



LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Lahti University of Applied Sciences

VOC-YHDISTEIDEN
MAAPERÄNÄYTTEENOTON
KENTTÄTYÖSKENTELY-
MENETELMIEN VAIKUTUKSET
TUTKIMUSTULOKSIIN

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Ympäristötekniikan koulutusohjelma
Ympäristötekniikka
Opinnäytetyö
Kevät 2013
Tero Kähkölä

Lahden ammattikorkeakoulu
Ympäristötekniikka

KÄHKÖLÄ, TERO:

VOC-yhdisteiden maaperänäytteenoton
kenttätyöskentelymenetelmien vaikutukset
tutkimustuloksiin

Ympäristötekniikan opinnäytetyö, 60 sivua, 5 liitesivua

Kevät 2013

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli Vahanen Environment Oy. Työn tarkoitus oli tutkia haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) maaperänäytteenotossa käytettyjen näytteenottovälineiden ja -menetelmien vaikutuksia tutkimustuloksiin. Tarkasteltavina olivat myös erilaisten näytteenottomenetelmien käyttökelpoisuus sekä fotoionisaatiodektoreiden (PID) toiminta ja luotettavuus maaperänäytteenoton yhteydessä. Kerättyjen tietojen avulla tavoitteena oli selvittää VOC-näytteenoton epävarmuustekijöitä ja laadunvarmistustoimenpiteitä.

Työn keskeisimpänä tutkimusmenetelmänä käytettiin maaperänäytteenottoa polttoaineen jakelun lopettaneella kiinteistöllä. Maaperätutkimukset suoritettiin Suomen ympäristökeskuksen järjestämän haihtuvien yhdisteiden näytteenoton vertailukokeen (SYKE vertailu 14/2012) yhteydessä. Opinnäytetyön tulokset ovat osana vertailukokeen tutkimusaineistoa ja loppuraporttia.

Suoritettujen tutkimusten ja saatujen tulosten perusteella näytteenottovälineen valinnalla ei todeta tutkittujen näytteenottimien osalta olevan vaikutusta maanäytteiden haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksiin. Systemaattisia vaikutuksia haitta-ainepitoisuuksiin ei myöskään todeta olevan kokoomanäytteiden ottamisella tai kentällä suoritettulla metanolikestäväinnillä. Tutkimustulosten kannalta suurin epävarmuustekijä on maan heterogeenisuus ja sen aiheuttama pilaantuneisuuden epätaainen leviäminen maaperään.

Ympäristötekniisiä tutkimuksia suoritettaessa PID-kenttälaitteet soveltuvat pääosin hyvin haihtuvien yhdisteiden havaitsemiseen ja alustavien pitoisuustasojen arvioimiseen. Eri laitemallien ominaisuudet kuitenkin poikkeavat huomattavasti toisistaan, sillä kenttälaitteita on suunniteltu erilaisiin käyttötarkoituksiin. Kaasuhälyttimien ja kenttämittareiden välisistä ominaisuuseroista merkittävimmät liittyvät laitteiden VOC-mittausalueisiin ja pumpputehoihin.

Maanäytteiden analyysituloksia tarkasteltaessa on huomioitava maaperän pilaantumisen aiheuttaneen toiminnan ajankohta, sillä polttonesteiden jakelua harjoitettiin tutkimuskohteessa 1950-luvulta vuoteen 1966. Toiminnasta kuluneet vuosikymmenet ovat erilaisin prosessein jo madaltaneet haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksia maaperästä ennen tutkimusajankohtaa. Tämä tulee huomioida sovellettaessa tutkimusaineistoa toisenlaisiin tutkimuskohteisiin.

Asiasanat: kenttälaitte, maaperä, näytteenotto, näytteenotin, näyteastia, PID, VOC

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Environmental Technology

KÄHKÖLÄ, TERO:

Effects on research results of the field-work methods used in VOC soil sampling

Bachelor's Thesis in Environmental Engineering, 60 pages, 5 pages of appendices

Spring 2013

ABSTRACT

This Bachelor's Thesis was commissioned by Vahanen Environment Ltd. The purpose was to find out what effects the field-work methods and different sampling devices of volatile organic compounds (VOC) have on the research results. Other objects of research were the practicality of those methods and the differences between various photoionization detector (PID) operations and reliabilities. The objective was to use the gathered information to study the risks involved in VOC soil sampling and to examine quality assurance methods.

The main research method was soil sampling, which took place at a real estate previously used for fuel distribution. The soil sampling was carried out together with Finland's environmental administration, during their volatile compound sampling comparison test (SYKE vertailu 14/2012). The results of the thesis are a part of the research material and the final report of the comparison tests.

By examining the research results it can be stated that the selection of the sampler does not affect the concentration of volatile organic compounds in the soil sample. Additionally, systematic effects on the contaminant concentration were not found when aggregated samples were taken or when samples were preserved in the field with methanol. The main uncertainty affecting the research results is the heterogeneity of the soil and its effects on the unequal spreading of the contaminants.

Photoionization detectors are well suited for the detection of volatile organic compounds and for the initial assessment of the concentration levels in environmental research. However, the abilities of the different photoionization detector models vary considerably because PID's are designed for various uses. The major differences between gas detectors and field indicators are related to the VOC measuring ranges of the devices and to the power of the pumps.

When examining the research results, it can be noted that the age of the soil pollution is rather old. Fuel distribution was carried out on the research site from the 1950's to 1966 and therefore some of the concentrations of contaminants have already decreased in the soil due to different processes before the time of the research. This should be taken into consideration before applying this research material to different kinds of sites.

Key words: field device, soil, sampling, sampler, sample container, PID, VOC

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	TYÖN TAUSTAA	2
3	VOC-YHDISTEET	4
3.1	Yleistä orgaanisista haihtuvista yhdisteistä	4
3.2	VOC-yhdisteiden esiintyminen ja käyttö	5
3.3	Haihtuvat öljyhiilivedyt ja oksygenaatit	6
3.3.1	Fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia	8
3.3.2	Haihdunta ja kulkeutuminen maaperässä	8
3.3.3	Haitallisuus ja maaperän pilaantuneisuus	11
4	VOC-YHDISTEIDEN KENTTÄTYÖSKENTELYMENETELMÄT	13
4.1	Näytteenottomenetelmät	13
4.2	Näytteenottovälineet	16
4.2.1	Iskuputki (putkiotin)	17
4.2.2	Dual Tube (sisäputkiotin)	19
4.2.3	Läpivirtausotin	21
4.2.4	Auger (kierrekaira)	22
4.3	Näyteastiat ja näytteiden säilytys	24
4.4	Metanolikestävöinti	24
4.5	Kenttälaitteet	25
4.6	Näytteenoton epävarmuustekijät	28
5	TUTKIMUSVAIHEET	31
5.1	Kalibrointikaasumittaukset PID-kenttälaitteilla	32
5.2	Synteettisten näytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla	32
5.3	Maaperänäytteenotto	33
5.3.1	Maanäytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla	36
5.3.2	Näytteiden metanolikestävöinti	36
6	TULOKSET	37
6.1	Kenttämittaustulokset	37
6.1.1	Kalibrointikaasumittaukset PID-kenttälaitteilla	37
6.1.2	Synteettisten näytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla	38
6.1.3	Maanäytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla	40
6.2	Maanäytteiden laboratorioanalyysitulokset	42

7	TULOSTEN TARKASTELU JA JOHTOPÄÄTÖKSET	43
7.1	Kenttätöskentelymenetelmien epävarmuustekijät	43
7.1.1	Näytteenottomenetelmät	43
7.1.2	Näytteenottovälineet	44
7.1.3	Näyteastiat ja näytteiden säilytys	45
7.1.4	Metanolikestävöinti	46
7.2	Näytteenottovälineiden ja -menetelmien käyttökelpoisuus kentällä	47
7.3	Kenttälaitteiden luotettavuus	49
8	YHTEENVETO	52
	LÄHTEET	54
	LIITTEET	60

SANASTO

BTEX	Yhteisnimitys seuraaville haihtuville orgaanisille öljyhiilivety-yhdisteille: bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja ksyleenit
C ₅ -C ₁₀	Hiilivetyjaottelun mukaisesti C ₅ -C ₁₀ välillä olevat haihtuvat orgaaniset hiilivedyt
Diffuusio	Diffuusiossa molekyylit pyrkivät tasapainottamaan pitoisuuseroja siirtymällä väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan
Dispersio	Dispersio tarkoittaa aineiden sekoittumista keskenään (esimerkiksi liukenemattoman haitta-aineen ja pohjaveden muodostama seos)
HS-GC-MSD	Staattinen head-space-tekniikka, jossa yhdisteitä analysoidaan kaasukromatografisesti massaspektrometrillä ilmaisimella (Head-Space Gas chromatography Mass Selective Detector)
Höyrynpaine	Höyrynpaine kuvaa aineen höyrystymis- tai haihtumisherkkyyttä, jolloin suuren höyrynpaineen omaava yhdiste haihtuu helposti
Kenttälaite	Mittaus- tai analyysilaitte, jolla saadaan kenttäolosuhteissa todennettua tutkittuja parametreja
MTBE ja TAME	Haihtuvat bensiinin lisäaineet: metyyli- <i>tert</i> -butyylietteri (MTBE) ja <i>tert</i> -amyylimetyylietteri (TAME)
NMVOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet pois lukien metaani (Non-Methane Volatile Organic Compounds)
Oksygenaatti	Bensiinin lisäaine, joka kohottaa oktaanilukua ja edistää palamista (mm. MTBE ja TAME)

PID-mittari	Kannettava fotoionisaatiodektoori (photoionization detector), jolla saadaan kenttäolosuhteissa todennettua haihtuvia ionisoituvia yhdisteitä
PIMA-asetus	Valtioneuvoston asetus 214/2007 maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista
Suspendoituneet aineet	Veteen liuenneet tai vedessä olevat partikkelimaiset vierasaineet
SYKE	Suomen ympäristökeskus
TVOC	Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden summapitoisuus (Total Volatile Organic Compounds)
Tygon	Tavaramerkki, joka valmistaa muun muassa silikonista Tygon-letkua
VOC-vertailukoe	Suomen ympäristökeskuksen järjestämä haihtuvien yhdisteiden näytteenoton vertailukoe (SYKE vertailu 14/2012)
VOC-yhdiste	Orgaaninen yhdiste (Volatile Organic Compound), joka höyrystyy ulko- tai sisäilman lämpötilassa

1 JOHDANTO

Työ tehtiin Lahden ammattikorkeakoulun opinnäytetyönä osana ympäristöteknologian koulutusohjelmaa. Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Vahanen Environment Oy. Maaperätutkimuksen rahoittajina toimivat toimeksiantaja ja Suomen ympäristökeskus.

