sen suuri haihtuvuus. Pentaania käytettäessä havaittiin, että uutetta ei saatu niin suurta määrää kuin heksaani- ja heptaaniuutossa. Lisäksi fraktiointia tehtäessä eluaatin tilavuus lasiputkessa oli paljon pienempi kuin fraktioitaessa heksaanilla ja heptaanilla. Oli täysin mahdotonta arvioida kuinka paljon pentaania oli kussakin vaiheessa haihtunut ja siksi pentaanin antamat tulokset laskettiin samalla tavalla kuin heksaanin ja heptaanin tulokset. Edellä mainittujen syiden takia pentaanin kohdalla määritettiin kokeiluluontoisesti vain alifaattinen fraktio (F1).

Heksaanin (kp 69 °C) todettiin toimivan hyvin menetelmässä, mutta myös heksaanin haihtuvuus voi koitua ongelmaksi. Heksaani antoi kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM), alifaattien (F1), aromaattien (F2) ja poolisten yhdisteiden (F3) määrityksissä hieman suuremmat tulokset kuin heptaani. Tämä voi johtua osittain heksaanin suuremmasta haihtuvuudesta heptaaniin nähden, sillä uutossa ultraäänihauhteessa olevat näytteet lämpenevät, mikä voi osaltaan lisätä heksaanin haihtumista. Toisaalta heptaani voi mahdollisesti olla tässä tapauksessa hieman tehokkaampi uuttoliuos.

Heptaani (kp 98 °C) todettiin sopivimmaksi liuottimeksi menetelmää varten. Tutkimuksessa jouduttiin välttämättä käsittelemään liuottimia ja toinen syy heptaanin valintaan oli sen huomattavasti pienempi haitallisuus heksaaniin nähden. Lisäksi uutomenetelmän optimoinnissa (Vaalama 2008) ja fraktiointimenetelmän optimointia varten tehdyissä esikokeissa oli käytetty heptaania.

6.3 Haihdutusmenetelmän testaus

Kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) määrittystä varten tehtiin esikoe, jossa 1 ml laimentamatonta uutetta ruudusta II haihdutettiin pyöröhaihduttimella (Büchi 011 Rotavapor RE 111) ja ilmassa sekä nopealla ja hitaalla typpihaihdutuksella. Kukin koe tehtiin kolmena rinnakkaisena. Pyöröhaihduttimen vesihauhteiden lämpötila oli 60 °C ja typpihaihdutuksessa alustan lämpötila oli 30 °C. Typpihaihdutuksen nopeutta säädettiin typpivirtauksen nopeudella. Nopea haihdutus tapahtui 10 minuutissa ja hidas 20 minuutissa. Kolme vuorokautta kestänyt ilmahaihdutus tehtiin vetokaapissa huoneenlämmössä.

Tulokset on esitetty taulukossa 3. Haihdutus pyöröhaihduttimella antoi suurimman konsentraation, mutta myös suurimman keskihajonnan. Ilmahaihdutuksen, nopean typpihaihdutuksen ja hitaan

typpihaihdutuksen välille saatiin erittäin samankaltaiset tulokset. Menetelmään valittiin hellävarainen typpihaihdutus ja alustan lämpötilaksi 30 °C.

Taulukko 3. Kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) haihdutuskokeen konsentraatioiden keskiarvot ja keskihajonnat.

Ruutu II	TSEM c (g kg⁻¹)	TSEM s (g kg⁻¹)
pyörö	32,7	6,5
ilma	27,6	0,9
N ₂ nopea	27,6	0,8
N ₂ hidas	27,9	1,1

6.4 Florisil-puhdistuksen testaus

ISO 16703:2004 -standardin mukaan kokonaisöljyhiilivedyt C₁₀–C₄₀ (TPH) pitivät sisällään *n*-heptaani-asetoni (1:2) -seokseen uuttuvat hiilivedyt, jotka eivät adsorboituneet Florisiliin. Tällaisten hiilivetyjen kiehumispiste oli 175–525 °C ja ne olivat standardin mukaan *n*-alkaaneja C₁₀H₂₂–C₄₀H₈₂, isoalkaaneja, sykloalkaaneja, alkyylibentseenejä, alkyylinaftaleeneja ja PAH-yhdisteitä. Menetelmä ei soveltunut hiilivedyille < C₁₀, mikä ei kuitenkaan ole ongelma säistyneen öljyn tapauksessa, koska ainakin suurin osa erittäin haihtuvista hiilivedyistä (< C₆) ei todennäköisimmin enää ole läsnä näytteessä (Potter ja Simmons 1998).

Kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀–C₄₀ (TPH) määrittämistä varten tehtiin Florisil-puhdistus poolisten yhdisteiden poistamiseksi maa- ja maanäytteistä. Ruuduilta I ja VI otettujen maanäytteiden uutteen laimennoksen testauksessa (ks. kohta 6.1) todettiin, että laimennos (1:4) toimii hyvin Florisil-puhdistuksessa. Ensimmäisiin puhdistuksiin käytetty Florisil[®] (60–100 mesh, BDH Prolabo) todettiin epäpuhtaaksi. Tämä näkyi näytteiden kromatogrammeissa, joihin tuli järjestelmällisesti vieraita piikkejä samoissa retentioajoissa. Asia varmistettiin ajamalla käsittelemätön RTW ja vastaava Florisililla puhdistettu RTW kaasukromatografilla. Käsittelemätön RTW todettiin puhtaaksi ja Florisilin läpi eluoituneessa RTW-liuoksessa havaittiin samat vieraat piikit kuin näytteissä oli havaittu aikaisemmin. Uudella erikoispuhdistetulla Florisililla[®] (60–100 mesh, Fluka) tehtiin vastaava testi RTW-liuoksella ja todettiin, että uusi Florisil ei aiheuttanut vieraiden piikkien ilmestymistä kromatogrammeihin.

Florisilin käyttöluotettavuuden varmistamiseksi tehtiin ISO 16703:2004 -standardin mukaisia Florisilin pidätyskykyyn liittyviä kokeita, joissa testattiin Florisilin passiivisuus hydrofobisia

(poolittomia) ja aktiivisuus hydrofiilisiä (poolisia) yhdisteitä kohtaan. Edellä mainittujen kokeiden perusteella uuden Florisilin todettiin täyttävän ISO 16703:2004 -standardin vaatimukset.

6.5 Kaasukromatografian erotuskyky alkaaneille ja PAH-yhdisteille

Esikokeissa ajettiin alkaanistandardi ja PAH-standardi sellaisenaan kaasukromatografilla (Agilent Technologies 6890N) kolmena rinnakkaisena, jotta saataisiin tietoa kaasukromatografian erotuskyvystä. Alkaanistandardi (Fluka) sisältää *n*-alkaanin C₁₀ sekä parilliset *n*-alkaanit väliltä C₂₀–C₄₀. Kromatogrammista tunnistettiin alkaanipiikit ja jokaiselle piikille laskettiin retentioaikojen ja piikin pinta-alojen keskihajonnat. Retentioaikojen keskihajonnoiksi saatiin 0,001–0,015 minuuttia ja piikkien pinta-alojen keskihajonnoiksi 8–15 yksikköä. Testissä kolmen rinnakkaisen määrittämisen C₄₀ ja C₂₀ -piikkien pinta-alojen suhteiden keskiarvo oli 93 %, kun ISO 16703:2004 -standardin mukaan suhteen on oltava > 80 %. Massachusettsin osavaltion ympäristönsuojeluosaston (Massachusetts Department of Environmental Protection 2004) mukaan C₂₈ ja C₂₀ -piikkien pinta-alojen suhteen on oltava > 85 % ja kolmen määrittämisen suhteiden keskiarvoksi saatiin 95 %.

PAH-standardi (Dr. Ehrensdorfer PAH-Mix 9) sisältää 16 PAH-yhdistettä, jotka ovat asenafteni, asenaftyleeni, antraseeni, bentso(a)antraseeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(k)fluoranteeni, bentso(g,h,i)peryleeni, bentso(a)pyreeni, kryseeni, dibentso(a,h)antraseeni, fluoranteeni, fluoreeni, indeno(1,2,3-cd)pyreeni, naftaleeni, fenantreeni ja pyreeni. Kromatogrammista tunnistettiin kunkin PAH-yhdisteen piikit. Retentioaikojen keskihajonnat yhdisteille olivat 0,006–0,066 minuuttia ja piikkien pinta-alojen keskihajonnat 14–48 yksikköä. Rinnakkaisten näytteiden retentioaikojen ja piikkien pinta-alojen perusteella kaasukromatografia toimi luotettavasti sekä alkaanistandardin että PAH-standardin tapauksessa.

6.6 Fraktiointimenetelmän testaus standardiaineilla

Alkaanistandardista ja PAH-standardista valmistettiin seos (1:1), joka ajettiin sekä sellaisenaan että silikalla fraktioituna kaasukromatografilla. Fraktioinnilla haluttiin varmistaa, eluoituvatko alkaanit ja PAH-yhdisteet oikeisiin fraktioihin (alkaanit fraktioon F1 ja PAH-yhdisteet fraktioon F2). Fraktiointiin käytettiin liuottimina 10 ml poolitonta *n*-heptaania alkaanien eluointiin ja 10 ml hieman poolista *n*-heptaani-DCM (1:1) -seosta PAH-yhdisteiden eluointiin. Sekä sellaisenaan ajetun että fraktioituneen standardiseoksen kromatogrammeista tunnistettiin piikit. Sellaisenaan ajettu

seos antoi alkaaneille saannoiksi 104–112 % verrattuna alkaanistandardiin ja PAH-yhdisteille 102–106 % verrattuna PAH-standardiin. Fraktioidulle seokselle alkaanien (F1) saannot olivat 96–105 % verrattuna alkaanistandardiin ja PAH-yhdisteiden (F2) saannot 98–102 % verrattuna PAH-standardiin. Liitteessä 1 on esitetty käsittelemättömän alkaanistandardin ja PAH-standardin kromatogrammit sekä silikan läpi menneen PAH-alkaanistandardiseoksen (1:1) alkaani- ja PAH-fraktioiden kromatogrammit. Sekä sellaisenaan ajetun että fraktioidun standardiseoksen piikkien retentioajoiksi saatiin lähes tarkalleen samat ajat kuin erikseen ajetuilla standardeilla.

PAH-alkaanistandardiseoksen fraktioinnilla haluttiin myös selvittää, riittääkö 10 ml liuotinta fraktioiden eluomiseen. Tämän selvittämiseksi PAH-alkaanistandardiseosta fraktioitiin 1 ml siten, että fraktioita F1 ja F2 kerättiin normaalin 10 ml:n jälkeen vielä 5 ml suoraan 1 ml:n vialeihin. Kaikki näytteet ajettiin kaasukromatografilla. Todettiin, että fraktio F1 sisälsi vain alkaaneja ja fraktio F2 vain PAH-yhdisteitä. Lisäksi sekä alkaanit että PAH-yhdisteet eluoituvat ensimmäisen 10 ml:n mukana eli toisin sanoen 1 ml:n lisäerät eivät sisältäneet alkaaneja tai PAH-yhdisteitä.

6.7 Näytteiden fraktioinnin testaus

Esikokeissa fraktioitiin myös näytteitä. Fraktiointi suoritettiin samalla tavalla kuin PAH-alkaanistandardiseoksella, paitsi että fraktioinnin loppuun lisättiin poolisella metanolilla (Baker) tehty poolisten yhdisteiden eluointi. Alun perin fraktioinnissa kokeiltiin Wangin ym. (1994a) menetelmässä mainittua tapaa tehdä fraktioiden kvantitointi siten, että näytteiden fraktiot F1 (alifaatit) ja F2 (aromaatit) yhdistetään ennen kaasukromatografilla ajoa. Fraktiot F1 ja F2 päätettiin kuitenkin ajaa erikseen kaasukromatografilla, sillä näin saatiin yksityiskohtaisempaa tietoa alifaattien ja aromaattien määristä ja määrasuhteista. Yhdistetyt fraktiot F1 ja F2 määritettiin gravimetrisesti (GTPH).

Poolisten yhdisteiden fraktiota (F3) ei voitu ajaa kaasukromatografilla kapillaarikolonin poolittomuuden vuoksi, joten määrittäminen tehtiin gravimetrisesti. Alun perin haihdutettavina tilavuuksina GTPH- ja F3-määrittämisessä oli 5 ml. Tämä määrä todettiin liian pieneksi, sillä tyhjien ja typpihaihdutuksen jälkeen punnittujen putkien erot massassa olivat mitättömät. Loppujen lopuksi GTPH-määrittäminen tehtiin 12 ml:lla (6 ml F1 + 6 ml F2) ja F3-määrittäminen koko määrällä, joka eluoitui pylväästä (n. 10 ml).

6.8 Injektointilämpötilan testaus

Kaasukromatografian injektointilämpötila oli alun perin 200 °C. Tämä lämpötila havaittiin liian alhaiseksi, sillä alkaanistandardin loppupään piikit olivat suhteettoman pieniä verrattuna alkupään piikkeihin. Moolimassan kasvaessa hiilivedyt tarvitsevat korkeampia lämpötiloja höyrystyäkseen. ISO 16703:2004 -standardin mukaan piikkien C₂₀ ja C₄₀ suhteen täytyy olla > 80 % ja kun injektointilämpötila nostettiin 350 °C:een, piikkien suhde nousi arvoon > 90 %.

7. NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI

Menetelmässä uutettiin kontaminoituneen maan sisältämät öljy-yhdisteet *n*-heptaanin ja asetonin seoksella, minkä jälkeen maa-utteesta määritettiin kokonaisuuttuva aines (TSEM) gravimetrisesti, kokonaisöljyhiilivedyt C₁₀–C₄₀ (TPH) kaasukromatografisesti ja osa utteesta fraktioitiin kiinteäfaasiutolla alifaattisten ja aromaattisten öljyhiilivetyjen sekä poolisten öljy-yhdisteiden erottamiseksi. Poolisilla yhdisteillä tarkoitetaan tässä pääasiassa osittain hapettuneita ja hajoaneita hiilivetyjä sekä mahdollisia pienikokoisia poolisia öljy-yhdisteitä (resiinejä). Osa alifaattisesta ja aromaattisesta fraktioista yhdistettiin gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) analysoimiseksi.

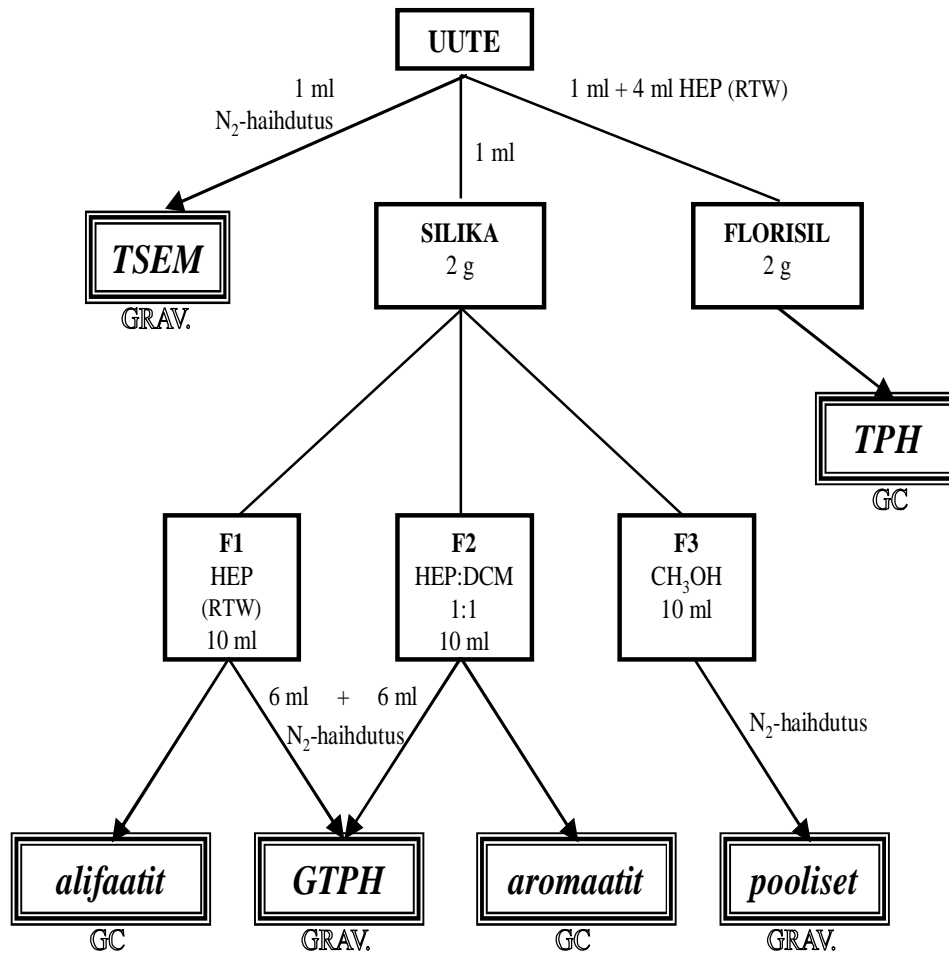
Fraktiointi suoritettiin aktivoitulla silikalla täytetyssä kromatografiapylväässä, jonka läpi näytteestä eluoiattiin poolisuudeltaan kasvavilla liuottimilla ensin alifaattiset hiilivedyt (RTW-liuoksella), sitten aromaattit (*n*-heptaani-DCM (1:1) -seoksella) ja lopuksi pooliset yhdisteet (metanolilla). Alifaattisten C₁₀–C₄₀ (F1) ja aromaattisten C₁₀–C₄₀ (F2) öljyhiilivetyjen pitoisuudet määritettiin kaasukromatografisesti (GC-FID) ja näiden yhdistelmä (GTPH) gravimetrisesti. Poolisten yhdisteiden (F3) määrittäminen tehtiin gravimetrisesti. Kaasukromatografilla määritetyt analyysit kvantitoitiin ulkoisen standardin avulla ja integroitava alue oli *n*-dekaanin (C₁₀) ja *n*-tetrakantaanin välinen alue (C₄₀). Kuvassa 5 on esitetty tutkimuksessa kehitetty ja käytetty menetelmäkaavio öljy-yhdisteryhmien määrittämiseksi öljyjätepitoisesta maasta.