Työn tarkoitus oli selvittää haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (Volatile Organic Compounds, VOC) maaperänäytteenotossa käytettävien erilaisten näytteenottovälineiden ja -menetelmien vaikutuksia analyysituloksiin ja niiden käyttökelpoisuutta kentällä. Lisäksi tarkoitus oli vertailla kolmen erilaisen kenttälaitteen toimintaa ja luotettavuutta maaperänäytteenoton yhteydessä. Tavoitteena oli saada laajalti hyödynnettävää tutkimustietoa haihtuvien orgaanisten yhdisteiden näytteenotokäytäntöjen yhtenäistämiseksi ja virhetekijöiden tunnistamiseksi.

Suunnittelu- ja konsulttitoiminnan kannalta opinnäytetyön tulokset tuovat esille erityisesti huolellisen suunnittelun merkityksen ja toiminnassa hyödynnettäviä laadunvarmistustoimenpiteitä. Erilaisten näytteenottimien vertaaminen tuo lisätietoa VOC-yhdisteiden näytteenottoon, joka on yksi kenttätyöskentelyn merkittävisistä haasteista. Haihtuvia yhdisteitä tutkittaessa lukuisten epävarmuustekijöiden tunnistaminen ja niihin reagoiminen on ensisijaisen tärkeää, sillä näytteenoton edustavuus vaikuttaa ratkaisevasti tulosten ja niistä tehtävien johtopäätösten oikeellisuuteen.

Opinnäytetyön kokeellinen osio tehtiin yhteistyössä Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) kanssa ja SYKE:n järjestämän haihtuvien yhdisteiden näytteenoton vertailukokeen (SYKE vertailu 14/2012) yhteydessä. Yhteistyön tarkoitus oli täydentää vertailukokeen aineistoa ja osallistua vertailukokeen loppuraportointiin ja tutkimustulosten esittelyyn. Vertailukokeesta saatuja tuloksia käytetään soveltuvin osin opinnäytetyön tulosten vertailumateriaalina ja osaa lopputyön kirjallisesta sekä kokeellisesta osiosta käytetään SYKE:n julkaisemassa vertailukokeen loppuraportissa.

2 TYÖN TAUSTAA

Opinnäytetyön maaperänäytteenotto suoritettiin Suomen ympäristökeskuksen järjestämän haihtuvien yhdisteiden näytteenoton vertailukokeen (VOC-vertailukoe) yhteydessä, johon osallistui Vahanen Environment Oy:n lisäksi seitsemän muuta suunnittelu- ja asiantuntijaryhmää. Toimeksiantaja toimi vertailukokeessa asiantuntijaorganisaationa. Tutkimusmenetelmänä käytettiin porakairänäytteenottoa toimintansa lopettaneella polttoaineen jakelupisteellä osoitteessa Nahkelanraitti 22, 04350 Tuusula. Vertailukoe suoritettiin 10.–12. syyskuuta 2012, ja Vahanen Environment Oy:n näytteenottoajankohta oli 12.9.2012. Tutkimuskohteen sijainti on esitetty liitteessä 1.

Tutkimuskohteessa on 1950-luvulta vuoteen 1966 saakka harjoitettu polttonesteiden jakelutoimintaa. Toiminta on aiheuttanut maaperän pilaantumisen hiilivedyillä. Polttonesteen myynti on tapahtunut päivittäistavarakaupan yhteydessä olleista kahdesta maanpäällisestä säiliöstä, joista toinen on ollut käsipumpullinen bensinisäiliö ja toinen petrolisäiliö. Säiliöt ovat sijainneet kiinteistöllä nykyisen Nahkelanraitin tiealueen kohdalla ja tien kiinteistönpuoleisella pientareella. Molemmat polttonestesäiliöt on poistettu toiminnan loputtua. Tietoa mahdollisista pilaantumisen aiheuttaneista vahingoista ei ole. (ELY-keskus 2012.)

Tutkimuskohteessa suoritetuissa kenttätutkimuksissa 12.9.2012 maaperänäytteenottoon käytettiin neljää erilaista näytteenotinta. Kullakin näytteenottimella kairattiin yksi tutkimuspiste suurimman haitta-ainepitoisuuden omaavaan maakerrokseen, mutta kuitenkin enintään kolmen metrin syvyyteen. Näytteenotossa pyrittiin tavoittamaan suuria ja pieniä maaperän haitta-ainepitoisuuksia vertailumateriaalin saamiseksi. Otetut maanäytteet toimivat myös vertailunäytteinä kolmelle erilaiselle PID-kenttälaitteelle, joilla mitattiin näytteiden VOC-pitoisuudet samanaikaisesti. Tarkasteltavana oli myös kentällä suoritettun metanolikestävöinnin vaikutus analyysituloksiin, joten osasta laboratorioanalyysiin lähetetyistä maanäytteistä tehtiin rinnakkaiset metanolikestävöinnit todentamaan mahdollista hajontaa. Maaperästä analysoitavat yhdisteet olivat bentseeni, tolueeni, etyylibentseeni, *o*-ksyyleeni, *m*- ja *p*-ksyyleeni sekä TVOC C₅-C₁₀.

Tutkimuskohteessa on entuudestaan tehty ympäristötekniisiä tutkimuksia WSP Finland Oy:n toimesta: entisen polttoaineen jakeluaseman riskinarviointi 30.11.2011 ja pilaantuneen maan kunnostussuunnitelma 28.1.2012. Uudenmaan ELY-keskukselle tehdyn pilaantuneen maaperän puhdistamisilmoituksen myötä kiinteistö kuuluu SOILI maaperän kunnostusohjelmaan (SOILI-kohdenumero 04350-13-58). Ohjelman tarkoituksena on kunnostaa entisten jakeluasemien maaperää ja pohjavettä. (ELY-keskus 2012.) Kiinteistöllä olevan kunnostettavan alueen pinta-ala on noin 160 m².

3 VOC-YHDISTEET

Lainsäädännölliset määritelmät haihtuvalle orgaaniselle yhdisteelle ovat säädettyinä muun muassa VOC-yhdisteiden käyttöön liittyvissä valtioneuvoston asetuksissa 435/2001 (teollisuus-VOC-asetus) ja 837/2005 (tuote-VOC-asetus). Yhdisteiden eri käyttötarkoitusten vuoksi, asetuksissa on toisistaan lievästi poikkeavat määritelmät sille, mikä luokitellaan haihtuvaksi orgaaniseksi yhdisteeksi. (Antson, Hakala, Karjalainen, Koivula, Gyllenberg, Hirvikallio, Lahti, Soljamo, Silvo, Silander, Tikkanen & Villikka 2008, 12.)

Valtioneuvoston asetusten mukaan haihtuvalla orgaanisella yhdisteellä tarkoitetaan orgaanista yhdistettä, jonka kiehumispiste normaalissa ilmanpaineessa (101,3 kPa) mitattuna on enintään 250 °C (tuote-VOC-asetus 837/2005, § 2). VOC-yhdisteellä tarkoitetaan myös yhdistettä, jonka höyrynpaine 20 °C:n (293,15 K) lämpötilassa on vähintään 0,01 kPa, tai yhdistettä, jolla on vastaava haihtuvuus tietyissä käyttöolosuhteissa. Haihtuvalla orgaanisella yhdisteellä voidaan tarkoittaa myös sitä kreosoottien osaa, joka ylittää höyrynpaineen 0,01 kPa 20 °C:n lämpötilassa (teollisuus-VOC-asetus 435/2001, § 2).

Päästölaskennan yhteydessä VOC-yhdisteistä käytetään myös lyhennettä NMVOC (Non-Methane Volatile Organic Compounds), sillä metaani raportoidaan sen merkittävyyden vuoksi erikseen eikä sitä sisällytetä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärään (Valtion ympäristöhallinto 2012). VOC-yhdisteiden kokonaismäärää kuvattaessa käytetään lyhennettä TVOC (Total Volatile Organic Compounds), jolla tarkoitetaan kaikkien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden laskettua summapitoisuutta (Työterveyslaitos 2012a).

3.1 Yleistä orgaanisista haihtuvista yhdisteistä

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat pääosin erilaisia haihtuvia tai puolihaihtuvia orgaanisia hiilyhdisteitä (Kousa, Väkevä, Koskentalo & Weckström 2008, 10). Eri VOC-yhdisteille on yhteistä niiden koostumuksesta johtuva ominaisuus haihtua normaaleissa sisä- tai ulkoilmaolosuhteissa. Haihdunta on sitä suurempaa, mitä alhaisempi yhdisteen kiehumispiste on, joten monesti yhdisteet määritellään ja luokitellaan niiden kiehumispisteiden mukaan. (US EPA 2012.) Kiehumispis-

teiden mukainen luokittelu helpottaa yhdisteiden tarkastelua, sillä tapauskohtaisesti tarkasteltavia VOC-yhdisteitä saattaa olla satoja. Maailman terveysjärjestö (World Health Organization, WHO) luokittelee haihtuvat orgaaniset yhdisteet kiehumispisteiden mukaan neljään ryhmään taulukon 1 mukaisesti (WHO 1987, 4; US EPA 2012).

TAULUKKO 1. VOC-yhdisteiden haihtuvuusluokittelu kiehumispisteiden mukaan (WHO 1987, 4; US EPA 2012; Työterveyslaitos 2012a)

Kuvaus	Lyhenne	Höyrynpaine 20 °C:ssa (Pa)	Kiehumispistealue (°C) ¹
Erittäin haihtuvat orgaaniset yhdisteet (very volatile organic compounds)	VVOC	>15 000	<0...50–100
Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compounds)	VOC	>10	50–100...240–260
Puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet (semi volatile organic compounds)	SVOC	10–0,00001	240–260...380–400
Hiukkasiin sitoutuneet orgaaniset yhdisteet (particulate organic matter)	POM	-	>380

¹ Tarkkaa kiehumispistealuetta ei ole määritetty ottaen huomioon käytetyistä analysointimenetelmistä johtuvat variaatiot. Polaariset yhdisteet esiintyvät kiehumispistealueen ylemmässä päässä.

VOC-yhdisteiden kiehumispisteet ja höyrynpaineet saattavat poiketa huomattavasti toisistaan, sillä VOC-yhdisteitä esiintyy monissa eri toiminnallisissa eli funktionaalisissa ryhmissä. Haihtuvia orgaanisia yhdisteitä ovat muun muassa monet ketonit, alkoholit, esterit, eetterit ja aldehydit. (Kousa ym. 2008, 10.) Funktionaalinen ryhmä määrittää yhdisteen kemialliset ominaisuudet riippumatta molekyylin muusta rakenteesta, joten samaan funktionaaliseen ryhmään kuuluvilla yhdisteillä on samat kemialliset ominaisuudet (Kanerva, Karkela & Valste 2002, 16).