Tutkimuksessa analysoitiin lisäksi puhdas referenssimaa, polttoöljy ja raakaöljy (Neste Oil lahjoittanut) samalla tavalla kuin kontaminoituneet maanäytteet. Saastumaton referenssimaa (Yara:n Kotkaniemen koetilalta Vihdistä) analysoitiin, jotta voitaisiin verrata öljyllä saastumattoman ja öljypitoisen maan fraktioinnin tuloksia keskenään. Polttoöljy ja raakaöljy analysoitiin (yksittäisinä määrityksinä), jotta nähtäisiin millaiset suhteelliset osuudet eri fraktioilla on hajoamattomassa öljyssä verrattuna säistyneisiin maaperänäytteisiin.

Maanäytteistä määritettiin lisäksi pH, kuivapaino ja hehikutushäviö. Maan pH (0,01 M CaCl₂, liettosuhde 1:2,5) mitattiin digitaalisella pH-mittarilla (Schott). Näytteiden kuivapaino määritettiin punnitsemalla taarattuihin upokkaisiin 5 g näytettä ja kuivaamalla näytteitä lämpökaapissa 105 °C:ssa yön yli. Hehikutushäviö määritettiin polttamalla kuivattuja näytteitä muhveliuunissa (2

h → 550 °C, 1 h 550 °C). Kuivapainoa käytettiin tulosten laskemiseen ja hehkutushäviö määritettiin, jotta saataisiin karkea arvio maan orgaanisen aineksen pitoisuudesta.

Menetelmässä uutettiin jokainen näyte kolmena rinnakkaisena ("uutturinnakkainen") ja jokainen kaasukromatografilla ajettu näyte tehtiin kahtena rinnakkaisena ("ajorinnakkainen") referenssimäätä ja nollanäytteitä lukuun ottamatta. Toisin sanoen jokaiselle kromatografisesti määritetylle ruudulle ja profiilinäytteelle saatiin kuusi tulosta (kolmelle rinnakkaiselle näytteelle kullekin kaksi tulosta), joiden keskiarvoa käytettiin tulosten käsittelyssä.



Kuva 5. Menetelmäkaavio öljy-yhdisteiden määrittämiseksi öljyjätepitoisesta maa-utteesta.

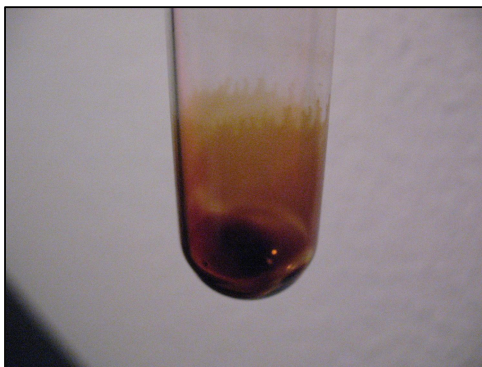
7.1 Uutto

Maanäytteiden annettiin sulaa yön yli ja ne homogenisoitiin lusikalla sekoittamalla säilytysastiassaan. Näytteet uutettiin Vaalaman (2008) kyseiselle öljyjätepitoiselle maalle optimoimalla menetelmällä. Uuttoliuksena käytettiin 30 ml RTW:asetoni (Baker) -seosta (1:2). Uutossa käytettiin käsin ravistelua, ultraäänihaudetta ja sentrifugia. Jokainen näyte tehtiin kolmena rinnakkaisena. Uutetta saatiin n. 4–5 ml, josta käytettiin 1 ml kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) määrittämiseen, 1 ml Florisil-puhdistukseen (TPH) ja 1 ml fraktiointiin. Uutteet säilytettiin pakkasessa (-20 °C) kaasukromatografiajohon asti.

Uutossa *n*-heptaani suosii poolittomia yhdisteitä, mutta siihen uuttuu myös pienikokoisia poolisia yhdisteitä (Cho ym. 1997). Käytettäessä *n*-heptaania uuttoliuottimena voidaan olettaa, että asfalteenit (heteroatomeja sisältävät erittäin suurikokoiset polyaromaattiset yhdisteet) eivät uutu (Cho ym. 1997, Vale ym. 2008). Maan luontaiset hiilivedyt sekä pienikokoiset pooliset yhdisteet uuttuvat *n*-heptaaniin.

7.2 Kokonaisuuttuva aines

Kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) määrittämistä varten punnittiin pieni lasiputki, johon lisättiin 1 ml uutetta. Uute haihdutettiin hellävaraisella typpihaihdutuksella 10–15 min alustan lämpötilan ollessa 30 °C. Haihduttamisen jälkeen lasiputki punnittiin uudelleen. Kuvassa 6 on TSEM-määrittämisen lasiputki typpihaihdutuksen jälkeen.



Kuva 6. Kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) määrittämisen lasiputki typpihaihdutuksen jälkeen (putken pohjalla on nähtävissä iso öljypisara). (Kuva Kati Hakala)

7.3 Kokonaisöljyhiilivedyt C₁₀–C₄₀

Kokonaisöljyhiilivedyt C₁₀–C₄₀ (TPH) määritettiin tekemällä Florisil-puhdistus 5 ml:lle uutelaimennosta (1:4) hanattomassa lasisessa kromatografiapylväässä (tehopituus 200 mm, Ø 10 mm, ylhäällä levennys, Laborexin). Laimennos tehtiin RTW-liuokseen. Pylvääseen pakattiin heptaanipestyä lasivillaa, 2 g Florisilia ja 2 g kidevedetöntä natriumsulfaattia (Na₂SO₄, Fluka). Uutelaimennos kaadettiin kokonaan pylvääseen seinämiä pitkin valuttaen ja eluaatti kerättiin korkilliseen lasiputkeen. Lasiputket säilöttiin pakkasessa (-20 °C) GC-ajoon asti.

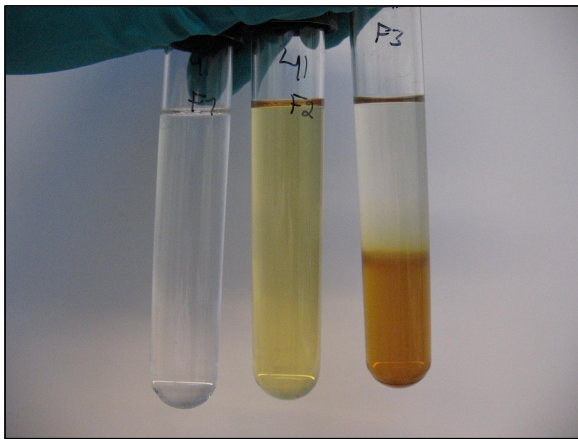
7.4 Fraktiointi ja gravimetrisesti määritettävät kokonaisöljyhiilivedyt

Fraktioinnissa käytettiin lasihanallisia lasisia kromatografiapylväitä, joiden tehopituus oli 200 mm, halkaisija 10 mm ja ylhäällä levennys (Laborexin). Varsinaiset näytteet fraktioitiin erikoispuhdistetulla silikalla (Silica gel 60, 70–230 mesh, Merck), jonka toimivuus oli varmistettu tekemällä fraktiointi PAH-alkaanistandardiseoksella (1:1) (ks. kohta 6.6). Fraktioinnissa käytettävä kunnostusheptaani eluoitiin silikapylvään läpi, ajettiin kaasukromatografilla ja todettiin puhtaaksi.

Fraktiointi tehtiin 1 ml:lla uutetta. Hanalliseen kromatografiapylvääseen pakattiin heptaanipestyä lasivillaa, 2 g silikaa ja 2 g natriumsulfaattia. Pylväs kunnostettiin 10 ml:lla heptania. Uute siirrettiin täyspipetillä pylvään seinämiä pitkin valuttaen hanan ollessa kiinni. Sitten hana aukaistiin ja uutteen annettiin valua, kunnes uutteen pinta oli lähes natriumsulfaatin pinnan tasolla, hana suljettiin ja kunnostusheptaani heitettiin pois. Tämän jälkeen lisättiin kerrallaan 10 ml RTW:tä alifaattien eluoimiseksi (F1), 10 ml *n*-heptaani-DCM -seosta (1:1) aromaattien eluoimiseksi (F2) ja viimeiseksi 10 ml metanolia poolisten yhdisteiden eluoimiseksi (F3). Kutakin fraktiota kerätessä liuottimen annettiin valua lähelle natriumsulfaatin pinnan tasoa, jolloin hana laitettiin kiinni ja pylvään alle vaihdettiin uusi keräysputki seuraavan fraktion keräämistä varten. Fraktiot F1 ja F2 kerättiin korkilliseen lasiputkeen ja säilöttiin pakkasessa (-20 °C) GC-ajoon asti. Fraktio F3 kerättiin punnittuun lasiputkeen ja haihdutettiin hellävaraisessa typpihaihdutuksessa alustan lämpötilan ollessa 30 °C. Haihtumiseen kuluva aika oli 2–3 h, jonka jälkeen lasiputki punnittiin uudelleen.

Gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) määrittystä varten punnittiin lasiputki, johon pipetoitiin 6 ml fraktiota F1 ja 6 ml fraktiota F2. Seosta haihdutettiin

hellävaraisessa typpihaihdutuksessa alustan lämpötilan ollessa 30 °C. Haihduttamisen (2–3 h) jälkeen lasiputki punnittiin uudelleen. Kuvassa 7 ovat pylvästä eluoituneet fraktiot F1, F2 ja F3. Aromattisen fraktion eluointiin käytetty *n*-heptaani-DCM (1:1) -seos omaa vain hieman poolista luonnetta ja poolisten yhdisteiden eluointiin käytetty metanoli on puolestaan poolinen liuotin. Näin ollen poolisten yhdisteiden fraktion keräysputkeen (F3) saatiin kaksi erillistä faasia. Heptaanin poolisuusindeksi on 0,012, dikloorimetaanin 0,309 ja metanolin 0,762 (www.virtual.yosemite.cc.ca.us/smurov/orgsoltab.htm). Kuvassa 8 on fraktioinnin aloitus, sen jälkeen kun pylvää on kunnostettu heptaanilla ja pylväaseen on syötetty 1 ml fraktioitavaa uutetta.



Kuva 7. Pylvästä eluoituneet fraktiot F1 (alifaatit), F2 (aromaatit) ja F3 (pooliset yhdisteet). PAH-yhdisteille tyypillinen keltainen väri on nähtävissä fraktiossa F2. (Kuva Kati Hakala)



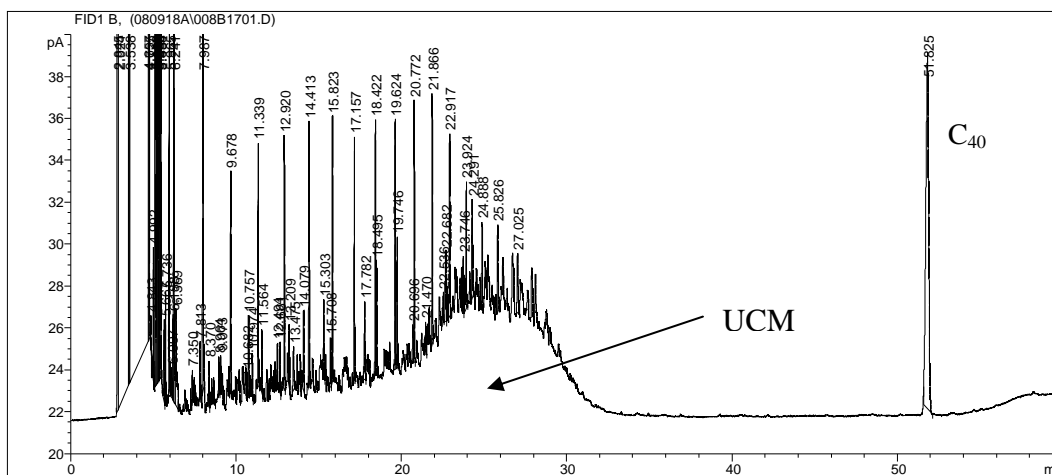
Kuva 8. Fraktioinnin aloitus. (Kuva Kati Hakala)

7.5 Öljyhiilivetystandardit

Näytteiden kvantitointi tehtiin ulkoisen standardin avulla. Öljyhiilivetystandardien tekemiseen käytettiin polttoöljyä (Neste Oil lahjoittanut) ja lisäaineetonta voiteluöljyä (BAM-K009 Schmieröl, Kalibrierstandard). Varastostandardiliuos valmistettiin punnitsemalla n. 0,5 g polttoöljyä ja n. 0,5 g voiteluöljyä 100 ml:n mittapulloon, johon lisättiin RTW-liuosta merkkiin asti (tällöin pitoisuudeksi tuli n. 10 g l⁻¹). Varastostandardiliuksesta tehtiin edelleen laimennokset 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 ja 2,0 g l⁻¹ RTW-liuokseen.

Jokainen standardi mitattiin kolmena rinnakkaisena ja niiden keskiarvojen perusteella tehtiin standardisuora, joka noudatti 2. asteen yhtälöä ($R^2 = 0,9987$). Kolmen rinnakkaisen standardin keskivirhe ei saisi olla > 5 % ISO 16703:2004 -standardin mukaan. Standardisuora määritettiin kuusi kertaa, mutta siltikin parhaimmillaan kahdella väkevimmällä standardilla (1,0 ja 2,0 g l⁻¹) keskivirhe oli > 5 % (6,3 % ja 5,6 % vastaavasti). Tämä johtuu selkeästi siitä, että suurempi pitoisuus on kasvattanut hajontaa. Muiden standardien (0,2; 0,4; 0,6 ja 0,8 g l⁻¹) keskivirheet olivat < 5 % (1,1 %, 4,6 %, 3,4 % ja 3,4 % vastaavasti).

Kuvassa 9 on esitetty öljyhiilivetystandardin 0,6 g l⁻¹ kromatogrammi. Polttoöljy antaa selvät piikit kummun vasemmalle puolelle. Voiteluöljyllä on selvästi korkeampi kiehumispiste kuin polttoöljyllä ja se antaa kummun eli UCM:n (unresolved complex mixture), josta ei juurikaan nouse korkeita yksittäisiä piikkejä. UCM sisältää tuhansia hiilivety-yhdisteitä ja sen muodostuminen johtuu siitä, että suurin piirtein samoilla kiehumispisteillä koeluoituu hiilivetyisomeerejä. Sutton ym. (2005) päätyivät tutkimuksessaan tulokseen, että UCM voi sisältää jopa 250 000 enimmäkseen tunnistamatonta öljyhiilivety-yhdistettä.



Kuva 9. Öljyhiilivetystandardin ja mittauskontrolliliuoksen 0,6 g l⁻¹ kromatogrammi.

7.6 Kaasukromatografian ajo-olosuhteet ja kromatogrammit

Kaasukromatografina toimi automaattisella näytteensyöttäjällä varustettu Agilent Technologies 6890N Network GC System ja detektorina FID (flame ionization detector) eli liekki-ionisaatiodetektor. Jokainen näyte ajettiin kahtena ajorinnakkaisena. Kromatografiavaleissa oli 250 µl:n sisäputki. Injektointi tehtiin suorainjektointina (splitless) injektointilavuuden ollessa 1 µl. Näyte injektoitiin käyttäen suorainjektoinnille sopivaa lineria. Kolonnina toimi Restekin Rtx[®]-5MS w/Integra-Guard[™], joka on heikosti poolinen metyyliipolysiloksaani-kapillaarikolonne (5 % fenyyli) ja jonka pituus oli 30 m, halkaisija 0,32 mm, filmin paksuus 0,25 µm, esikolonnin pituus 5 m ja ajo-ohjelman maksimilämpötila 360 °C. Injektorin lämpötila oli 350 °C ja detektorin lämpötila 320 °C. Kantokaasuna toimi helium. Käytetty näytteiden ajo-ohjelma oli 60 °C 2 min - 10 °C min⁻¹ 320 °C:een - 320 °C 25 min - 50 °C min⁻¹ 340 °C:een - 340 °C 7 min. Mittaustulokset käsiteltiin Chemstation A.09.03 -ohjelmalla.

Mittauskontrolliliuoksena käytettiin öljyhiilivetystandardia 0,6 g l⁻¹, joka ajettiin kaasukromatografilla noin kymmenen näytteen välein näyteajoissa standardisuoran paikkansapitävyyden testaamiseksi. ISO 16703:2004 -standardin mukaan mittauskontrolliliuoksen pinta-alan keskivirheen on oltava < 10 % standardisuoran tekemiseen saadusta pinta-alasta. Yhtä näyteajoa lukuun ottamatta (keskivirhe 12 %) tähän vaatimukseen päästiin.

Näytteiden kromatogrammit integroitiin manuaalisesti ISO 16703:2004 -standardin mukaisesti dekaanipiikin (C₁₀) lopusta tetrakontaanipiikin (C₄₀) alkuun ja kromatogrammeista kirjattiin ylös tetrakontaanipiikin pinta-ala ja retentioaika. ISO 16703:2004 -standardissa mainittua taustan poistoa näytteiden välissä ajettujen heptaaniajojen kromatogrammien avulla ei voitu suorittaa, koska heptaanikromatogrammeissa esiintyi usein kontaminaatiopiikkejä ja pohjaviiva oli koholla (ks. liite 2). Hiilivetystandardien ja mittauskontrollien kromatogrammit integroitiin välillä C₁₀-piikin loppu ja 34 minuuttia (tämän jälkeen kromatogrammeissa ei ollut enää piikkejä) ja lisäksi tetrakontaanin retentioajat ja pinta-alat kirjattiin. Liitteessä 3 on esitetty ruutujen I ja VI kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀-C₄₀ (TPH), fraktion F1 (alifaatit) ja F2 (aromaatit) kromatogrammit.

Pääsääntöisesti kaikissa kaasukromatografilla ajetuissa näytteissä (TPH, F1, F2) hiilivedyt sijoittuivat alueelle 14–40 min. Puhtaan alkaanistandardin kromatogrammista nähdään, että tuolla aikavälillä olevat hiilivedyt sijoittuvat noin *n*-tetradekaanin (C₁₄H₃₀, kp 253 °C) ja *n*-heksatriakontaanin (C₃₆H₇₄, kp 498 °C) välille. Toisin sanoen suurin osa kaasukromatografilla määritettyjen alifaattien ja aromaattien kiehumispisteistä sijoittui 253–498 °C:een välille. Ainoa

poikkeus tähän havaittiin profiilinäytteissä 1 (40–60 cm) ja 2 (40–60 cm), joilla UCM:n kohoaminen alkoi heti *n*-dekaanipiikin (kp 175 °C) jälkeen.

Tetrakontaanipiikin retentioaikaa ja pinta-alaa seuraamalla saatiin käsitys kaasukromatografian erotuskyvystä näyteajojen edetessä eli siitä, toimiko kaasukromatografi luotettavasti ja vastaavalla tavalla kaikissa näyteajoissa. Kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀–C₄₀ (TPH), alifaattien (F1) ja aromaattien (F2) kaasukromatografiaajojen sisäiset vaihtelut tetrakontaanin pinta-alassa ja retentioajoissa olivat pieniä, eikä pinta-alan pienenemistä havaittu näyteajojen edetessä. Kaikkien kromatografilla ajettujen ajojen suurimman ja pienimmän tetrakontaanin retentioajan ero oli 84 sekuntia. Näyteajojen tetrakontaanin pinta-alojen keskivirhe oli 12–13 %.

ISO 16703:2004 -standardin mukaan kromatogrammista täytyy tarkistaa mahdollisesti esiintyvät piikit liuotiniikin (C₇) ja dekaanipiikin (C₁₀) välillä. Tutkimuksessa ei löydetty merkittäviä piikkejä kyseiseltä väliltä eli näytteet eivät sisältäneet alhaisissa kiehumispisteissä kiehuvia haihtuvia hiilivetyjä. Tämä johtuu siitä, että peltoon ajettuja jätteitä olivat pääasiassa lietteitä ja sakkota sekä enemmän tai vähemmän säistyneitä, joten ne eivät sisältäneet alhaisen kiehumispisteen omaavia hiilivetyjä.

Tetrakontaanipiikin jälkeen joissakin näytteissä oli pikkuruisia piikkejä. Tämä tarkoittaa joko sitä, että silikapylvästä oli päässyt läpi raskaampia yhdisteitä kuin tetrakontaanin tai kolonni oli epäpuhtas. Grammeissa havaittiin epäsäännöllisesti silloin tällöin ajosta tai näytteestä riippumatta mitään ilmeisimmin häiriöpiikkejä, ns. sähköpiikkejä, ainakin ajoissa yli 15 min ja yli 26 min.

7.7 Kaasukromatografian toimintavarmuus

Kaasukromatografian toimintavarmuutta testattiin alkaanistandardilla, PAH-standardilla ja PAH-alkaanistandardiseoksella (1:1) ajamalla kukin standardi kolmeen kertaan kaasukromatografilla sekä PAH-alkaanistandardiseos fraktioituna (ks. kohdat 6.5 ja 6.6). Jokaisesta edellä mainitusta otettiin ylös piikkien retentioajat ja pinta-alat ja niillä todettiin olevan hyvä toistettavuus. Lisäksi mittauskontrolliliuosta 0,6 g l⁻¹ ajettiin kaasukromatografilla noin kymmenen näytteen välein näyteajoissa ja yhtä näyteajoa lukuun ottamatta pitoisuuden vaihtelu (2–10 %) pysyi öljyhiilivetystandardin sallimissa rajoissa.

Kaasukromatografian luotettavuutta tarkkailtiin myös ottamalla tetrakontaanin retentioajat ja pinta-
alat ylös jokaisesta näyteajosta. Tetrakontaania käytettiin merkkiaineena RTW-liuoksessa, jota
käytettiin uuttoliuoksena, Florisil-puhdistuksen laimennukseen ja alifaatteja fraktioitaessa.
Tetrakontaanin pinta-alat ja retentioajat pysyivät hyväksyttävissä rajoissa kaikkien näyteajojen
aikana.

7.8 Menetelmän erityispiirteitä

Uutto oli suoritettava 24 tunnin kuluessa maanäytteen sulatuksesta. Adsorbenttien, liuottimien ja
reagenssien täytyi olla erikoispuhtaita (esim. liuottimien HPLC-laatu ja natriumsulfaatin
puhtausasteen $\geq 99\%$). Samoin kaikkien astioiden ja tavaroiden piti olla erikoispuhtaita.
Lasitavaraa oli käytettävä aina, kun se oli mahdollista. Öljyisten tavaroiden esitiskaus tehtiin
tiskiaineella ja etanolilla (tekninen laatu), minkä jälkeen tavarat laitettiin tiskikoneeseen.
Lasitavara poltettiin tiskauksen jälkeen muhveliuunissa (4 h \rightarrow 400 °C, 4 h 400 °C) ja
muovitavarat huuhdeltiin asetonilla (tekninen laatu). Typpihaihduttimien kärjet säilytettiin
etanolissa. Herkästi haihtuvaa dikloorimetaania käsiteltäessä ja fraktiointiin käytettäessä se
altistettiin mahdollisimman vähän aikaa huoneilmalle.

Silika aktivoitiin muhveliuunissa joka käyttökertaa varten (1 h \rightarrow 200 °C, 18 h 200 °C). Silika on
erittäin hygroskooppinen aine, joten sitä piti säilyttää suljetussa lasipurkissa ja fraktiointia
suorittaessa silika altistettiin ilmalle vain niin kauan kuin se oli välttämätöntä. Deaktivoituessaan
silika voi päästää läpi ei-haluttuja yhdisteitä. Silikaa pylvääseen laitettaessa pylvästä oli
naputeltava ilmataskujen muodostumisen estämiseksi. Ilmataskujen takia liuottimelle voi
muodostua valikoivia reittejä, jotka voivat vaikuttaa yhdisteiden pidäytymiseen. Lisäksi sekä
silikan että natriumsulfaatin yläpinnat yritettiin saada mahdollisimman tasaisiksi.

Silikapylväs oli kunnostettava ennen näytteiden syöttöä 10 ml:lla heptaania, jotta se toimisi
halutulla tavalla. Kuivaan silikapylvääseen ei voinut syöttää näytettä, koska silika ei pidätä
yhdisteitä kuivana. Lisäksi kunnostusheptaani poisti mahdolliset epäpuhtaudet. Silikan
ylikuormittumista piti varoa. Öljyhiilivetyjä ei saanut olla > 5 mg 1 g silikaa kohti, sillä muuten
aromaatit välillä C_{11} – C_{22} olisivat voineet eluoitua pylvästä liian aikaisin (Massachusetts
Department of Environmental Protection 2004).

Myös Florisil aktivoitiin joka käyttökertaa varten lämpökaapissa (16 h 140 °C) ja sitä käsiteltiin samalla tavalla kuin silikaa. Erona silikaan Florisil-pylvään läpi ei ajettu kunnostusheptaania, vaan näyte syötettiin kuivaan pylvääseen. Sekä silikaa että Florisilia käytettäessä pylvääseen laitettiin alimmaiseksi heptaanipestyä lasivillaa, jolla estettiin adsorbenttien läpituleminen. Adsorbenttien päällä olevan natriumsulfaatin tehtävänä oli poistaa vesimolekyylit, jotka uutuksessa mahdollisesti olivat. Natriumsulfaatti kuivattiin muhveliuunissa ennen käyttöä (2 h → 550 °C, 2 h 550 °C).

Kaasukromatografi yritettiin pitää mahdollisimman puhtaana, jotta ristiinkontaminaatiota ei tapahtuisi. Puhdistustoimenpiteinä kaasukromatografilla ajettiin jokaisen näytteen välissä sekä näyteajojen alussa että lopussa puhdasta heptaania varsinaisella ajo-ohjelmalla, septumi vaihdettiin noin sadan näytteen välein ja ajojen välissä ruisku huuhdeltiin kolme kertaa isopropanolilla (Baker) ja kolme kertaa heptaanilla. Parinkymmenen näytteen välein ajettiin heptaania paahto-ohjelmalla (60 °C 1 min - 10 °C min⁻¹ 340 °C:een - 340 °C 30 min) ja tämän jälkeen vielä ajo-ohjelmalla, jotta kolonni puhdistuisi perusteellisesti. Liner, ruisku ja ruiskun huuhtelupullot pestiin joka toisen näyteajon jälkeen sonikoimalla ne heptaanissa 20 minuuttia. Silloin tällöin esikolonni leikattiin 10 cm pois. Tetrakontaaniipiikin muoto ja pinta-ala kromatogrammissa ovat sensitiivisiä injektorin tai esikolonnin saastumisesta johtuville pintaominaisuuksien muutoksille (ISO 16703:2004), joten esimerkiksi tetrakontaaniipiikin muotoa ja pinta-alaa tarkkailemalla voitiin todeta linerin vaihtamistarve tai esikolonnin leikkaamistarve.

7.9 Tilastolliset menetelmät

Kustakin ruudusta ja profiilinäytteestä saaduille tuloksille laskettiin keskiarvo ja keskihajonta (n = 3). Samasta ruudusta tai profiilinäytteestä saatuja tuloksia ei käsitelty tilastollisin menetelmin. Keskinäisiä korrelaatioita pintamaa- ja profiilinäytteissä tarkasteltiin Pearsonin korrelaatiokertoimella. Lisäksi laskettiin öljy-yhdisteiden ja maan pH:n väliset korrelaatiot. Ruuduilta saatujen mittaustulosten muutosta etäisyyden funktiona metsänreunasta tarkasteltiin lineaarisella regressioanalyysillä siten, että selittävänä tekijänä oli koeruutujen etäisyys metsänpuoleisesta reunasta ja selitettävänä tekijänä näytteistä määritetyt TSEM-, TPH-, F1-, F2-, GTPH- ja F3-pitoisuudet. Testeissä käytettiin 95 %:n luottamusväliä ja ne tehtiin ohjelmalla SPSS 16.0 (Windows).

8. TULOKSET

8.1 Kuivapaino, hehkutushäviö ja pH

Horisontaalista jakautumista kuvaavien pintamaanäytteiden kuivapainot olivat 76–79 %. Pintamaanäytteiden hehkutushäviö oli 14–19 % ja se kasvoi pengermän puolelle mentäessä lukuun ottamatta ruutua VI. Pintamaanäytteistä määritetyt pH (CaCl₂) -arvot vaihtelivat 5,2 ja 7,1 välillä. Ruuduissa I–III pH oli keskimäärin 7,0. Pengermän puoleiseen päähän mentäessä pH laski tasaisesti ruuduissa IV–VI ja oli pienimmillään ruudussa VI.

Vertikaalista jakautumista kuvaavien profiilinäytteiden kuivapainot olivat 65–76 %. Hehkutushäviö profiilinäytteille oli 14–28 % ja kauttaaltaan suurempi profiilissa 1 kuin profiilissa 2. Profiilinäytteiden pH oli 6,2–7,0 ja nousi profiilissa alaspäin mentäessä. Kuivapainot, hehkutushäviöt ja pH-arvot on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Maanäytteiden kuivapainot, hehkutushäviöt ja pH (CaCl₂), n = 3.

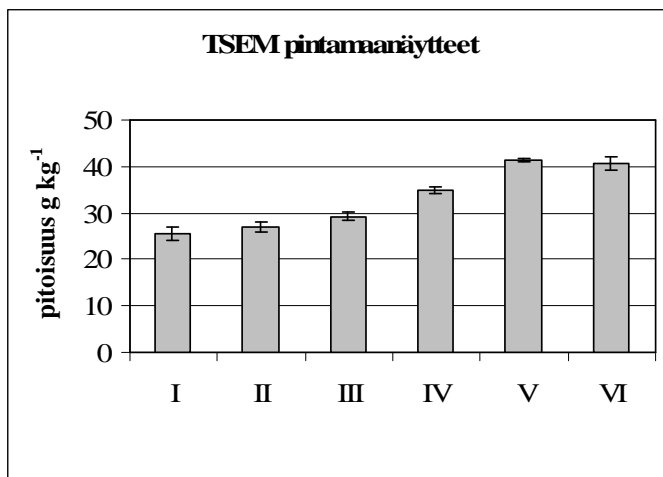
Ruutu	Kuiva- paino (%)	Hehkutus- häviö (%)	pH
I	76	14	6,8
II	78	16	7,0
III	79	17	7,1
IV	77	18	6,1
V	76	19	5,7
VI	78	17	5,2
Profiili			
1 (0–20 cm)	65	20	6,2
1 (20–40 cm)	74	28	6,4
1 (40–60 cm)	74	20	7,0
2 (0–20 cm)	73	19	6,3
2 (20–40 cm)	71	18	6,6
2 (40–60 cm)	76	14	6,9

8.2 Öljyanalyysit

Öljyanalyysien tulokset on esitetty kokoomana liitteessä 4. Määritykset, jotka tehtiin kahtena rinnakkaisena ($n = 2$) on mainittu erikseen kunkin määrittämenetelmän kohdalla tässä osiossa. Uuttorinnakkaisilla havaittiin pääsääntöisesti sitä suurempi keskihajonta, mitä enemmän saastunut näyte oli kyseessä ja pääsääntöisesti suuremmat keskihajonnat kuin ajorinnakkaisilla.

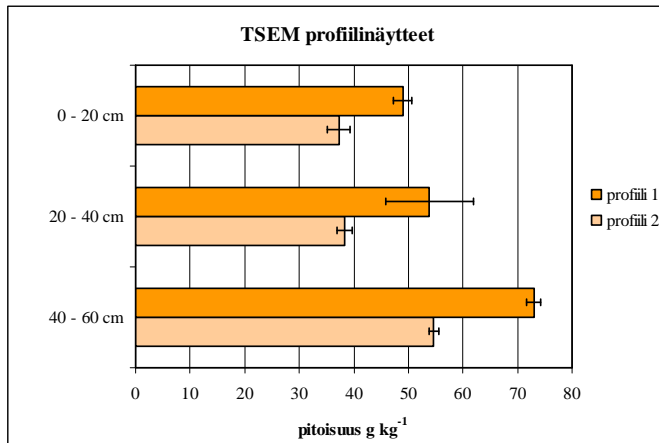
Kokonaisuuttuva aines

Pintamaanäytteiden kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) pitoisuudet olivat 25,4–41,3 g kg⁻¹. Ruutukohtaiset konsentraatiot on esitetty kuvassa 10. Pitoisuus kasvoi pengermää kohti mentäessä suurimman pitoisuuden ollessa ruudussa V. Keskihajonnat olivat 0,4–1,5 g kg⁻¹ ja ruutujen keskimääräiseksi TSEM-pitoisuudeksi saatiin 33,1 g kg⁻¹.



Kuva 10. Pintamaanäytteiden kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

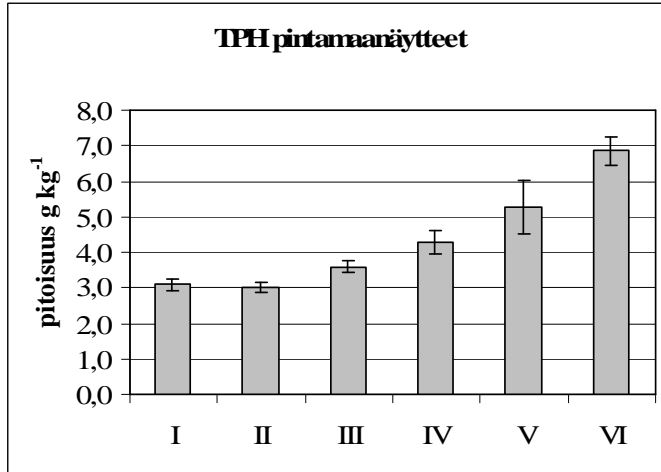
Profiilissa 1 kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) pitoisuudet olivat 49,0–73,0 g kg⁻¹ ja profiilissa 2 37,2–54,7 g kg⁻¹ (kuva 11). Kummassakin profiilissa TSEM kasvoi mentäessä maaprofiilissa alaspäin. Keskihajonnat olivat 0,8–2,0 g kg⁻¹ lukuun ottamatta profiilia 1 (20–40 cm), jossa keskihajonta oli 8,1 g kg⁻¹. Profiili 1:n kerrosnäytteissä 20–40 cm ja 40–60 cm sekä profiilin 2 kerrosnäytteessä 0–20 cm oli kaksi rinnakkaista määrittystä.