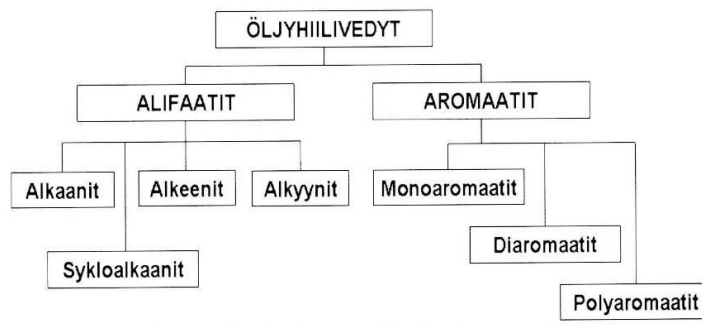
3.2 VOC-yhdisteiden esiintyminen ja käyttö

VOC-yhdisteet ovat tärkeä raaka-aine monelle teollisuutta harjoittavalle toimialalle. VOC-yhdisteitä myös syntyy erilaisten prosessien sivutuotteina. Päästölähteitä

tarkkailtaessa suurin osa VOC-yhdisteiden päästöistä on peräisin liikenteen palamattomista polttoainejäämistä, teollisuuden prosesseista ja pientalojen lämmityksestä. (Kousa ym. 2008, 10.) Maaperää pilaavina päästölähteinä merkittävimpiä ovat bensiinin jakelu sekä liuottimien, maalien, painovärien ja liimojen käyttö (Valtion ympäristöhallinto 2012).

3.3 Haihtuvat öljyhiilivedyt ja oksygenaatit

Öljyt ja polttonesteet koostuvat erilaisten hiiliyhdisteiden muodostamista kompleksisista seoksista (Mroueh, Järvinen & Lehto 1996, 88). Seokset muodostuvat haaroittuneista, alifaattisista, syklistä, alisyklistä, polysyklisistä, aromaattisista ja polyaromaattisista yhdisteistä, joiden monimuotoisuutta lisäävät erilaiset hiiliatomien väliset sidokset, jotka voivat olla joko tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä. Nämä rakenne-erot ja seosten sisältämät tietyt yhdisteet määrittävät erilaiset öljyalaadut. (Sillanpää 2007, 7.) Öljyhiilivetyjen molekyyliarakenteiden mukainen ryhmittely on esitetty kuviossa 1.



KUVIO 1. Molekyyliarakenteiden mukainen öljyhiilivetyryhmittely (Ympäristöministeriö 2007, 203)

Öljyhiilivedyt voidaan jaotella hiililuvun mukaisesti fraktioittain, jolloin erilaisia hiilivetyseoksia voidaan käyttää vaihteleviin käyttötarkoituksiin. Valtioneuvoston asetuksessa 214/2007 öljyhiilivetyjakeet on jaoteltu siten, että hiilivetypitoisuuksiltaan bensiinjakeita ovat C_5 – C_{10} , keskitisileitä $> C_{10}$ – C_{21} , raskaita öljyjakeita $> C_{21}$ – C_{40} ja öljyjakeita $> C_{10}$ – C_{40} . Jaottelu perustuu siihen, että eri fraktioiden käyttäytyminen maaperässä ja pohjavedessä sekä kemialliset ja ekotoksiset omi-

naisuudet vaihtelevat huomattavasti. Seosten käyttökohteina ovat muun muassa voiteluöljyissä ja bitumissa käytetyt raskaat öljyhiilivedyt, dieselissä ja kevyessä polttoöljyssä käytetyt keskitisleet sekä moottoribensiininä käytetyt kevyet jakeet. (Sillanpää 2007, 7.)

Hiilivedyistä haihtuvimpia ovat pienimolekyylisimmät eli kevyet hiilijakeet (Mroueh ym. 1996, 88; Kanerva ym. 2002, 39). Kevyet hiilijakeet (C₅-C₁₀) tislautuvat alimmissa lämpötiloissa, ja ne koostuvat enimmäkseen alkaaneista, mutta sisältävät myös alkeeneja, sykloalkaaneja ja aromaattisia yhdisteitä (Sillanpää 2007, 7). Näistä koostuvista ja moottoribensiininä käytetyistä VOC-yhdisteistä tarkastellaan tavanomaisesti eriteltyinä BTEX-yhdisteet ja oksygenaattina käytetyt bensiinin lisäaineet MTBE ja TAME. TVOC C₅-C₁₀ sisältää kaikkien näiden yhdisteiden summapitoisuuden. (Mroueh ym. 1996, 88; Tidenberg, Taipale & Gustafsson 2009, 7.)

BTEX-yhdisteitä ovat bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja ksyleenit. Kyseiset yhdisteet ovat helposti haihtuvia aromaattisia hiilivety-yhdisteitä, jotka liukenevat hyvin veteen ja ovat helposti kulkeutuvia. Kaikkien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrittämisen sijasta tarkastellaankin usein BTEX-yhdisteiden pitoisuuksia, sillä niiden pitoisuudet kuvaavat hyvin koko tarkasteltavan seoksen ominaisuuksia ja käyttäytymistä. (Tuomi & Vaajasaari 2004, 16.)

Suomessa 1990-luvulla kielletyn tetraetyylilyijyn käytön jälkeen moottoribensiinin oksygenaattina eli bensiinin palamisen tehostajana ja oktaaniluvun kohottajana on käytetty ensisijaisesti metyyli-*tert*-butyylietteriä (MTBE) tai toiseksi yleisimmin *tert*-amyylimetyylietteriä (TAME). Nämä moottoribensiinin lisäaineet ovat ominaisuuksiltaan ja rakenteeltaan hyvin samankaltaisia; niillä on alhaiset haju- ja makukynnykset sekä suuri vesiliukoisuus. (Tidenberg ym. 2009, 24.) Vanhemmissa öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän tutkimuskohteissa tulisi tutkia myös aiemmin moottoribensiinin lisäaineena käytetyn lyijyn pitoisuus, sillä oksygenaatin määrittäminen antaa tiedon polttonesteen tyypistä (Mroueh ym. 1996, 88).

3.3.1 Fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia

M- ja *p*-ksyleeni ovat ominaisuuksiltaan hyvin samankaltaisia ja analytiikassa vaikeasti eroteltavissa toisistaan. Analysoitavat *m*- ja *p*-ksyleenipitoisuudet ilmoitetaan tavanomaisesti summapitoisuutena ja eroteltuna helpommin todettavasta *o*-ksyleenistä. Taulukkoon 2 on koottu haihtuvien öljyhiilivetyjen ja oksygenaattien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia.

TAULUKKO 2. Haihtuvien öljyhiilivetyjen ja oksygenaattien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia (Alén 2009, 39–41; Työterveyslaitos 2012b)

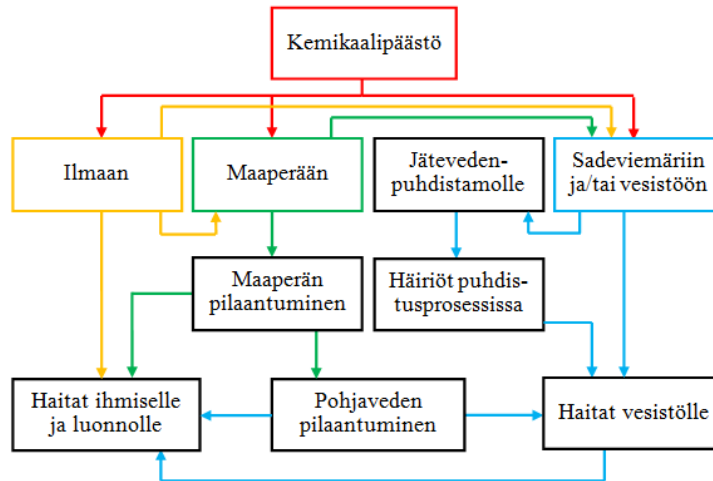
Systemaattinen nimi	Molekyylimassa (g/mol)	Kiehumispiste (°C)	Bruttokaava	Vesiliukoisuus 20 °C:ssa (mg/l)	Höyrynpaine 20 °C:ssa (Pa)
Bentseeni	78,11	80,1	C ₆ H ₆	1 800	9 970
Tolueneeni	92,15	110,6	C ₇ H ₈	515	3 000
<i>o</i> -Ksyleeni	106,17	144,4	C ₈ H ₁₀	100–200	700
<i>m</i> -Ksyleeni	106,17	139,1	C ₈ H ₁₀		800
<i>p</i> -Ksyleeni	106,17	138,3	C ₈ H ₁₀		900
Etyylibentseeni	106,17	136,2	C ₈ H ₁₀	150	1 240
MTBE	88,15	55,2	C ₅ H ₁₂ O	42 000	27 000
TAME	102,18	86,3	C ₆ H ₁₄ O	11 000	9 000

Valtion ympäristöhallinto on julkaissut satojen VOC-yhdisteiden luettelon, joka sisältää yhdisteiden CAS-numerot, englannin- ja suomenkieliset nimet, kemialliset bruttokaavat sekä molekyylipainot. Luettelo on saatavissa Valtion ympäristöhallinnon verkkopalvelusta (Valtion ympäristöhallinto 2012).

3.3.2 Haihdunta ja kulkeutuminen maaperässä

Maaperä on tavanomaisesti heterogeenista, joten maahan joutuneet yhdisteet leviävät usein varsin epätasaisesti (Laakso 1999, 13). Yhdisteiden käyttäytymiseen maaperässä vaikuttavat erityisesti niiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Vaikuttavia parametreja ovat myös ilmastolliset tekijät (lämpötila, sade), haitta-aineen määrä, maaperän koostumus (kerrosrakenne, vedenläpäisevyys, tiiveys) ja pohjaveden liikkeet. Vallitsevista olosuhteista ja yhdisteen ominaisuuksista riippuen, maaperään joutunut yhdiste voi sitoutua tai imeytyä maapartikkeleihin, haihtua maakerroksen kaasufaasiin tai kulkeutua veteen liuenneena tai liukene-

mattomana. (Blackburn, Harner, Robbins, Prince, Clark, Atlas & Wilkinson 1993, 211–212; Heikkinen 2000, 11.) Kuviossa 2 on esitettyinä kemikaalipäästön tavantomaisimpia kulkeutumisreittejä ja ympäristöön päätyneiden haitallisten yhdisteiden aiheuttamia haittoja.



KUVIO 2. Kemikaalin kulkeutumisreittejä ympäristöön ja niiden aiheuttamia haittoja (VTT 2012)

Vesi on merkittävin tekijä ja yleisin syy haitta-aineiden kulkeutumiseen maaperässä. Veteen liuenneiden tai suspendoituneiden aineiden liikkumista veden virtausten mukana kutsutaan advektioksi. Advektio, eli huokosveden virtaus, on mekaanisista haitta-aineiden kulkeutumisprosesseista merkittävin ja sitä esiintyy erityisesti vettä hyvin läpäisevissä maakerroksissa. Muita haitta-aineiden kulkeutumisista kuvaavia mekaanisia prosesseja ovat dispersio, diffuusio ja haihtuminen. (Heikkinen 2000, 11.)

Yhdisteen ominaisuudet vaikuttavat mekaanisen kulkeutumisprosessin intensiivisyyteen. Yhdisteen ominaisuus kulkeutua maaperässä tai imeytyä on riippuvainen sen oktanoli/vesi -jakaantumiskertoimesta eli K_{ow} -arvosta, joka kasvaa hiilivetyyhdisteen moolimassan kasvaessa. Tämä yhdisteelle ominainen arvo on kääntäen verrannollinen yhdisteen vesiliukoisuuteen, joten pienen K_{ow} -arvon omaavilla yhdisteillä on suuri vesiliukoisuus. Maaperään joutuessaan helposti liukenevat yhdisteet ovat herkästi veden mukana kulkeutuvia ja pienen moolimassansa takia helposti haihtuvia. (US EPA 2000, 19; Sillanpää 2007, 8.)

Haihtumisen herkkyyttä kuvaa yhdisteen höyrynpaine. Hiilivetyjen höyrynpaine on suoraan verrannollinen niiden haihtumisnopeuteen, joten mitä suurempi on yhdisteen höyrynpaine, sitä herkemmin yhdiste pyrkii höyrystymään kaasufaasiin. Korkea höyrynpaine viittaa alhaiseen kiehumispisteeseen, joten esimerkiksi poltonesteen sisältämistä yhdisteistä alkavat haihtua ne yhdisteet, joiden kiehumispisteet ovat alle 250 °C. (Sillanpää 2007, 8.) Tällaisia yhdisteitä ovat muun muassa bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja ksyleenit (Alén 2009, 39–41).

Maaperään joutuneen VOC-yhdisteen haihtumisen tehokkuus riippuu yhdisteen ominaisuuksien ohella maaperässä vallitsevista olosuhteista. Vaikuttavia olosuhdetekijöitä ovat maaperän lämpötila, kosteus ja vedenläpäisevyys. Haihtuminen on voimakkainta maaperän olosuhteissa, joissa lämpötila ja kosteus ovat korkeita, ja matalinta kylmässä, kuivassa tai jäätyneessä maaperässä. (Heikkinen 2000, 12.) Haihtumista edistää maaperän hyvä vedenläpäisevyys, joka kasvaa maaperän huokostilan kasvaessa. Tämä johtuu siitä, että suurista rakeista koostuvilla maala-jeilla on maapartikkeleiden välillä enemmän huokostilaa kuin esimerkiksi hieno-aineksesta (savi, siltti) koostuvilla maalajeilla. Väljempi huokostila mahdollistaa maaperän aktiivisemmän ilmanvaihtelun, joka nopeuttaa yhdisteiden haihtumista. (Lepistö 2006, 5–6.)

Maaperässä yhdisteen kulkeutumista vähentäviä tai estäviä tekijöitä ovat haitta-aineen haihtuminen maakerroksen kaasufaasiin, biologinen ja kemiallinen hajoaminen, saostuminen muiden aineiden kanssa ja sitoutuminen maapartikkeleihin. Haitta-aineen pidättymiseen maaperässä vaikuttavat maaperän pH, orgaanisen aineksen määrä, hienoaineksen määrä, mineraalikoostumus, hapetus-pelkistysolot, partikkelien ominaisuudet ja ioninvaihtokapasiteetti. Nämä ominaisuudet määrittävät maaperän sidontakapasiteetin, joka kuvaa maaperän kykyä sitoa haitta-aineita itseensä. Sidontakapasiteetti on rajallinen suure, ja sen ylittyttyä haitta-aine ei enää pidäty maaperään vaan jatkaa kulkeutumista. Sitoutumista tapahtuu maaperän kiinteään orgaaniseen tai epäorgaaniseen ainekseen, erityisesti savimineraaleihin sekä raudan hydroksideihin ja oksihydroksideihin. (Lepistö 2006, 5–6.)

3.3.3 Haitallisuus ja maaperän pilaantuneisuus

Lainsäädännössä pilaantuneeksi maaperäksi luokitellaan maaperä, jossa ylittyvät pilaantuneen maan ja puhdistustarpeen arvioinnissa eli PIMA-asetuksessa (valtioneuvoston asetus 214/2007) olevat haitallisten aineiden riskiperusteiset ohjearvot tai riskitarkastelussa maaperä todetaan pilaantuneeksi. Arvot perustuvat yhdisteiden aiheuttamiin terveys- ja ympäristöriskeihin. Ympäristöriskillä tarkoitetaan lähinnä joko ekologista riskiä, joka kohdentuu pilaantuneen maaperän vaikutuspiirissä olevaan eliöstöön, tai riskiä pohjaveden, maaperän, vesistön tai muun ympäristön tilan laadun huonontumiseen. Terveysriskillä puolestaan tarkoitetaan mahdollisesti ihmisen terveydelle haitallisille haitta-ainepitoisuuksille altistumista, jonka aiheuttajana on pilaantuneella alueella esiintyvä haitta-aine. (Reinikainen 2007, 3–7.)

VOC-yhdisteillä on toisistaan hyvin poikkeavia haitallisia terveysvaikutuksia. Vaikutukset voivat olla yleisesti viihtyisyyttä alentavia, kuten päänsäryn tunne, limakalvojen ärsyntyminen ja hajutuntemukset, mutta pitempiaikaisemmalla tai suurella altistumisella ne voivat olla jopa syöpää aiheuttavia. VOC-yhdisteiden terveysvaikutuksista ei kuitenkaan tiedetä vielä paljoa, sillä altistumisen vaikutukset aiheutuvat yleensä useiden ominaisuuksiltaan erilaisten VOC-yhdisteiden yhteisvaikutuksista. (Antson ym. 2008, 8.) PIMA-asetuksessa määritetyt TVOC-pitoisuuden (C₅-C₁₀) ohjearvot eroavatkin kaikkien öljyhiilivetyjakeiden tavoin muista asetuksessa annetuista haitallisten aineiden arvoista, sillä näiden ohjearvot eivät perustu laskennallisiin ympäristö- tai terveysriskeihin (Ympäristöministeriö 2007, 203).

PIMA-asetuksessa esitetty kynnysarvopitoisuustaso tarkoittaa sellaista maaperän haitta-ainepitoisuutta, joka ei todennäköisin syin aiheuta ympäristö- tai terveysriskiä riippumatta maan käyttötarkoituksesta. Kynnysarvon alittavissa haitta-ainepitoisuuksissa pilaantumisriskiä ei ole. Alempi ohjearvo kuvaa suurinta hyväksyttävää riskiä tavanomaisessa maankäytössä, jolloin herkän maankäytön alueella (esim. koulu- tai päiväkotitontti) haitta-aineen aiheuttamat riskit ovat kuitenkin merkittäviä. Tavanomaista maankäyttöä vähemmän herkeillä alueilla, ku-

ten varasto- tai teollisuusalueilla, suurinta hyväksyttyä haitta-ainepitoisuutta kuvaava ylempi ohjearvo. (Reinikainen 2007, 9.)

PIMA-asetuksessa on asetettu ohjearvot monelle maaperässä yleisesti esiintyvälle haitalliselle aineelle, kuten haihtuville bensiinijakeille (C₅-C₁₀), keskitisille (> C₁₀-C₂₁) ja raskaille öljyjakeille (> C₂₁-C₄₀) sekä annettu kynnsarvo öljyjakeille (> C₁₀-C₄₀) taulukon 3 mukaisesti. Kaikki asetuksessa esitetyt arvot ovat maaperän kokonaispitoisuuksia kuiva-ainetta kohti. (Ympäristöministeriö 2007, 203.) Taulukossa 3 on myös esitetty haihtuvien BTEX-yhdisteiden ja oksygenaattien (MTBE, TAME) kynns- ja ohjearvot eriteltyinä jakeesta C₅-C₁₀.

PIMA-asetuksen ohjearvot, jotka on määritetty terveysriskien mukaan, ovat taulukossa 3 merkattuina pitoisuuksien yhteydessä t-kirjaimella, ja yhdisteet, joilla pohjaveden pilaantumisriski on tavanomaista suurempi alemman ohjearvon alittavissa pitoisuuksissa, ovat merkattuja yhdisteen nimen yhteydessä p-kirjaimella (Valtioneuvoston asetus 214/2007).

TAULUKKO 3. Öljyhiilivetyjakeiden, oksygenaattien ja aromaattisten hiilivetyjen kynns- ja ohjearvot (Valtioneuvoston asetus 214/2007)

Aine	Kynnsarvo (mg/kg)	Alempi ohjearvo (mg/kg)	Ylempi ohjearvo (mg/kg)
Öljyhiilivetyjakeet			
Bensiinijakeet (C ₅ -C ₁₀ ¹²)	-	100	500
Keskitisleet (> C ₁₀ -C ₂₁ ¹²)	-	300	1000
Raskaat öljyjakeet (> C ₂₁ -C ₄₀ ¹²)	-	600	2000
Öljyjakeet (> C ₁₀ -C ₄₀ ¹²)	300	-	-
Oksygenaatit			
MTBE-TAME ¹¹	0,1	5 (t)	50 (t)
Aromaattiset hiilivedyt			
Bentseeni (p)	0,02	0,2 (t)	1 (t)
Tolueeni (p)	-	5 (t)	25 (t)
Etyylibentseeni (p)	-	10 (t)	50 (t)
Ksyleenit ³ (p)	-	10 (t)	50 (t)
TEX ⁴	1	-	-

³⁾ Summapitoisuus sisältäen aineen rakenneisomeerit.

⁴⁾ Summapitoisuus sisältäen seuraavat yhdisteet: tolueeni, etyylibentseeni ja ksyleeni.

¹¹⁾ Summapitoisuus sisältäen seuraavat yhdisteet: metyyli-*tert*-butyylietteri (MTBE) ja *tert*-amyylimetyylietteri (TAME).

¹²⁾ N-parafiinisarja kaasukromatografisessa analyysissä.