Kuva 11. Profiilinäytteiden kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

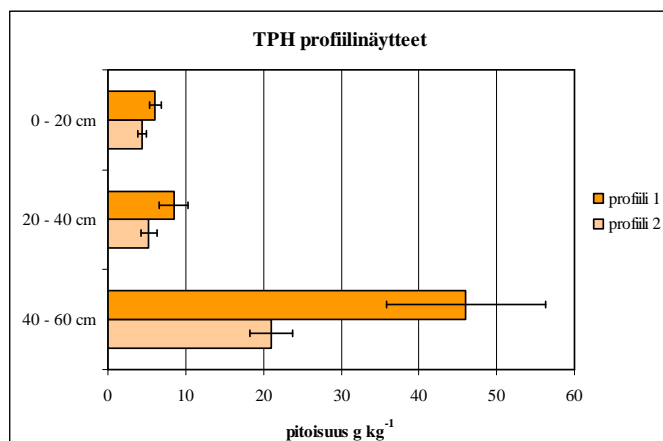
Kokonaisöljyhiilivedyt $C_{10}-C_{40}$

Pintamaanäytteiden kokonaisöljyhiilivetyjen $C_{10}-C_{40}$ (TPH) pitoisuudet olivat 3,0–6,8 g kg⁻¹, ruutujen keskiarvo 4,4 g kg⁻¹ ja keskihajonnat 0,1–0,8 g kg⁻¹ (kuva 12). Pienimmät pitoisuudet olivat ruuduissa I ja II, joissa ne olivat suunnilleen yhtä suuret. Ruuduissa III–VI konsentraatiot kasvoivat pengermää kohti mentäessä.



Kuva 12. Pintamaanäytteiden kokonaisöljyhiilivetyjen $C_{10}-C_{40}$ (TPH) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

Profiilissa 1 näytteiden kokonaisöljyhiilivetyjen $C_{10}-C_{40}$ (TPH) pitoisuudet olivat 6,1–46,0 g kg⁻¹ ja profiilissa 2 4,4–21,0 g kg⁻¹ (kuva 13). TPH kasvoi kummassakin profiilissa alaspäin mentäessä. Keskihajonnat olivat 0,5–2,8 g kg⁻¹ lukuun ottamatta profiilia 1 (40–60 cm), jossa keskihajonta oli 10,2 g kg⁻¹.

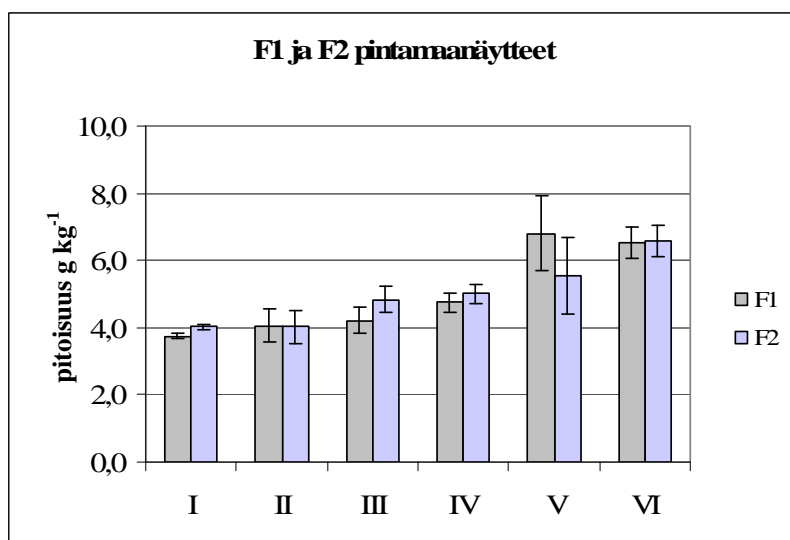


Kuva 13. Profiilinäytteiden kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀–C₄₀ (TPH) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

Alifaattiset ja aromaattiset öljyhiilivedyt

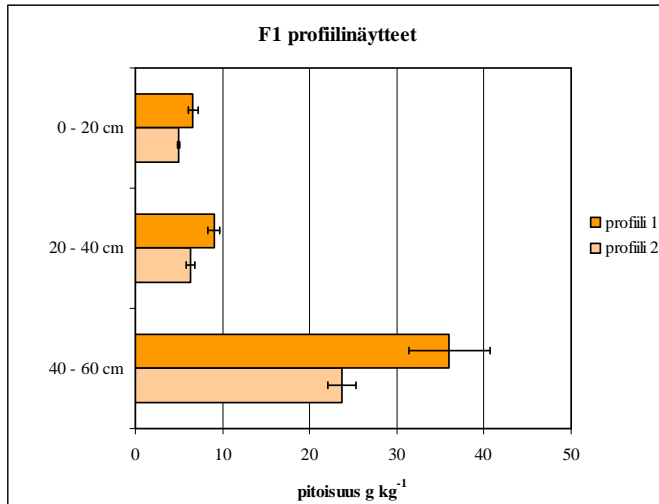
Pintamaanäytteiden alifaattisten öljyhiilivetyjen (F1) konsentraatiot olivat 3,8–6,8 g kg⁻¹ (kuva 14). Pienin pitoisuus havaittiin ruudussa I. Pengermän suuntaan mentäessä pitoisuus kasvoi ja oli suurin ruudussa V. Keskihajonnat olivat 0,1–1,1 g kg⁻¹. Ruudun V analyysit määritettiin kahtena rinnakkaisena. Keskimääräiseksi F1-pitoisuudeksi ruuduille saatiin 5,0 g kg⁻¹.

Pintamaanäytteiden aromaattisten öljyhiilivetyjen (F2) pitoisuudet olivat 4,0–6,6 g kg⁻¹ (kuva 14). Pienimmät konsentraatiot havaittiin ruuduissa I ja II ja pitoisuus kasvoi pengermän suuntaan mentäessä ja oli suurin ruudussa VI. Keskihajonnat olivat 0,2–1,1 g kg⁻¹. F2-pitoisuuden keskiarvoksi ruuduille saatiin 5,0 g kg⁻¹.



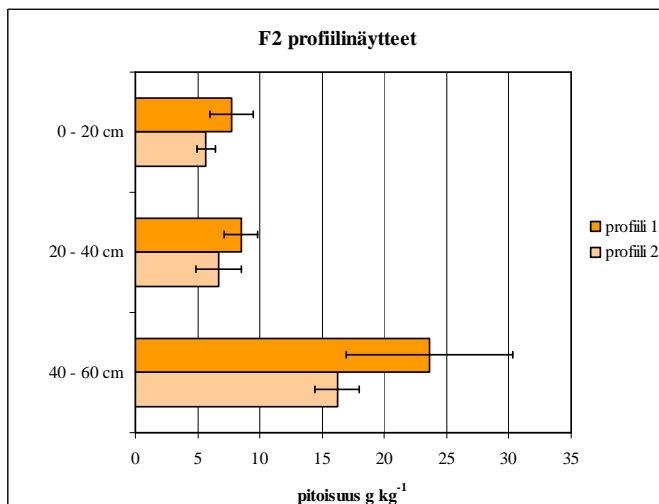
Kuva 14. Maanäytteiden alifaattisten (F1) ja aromaattisten (F2) öljyhiilivetyjen pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

Alifaattien (F1) pitoisuudet profiilissa 1 olivat 6,6–36,0 g kg⁻¹ ja profiilissa 2 5,0–23,7 g kg⁻¹ profiilissa 2 (kuva 15). Pitoisuudet kasvoivat mentäessä maaprofiilissa alaspäin. Keskihajonnat olivat 0,2–1,6 g kg⁻¹ lukuun ottamatta profiilia 1 (40–60 cm), jossa keskihajonta oli 4,7 g kg⁻¹.



Kuva 15. Profiilinäytteiden alifaattisten öljyhiilivetyjen (F1) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

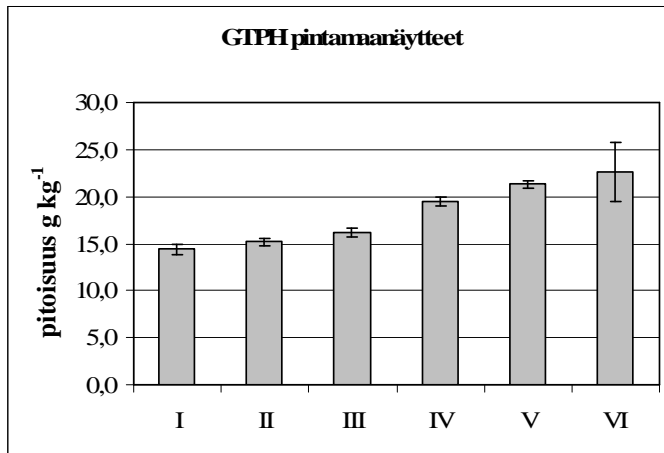
Aromaattien (F2) konsentraatiot profiilissa 1 olivat 7,8–23,6 g kg⁻¹ profiilissa 1 ja profiilissa 2 5,7–16,2 g kg⁻¹ (kuva 16). Konsentraatiot kasvoivat mentäessä maaprofiilissa alaspäin. Keskihajonnat olivat 0,7–1,8 g kg⁻¹ lukuun ottamatta profiilia 1 (40–60 cm), jossa keskihajonta oli 6,7 g kg⁻¹.



Kuva 16. Profiilinäytteiden aromaattisten öljyhiilivetyjen (F2) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

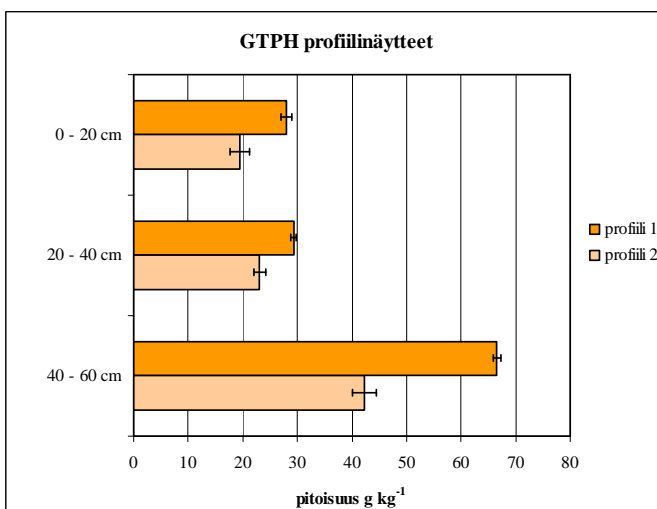
Gravimetrisesti määritettävät kokonaisöljyhiilivedyt

Gravimetrisesti määritettävien öljyhiilivetyjen (GTPH) konsentraatiot pintamaanäytteissä olivat 14,4–22,6 g kg⁻¹ (kuva 17). Pitoisuudet kasvoivat pengermän suuntaan mentäessä ja suurin arvo saatiin ruudulle VI. Keskihajonnat olivat 0,4–0,6 g kg⁻¹ lukuun ottamatta ruutua VI, jossa keskihajonta oli 3,1 g kg⁻¹. Keskimääräiseksi GTPH-pitoisuudeksi ruuduille saatiin 18,2 g kg⁻¹.



Kuva 17. Pintamaanäytteiden gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

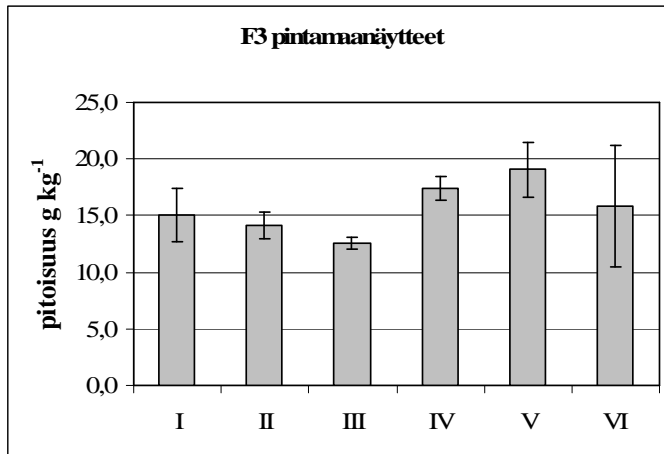
Profiilissa 1 GTPH-pitoisuuksien vaihtelu oli 28,0–66,6 g kg⁻¹ ja profiilissa 2 19,4–42,2 g kg⁻¹ (kuva 18). Keskihajonnat olivat 0,5–2,2 g kg⁻¹. Profiili 1:n kerrosnäytteissä 20–40 cm ja 40–60 cm sekä profiilin 2 kerrosnäytteessä 0–20 cm oli kaksi rinnakkaista näytettä.



Kuva 18. Profiilinäytteiden gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

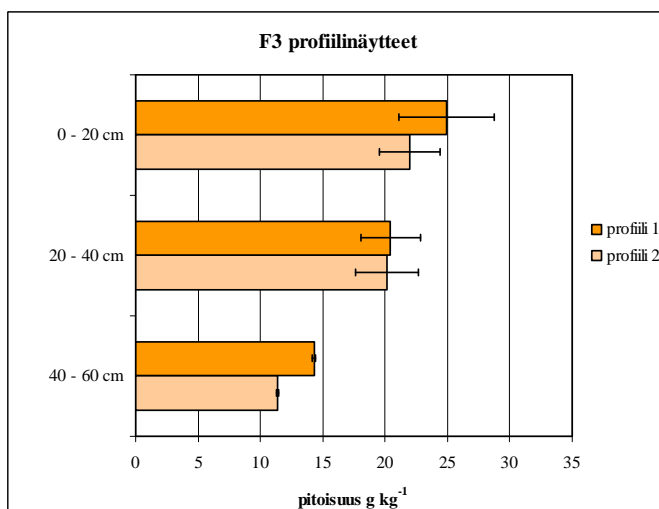
Pooliset yhdisteet

Poolisten yhdisteiden (F3) pitoisuudet pintamaanäytteissä olivat 12,5–19,1 g kg⁻¹ ja pitoisuuksien keskiarvo 15,7 g kg⁻¹ (kuva 19). Pitoisuuksissa ei havaittu gradienttia, vaan pienin pitoisuus oli ruudussa III ja suurin ruudussa V. Keskihajonnat olivat 0,5–5,4 g kg⁻¹.



Kuva 19. Pintamaanäytteiden poolisten yhdisteiden (F3) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

Profiilissa 1 poolisten yhdisteiden (F3) pitoisuudet olivat 14,3–24,9 g kg⁻¹ ja profiilissa 2 11,4–22,0 g kg⁻¹ profiilissa 2 (kuva 20). Poikkeuksena muista määrittämisistä F3-pitoisuus pieneni maaprofiilissa alaspäin mentäessä. Keskihajonnat olivat 0,1–3,8 g kg⁻¹. Profiili 1:n kerrosnäytteessä 40–60 cm ja profiilin 2 kerrosnäytteessä 40–60 cm oli kaksi rinnakkaista näytettä.



Kuva 20. Profiilinäytteiden poolisten yhdisteiden (F3) pitoisuudet (virhepalkit kuvaavat keskihajontaa).

8.3 Korkean moolimassan alifaattiset ja aromaattiset yhdisteet

Kokonaisuuttuva aines (TSEM) voidaan esittää kaavalla:

$$\text{TSEM} = \text{GTPH} + \text{F3} = \text{F1} + \text{F2} + \text{raskaat alifaatit \& aromaatit} + \text{F3} \quad (5).$$

Vähennettäessä GTPH:sta alifaattien (F1) ja aromaattien (F2) summa saatiin arvio uuttuneiden kaasukromatografilla erottumattomien korkean moolimassan alifaattien ja aromaattien määrästä (Wang ym. 1994b). Tämä johtui siitä, että GTPH:n määrittäminen tehtiin gravimetrisesti, jolloin määrittämisessä olivat mukana myös kaikki kaasukromatografilla erottumattomat $> C_{40}$ sisältävät öljyhiilivedyt. Fraktiot F1 ja F2 määritettiin kaasukromatografilla, joten niissä on huomioitiin vain alue C_{10} – C_{40} . Erotuksessa olivat mukana myös mahdollisesti pylvääseen jääneet alifaatit ja aromaatit.

Edellisessä kappaleessa mainitulla tavalla arvioitujen raskaiden alifaattien ja aromaattien pitoisuudet pintamaanäytteissä olivat 6,6–9,7 g kg⁻¹. Pitoisuus kasvoi pääsääntöisesti mentäessä pengermän suuntaan. Poikkeuksen muodosti ruutu IV, josta määritettiin korkein pitoisuus (9,7 g kg⁻¹). Profiilissa 1 pitoisuudet (6,9–13,7 g kg⁻¹) pienenevät alaspäin profiilissa mentäessä. Profiilissa 2 pitoisuudet vaihtelivat välillä 2,3–10,1 g kg⁻¹ ja konsentraatio oli korkein syvyydessä 20–40 cm ja pienin syvyydessä 40–60 cm. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Maanäytteiden korkean moolimassan alifaattien ja aromaattien pitoisuudet.