4 VOC-YHDISTEIDEN KENTTÄTYÖSKENTELYMENETELMÄT

Maaperätutkimusten luonne ja suunnittelu määrittävät tapauskohtaisesti soveltuvimmat kenttätyöskentelymenetelmät. Kenttätyöskentelymenetelmiksi luokitellaan näytteenottomenetelmät ja -välineet, näytteiden säilytys ja kuljetus sekä kenttälaitteiden käyttö. Nämä kenttätyöskentelyyn liittyvät toimenpiteet ovat maaperätutkimusten edustavuuden kannalta ratkaisevia tekijöitä. Lisäksi näytteenoton huolellinen suunnittelu ja suunnitelmien mukainen toteuttaminen ovat tutkimusten edustavuuden kannalta ensisijaisen tärkeitä.

Näytteenottovälineen ja -menetelmän käyttökelpoisuuteen vaikuttavat ensisijaisesti niillä tuotettujen tulosten edustavuus. Edustavinta tekniikkaa ja toimintatapaa tulisi mahdollisuuksien mukaan käyttää kaikissa tutkimuksissa. Kentällä välineiden, laitteiden ja menetelmien käyttö kuitenkin hankaloituu verrattuna kontrolloituihin olosuhteisiin ja lähes poikkeuksetta näytteenottoon varattu aika on rajallinen. Näytteenottovälineiden ja -menetelmien käyttökelpoisuuteen vaikuttavat täten myös kenttätyöskentelymenetelmien nopeus ja helppous.

Tämä työn osio käsittelee yleisimpiä maaperän VOC-yhdisteiden tutkimisessa käytettäviä kenttätyöskentelymenetelmiä, jotka on koottu VOC-vertailukokeen ennakkokyselyn vastausten ja aiheesta löytyvän kirjallisuuden perusteella. Ennakkokyselyn tarkoitus oli selvittää osallistujaryitysten käytäntöjä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden maaperänäytteenotossa. Kyselyyn vastasi seitsemän kahdeksasta vertailukokeen osallistujaryitymästä. Kysymykset liittyivät menetelmien ja välineiden valintaan, näytteenottoon ja sen ohjeistamiseen, näytteenotossa huomioitaviin asioihin sekä kenttälaitteiden käyttöön.

4.1 Näytteenottomenetelmät

Tavanomaisia maaperänäytteenottomenetelmiä ovat porakairanäytteenotto sekä näytteenotto kaivinkoneella kaivetuista koekuopista tai kaivannosta. Näytteitä voidaan ottaa myös pistolapionäytteenottona maan pintakerroksista. Menetelmän valintaan haihtuvia yhdisteitä tutkittaessa vaikuttavat lähinnä tutkimusten luonne ja soveltuvuus tutkittavalle kohteelle. (Ruoppa 2011, 20.) Menetelmän valinnassa on lisäksi otettava huomioon työturvallisuus ja varautuminen siihen, että pinta-

alaltaan suuremmasta tutkimuspisteestä haihtuu ympäröivään ilmaan myös suurempi määrä haihtuvia yhdisteitä.

Koekuoppänäytteenotto voidaan suorittaa lapiokaivuna tai kaivinkonetta, traktoria taikka muuta kaivamiseen tarkoitettua apuvälinettä käyttäen. Kuopasta ylös kaivettu maa-aines läjitetään koekuopan viereen pilaantuneisuustasosta riippuen joko suoraan pintamaan kanssa kosketuksessa olevana tai suojaamalla pintamaa lisäpilaantumiselta. Maata kaivettaessa puhdasta ja pilaantunutta maa-ainesta ei tule sekoittaa ja ne on pidettävä erillään kuopan täyttöä ja lisäpilaantumisen ehkäisemistä varten. Maata läjitettäessä koekuopan viereen on oltava varmoja koekuopan reunojen kestävydestä ja siitä, että kaivettua maa-ainesta ei valu takaisin koekuoppaan. (Mroueh ym. 1996, 46; FINAS 2000, 120.)

Koekuopan kaivun jälkeen VOC-näytteenotto suoritetaan maalajien kerrospaksuuksien mukaisesti tutkien yksittäisiä maakerroksia ja niiden rajapintoja. Näin toimitaan näytteenotossa yleisestikin, mikäli maakerrokset ovat erotettavissa näytteenottohetkellä tai jos näytteenottomenetelmä mahdollistaa maakerroskohtaisen tarkastelun. Maakerroskohtaisessa tarkastelussa varsinkin rajapinnat karkean maa-aineksen ja hienonaineksen välillä ovat tärkeitä näytteenottokohtia. (Mroueh ym. 1996, 23; Pulkkinen 2010.)

Koekuoppa tulee täyttää näytteenoton jälkeen mahdollisuuksien mukaan siten, että näytteenottokohteen stabiili tila ei häiriytyisi. Häiriön voi aiheuttaa esimerkiksi vettä läpäisemättömän alemman maakerroksen rikkoutuminen, jolloin mahdollinen häiriö on dokumentoitava tarkasti ja otettava tarvittaessa huomioon muun muassa riskinarvioinnissa. Kaivetut maa-ainekset tulee sijoittaa takaisin maaperään myös siten, että pilaantuneen maan päälle voidaan kasata puhdasta maa-ainesta, jolloin koekuopan pintamaa jää puhtaaksi. (Mroueh ym. 1996, 46; FINAS 2000, 120.)

Lapionäytteenottoa voidaan käyttää edustavasti useimpiin maalajeihin huolellisuutta ja oikeanlaisia välineitä käyttäen. Lapiokaivuna suoritettava näytteenotto rajoittuu lähinnä pintamaan tutkimiseen, mutta soveltuu löyhemmissä ja kivettömissä maalajeissa aina 1–2 metrin syvyyteen saakka. Kaivuprosessi saattaa kuitenkin viedä ajallisesti kauan, mikä vaikuttaa haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksiin

niiden altistuessa ilmalle suhteellisen pitkiksi ajoiksi. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21–26.)

Porakairanäytteenotto soveltuu kaikille maalajeille ja erityisesti kohteisiin, joihin ei voida tehdä koekuoppaa. Tällainen kohde voi olla esimerkiksi jatkuvassa käytössä oleva pinnoitettu alue. Lisäksi hyviä käyttökohteita ovat yli 4 metrin syvyyteen ulottuva näytteenotto tai näytteenotto pohjaveden pinnan alapuolelta. Rajoituksia tuovat kuitenkin erilaiset kairalla käytettävät näytteenottimet, joiden soveltuvuudet erilaisiin maalajeihin vaihtelevat. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21–26.)

Kairanäytteenottimia on suunniteltu tavallisen geoteknisen tutkimuksen lisäksi vastaamaan ympäristötekniisten tutkimusten suorittamisen edellyttämiä vaatimuksia. Kairanäytteenoton etuina ovat usein tarkka näytteenottosyvyys, soveltuvuus erilaisille maalajeille, vähäiset pintamaavauriot ja suuren näytteenottosyvyyden mahdollistaminen. Haihtuvia orgaanisia yhdisteitä tutkittaessa etuina ovat myös maa-aineksen lyhytaikainen altistuminen muun muassa ilman vaikutuksille. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21–26.)

Yleissääntönä näytteenotossa on, että yksi näyte voi edustaa syvyysuuntaisesti korkeintaan yhden metrin kerrospaksuutta. Näytteitä kuitenkin suositellaan otettavan vähintään 0,5 metrin välein. (Mroueh ym. 1996, 23; Pulkkinen 2010.) Ohjeellisia näytteiden kerrospaksuuksia on sovellettava etenkin porakairanäytteenotossa, jossa maakerrosten välisiä vaihteluita ei voida tarkkailla poraushetkellä. Osalla kairanäytteenottimista on kuitenkin mahdollista tarkkailla maakerrosprofiilia näytteenottimen ylösnoston jälkeen.

Kokoomanäytteitä voidaan ottaa eri tutkimuspisteistä tai syvyyksistä kuvaamaan suurempaa pinta-alaa tai tilavuutta. Kokoomanäytteeseen sisältyvillä osanäytteillä tulee kuitenkin olla keskenään sama painoarvo, joten jokaisen osanäytteen on oltava samansuuruinen sekä homogenisoinnin huolellista. Näytteiden homogenisointia tai kokoomanäytteiden ottamista ei kuitenkaan suositella haihtuvien orgaanisten yhdisteiden näytteenotossa, mutta tarvittaessa kokoomanäytteenotto tulee suorittaa harkitusti ja mahdolliset epävarmuustekijät huomioiden. Suositus perustuu siihen, että näytteen ottaminen tulisi suorittaa mahdollisimman tuoreesta

maa-aineksesta siten, että ilman ja valon vaikutukset näytteen edustavuuteen olisivat mahdollisimman pienet. Homogenisoidessa näytemateriaalin sekoittaminen myös edistää VOC-yhdisteiden haihtumista. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21–26.)

4.2 Näytteenottovälineet

Maaperänäytteenottoväline voi olla käsikäyttöinen tai koneella käytettävä näytteenotin. Esimerkillisiä käsikäyttöisiä näytteenottimia ovat erilaiset lapiot, lusikat ja kevyet kierrekairat. Porakonekairalla käytettäviä ja ympäristötekniisiin tutkimuksiin soveltuvia näytteenottimia ovat iskuputki, sisäputkiotin, läpivirtausotin ja auger. Usein konekäyttöiset näytteenottimet vaativat niiden antaman suuren näyttekoon vuoksi rinnalleen käsikäyttöisen näytteenottimen (esimerkiksi lappio tai lusikka), jolla osanäyte siirretään näyteastiaan. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21–26.)

Kun näytemateriaalia siirretään näytteenottimesta näyteastiaan tai otettaessa näytettä suoraan maaperästä esimerkiksi koekuopan seinämästä tai pintamaasta, näytteenottoon tulisi käyttää muovisia kenttälappioita tai kertakäyttöisiä näytteenottimia mahdollisen kontaminoitumisen ehkäisemiseksi. Galvanoituja tai maalattuja näytteenottimia tulisi välttää. Samaa näytteenottovälinettä käytettäessä eri tutkimuspisteiden tai näytteiden välillä näytteenotin tulee puhdistaa huolellisesti ristiinkontaminoitumisen ehkäisemiseksi. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21–26.)

VOC-yhdisteiden maaperänäytteenottoon on tarjolla näytteenottopakkauksia, jotka sisältävät käsikäyttöisen näytteenottimen lisäksi metanolia sisältävän näyteastian. Tällaisen näytteenottopakkauksen tarjoaa muun muassa ALS Check Republic, jonka ”Soil VOC Sampling Kit” sisältää 40 ml näytepullon lisäksi 5 ml metanolia sekä käsikäyttöisen Terra Core -näytteenottimen. Näytteenotto tapahtuu työntämällä näytteenotin maaperään, jolloin näytteenottimen sisälle jäävä maa-aines (n. 5 g) on siirrettävissä suoraan esivalmisteltuun metanoliastiaan. (ALS Check Republic 2012). Käytäntö perustuu EPA:n julkaisemaan näytteenotto-ohjeeseen

(Field Sampling Guidance Document #1210: Soil Sampling for Volatile Compounds).

4.2.1 Iskuputki (putkiotin)

Näytteenotto iskuputkella tapahtuu kruunupäällä varustetun maahan pyöritettävän tai iskettävän teräksisen putken avulla. Maahan työntyvän putken sisälle virtaa maa-ainesta, jolloin ylösnostettu putki sisältää näyteaineksen. Näyteaines voidaan ylösnoston jälkeen tyhjentää joko suoraan näytteenottopussiin tai väliaikaiseen näyteastiaan (esimerkiksi ämpäri). Jatkoputkia liittämällä iskuputkella on mahdollista porata useiden kymmenien metrien syvyyteen. VOC-vertailukokeessa käytetty iskuputkinäytteenotin ja näytteenottimen sisältämän maa-aineksen tyhjentäminen ovat esitettyinä kuviossa 3.



KUVIO 3. Iskuputki (90/68 mm) näytteenotin

Maa-ainesta sisältävästä putkesta näyte saadaan ulos mekaanisesti lyömällä putken seinämää tai iskemällä putkea kairakoneiston avulla. Näytteen työntämiseen ulos putkesta voidaan käyttää myös kompressorin avulla saatua paineilmaa. Hie-

noaineksesta koostuvilla ja tiiviillä maalajeilla (esimerkiksi savi) paineilman käyttäminen voi tilanteesta riippuen olla välttämätöntä suuren kitkavastuksen vuoksi. Kitkavastus on kuitenkin pyritty minimoimaan sisä- ja ulkopinnoiltaan sileillä putkilla, jolloin putken huuhtelu ja ylösnostaminen on helpompaa (Terra Team 2012).

Suomessa käytetyistä maaperänäytteenoton iskuputkista yleisin on ulkomitaltaan 90 millimetriä ja sisämitaltaan 68 millimetriä (90/68 mm). Vastaavanlaisia iskuputkia on myös esimerkiksi kokoina 68/47 mm, 78/57 mm ja 99/78 mm. (Terra Team 2012.) Näytteenotossa iskuputken koon valintaan vaikuttaa lähinnä halutun näytteen määrä.

Iskuputken etuina ovat soveltuminen lähes kaikenlaisille maalajeille ja mahdollisuus käyttää ilmahuuhtelua porausta suorittaessa ja putkea tyhjennettäessä. Iskuputkea käytettäessä on kuitenkin huomioitava putken lämpeneminen etenkin karkeisiin maalajeihin iskettäessä sekä mahdollisen ilmahuuhtelun ja lämpenemisen vaikutukset haitta-aineiden haihtumisvaaraan. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21.) Ilmahuuhtelun käyttöä VOC-yhdisteiden näytteenotossa tulisikin välttää, sillä paineilman huuhdellessa maa-ainesta haihtuvia yhdisteitä saattaa poistua näyttemateriaalista. On myös arvioitu, että pientä putkea käytettäessä porauksen aiheuttama kitka lämmittää putken sisään pakotettua maa-ainesta suhteessa enemmän kuin sisähalkaisijaltaan suurempi putki.

Löyhä maa-aines tai vedellä kyllästynyt maaperä hankaloittaa kaikkien porakaira-näytteenottimien käyttöä, sillä maa-aines pyrkii valumaan pois näytteenottimesta. Iskuputken päähän on kuitenkin asetettavissa siivilä (tunnetaan myös nimellä liuskesulkija), joka edesauttaa maa-aineksen pysymistä näytteenottimen sisällä ylösnoston aikana. Siivilää käytetään etenkin vedellä kyllästyneen maaperän näytteenotossa helpottaen näytteen saamista. Siivilä toimii siten, että siinä olevat metalliset sisäänpäin taittuneena olevat väkäset laajenevat maa-aineksen virratessa putken sisään. Väkäset taittuvat takaisin putken suulle ylös nostettavan maa-aineksen painaessa niitä alaspäin ylösnoston aikana, jolloin putken sisällä olevan maa-aineksen huuhtoutuminen vähenee. Näytteenoton jälkeen siiviläosa on ruu-

vattavissa irti putken päästä, jolloin näytteenottimen tyhjennys voidaan suorittaa normaaliin tapaan. Siiviläosa on esitetty kuviossa 4.



KUVIO 4. Iskuputkeen liitettävä siivilä/liuskesulkija

4.2.2 Dual Tube (sisäputkiotin)

Dual Tube -näytteenottimen toimintaperiaatteena on teräksisen maaputken sisälle asetettava muovinen näyteputki (kuviossa 5), joka täyttyy maa-aineksella teräspanputkea porattaessa maahan. Näyteputket ovat kertakäyttöisiä ja maksavat noin 30 € (2012) kappaleelta. Muoviputki kiinnitetään maaputkeen erillisen kahdesta osasta koostuvan lukon avulla. Poraamisen jälkeen näyteputki on vedettävissä maaputken sisältä, jolloin näytemateriaalia voidaan tarkkailla läpinäkyvästä putkesta. Maaputken jatkovarsia lisäämällä näytteitä voidaan ottaa syvistäkin maakerroksista.

Näyte saadaan ulos muoviputkesta maalajista riippuen joko mekaanisesti lyömällä putken sivua tai ravistelemalla putkea, työntämällä maa-ainesta putken toisesta päästä tai halkaisemalla näyteputki. Halkaiseminen voidaan suorittaa Dual Tube -näytteenottimelle suunnitellulla halkaisupöydällä. Puukolla tai mattoleikkurilla halkaiseminen ei paksun muovin vuoksi onnistu. Muovinen ja läpinäkyvä näyteputki mahdollistaa myös sahaamisen esimerkiksi maakerrosten paksuuksien mu-

kaisesti osiin, jolloin osat voidaan toimittaa putkien päät suljettuina analysoitavaksi ilman erillistä näyteastiaa (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21).

Käytettävät maaputket ja muoviputken liitoskappaleet asettavat vaatimuksia näyteputken koolle, sillä sisä- ja ulkoputkien on oltava yhteensopivia ja liittäminen liitoskappaleilla mahdollista. Jotta liitoskappaleet ja putket sopisivat keskenään, näyteputken tulee olla 1220 mm pitkä ja halkaisijoiltaan 38/35 mm:n PET-putki. (Penttinen 2012.)

Sisäputkiottimen käyttöä rajoittavana tekijänä on näyteputken pieni halkaisija, jolloin kivisessä maassa putki tukkeutuu herkästi (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21). Lisäksi näyteputken tyhjentäminen osoittautui VOC-vertailukokeessa vaikeaksi ja hitaaksi, koska putken halkaiseminen mattoveitsellä tai puukolla ei onnistunut ja putkessa oleva hienoaimes ei valunut pois putkesta. Hienoaimesta voi myös päätyä näyteputken ja teräsputken väliin, jolloin putket ovat vaikea erottaa toisistaan.



KUVIO 5. Dual Tube -näytteenotin

4.2.3 Läpivirtausotin

Läpivirtausotin on ilman ilmahuuhtelua toimiva kairanäytteenotin, jonka toiminta perustuu maa-aineksen virtaamiseen näytteenottimen sisään putkea maahan porattaessa. Maa-aines saadaan ulos putkesta työntämällä rautatanko tai muu putkeen mahtuva apuväline alakautta näytteenottimen sisään, jolloin maa-aines virtaa putken sivussa olevasta aukkokohdasta ulos. VOC-vertailukokeessa käytetty läpivirtausotin on esitetty kuviossa 6.



KUVIO 6. Läpivirtausotin (55/35 mm)

Näytteenotin soveltuu hyvin hienojakoisille maalajeille, sillä putken tyhjentäminen onnistuu myös ilman paineilmaa. Haihtuvien yhdisteiden näytteenottoon läpivirtausotin on toimintaperiaatteensa ja tyhjentämisen kannalta hyvä, sillä näytteenotin ei juurikaan lämmitä maa-ainesta ja näyttemateriaali voidaan ottaa suoraan näytteenottimen sivussa olevasta aukosta näyteastian.

Putken halkaisija ja pituus määrittävät ylös nostetun maa-aineksen määrän. Läpivirtausottimia on saatavilla muun muassa halkaisijoiltaan 25–65 millimetriin ja

pituuksiltaan 250–700 millimetriin. Läpivirtausottimia on mahdollista saada myös mittatilaustyönä valmistettuna, jolloin käyttötarkoitukseen parhaiten soveltuvaa näytteenotinta voitaisiin hyödyntää. (Terra Team 2012.)

Halkaisijaltaan ohuilla läpivirtausottimilla riskinä on kivistä maaperää kairattaessa näytteenottimen tukkeutuminen. Käytetyn läpivirtausottimen pituus voi myös asettaa rajoitteita, sillä lyhyttä putkea käytettäessä saadun näytteen pituus voi olla esimerkiksi ainoastaan 30 cm. Tällöin yhden metrin kerrospaksuutta kuvaavaan näytteeseen joudutaan ottamaan useamman noston osanäytteet. Lyhyt läpivirtausotin myös sekoittaa maakerroksia.

4.2.4 Auger (kierrekaira)

Auger eli kierrenäytteenotin on kierteinen poranterä, joka maaperään pyöritettäessä aiheuttaa maa-aineksen jäämisen pyörivän liikkeen seurauksesta näytteenottimen kierteiden väliin (solid-stem) tai onttoa vartta käytettäessä (hollow-stem) augerin sisään. Kierteiden ympärille tai näytteenottimen sisään jäänyt maa-aines voidaan kairaamisen jälkeen nostaa reiästä ja siirtää näyteastiaan. (Bowles 1988, 121.) Suomessa tunnetuimmat ja käytetyimmät kierrekairanäytteenottimet ovat solid-stem-malleja. VOC-vertailukokeessa käytetty kierrekaira on esitetty kuviossa 7.



KUVIO 7. Kierrekairanäytteenotin (halkaisija 80 mm)

Auger voi olla pienehkö käsikäyttöinen kierrenäytteenotin tai suurempi koneella käytettävä kaira, joiden koot vaihtelevat käyttökohteen tai -tarkoituksen mukaan. Käsikäyttöiset augerit ovat kooltaan pienempirakenteisia ja soveltuvat hyvin ylimpien maakerrosten näytteenottoon. Koneella käytettävän augerin halkaisijat voivat vaihdella suuresti: 67 millimetristä jopa 180 millimetriin. Maaperänäytteenotossa kierrekairan maksimihalkaisijasta on kuitenkin esitetty, että se tulisi rajoittaa 100 millimetriin parhaimman tasapainon saavuttamiseksi näytteen edustavuuden ja kustannuksien kannalta. (Bowles 1988, 121–123.)