Ruutu	Raskaat alifaatit ja aromaatit c (g kg⁻¹)	Profiili	Raskaat alifaatit ja aromaatit c (g kg⁻¹)
I	6,6	1 (0–20 cm)	13,7
II	7,1	1 (20–40 cm)	11,8
III	7,1	1 (40–60 cm)	6,9
IV	9,7	2 (0–20 cm)	8,8
V	8,9	2 (20–40 cm)	10,1
VI	9,5	2 (40–60 cm)	2,3

8.4 Poolisten yhdisteiden laskennallinen ja määritetty pitoisuus

Kun gravimetrisesti määritetyt kokonaisöljyhiilivedyt (GTPH) vähennetään kokonaisuuttuvasta aineksesta (TSEM), saadaan laskennallinen poolisten yhdisteiden pitoisuus. Sitä voidaan verrata gravimetrisesti määritettyyn poolisten yhdisteiden (F3) pitoisuuteen. Taulukossa 6 on esitetty

tutkimuksessa määritetty ja laskennallinen F3-pitoisuus sekä määritetyn ja laskennallisen F3-pitoisuuden erotus. Pintamaanäytteissä määritetyn ja laskennallisen F3-pitoisuuden erotukset olivat -2,3–4,0 g kg⁻¹ (prosentteina laskennallinen osuus vastaa 73–114 % määritetystä). Profiilinäytteille erotukset olivat -4,1–5,0 g kg⁻¹ (prosentteina laskennallinen osuus vastaa 75–120 % määritetystä) lukuun ottamatta profiilin 1 alimman kerroksen näytettä, jossa erotus oli 7,9 g kg⁻¹.

Taulukko 6. Määritetty ja laskennallinen poolisten yhdisteiden (F3) pitoisuus sekä niiden erotus maanäytteissä.

Ruutu	Määritetty F3 c (g kg⁻¹)	Laskennallinen F3 c (g kg⁻¹)	Erotus c (g kg⁻¹)
I	15,1	11,0	4,0
II	14,1	11,8	2,3
III	12,5	13,1	-0,6
IV	17,4	15,6	1,8
V	19,1	20,1	-1,0
VI	15,8	18,1	-2,3
Profiili			
1 (0–20 cm)	24,9	20,9	4,0
1 (20–40 cm)	20,4	24,5	-4,1
1 (40–60 cm)	14,3	6,4	7,9
2 (0–20 cm)	22,0	17,8	4,1
2 (20–40 cm)	20,1	15,1	5,0
2 (40–60 cm)	11,4	12,4	-1,1

8.5 Alifaattien ja aromaattien keskinäinen jakautuminen

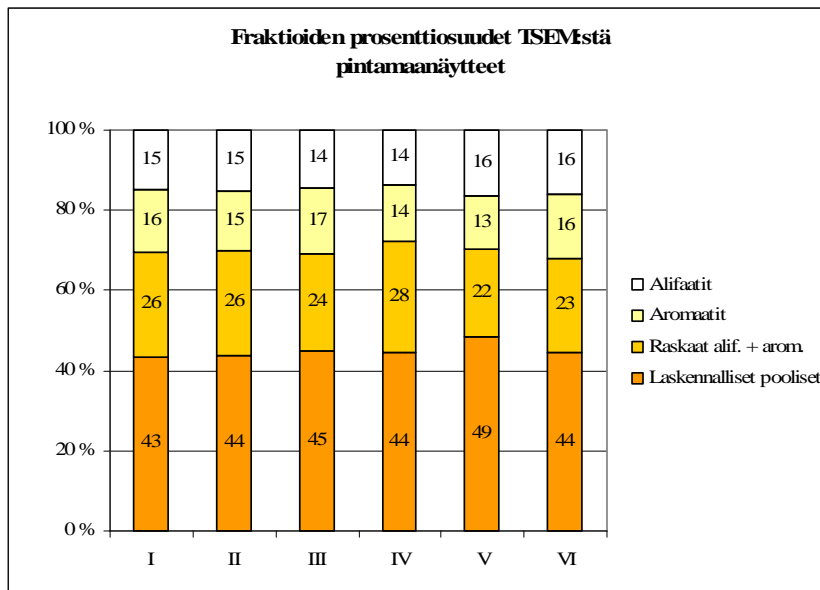
Laskemalla alifaattien (F1) ja aromaattien (F2) osuudet näiden yhdisteiden kokonaismäärästä (F1+F2) saadaan tietoa näiden aineryhmien keskinäisestä jakautumisesta koekentällä (taulukko 7). Pintamaanäytteissä alifaattien osuus oli 47–55 % ja aromaattien osuus 45–53 % (keskiarvo 50 % alifaatteja ja 50 % aromaatteja). Profiilinäytteissä alkaanien osuus oli 46–60 % ja se kasvoi syvemmälle mentäessä. Aromaattien osuus oli 41–54 % ja se vastaavasti pieneni syvemmälle mentäessä.

Taulukko 7. Maanäytteiden alifaattien (F1) ja aromaattien (F2) keskinäinen jakautuminen.

Ruutu	F1 (%)	F2 (%)
I	48	52
II	50	50
III	47	53
IV	49	51
V	55	45
VI	50	50
Profiili		
1 (0–20 cm)	46	54
1 (20–40 cm)	52	48
1 (40–60 cm)	60	40
2 (0–20 cm)	47	53
2 (20–40 cm)	49	51
2 (40–60 cm)	59	41

8.6 Fraktioiden osuudet kokonaispitoisuudesta

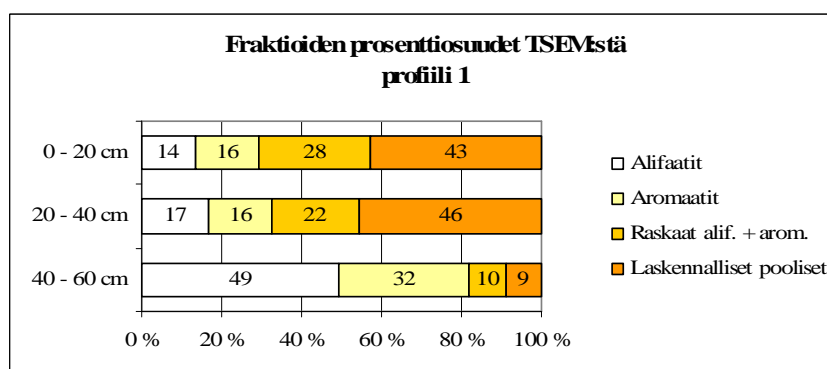
Kokonaisuuttuva aines (TSEM) koostuu alifaateista C_{10} – C_{40} (F1), aromaateista C_{10} – C_{40} (F2), uuttuneista korkean moolimassan ($> C_{40}$) alifaateista ja aromaateista (raskaat alifaatit + aromaatit) ja poolisista yhdisteistä (F3). Fraktioiden prosenttiosuuksia laskettaessa käytettiin laskennallista poolisten yhdisteiden pitoisuutta, jota käyttämällä fraktiot saatiin summatuksi 100 %:iin. Pintamaanäytteiden fraktioiden määräsuhteet eivät muuttuneet verrattuna määritettyihin pitoisuuksiin (kuva 21). Pintamaanäytteissä alifaatit C_{10} – C_{40} muodostivat 14–16 %, aromaatit C_{10} – C_{40} 13–17 %, raskaat alifaatit ja aromaatit 22–28 % ja pooliset yhdisteet 43–49 % öljyhiilivetyjen kokonaispitoisuudesta.



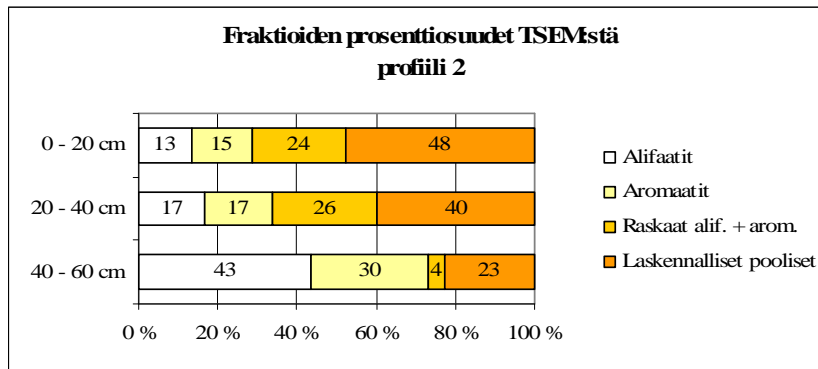
Kuva 21. Fraktioiden prosenttiosuudet kokonaisuuttuvasta aineksesta (TSEM) pintamaanäytteissä.

Myöskään profiilinäytteissä määräsuhteet eivät muuttuneet. Ainoa poikkeus oli profiilin 1 näyte syvyydeltä 40–60 cm, sillä siinä määritettyjä poolisia yhdisteitä ($14,3 \text{ g kg}^{-1}$) oli enemmän kuin raskaita alifaatteja ja aromaatteja ($6,9 \text{ g kg}^{-1}$), mutta käytettäessä laskennallista lähestymistapaa poolisia yhdisteitä oli vähemmän ($6,4 \text{ g kg}^{-1}$) kuin raskaita alifaatteja ja aromaatteja. Profiilin 1 syvimmästä maakerroksesta (40–60 cm) suoraan määritettyjen poolisten yhdisteiden osuus TSEM:stä oli 20 %.

Profiilissa 1 alifaatit C_{10} – C_{40} muodostivat 14–49 %, aromaattit C_{10} – C_{40} 16–32 %, raskaat alifaatit ja aromaattit 10–28 % ja pooliset yhdisteet 9–46 % öljyhiilivetyjen kokonaispitoisuudesta (kuva 22). Profiilissa 2 vastaavat osuudet olivat: alifaatit C_{10} – C_{40} 13–43 %, aromaattit C_{10} – C_{40} 15–30 %, raskaat alifaatit ja aromaattit 4–26 % ja pooliset yhdisteet 23–48 % (kuva 23).



Kuva 22. Fraktioiden prosenttiosuudet kokonaisuuttuvasta aineksesta (TSEM) profiilissa 1.



Kuva 23. Fraktioiden prosentiosuudet kokonaisuuttavasta aineksesta (TSEM) profiilissa 2.

8.7 Silikapylväaseen pidättyneiden öljy-yhdisteiden määrä

Kun kokonaisuuttavasta aineksesta (TSEM) vähennettiin gravimetrisesti määritetyt kokonaisöljyhiilivedyt (GTPH) ja pooliset yhdisteet (F3), saatiin tulokseksi arvio siitä, kuinka paljon silikapylväaseen oli pidättynyt öljy-yhdisteitä. Pintamaanäytteissä pylväaseen jääneet pitoisuudet olivat $\leq 2,3 \text{ g kg}^{-1}$ ja profiilinäytteissä $\leq 4,1 \text{ g kg}^{-1}$ (taulukko 8). Suurimmalle osalle näytteitä saatiin negatiivinen tulos. Todennäköisin syy tähän oli gravimetrisesti määritettyjen kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) ja poolisten yhdisteiden (F3) analyysivaiheissa esiintyneet virhetekijät. Esimerkiksi GTPH-pitoisuutta määritettäessä pipetoinneissa on voinut syntyä epätarkkuutta ja F3-koeputkien punnituksessa haihdutuksen jälkeen vaaka ”vaelsi” toisinaan pitkiäkin aikoja.

Taulukko 8. Maanäytteiden analyysissä pylväaseen pidättyneiden yhdisteiden määrä.

Ruutu	pylväaseen pidättynyt $c \text{ (g kg}^{-1}\text{)}$	Profiili	pylväaseen pidättynyt $c \text{ (g kg}^{-1}\text{)}$
I	-4,0	1 (0–20 cm)	-4,0
II	-2,3	1 (20–40 cm)	4,1
III	0,6	1 (40–60 cm)	-7,9
IV	-1,8	2 (0–20 cm)	-4,1
V	1,0	2 (20–40 cm)	-5,0
VI	2,3	2 (40–60 cm)	1,1

8.8 Raakaöljy ja polttoöljy

Raakaöljy ja puhdas polttoöljy analysoitiin, jotta niiden alifaattien ja aromaattien kromatogrammeja (liitteet 5 ja 6) voitiin vertailla maanäytteiden kromatogrammeihin ja näin saada käsitys siitä, miten säästyminen vaikuttaa öljyn koostumukseen. Analysoinnit tehtiin samalla tavalla kuin maaperäuutteiden määritykset. Kumpikin öljynäyte laimennettiin ennen fraktiointia 1:9, sillä sellaisenaan analysoituna ne olisivat aiheuttaneet silikan ylikuormittumista. Laimennokset valmistettiin punnitsemalla n. 0,5 g öljyä koeputkeen ja lisäämällä n. 4,5 g heptaania. Lopulliset laimennokset ennen kaasukromatografiaajoja olivat 100–1 000 -kertaisia.

Raakaöljy vastaa enemmän maahan ajettua öljyä kuin pidemmälle jalostettu polttoöljy. Raakaöljyä analysoitiin 685 g l⁻¹ heptaania ja siitä saatiin talteen 588 g l⁻¹ heptaania kokonaisöljyhiilivetyjä (saanto 86 %). Alifaattien osuudeksi kokonaisöljyhiilivetyypitoisuudesta saatiin 52 % ja aromaattien osuudeksi 33 %. Tämä vastaa eniten profiilinäytteiden alimmassa kerroksessa todettuja fraktioiden suhteita, mikä on osoitus alimmassa kerroksessa olevien öljyhiilivetyjen hajoamattomuudesta.

Polttoöljyä analysoitiin 694 g l⁻¹ heptaania ja siitä saatiin talteen 676 g l⁻¹ heptaania kokonaisöljyhiilivetyjä (saanto 97 %). Neste Oil:n mukaan kyseisessä polttoöljyssä on aromaatteja 30,5 % ja tutkimuksessa aromaattien osuudeksi saatiin 29 %. Poolisia yhdisteitä ei havaittu lainkaan. Alifaattien pitoisuudeksi saatiin enemmän kuin kokonaisöljyhiilivetyjen pitoisuudeksi. Tämä voi johtua siitä, että laimentaminen kasvatti tuloksia (polttoöljyn lopullinen laimennos ennen alifaattien kaasukromatografiaajoja oli 1 000 -kertainen).

Vertailtaessa säästymättömien raakaöljyn ja polttoöljyn sekä näytteiden kromatogrammeja keskenään nähtiin, että näytteiden kromatogrammeista ei noussut selkeitä korkeita piikkejä ja että pienimolekyylisten öljyhiilivetyjen määrä oli pieni. Raakaöljy ja polttoöljy ovat hajoamattomia ("tuoreita") öljyjä, joten niiden pienimolekyylisten hiilivetyjen osuus on suurempi kuin säästyneissä maanäytteissä. Raakaöljyn ja polttoöljyn kromatogrammeissa on kuitenkin nähtävissä UCM paitsi raakaöljyn alifaattien fraktiossa.

8.9 Referenssinäytteet ja nollanäytteet

Puhtaiden referenssinäytteiden gravimetrisesti määritettävien kokonaisöljyhiilivetyjen (GTPH) ja poolisten yhdisteiden (F3) yhteenlaskettu pitoisuus ylitti kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) arvon. Samoin kävi laskettaessa pelkästään alifaatit (F1) ja aromaattit (F2) yhteen. Edellä mainitut seikat johtuivat luultavasti suurelta osin kaasukromatografilla tapahtuneesta ristiinkontaminaatiosta. Kaasukromatografilla jokaisen näyteajon välissä ajettiin puhdistusajona heptaania ajo-ohjelmalla ja siitä huolimatta puhdistusajojen kromatogrammeissa oli piikkejä. Toisin sanoen kapillaarikolonnei puhdistustoimenpiteistä huolimatta ollut aina täysin puhdas öljyhiilivedyistä.

Jotkut nollanäytteiden kromatogrammit havaittiin epäpuhtaiksi. Epäpuhtaus oli luultavimmin kromatografiperäistä, sillä kontaminaatiopiikkien suuruus ja esiintyminen oli samankaltaista kuin kromatografilla näytteiden välissä ajettujen heptaaniaajojen kromatogrammeissa esiintyneillä kontaminaatiopiikeillä.

8.10 Tilastolliset testit

Pintamaanäytteiden kokonaisuuttuvan aineksen (TSEM) ja menetelmässä analysoitujen jakeiden välillä ($n = 18$) havaittiin tilastollisesti merkitsevä positiivinen korrelaatio lukuun ottamatta poolisten yhdisteiden fraktiota (F3). Korrelaatio pH-arvon ja menetelmässä määritettyjen öljypitoisuuksien välillä oli negatiivinen ja tilastollisesti merkitsevä. Pintamaanäytteiden yhdisteryhmien ja pH-arvon keskinäiset korrelaatiokertoimet on esitetty taulukossa 9.

Tarkasteltaessa lineaarisella regressioanalyysillä pintamaanäytteiden konsentraatioita ja näytteiden etäisyyttä metsänreunasta (etäisyys ruudun keskipisteestä metsänreunaan) havaittiin merkitsevä positiivinen korrelaatio ($p = 0,002-0,010$). Tämä päti kaikkiin määrittämiin lukuun ottamatta fraktiota F3.

Taulukko 9. Pintamaanäytteiden öljymäärittysten ja pH-arvon keskinäiset korrelaatiokertoimet (r) ($n = 18$; * = merkitsevyystaso 0,05; ** = merkitsevyystaso 0,01; *** = merkitsevyystaso 0,001).

	TSEM	TPH	F1	F2	GTPH	F3
TPH	0,89 ^{***}					
F1	0,90 ^{***}	0,81 ^{***}				
F2	0,82 ^{***}	0,83 ^{***}	0,76 ^{***}			
GTPH	0,91 ^{***}	0,88 ^{***}	0,83 ^{***}	0,72 ^{***}		
F3	0,46	0,37	0,36	0,11	0,62 ^{**}	
pH	-0,93 ^{***}	-0,92 ^{***}	-0,87 ^{***}	-0,78 ^{***}	-0,91 ^{***}	-0,51 [*]

Profiilinäytteissä ei havaittu korrelaatiota syvyyden ja analysoitujen öljypitoisuuksien välillä. Kokonaisuuttuva aines ei korreloinut muiden määritysten kanssa profiilissa 1, mutta profiilissa 2 se korreloi positiivisesti TPH:n, F1:n ja F2:n kanssa ($p = 0,003-0,021$). Näytteiden pH ei korreloinut öljy-yhdisteryhmien pitoisuuksien kanssa profiilinäytteissä. Poolisten yhdisteiden fraktio ei korreloinut muiden analysoitujen jakeiden kanssa.

9. TULOSTEN TARKASTELU

9.1 Öljy-yhdisteiden horisontaalinen jakautuminen

Pintamaanäytteiden öljypitoisuudet kasvoivat pääsääntöisesti metsänreunasta pengermän puolelle mentäessä. Horisontaalinen gradientti johtui todennäköisesti pääosin pellon kaltevuudesta, joka aiheutti öljyn kerääntymistä pengermän viereen sekä veden seisomista. Yleisesti ottaen lähimpänä metsänreunaa olevat ruudut antoivat keskenään samankaltaisia tuloksia. Fraktioiden prosenttiosuuksia tarkasteltaessa ei puolestaan havaittu suuria eroja ruudusta toiseen mentäessä. Tämä on osoitus siitä, että biohajotus pintamaassa on toiminut samankaltaisesti riippumatta siitä, että öljy-yhdisteiden pitoisuus kasvoi pengermän puolelle mentäessä. Vuohenherne kasvoi kylvetyissä ruuduissa (II, IV ja VI) erittäin kitsaasti, joten voidaan olettaa, että sillä ei ollut vaikutusta ruutujen öljyhiilivetyypitoisuuksiin.

Pintamaassa öljyfraktioiden ja pH:n välinen negatiivinen korrelaatio voi johtua siitä, että alifaattiset ja aromaattiset yhdisteet muuntuivat hajotuksessa mm. hapoiksi. Alhaisimmat pH-arvot havaittiin pengermän puoleisessa reunassa, jossa hajotus saattoi ainakin osittain jäädä kesken (esim. korkean vesipitoisuuden takia). Tällöin maahan on syntynyt happamoittavia yhdisteitä. Toinen syy voi olla käsittelyalueelle ajettujen öljyjätejakeiden happamuus.

Ylivoimaisesti vallitsevin ryhmä pintamaassa oli pooliset yhdisteet. Toiseksi eniten havaittiin raskaita alifaatteja ja aromaatteja. Alifaattien C_{10} – C_{40} ja aromaattien C_{10} – C_{40} osuudet olivat pienimmät. Mikrobien hajotus on aktiivisinta pintamaassa. Tässä työssä havaittiin, että mitä enemmän öljyä oli hajonnut, sitä enemmän kevyempiä alifaatteja ja aromaatteja oli hävinnyt ja sitä suuremmat olivat poolisten yhdisteiden sekä raskaiden alifaattien ja aromaattien fraktioiden suhteelliset osuudet. Alifaattien ja aromaattien keskinäiset määrasuhteet olivat samaa suuruusluokkaa kaikissa ruuduissa eli alifaatteja oli 50 % ja aromaatteja 50 %. Tämä voi olla osoitus siitä, että mikrobiston hajotustyö pintamaassa ei suosinut toista yhdisteryhmää toisen kustannuksella.

Ainoan huomattavan poikkeuksen horisontaaliseen gradienttiin muodostivat pooliset yhdisteet, joiden pitoisuus oli pienin ruudussa III ja suurin ruudussa V. Kummatkin ruudut olivat paljaita

(niihin ei ole kylvetty vuohenhernettä) ja ruutu V sijaitti siinä osaa koekenttää, jossa vesi seisoi. Lisäksi pooliset yhdisteet oli ainoa yhdisteryhmä, joka ei korreloinut tilastollisesti merkitsevästi muiden öljymäärityksen kanssa (lukuun ottamatta gravimetrisesti määritettyjä kokonaisöljyhiilivetyjä). Syy edellä havaittuun käyttäytymiseen voi liittyä analyysimenetelmään, erityisesti maanäytteiden uuttoon.

Jotta tutkittavat yhdisteet saadaan tehokkaasti uutettua maan matriisista, on kiinnitettävä erityistä huomiota uuttoluoksen valintaan. Tässä työssä maanäytteiden uutto tehtiin heptaanilla, joka on erittäin pooliton liuotin. Vaikka heptaani uuttaa myös poolisia yhdisteitä, se ei välttämättä ole tehokkain liuotin, jos uutettavana on myös poolisia yhdisteitä. Lisäksi poolisten yhdisteiden fraktio eluoitiin pylväästä metanolilla, jota ennen pylvääseen oli syötetty *n*-heptaani-DCM (1:1) -seos. Metanolin syöttäminen pylvääseen suoraan *n*-heptaani-DCM (1:1) -seoksen jälkeen ei välttämättä ole paras mahdollinen tapa fraktioida pooliset yhdisteet, sillä näiden liuottimien poolisuusindeksien ero on suuri (koeputkessa ne muodostivat kaksi faasia). Pylvääseen peräkkäin syötettävien liuottimien pitäisi olla liukoisia toisiinsa, jotta silikan ja liuottimen välillä olisi mahdollisimman tasainen kontakti. Punnittaessa poolisten yhdisteiden fraktion koeputkia typpihaihdutuksen jälkeen havaittiin silloin tällöin vaa'an vaeltamista alaspäin ja välillä kesti pitkiäkin aikoja, ennen kuin punnitustulos voitiin kirjata ylös. Tämä on voinut johtua siitä, että koeputkessa on tapahtunut edelleen haihtumista (huolimatta siitä, että F3-fraktio oli typpihaihdutuksessa pitkän ajan ja koeputken kuivuus varmistettiin silmämääräisesti).

9.2 Öljy-yhdisteiden liikkuminen ja hajoaminen maaperässä

Fraktioiden keskinäiset suhteet olivat samankaltaiset kahdessa ylimmässä kerroksessa (0–20 cm ja 20–40 cm), mutta tilanne muuttui radikaalisti syvimmissä kerroksessa (40–60 cm). Ylimmissä kerroksissa vallitseva ryhmä oli pooliset yhdisteet, sitten raskaat alifaatit ja aromaattit. Syvimmissä kerroksessa todettiin eniten alifaatteja ja sitten aromaatteja. Poolisten yhdisteiden suurta määrää ylimmissä kerroksissa voidaan selittää mikrobiston hajotustyön lisäksi sillä, että pellolle ajatut öljypitoiset sakat ja lietteet ovat kenties alun perin sisältäneet huomattavia määriä poolisia yhdisteitä. Toisaalta öljyhiilivetyjen muuntumisen hapettuneiksi poolisiksi yhdisteiksi luulisi lisäävän osittain yhdisteiden vesiliukoisuutta ja siten liikkuvuutta maaperässä. Nykytiedon mukaan pooliset yhdisteet eivät kuitenkaan ole helposti biohajoavia ja niiden liikkuvuus on erittäin alhaista (Prince ym. 2003). Vähiten poolisia yhdisteitä todettiin syvimmissä kerroksessa, jossa hajotusolosuhteet eivät ole optimaaliset mm. hapen puutteen vuoksi.

Toiseksi eniten pintamaassa ja sen alapuolisessa kerroksessa havaittiin raskaita alifaatteja ja aromaatteja. Mikrobin hajotustyö oli todennäköisesti muuntanut kevyempiä alifaatteja ja aromaatteja raskaammiksi yhdisteiksi ja pellolle ajatut öljyjätäjakeet ovat voineet sisältää runsaasti raskaita yhdisteitä. Raskaampia alifaatteja ja aromaatteja on vaikea hajottaa, koska ne ovat tiheitä ja sisältävät vähän happea. Syvimmissä kerroksessa raskaita alifaatteja ja aromaatteja oli vähän, koska ne ovat käytännössä liikkumattomia eivätkä siten ole kulkeutuneet juurikaan alaspäin maaprofiilissa.

Öljyn tiedetään kulkevan maaperässä painovoiman ja kapillaarivoimien vaikutuksesta (Bouchard ym. 1989). Alifaattisten ja aromaattisten yhdisteiden merkittävät osuudet alimmassa kerroksessa kertovat siitä, että nämä öljyhiilivedyt ovat kulkeutuneet painovoiman takia alaspäin maaprofiilissa ja että tämän kerroksen biohajotus ei ole ollut tehokasta. Analysoitujen öljypitoisuuksien ja syvyyden välillä ei havaittu riippuvuutta, vaikka öljypitoisuudet laskivat huomattavasti pohjamaata kohden mentäessä. Samoin öljypitoisuuksien ja pH:n välillä ei havaittu riippuvuutta. Käytetyssä tilastollisessa tarkastelussa tutkittiin vain lineaarisen riippuvuuden esiintyminen (Pearsonin korrelaatiokerroin). Merkitsevän korrelaation puuttuminen ei tarkoita sitä, että riippuvuutta ei olisi olemassa (mahdollinen riippuvuus vain ei ole lineaarista). Profiilinäytteiden poolinen fraktio ei korreloinut muiden määritettyjen jakeiden kanssa. Syyt tähän voivat liittyä käytettyyn analyysimenetelmään (samoin kuin pintamaanäytteiden tapauksessa).

Kummassakin profiilissa alimmassa kerroksessa alifaattien osuus oli n. 60 % ja aromaattien osuus n. 40 % yhdisteiden kokonaismäärästä. Tämä siitäkin huolimatta, että aromaattisten yhdisteiden liikkuvuuden maaperässä luulisi olevan suurempaa kuin alifaattien, koska aromaateilla on pääsääntöisesti suurempi vesiliukoisuus. Toisaalta Kanatharana ja Grob (1983) totesivat sorptiotutkimuksessaan, että aromaattien sitoutuminen maahan oli suurempaa kuin alkaanien silloin, kun ne sisältävät yhtä paljon hiiliatomeja. Tämä voi johtua osittain aromaattien π -elektronien ja mineraalipintojen vaihtuvien metallikationien välisistä vuorovaikutuksista.

Profiilinäytteiden syvimmän kerroksen näytteiden kromatogrammeissa UCM:n kohoaminen alkoi heti *n*-dekaanipiikin jälkeen. Tämä kertoo siitä, että kevyempiä (C_{10} – C_{13}) hiilivetyjä on kulkeutunut alimpaan kerrokseen eivätkä ne ole hajonneet siellä. Lähempänä pengermää olevassa profiilissa 1 kaikkia yhdisteryhmiä havaittiin enemmän kuin profiilissa 2. Tämä voi johtua kentän kaltevuuden aiheuttamasta öljyhiilivetyjen kerääntymisestä lähelle pengermää. Kummankin

profiilin pintamaanäyte on otettu samalta syvyydeltä kuin varsinaiset pintamaanäytteet, joten näytteet ovat vertailukelpoisia. Öljyanalyysien tulokset ja fraktioiden osuudet olivat kaikissa pintakerroksesta otetuissa näytteissä samaa suuruusluokkaa.

9.3 ISO 16703:2004 -standardin käyttökelpoisuus riskinarvioinnissa

ISO 16703:2004 -standardissa todettiin erikseen PAH-yhdisteistä, että kokonaisöljyhiilivedyt C₁₀–C₄₀ (TPH) pitivät ne sisällään, jos ne eivät adsorboituneet Florisiliin puhdistuksen aikana. Tutkimuksessa pintamaanäytteiden kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀–C₄₀ ja alifaattien pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa ja lisäksi laskettaessa alifaattisen ja aromaattisen fraktion pitoisuudet yhteen saatiin huomattavasti suurempia tuloksia kuin TPH antoi. Profiilinäytteissä saatiin vastaavasti alifaattien pitoisuuksia, jotka olivat samaa suuruusluokkaa TPH-pitoisuuksien kanssa lukuun ottamatta profiilin 1 alinta kerrosta. Edellä mainituista seikoista voidaan päätellä, että Florisil pidätti aromaattit. Myös Sutinen (2007) totesi, että Florisil pidättää PAH-yhdisteet. Aromaattien pidättyminen Florisiliin johtuu luultavasti ainakin osittain Mg²⁺-ioneista, joiden positiiviset varaukset vuorovaikuttavat aromaattien delokalisoituneiden π -elektronien kanssa.

Polyaromaattiset hiilivedyt ovat kuitenkin öljyn toksisin ryhmä, joka sisältää myös karsinogeneeneja. PAH-yhdisteiden tunnistaminen on ensiarvoisen tärkeää haluttaessa tietoa öljyhiilivetyjen kulkeutumisesta ja arvioitaessa öljykontaminaation riskejä ympäristölle. Pelkkä ISO 16703:2004 -standardin mukaan määritettyjen kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀–C₄₀ pitoisuus kuvaa vain pientä osaa öljyperäisten yhdisteiden kokonaispitoisuudesta eikä anna tarvittavia työkaluja riskinarviointiin tai koostumuksellisten muutosten arviointiin. Fraktiointi puolestaan antaa arvokasta tietoa öljyn erilaisista yhdisteryhmistä ja tätä tietoa voidaan käyttää mitä moninaisempiin tarkoituksiin öljyllä kontaminoituneen maaperän toksisuuden ja puhdistumisen arvioinnissa sekä riskinarvioinnissa.

10. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksessa kehitetty menetelmä antaa käyttökelpoista tietoa öljyjätepitoisen maaperän öljyhiilivety-yhdisteryhmistä. Saatujen tulosten avulla voidaan laskea yhdisteryhmien määräsuhteita, arvioida niiden liikkumista maaperässä ajan kuluessa sekä tehdä toksisuustarkasteluja yhdistettäessä tuloksia esimerkiksi ekotoksisuusmäärityksiin. Menetelmä on kehitetty tarkastelun kohteena olevalle koekentälle. Jos menetelmää halutaan soveltaa muille maaperänäytteille, se täytyy käydä läpi ennen varsinaisten analyysien tekoa. Florisilin, kaasukromatografian ja erityisesti silikan käyttövarmuus on aina tarkistettava esikokeissa. Silikan aktivointilämpötilat ja -ajat vaihtelevat suuresti kirjallisuudessa ja silikalla fraktiointi on kriittinen ja erittäin herkkä menettely, johon vaikuttavat mm. pienetkin eluenttien tilavuuksia muutokset, fraktiointitarvikkeet ja -tekniikat.

Menetelmä on suhteellisen nopea (lukuun ottamatta kaasukromatografiajoja), helppo suorittaa ja laittaa kokoon. Liuottimia käsitellään kohtalaisia määriä. Suuria investointeja ei tarvita, kunhan kaasukromatografi on olemassa. Vaikka kaasukromatografi yritettiin pitää mahdollisimman puhtaana, ristiinkontaminaatiota tapahtui jonkin verran.

Maaprofiilista otetuissa näytteissä, joita ei seulottu, havaittiin pääsääntöisesti suuremmat keskihajonnat kuin seulotuissa pintamaanäytteissä. Myös vertailtaessa ainoastaan profiilinäytteiden ylimmän kerroksen (vastaavat pintamaanäytteitä) keskihajontoja pintamaanäytteiden keskihajontoihin havaittiin samanlainen trendi. Toisin sanoen pintamaanäytteiden pienemmät keskihajonnat voivat johtua siitä, että ne oli seulottu eli paremmin homogenisoitu kuin profiilinäytteet.

Profiilinäytteissä alifaattien ja aromaattien konsentraatiot olivat suurimmillaan alimmassa kerroksessa, jonne niitä on kulkeutunut ylemmistä maakerroksista ja jossa hajotus on tehotonta. Poolisten yhdisteiden osuus kokonaisöljyhiilipitoisuudesta pieneni profiilissa alaspäin mentäessä, mikä kertoo hajoamattomuudesta hapettomissa olosuhteissa. Jotta bioremediaatio tehostuisi, olisi pidettävä huoli kyntösyvyyden alapuolella olevan maaperän hapensaannista.

Poolisten yhdisteiden fraktio ei noudattanut samoja trendejä kuin muut määritetyt jakeet. Jos ollaan erityisen kiinnostuneita tästä fraktiosta, menetelmän jatkokehittämisen kannalta uuttoliuottimena voisi kokeilla jotain hieman poolisempaa liuotinta kuin heptaani. Lisäksi fraktioinnissa käytetyn metanolin sijaan voitaisiin harkita jonkun toisen liuottimen tai liuotinseoksen käyttöä.