Augeria voidaan käyttää lähinnä kivettömissä hiekasta tai hienoaineksesta koostuvissa maaperissä. Maaperän olosuhteet kuitenkin vaikuttavat augerin käyttökelpoisuuteen ja näytteen edustavuuteen. Esimerkiksi vedellä kyllästyneessä hiekka- maassa maa-aineksen pidättyminen kierreottimen kierteiden väliin vaikeutuu ja edustavan näytteen ylös saaminen on haastavaa. (Bowles 1988, 121.)

Huomattavimmat haittatekijät kierrekairoja käytettäessä ovat näytteenottosyvyyden epätarkkuus ja näyteaineksen mahdollinen kontaminaatio ylösnoston aikana.

Kierrenäytteenotin ei kuitenkaan lämmitä näytteistettävää maa-ainesta. Augeria voidaan käyttää yhdessä suojaputken kanssa, mikä estää maa-aineksen valumisen avoimeen reikään tai näytteen sekoittumisen muuhun maa-ainekseen ylösnoston aikana. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 22–23.)

4.3 Näyteastiat ja näytteiden säilytys

Näyteastian valintaan vaikuttavat tutkittavat haitta-aineet, sillä astian materiaalin on oltava analysoitavia yhdisteitä pidättävää. Näyteastioina toimivat tavanomaisesti kaasutiiviit näytteenottopussit ja lasiset näytepurkit, mutta muun muassa raskasmetallinäytteet voidaan säilöä tavallisiin pakaste- tai minigrip-pusseihin. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, liite 5.2.)

VOC-yhdisteitä tutkittaessa näytteet tulee säilöä kaasutiiviisiin näyteastioihin. Näyteastian tyypistä riippumatta näyteastiassa oleva ylimääräinen ilmatila tulisi minimoida painelemalla näytemateriaali mahdollisimman tiiviisti näyteastiaan tai puristamalla ylimääräinen ilma pois näytepussista. Tällöin näytemateriaalissa mahdollisesti olevien VOC-yhdisteiden haihtuminen kuljetuksen ja säilytyksen aikana heikkenee pienen kaasufaasin seurauksesta.

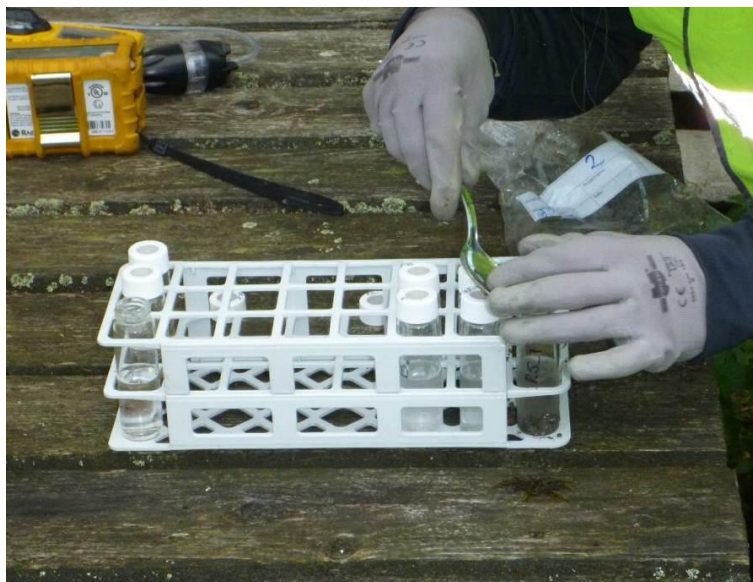
Näyteastiat tulee näytteen ottamisen jälkeen säilyttää viileässä (noin 4 °C:ssa) ja pimeässä laboratorioanalyysiin saakka, koska lämpö edistää VOC-yhdisteiden höyrystymistä ja ultraviolettil valo puolestaan hajottaa monia orgaanisia yhdisteitä. Herkimpiä yhdisteitä UV-valolle ovat molekyylikooltaan pienet hiilivedyt. Yleisin tapa varmistaa näyteastioiden katkaisematon kylmäketju ja pimeässä säilyttäminen on käyttää kenttäolosuhteissa kylmävaraajilla varustettuja kylmälaukkuja. Otetut VOC-näytteet tulee väliaikaisen varastoinnin jälkeen toimittaa laboratorioon mahdollisimman nopeasti analysoitavaksi (24 tunnin kuluessa) yhdisteiden herkän haihtuvuuden takia. (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 26–27.)

4.4 Metanolikestävöinti

Kansainvälisessä VOC-yhdisteiden määritysstandardissa SFS-EN ISO 22155:2007 on määritetty, että maaperänäytteet tulisi metanolikestävöidä yhdis-

teiden paremman säilyvyyden takia jo kenttäolosuhteissa välittömästi näytteenoton jälkeen (Suomen Standardisoimisliitto SFS ry 2013). Tyypillisesti kentällä tapahtuva kestäväointi suoritetaan esivalmisteltuun metanolia sisältävään näyteastiaan, johon näytemateriaalia siirretään näytteenoton jälkeen.

Kuviossa 8 on esitetty VOC-vertailukokeessa Rilsan-näytteenottopussiin otetun maanäytteen metanolikestäväointi kenttäolosuhteissa. Kuviossa näytemateriaalia (20 g) siirretään näytepussista laboratoriossa esivalmisteltuun ja metanolia (20 ml) sisältävään lasiastiaan.



KUVIO 8. Kentällä suoritettu maanäytteiden metanolikestäväointi

4.5 Kentälaitteet

Kentälaitteet ovat mittaus- ja analyysilaitteita tai testejä, joiden käyttötarkoituksena on tuoda kenttäolosuhteissa reaaliaikaisia tuloksia tutkituista parametreista. Kentälaitteiden etuina ovat helppokäyttöisyys, häiriönkestävyys, verkkovirrasta riippumaton toiminta, nopeat ja edulliset tulokset (verrattuina laboratorioanalyysiin) sekä siirrettävyys pienen koon ja keveyden vuoksi. Edellä mainitut ominaisuudet tosin vaikuttavat kentälaitteen tulosten luotettavuuteen, sillä mitaustarkkuudesta on jouduttu osittain luopumaan kentäkelpoisuuden saavuttamiseksi.

Kenttämittausten tulokset saattavat poiketa huomattavasti standardisoiduilla laboratorioanalyysillä saaduista analyysituloksista. Kenttälaitteiden tuloksia voidaan usein pitää maaperätutkimuksissa suuntaa-antavina ja laboratorioanalyysijä täydentävinä tuloksina, joiden avulla esimerkiksi haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuustasoja voidaan todeta maaperästä jo näytteenottohetkellä. (Laakso 1999, 13–16.) Näytteenottohetkellä saatuja mittaustuloksia voidaan hyödyntää muun muassa laboratorion VOC-analyysihin lähtevien näytteiden valinnassa ja kunnostustyön ohjauksessa.

Haihtuvien ionisoituvien yhdisteiden mittaamiseen kenttäolosuhteissa käytetään kannettavaa fotoionisaatiodektoria eli PID-mittaria (photoionization detector, PID). Käyttöperiaatteena on imeä mittarin sisältämän sisäisen pumpun avulla tutkittavaa ilmaa laitteen ionisaatiokammioon VOC-yhdisteiden havaitsemiseksi. Kammion ionisaatio saadaan aikaiseksi UV-lampulla, jonka tarkoitus on synnyttää positiivisia ioneja irrottamalla molekyylin elektroneja. Elektronit irtoavat lampun emittoimien valokvanttien energian avulla ja kulkeutuvat positiivisten ionien tavoin jännitteisille elektrodeille. Elektrodeille syntyy täten sähkövirtaa, jonka voimakkuus on verrannollinen ionisoituvien molekyylien määrään ja siten muutettavana pitoisuustiedoiksi. PID-mittarilla voidaan siis mitata kaikki sellaiset haihtuvat yhdisteet, joiden ionisaatiopotentiaali on pienempi kuin laitteen UV-lampun ja jotka täten ionisoituvat laitteen havaittavaksi. (Laakso 1999, 35.)

PID-mittarin UV-lampun potentiaalilla voidaan vaikuttaa siihen, mitä haihtuvia yhdisteitä tai yhdisteryhmiä kyseinen mittari havaitsee. Lamppujen potentiaalit vaihtelevat 8,4 ja 11,7 eV:n välillä, joista esimerkiksi styreenin ionisoimiseen tarvitaan 8,4 eV, bentseenin 9,24 eV, etikkahapon 10,66 eV ja hiilitetrakloridin 11,5 eV. Suuri ionisaatiopotentiaali vaikuttaa kuitenkin UV-lampun käyttöikänsä siten, että laajimman ionisaatiokyvyn (11,7 eV:n) omaavan lampun käyttöikä saattaa käyttöiheydestä riippuen olla ainoastaan 2–3 kuukautta, kun taas pienempipotentiaalisten lamppujen käyttöikä vaihtelee jopa vuodesta kahteen vuoteen. (Laakso 1999, 35.)

Fotoionisaatiodektorin tunnistamien eri yhdisteryhmien lisäksi PID-mittarin mittausalue, lähinnä pitoisuuskyläraja, ja vasteaika vaihtelevat laitekohtaisesti. Mit-

tausyläraja kertoo, kuinka suuren pitoisuuden PID-mittari kykenee ilmoittamaan ilman näytteen laimentamista. Laitte ilmoittaa tavanomaisesti mitatun pitoisuuden miljoonasosa-pitoisuutena eli ppm (parts per million). (Laakso 1999, 35–37.) Taulukossa 4 on esitetty viiden erilaisen PID-kenttälaitteen valmistajien ilmoittamia ominaisuustietoja.

TAULUKKO 4. PID-kenttälaitteiden ominaisuustietoja (RAE Systems 2002; RAE Systems 2005; BW Technologies by Honeywell 2009, 87–88; RAE Systems 2010, 11–13; RAE Systems 2013)

	VOC mittausalue ja resoluutio (ppm)	VOC reagointiaika (s)	Pumpun teho (ml/min)	Käyttö- ja varastointilämpötila (°C)	Akun kesto (h)	Paino (g)
Gas Alert Micro 5 PID	0–1 000: ± 1,0	–	250	-10–40	10	370
Multirae PGM-50	0–200: ± 0,1 200–2 000: ± 1,0	10	200–300	-20–45	10	450
Minirae 2000	0–99: ± 0,1 100–10 000: ± 1,0	2	450–550	0–45	10	550
Minirae 3000	0–15 000: ± 0,1	2	450–550	-20–50	16	800
Ppbrae 3000	0–9,999: +/- 0,001 10–99: +/- 0,01 100–999: +/- 0,1 1 000–9 999: +/- 1	3	500	-20–50	16	740

PID-kenttälaitteiden käyttämä mittausmenetelmä on epäspesifinen, eivätkä laitteet pysty ilman lisäosina liitettäviä adsorptioputkia erottelemaan analyyttejä. Tästä syystä laitteet ilmoittavat vasteen kaikista haihtuneista ja UV-lampun ionisoimista yhdisteistä. Pitoisuustasoja tutkittaessa on huomioitava, että ilman sisältämää haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuutta ei voida suoraan muuttaa maaperän haitta-ainepitoisuudeksi, koska PID-kenttälaitteella mitatun maanäytteen VOC-yhdisteiden pitoisuus on ainoastaan huokoskaasussa oleva pitoisuus. (Laakso 1999, 35–37.) Maapartikkeleihin sitoutuneet tai hitaammin haihtuvat yhdisteet eivät näy PID-mittaustuloksessa.