Koekentällä kasvien (sekä vuohenherneen että rikkaruohojen) esiintymistiheys ruuduissa laski metsän puoleisilta ruuduilta kohti pengermää mentäessä. Lievimminkin kontaminoituneissa ruuduissa kasvien menestyminen oli heikkoa. Tässä tutkimuksessa ei saatu selville, mikä fraktio olisi mahdollisesti erityisen toksinen kasveille vai voisiko toksisuus johtua mahdollisesti öljy-yhdisteiden kokonaispitoisuudesta.

11. LÄHDELUETTELO

- Aatelo, M. (toim.) 1995. Öljyn tie – Lähteitä tuotteiksi. Kemianteollisuus ry, Taloudellinen Tiedotustoimisto, Suomen Muoviteollisuusliitto, Öljyalan Keskusliitto. Tampere. 159 s.
- Abriola, L. M. ja Pinder, G. F. 1985. A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds 1. Equation development. *Water Resources Research* 21: 11–18.
- Ali, M. F. ja Abbas, S. 2006. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. *Fuel Processing Technology* 87: 573–584.
- Allen-King, R. M., Grathwohl, P. ja Ball, W. P. 2002. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources* 25: 985–1016.
- Angehrn, D., Gälli, R. ja Zeyer, J. 1998. Physicochemical characterization of residual mineral oil contaminants in bioremediated soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 2168–2175.
- Arce-Ortega, J. M., Rojas-Avelizapa N. G. ja Rodríguez-Vázquez, R. 2004. Identification of recalcitrant hydrocarbons present in a drilling waste-polluted soil. *Journal of Environmental Science and Health A39*: 1535–1545.
- Atlas, R. M. 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiological Reviews* 45: 180–209.
- Banerjee, S. 1984. Solubility of organic mixtures in water. *Environmental Science & Technology* 18: 587–591.
- Bennett, B. ja Larter, S. R. 2000. Quantitative separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using silver ion-silica solid-phase extraction. *Analytical Chemistry* 72: 1039–1044.
- Bossert, I. ja Bartha, R. 1984. The fate of petroleum in soil ecosystems. Teoksessa: Atlas, R. M. (toim.) *Petroleum Microbiology*. New York. Macmillan Publishing Co. s. 435–473.
- Bouchard, D. C., Enfield, C. G. ja Piwoni, M. D. 1989. Transport processes involving organic chemicals. Teoksessa: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Special Publication Number 22. Soil Science Society of America, Inc. s. 349–371.
- British Columbia Ministry of Environment. 2001. Analytical method 7 for contaminated sites – Aliphatic/aromatic separation of extractable petroleum hydrocarbons in solids or water by silica gel fractionation. 18 s.
- Chiou, C. T., Porter, P. E. ja Schmedding, D. W. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science & Technology* 17: 227–231.

Cho, B.-H., Chino, H., Tsuji, H., Kunito, T., Makishima, H., Uchida, H., Matsumoto, S. ja Oyaizu, H. 1997. Analysis of oil components and hydrocarbon-utilizing microorganisms during laboratory-scale bioremediation of oil-contaminated soil of Kuwait. *Chemosphere* 35: 1613–1621.

Chuvilin, E. M. ja Miklyaeva, E. S. 2003. An experimental investigation of the influence of salinity and cryogenic structure on the dispersion of oil and oil products in frozen soils. *Cold Regions Science and Technology* 37: 89–95.

Crosby, D. G. 1998. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Oxford University Press. 336 s.

Endo, S., Grathwohl, P., Haderlein, S. B. ja Schmidt, T. C. 2009. Characterization of sorbent properties of soil organic matter and carbonaceous geosorbents using *n*-alkanes and cycloalkanes as molecular probes. *Environmental Science & Technology* 43: 393–400.

Enfield, C. G. 1985. Chemical transport facilitated by multiphase flow systems. *Water Science and Technology* 17: 1–12.

EPA Method 3611B. 1996. Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes. 7 s.

EPA Method 3630C. 1996. Silica gel cleanup. 15 s.

Fetter, C. W. 1999. *Contaminant Hydrogeology*. 2. painos. New Jersey. Prentice-Hall. 500 s.

Gidda, T., Stiver, W. H. ja Zytner, R. G. 1999. Passive volatilization behaviour of gasoline in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 39: 137–159.

Gråsten, J. ja Kiukas, I. 2004. Öljyvahingot Etelä-Savon, Kaakkois-Suomen ja Keski-Suomen alueilla – Rekisteri, tutkimussuunnitelma ja toimintamalli. Etelä-Savon ympäristökeskuksen moniste 59. 63 s.

Guigard, S. E., Stiver, W. H. ja Zytner, R. G. 1996. Retention capacities of immiscible chemicals in unsaturated soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 89: 277–289.

Halmemies, S., Gröndahl, S., Nenonen, K. ja Tuhkanen, T. 2003. Estimation of the time periods and processes for penetration of selected spilled oils and fuels in different soils in the laboratory. *Spill Science & Technology Bulletin* 8: 451–465.

Hunt, J. M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2. painos. New York. W. H. Freeman. 743 s.

ISO 16703:2004(E). 2004. Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography. 18 s.

Jørgensen, K. S., Järvinen, O., Sainio, P., Salminen, J. ja Suortti, A-M. 2005. Quantification of soil contamination. Teoksessa: (toim.) Margesin, R. ja Schinner, F. *Manual for soil analysis*. s. 97–119.

Kanatharana, P., Grob, R. L. 1983. Gas chromatographic study of hydrocarbons adsorbed on soils. *Journal of Environmental Science and Health* A18: 59–77.

- Karickhoff, S. W. 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Journal of Hydraulic Engineering* 110: 707–735.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. ja Scott, T. A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13: 241–248.
- King, R. W. 1967. Hydrocarbons and hydrocarbon types. *Analytical Chemistry* 39: 166–171.
- Later, D. W., Wilson, B. W. ja Lee, M. L. 1985. Standardization of alumina and silica adsorbents used for chemical class separations of polycyclic aromatic compounds. *Analytical Chemistry* 57: 2979–2984.
- Leahy, J. G. ja Colwell, R. R. 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological Reviews* 54: 305–315.
- Lundanes, E. ja Greibrokk, T. 1994. Separation of fuels, heavy fractions, and crude oils into compound classes: a review. *Journal of High Resolution Chromatography* 17: 197–202.
- Mader, B. T., Uwe-Goss, K. ja Eisenreich, S. J. 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science & Technology* 31: 1079–1086.
- Marshall, A. G. ja Rodgers R. P. 2004. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis. *Accounts of Chemical Research* 37: 53–59.
- Massachusetts Department of Environmental Protection. 2004. Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbons (EPH). 60 s.
- McBride, M. B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. New York. Oxford University Press. 406 s.
- McCarthy, J. F. ja Zachara, J. M. 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology* 23: 496–502.
- Miller, G. C., Hebert, V. R. ja Miller, W. W. 1989. Effect of sunlight on organic contaminants at the atmosphere-soil interface. *Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Special Publication Number 22. Soil Science Society of America, Inc. s. 99–110.
- Morselli, L., Setti, L., Iannuccilli, A., Maly, S., Dinelli, G. ja Quattroni, G. 1999. Supercritical fluid extraction for the determination of petroleum hydrocarbons in soil. *Journal of Chromatography A* 845: 357–363.
- Müller, S., Totsche, K. U. ja Kögel-Knabner, I. 2007. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *European Journal of Soil Science* 58: 918–931.
- Nielsen, T., Siigur, K., Helweg, C., Jørgensen, O., Hansen, P. E. ja Kirso, U. 1997. Sorption of polycyclic aromatic compounds to humic acid as studied by high-performance liquid chromatography. *Environmental Science & Technology* 31: 1102–1108.

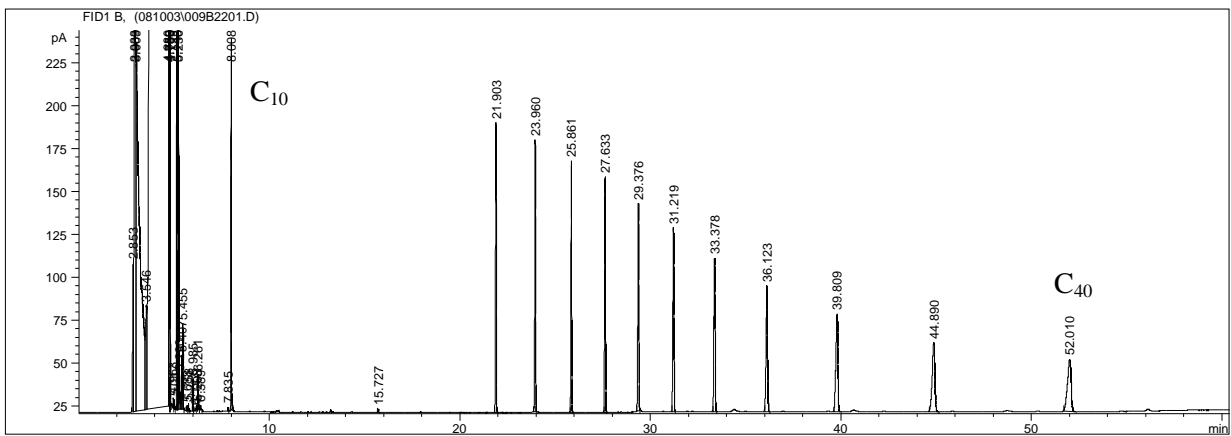
- Ogram, A. V., Jessup, R. E., Ou, L. T. ja Rao, P. S. C. 1985. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid in soils. *Applied and Environmental Microbiology* 49: 582–587.
- Pierzynski, G. M., Sims, J. T. ja Vance, G. F. 2000. *Soils and Environmental Quality*. 2. painos. CRC Press LLC. 459 s.
- Pignatello, J. J. 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy* 69: 1–73.
- Pinder, G. F. ja Abriola, L. M. 1986. On the simulation of nonaqueous phase organic compounds in the subsurface. *Water Resources Research* 22: 109S–119S.
- Potter, T. L. ja Simmons, K. E. 1998. Composition of petroleum mixtures. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group, Volume 2. 102 s.
- Press, F., Siever, R., Grotzinger, J. ja Jordan, T. H. 2003. *Understanding Earth*. 4. painos. New York. W. H. Freeman. 568 s.
- Priha, E., Ahonen, I., Koskinen, M-T., Impiö, M., Lapinlampi, T., Rantio, T. ja Schimberg, R. 2005. Kemikaalijätteiden käsittely. Teoksessa: *Kemikaalit ja työ – Selvitys työympäristön kemikaaliyhdisteistä*. Työterveyslaitos. s. 286–289.
- Prince, R. C., Garrett, R. M., Bare, R. E., Grossman, M. J., Townsend, T., Suflita, J. M., Lee, K., Owens, E. H., Sergy, G. A., Braddock, J. F., Lindstrom, J. E. ja Lessard, R. R. 2003. The roles of photooxidation and biodegradation in long-term weathering of crude and heavy fuel oils. *Spill Science & Technology Bulletin* 8: 145–156.
- Puolanne, J., Pyy, O. ja Jeltsch, U. (toim.) 1994. *Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa – Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti; loppuraportti*. Muistio 5. Ympäristöministeriö. 218 s.
- Risdon, G. C., Pollard, S. J. T., Brassington, K. J., McEwan, J. N., Paton, G. I., Semple, K. T. ja Coulon, F. 2008. Development of an analytical procedure for weathered hydrocarbon contaminated soils within a UK risk-based framework 80: 7090–7096.
- Roy, W. R. ja Griffin, R. A. 1985. Mobility of organic solvents in water-saturated soil materials. *Environmental Geology and Water Sciences* 7: 241–247.
- Roy, J. L., McGill, W. B., ja Rawluk, M. D. 1999. Petroleum residues as water-repellent substances in weathered nonwettable oil-contaminated soils. *Canadian Journal of Soil Science* 79: 367–380.
- Sawhney, B. L. 1989. Movement of organic chemicals through landfills and hazardous waste disposal sites. Teoksessa: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Special Publication Number 22. Soil Science Society of America, Inc. s. 447–474.
- Schaeffer, T. L., Cantwell, S. G., Brown, J. L., Watt, D. S. ja Fall, R. R. 1979. Microbial growth on hydrocarbons: Terminal branching inhibits biodegradation. *Applied and Environmental Microbiology* 38: 742–746.

- Schmidt, M. W. I. ja Noack, A. G. 2000. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles* 14: 777–793.
- Schwab, A. P., Su, J., Wetzel, S., Pekarek, S. ja Banks, M. K. 1999. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. *Environmental Science & Technology* 33: 1940–1945.
- Schwarzenbach, R. P. ja Westall, J. 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science & Technology* 15: 1360–1367.
- Siddique, T., Rutherford, P. M., Arocena, J. M. ja Thring, R. W. 2006. A proposed method for rapid and economical extraction of petroleum hydrocarbons from contaminated soils. *Canadian Journal of Soil Science* 86: 725–728.
- Siddiqui, S. ja Adams, W. A. 2002. The fate of diesel hydrocarbons in soils and their effect on the germination of perennial ryegrass. *Environmental Toxicology and Water Quality* 17: 49–62.
- Silva Ramos, A. C. da, Haraguchi, L., Notrispe, F. R., Loh, W. ja Mohamed, R. S. 2001. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 32: 201–216.
- Singer, M. E. ja Finnerty, W. R. 1984. Microbial metabolism of straight-chain and branched alkanes. Teoksessa: Atlas, R. M. (toim.) *Petroleum Microbiology*. New York. Macmillan Publishing Co. s. 1–59.
- Skjemstad, J. O., Clarke, P., Taylor, J. A., Oades, J. M. ja McClure, S. G. 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research* 34: 251–271.
- Song, H-G., Wang, X. ja Bartha, R. 1990. Bioremediation potential of terrestrial fuel spills. *Applied and Environmental Microbiology* 56: 652–656.
- Sutinen, P. 2007. Riskiperustaisten hiilivetyfraktioiden määrittäminen välillä C₁₀–C₄₀. Opinnäytetyö Helsingin ammattikorkeakoulu Stadialle. 36 s, 5 liitettä.
- Sutton, P. A., Lewis, C. A. ja Rowland, S. J. 2005. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography. *Organic Geochemistry* 36: 963–970.
- Vaalama, A. 2008. Öljypellon fysikaalis-kemiallinen karakterisointi biopuhdistumisen seurannassa. Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos. Helsingin yliopisto. Pro Terra No. 40. 68 s, 4 liitettä.
- Vale, M. G. R., Silva, M. M., Damin, I. C. F., Filho, P. J. S. ja Welz, B. 2008. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. *Talanta* 74: 1385–1391.
- Wang, Z. ja Fingas, M. 1995a. Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography* 712 A: 321–343.

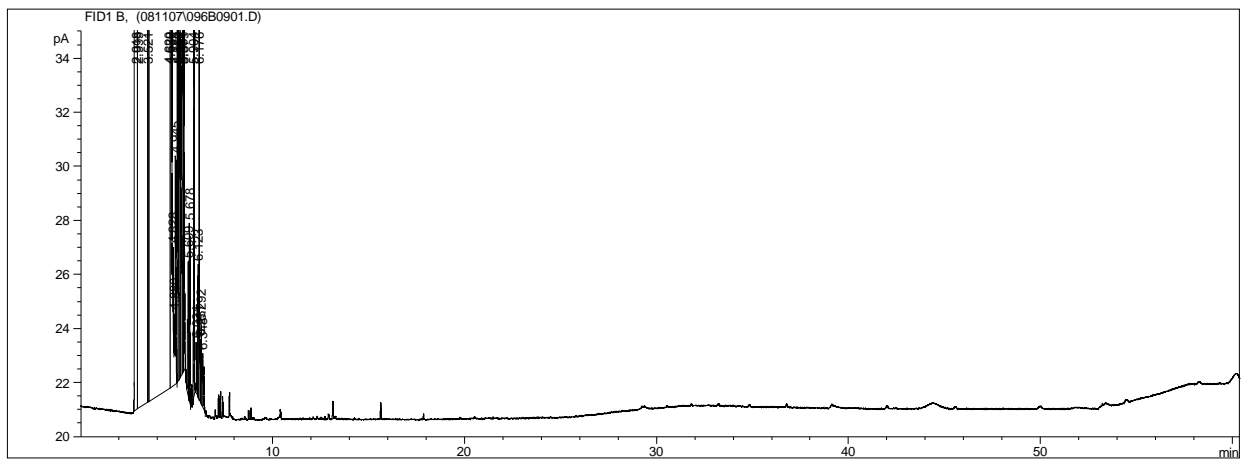
- Wang, Z. ja Fingas, M. 1995b. Study of the effects of weathering on the chemical composition of a light crude oil using GC/MS GC/FID. *Journal of Microcolumn Separations* 7: 617–639.
- Wang, Z. ja Fingas, M. 1997. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 774: 51–78.
- Wang, Z., Fingas, M. ja Li, K. 1994a. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, Part I. *Journal of Chromatographic Science* 32: 361–366.
- Wang, Z., Fingas, M. ja Page, D. S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843: 369–411.
- Wang, Z., Fingas, M. ja Sergy, G. 1994b. Study of 22-year-old *Arrow* oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environmental Science & Technology* 28: 1733–1746.
- Wang, Z., Fingas, M. ja Sergy, G. 1995. Chemical characterization of crude oil residues from an arctic beach by GC/MS and GC/FID. *Environmental Science & Technology* 29: 2622–2631.
- Wang, Z., Stout, S. A. ja Fingas, M. 2006. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environmental Forensics* 7: 105–146.
- Westerholm, H. 2009. Öljyisten jätteiden peltokäsittelyalueen riskinarvioinnista. Esitys MUTKU (Maaperän tutkimus- ja kunnostusyhdistys) -päivillä 11.3.2009.
- Wilson, B. H., Smith, G. B. ja Rees, J. F. 1986. Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material: a microcosm study. *Environmental Science & Technology* 20: 997–1002.
- www.u-s-silica.com/florisil.htm (U. S. Silica Companyn www-sivut. Katsottu 11.10.2009)
- www.virtual.yosemite.ca.us/smurov/orgsoltab.htm (teoksesta: Reichardt, C. 2003. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3. painos. Wiley-VCH Publishers. 653 s. Katsottu 25.10.2009).
- www.ymparisto.fi/maaperantila (Valtion ympäristöhallinnon www-sivut. Katsottu 13.11.2009)
- Zhu, D., Herbert, B. E., Schlautman, M. A., Carraway, E. R. ja Hur, J. 2004. Cation– π bonding – A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Journal of Environmental Quality* 33: 1322–1330.

LIITTEET

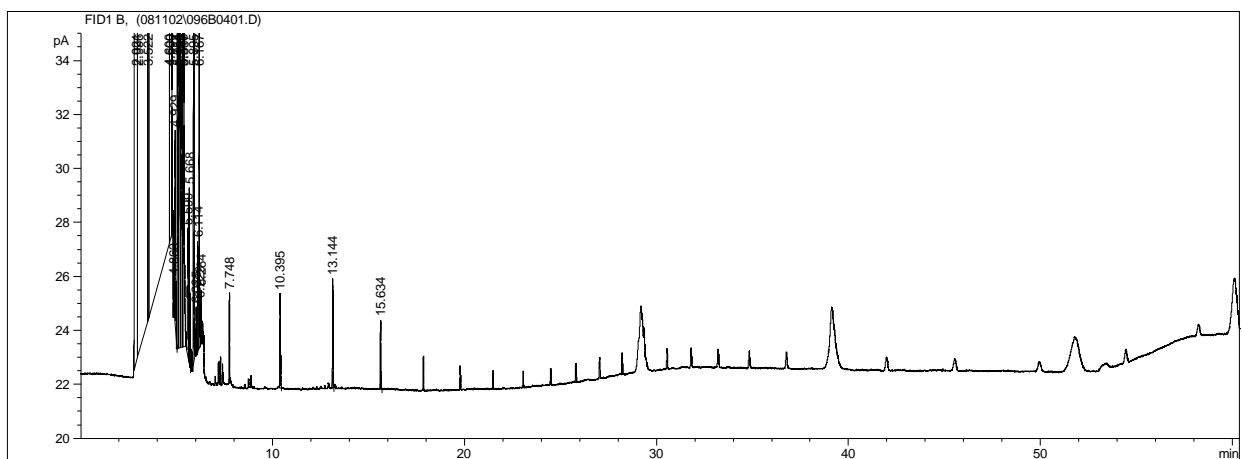
LIITE 1 (1/2). Käsittelemättömän alkaanistandardin (yllä) ja silikan läpi eluotuneen PAH-alkaanistandardiseoksen (1:1) alkaanifraktion (F1, alla) kromatogrammit. Silikan läpi eluotuneen fraktion suuri C₄₀-piikin korkeus johtuu eluointiin käytetyn RTW:n C₄₀-merkkiaineesta ja piikki retentioajassa 26,367 on häiriöpiikki.



LIITE 2. Heptaaniajon puhdas (yllä) ja kontaminoitunut (alla) kromatogrammi.

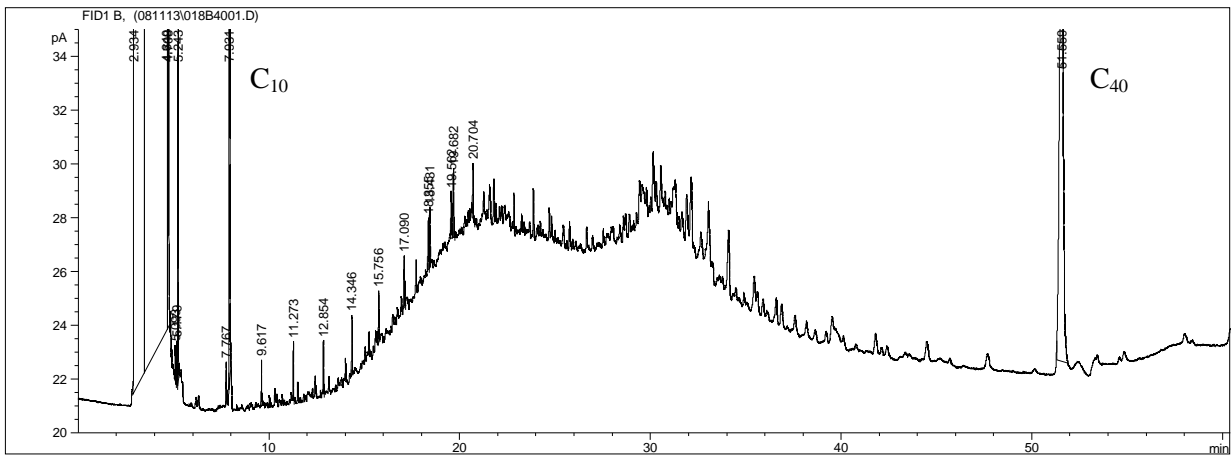


Puhdas heptaaniajo.

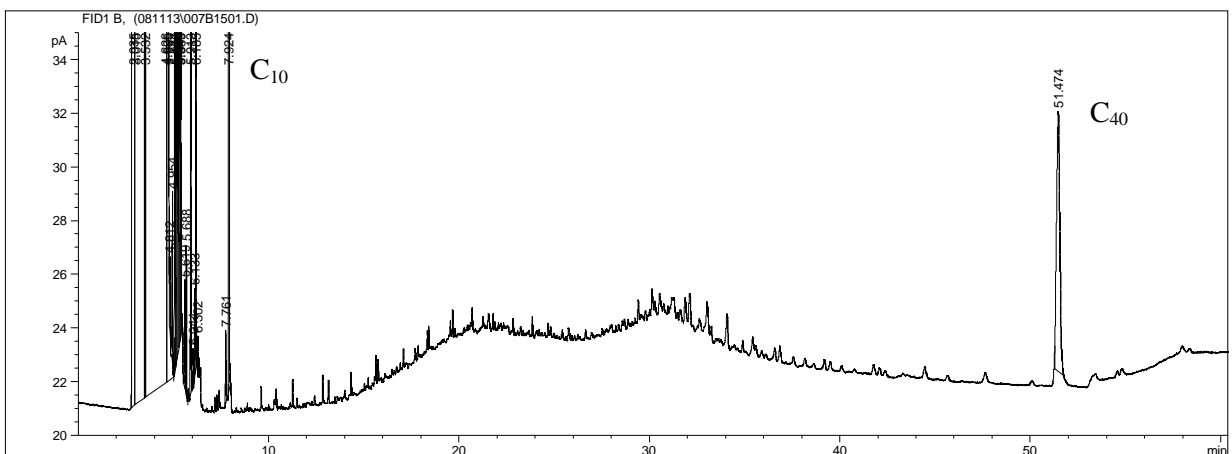


Kontaminoitunut heptaaniajo.

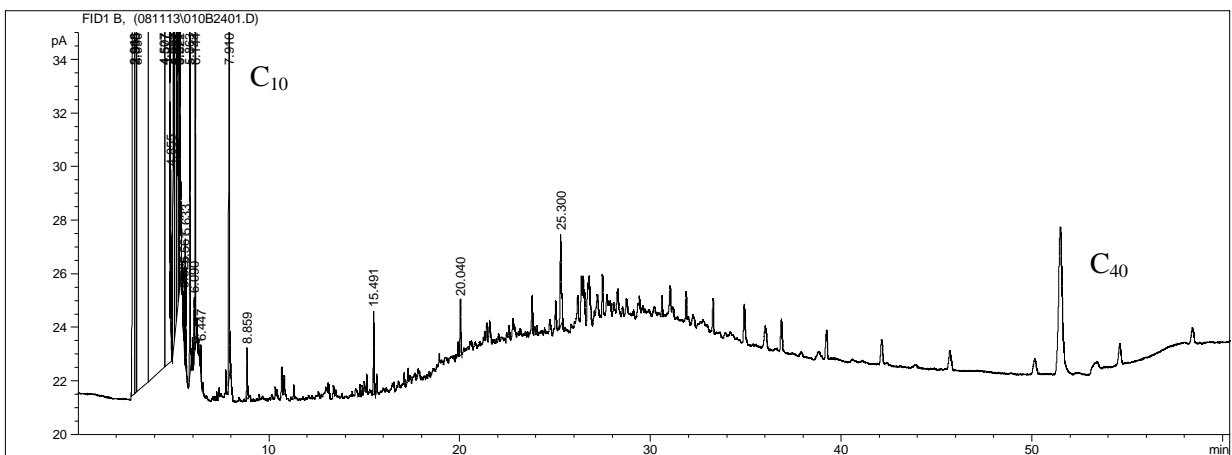
LIITE 3 (2/2). Ruudun VI kokonaisöljyhiilivetyjen C₁₀–C₄₀ (TPH) sekä alkaanisen (F1) ja aromaattisen (F2) fraktioiden kromatogrammit.



Ruudun VI kokonaisöljyhiilivedyt C₁₀–C₄₀ (TPH).



Ruudun VI alkaanifraktio (F1).



Ruudun VI aromaattifraktio (F2).

LIITE 4. Tutkimuksen kootut tulokset.

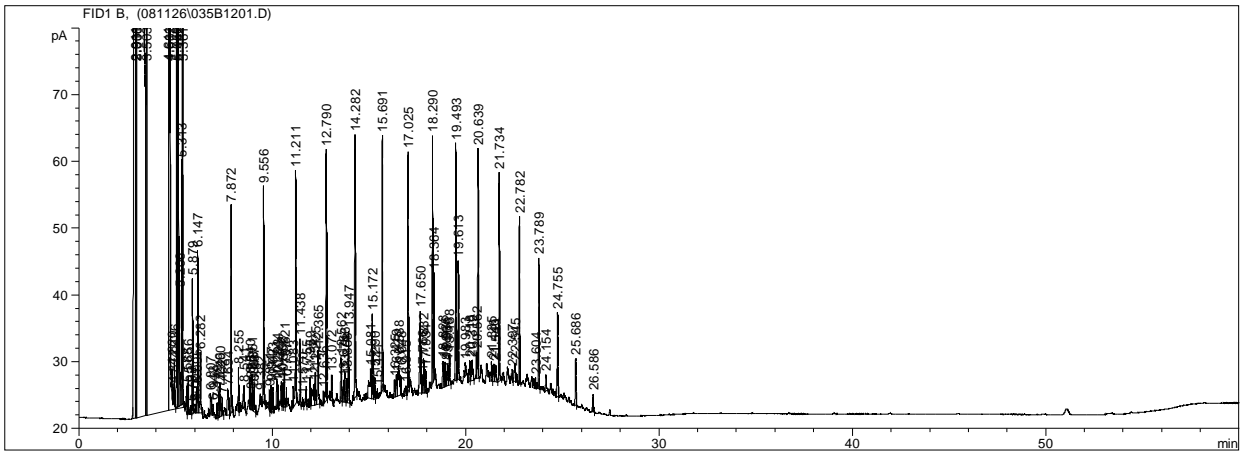
Pintamaanäytteet

Ruutu	TSEM (g kg⁻¹)	TPH (g kg⁻¹)	F1 (g kg⁻¹)	F2 (g kg⁻¹)	GTPH (g kg⁻¹)	F3 (g kg⁻¹)
I	25,4	3,1	3,8	4,0	14,4	15,1
II	27,0	3,0	4,1	4,0	15,2	14,1
III	29,3	3,6	4,2	4,8	16,2	12,5
IV	35,0	4,3	4,8	5,0	19,4	17,4
V	41,3	5,3	6,8	5,5	21,3	19,1
VI	40,7	6,8	6,5	6,6	22,6	15,8

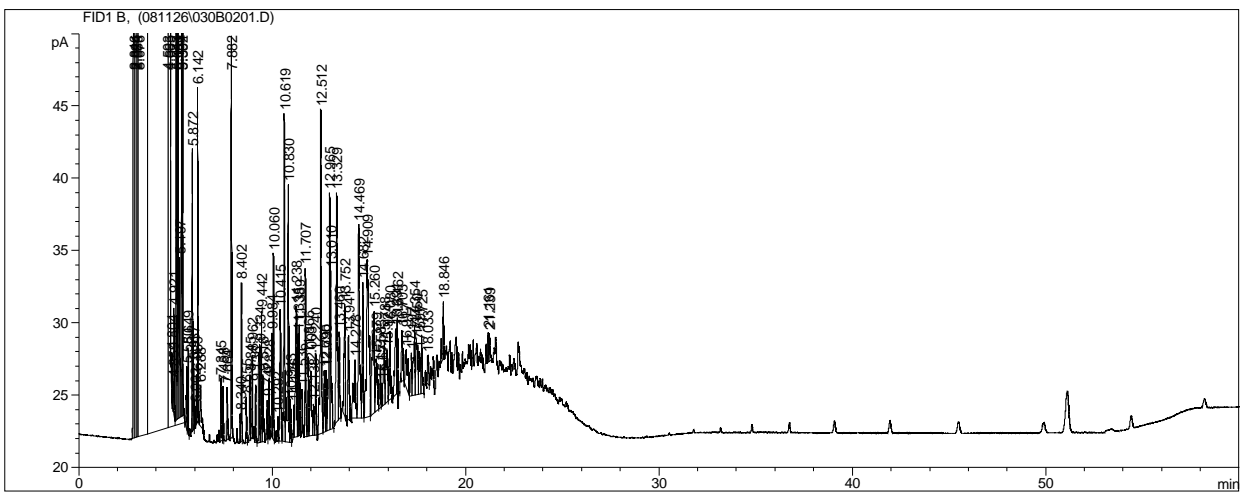
Profiilinäytteet

Profiili	TSEM (g kg⁻¹)	TPH (g kg⁻¹)	F1 (g kg⁻¹)	F2 (g kg⁻¹)	GTPH (g kg⁻¹)	F3 (g kg⁻¹)
1 (0–20 cm)	49,0	6,1	6,6	7,8	28,0	24,9
1 (20–40 cm)	53,9	8,5	9,0	8,5	29,3	20,4
1 (40–60 cm)	73,0	46,0	36,0	23,6	66,6	14,3
2 (0–20 cm)	37,2	4,4	5,0	5,7	19,4	22,0
2 (20–40 cm)	38,3	5,3	6,3	6,7	23,1	20,1
2 (40–60 cm)	54,7	21,0	23,7	16,2	42,2	11,4

LIITE 5. Polttoöljyn alifaattisen (F1) ja aromaattisen (F2) fraktion kromatogrammit.

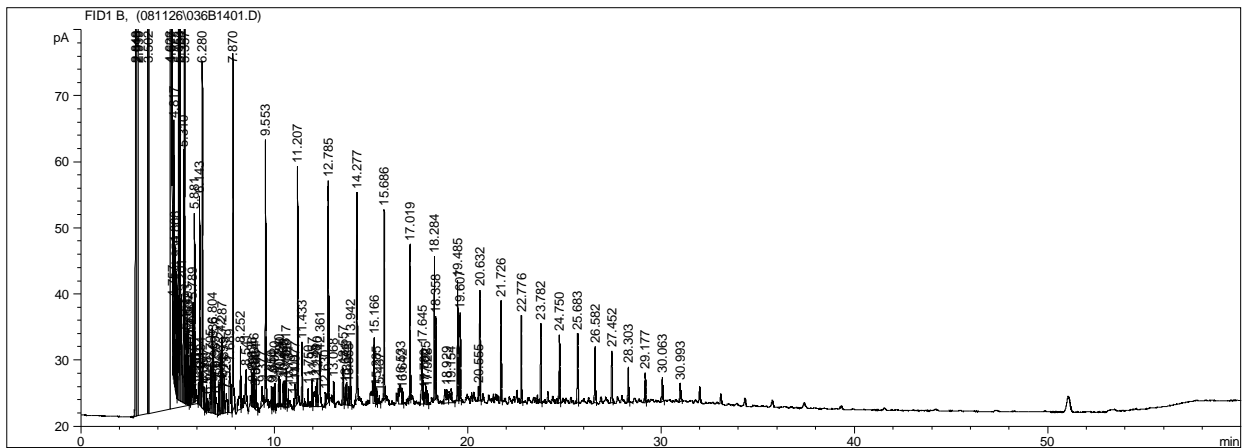


Polttoöljyn alifaattifraktio (F1).



Polttoöljyn aromaattifraktio (F2).

LIITE 6. Raakaöljyn alifaattisen (F1) ja aromaattisen (F2) fraktion kromatogrammit.



Raakaöljyn alifaattifraktio (F1).