Muita VOC-yhdisteiden mittaamiseen soveltuvia kenttälaitteita ovat liekki-ionisaatioon perustuvat kenttälaitteet eli FID-mittarit (Flame Ionization Detector), ilmaisinputket, ioniliikkuvuuteen perustuvat kaasunilmaisimet, kuituoptikkaan perustuvat kemialliset sensorit, infrapunasensorit sekä erilaiset sähkökemialliseen ja katalyyttiseen reaktioon perustuvat mittausturrit. Maaperän sisältämien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrittämiseen voidaan käyttää myös kenttäolosuhteisiin kehitettyä kaasukromatografia. (Laakso 1999, 38–49.)

Monesti erittäin vaihtelevat ja vaikeasti kontrolloitavissa olevat kenttäolosuhteet vaikuttavat mittauksen häiriöalttiuteen, joka kenttämittauksissa kuvaa menetelmän kykyä sietää erilaisia poikkeamia mittaolosuhteissa. Tällaisia poikkeamia, jotka aiheuttavat todellista pitoisuutta madaltavia seurauksia, ovat ilmassa oleva vesihöyry, kosteuden tiivistyminen laitteen UV-lamppuun tai ionisaatiokammioon (näytteen ollessa lämpimämpi kuin PID-mittari) ja mitattavan ilman suuri hiilidioksidipitoisuus, joka voi olla peräisin esimerkiksi maaperässä olevan öljyn mikrobiologisesta hajoamisesta. (Laakso 1999, 18, 35.)

Spesifit olosuhteet ja tekijät voivat myös nostaa mitattua haitta-ainepitoisuutta. Tällaisia suurentavia tekijöitä ovat esimerkiksi vähähappinen ympäristö ja näytteeseen kuulumattomat luonnossa esiintyvät yhdisteet, kuten havupuiden sisältämät terpeenit. (Laakso 1999, 18, 35.)

4.6 Näytteenoton epävarmuustekijät

Maaperätutkimuksissa kriittisin vaihe on näytteenotto, jonka epävarmuustekijät ovat usein merkittävät tutkimusten kokonaisepävarmuudesta. Näytteenoton onnistuminen ja oikeellisuus vaikuttavat suuresti tulosten nojalla tehtäviin johtopäätöksiin ja täten tutkimusten riittävyteen ja edustavuuteen. Olennaisinta tutkimusten edustavuuteen pyrittäessä on tunnistaa ja ennaltaehkäistä epävarmuustekijät. Tähän tehokkain tapa on suunnitella kenttätyöskentely huolellisesti ja hallinnoida virhelähteitä tietoisena mahdollisista riskeistä. (Ympäristöministeriö 2007, 41.)

Usein suurin epävarmuustekijä pilaantuneen maan näytteenotossa on maan heterogeenisuus. Pilaantuneilla alueilla on usein harjoitettu maan täyttööä tai muita muokkaustoimenpiteitä, jolloin maan heterogeenisuuden vuoksi pilaantuneisuus ei

ole tasaisesti levinnyttä. On arvioitu, että epävarmuustekijänä epähomogeeninen maaperä aiheuttaa suuremman virheen kuin näytteenoton epävarmuustekijät tai kemialliset analyysit yhteensä. (Sarkkila, Mroueh & Leino-Forsman 2004, 44–45.)

Näytteenottoprosessiin liittyvät epävarmuustekijät kuuluvat satunnaisiin virhelähteisiin. Niihin kuuluvat myös haitta-aineiden epätasainen jakautuminen maaperässä ja tutkimuskohteessa olosuhteiden ja maalajien luonnolliset vaihtelut. Systemaattisia epävarmuustekijöitä näytteenotossa ovat vääränlaiset näytteenottovälineet, välineiden aiheuttama kontaminaatio, näytteiden virheellinen kestävöinti tai säilyttäminen sekä työvälineisiin sopimattomat materiaalit. (Lepistö 2006, 7.)

Erilaisten epävarmuustekijöiden tunnistamiseksi tulisi näytteenottoa varten hankkia riittävästi lähtötietoja. Näytteenottoprosessi tulisi myös dokumentoida mahdollisimman huolellisesti. Epähomogeenisesta maaperästä otettujen näytteiden dokumentointi on erityisen tärkeää, jotta analyysitulokset ja näytteestä pois jätetty aines, kuten kivet, voidaan suhteuttaa näytteenottopisteeseen. Oleellista on myös tietää tai arvioida mahdollisen pilaantuneisuuden aiheuttaja jo ennen näytteenottoa. Tämä johtuu siitä, että esimerkiksi haihtuvia orgaanisia yhdisteitä tutkittaessa on kiinnitettävä erityistä huomiota näytteenottomenetelmiin sekä näytteiden säilytykseen ja kuljetukseen. (Sarkkila ym. 2004, 44–45.)

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden maaperänäytteenotossa tulisi kiinnittää huomiota erityisesti seuraaviin epävarmuustekijöihin (Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002, 21–27; Björklöf, Nikunen, Westerholm, Kähkölä, Vepsäläinen, Nuutinen & Leivuori 2012, 11–12; SYKE vertailun 14/2012 loppuseminaari 2013):

- kokoomanäytteitä otettava harkitusti ja tietoisesti mahdollisesta epävarmuustekijästä
- näytteet säilytettävä viileässä (noin + 4 C°) ja pimeässä UV-säteilyltä suojattuna
- näyteastiasta pyrittävä poistamaan ylimääräinen ilmatila

- näytteet toimitettava mahdollisimman nopeasti laboratorioanalyysiin (24 tunnin kuluessa)
- näytemateriaalin lämpenemistä näytteenottohetkellä vältettävä
- paineilmaa käytettävä vain tarvittaessa
- näyte pyrittävä ottamaan tuoreesta ja ilmalle altistumattomasta maa-aineksesta
- kenttälaitteiden kalibrointi suoritettava juuri ennen tutkimuksia
- PID-kenttälaitteiden ylemmän tason kalibrointi suoritettava mahdollisuuksien mukaan pitoisuusalueella, mikä oletetusti mitatussa ilmassa on
- näytemateriaalin homogenisointia vältettävä (edesauttaa yhdisteiden haihtumista)
- kontaminaatoriski epäpuhtaista näytteenottimista
- näyteastian kaasutiiveys ja huolellinen sulkeminen
- ylimääräinen näyteastian avaaminen näytteenoton jälkeen.

5 TUTKIMUSVAIHEET

Asiantuntijaorganisaation (Vahanen Environment Oy) VOC-vertailukokeen ja opinnäytetyön tutkimusvaiheet koostuivat kalibrointikaasun ja SYKE:n valmistaman synteettisen näytteen mittauksista PID-kenttälaitteilla, maaperänäytteenotosta neljällä erilaisella porakairänäytteenottomella, maanäytteiden PID-mittauksista eri mittalaitteilla sekä valittujen näytteiden metanolikestävöinneistä. Vertailukokeen asiantuntijaorganisaation ryhmänumero on R5. Muiden osallistujaryhmien analyysituloksia ei yhdistetä osallistujaryhtyksiin.

VOC-vertailukokeessa käytetyt kenttälaitteet olivat osallistujaryhtysten omia laitteita, jotka kalibroitiin ennen näytteenottoa vastaamaan mahdollisimman tarkasti mittarin omaavaa herkkyys- ja mittaustasetta. Suomen ympäristökeskuksella oli tutkimuksissa käytössä referenssimittari (RAE Systems Inc, ppbrae 3000), jonka mittaustuloksia vertailtiin osallistujaorganisaatioiden PID-mittareihin. Osallistujaryhmien käyttämät kenttälaitteet olivat seuraavat:

- BW Technologies by Honeywell, Gas Alert Micro 5 PID (6 kpl)
- RAE Systems Inc, Multirae PGM-50 (1 kpl)
- RAE Systems Inc, Minirae 3000 (1 kpl)
- RAE Systems Inc, Minirae 2000 (1 kpl).

Asiantuntijaorganisaation ja opinnäytetyön maaperätutkimuksissa käytetyt PID-mittarit olivat Gas Alert Micro 5 PID ja Multirae PGM-50. Vertailtavana oli myös SYKE:n referenssimittari. Maaperätutkimuksissa käytetyt kenttälaitteet ovat esitettyinä kuviossa 9.



KUVIO 9. Asiantuntijaorganisaation ja opinnäytetyön maaperätutkimuksissa käytetyt PID-kenttälaitteet (ylimpänä Gas Alert Micro 5 PID, keskellä Multirae PGM-50 ja alimpana ppbrae 3000)

5.1 Kalibrintikaasumittaukset PID-kenttälaitteilla

PID-mittarien mittaustuloksia vertailtiin tutkimusten alussa tehdyssä kalibrintikaasumittauksessa, jossa tunnetun pitoisuuden omaavaa kaasua syötettiin painepullosta PID-mittarin imuletkuun. Tarkoituksena oli verrata eri kenttälaitteiden tarkkuutta ja vasteaikaa tunnetun pitoisuuden omaavasta kalibrintikaasusta. Kalibrintikaasuna käytettiin isobutyleeniä, jonka pitoisuus oli 10 ppm. Kaikkien osallistujaryhmien kalibrintikaasumittausten tulokset ovat esitettynä osiossa 6.1.1.

5.2 Synteettisten näytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla

Suomen ympäristökeskuksen kaasutiiviiseen näytteenottopussiin valmistamasta ja tunnetun haitta-ainepitoisuuden omaavasta synteettisestä maanäytteestä mitattiin PID-mittareilla haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuus. Mittaus suoritettiin näytepussissa olevasta kaasufaasista. Tarkoituksena oli verrata tunnettua maa-aineksessa olevaa haitta-ainepitoisuutta PID-mittarin ilmoittamaan vasteeseen. Synteettiset näytteet lähetettiin lisäksi laboratorioanalyysiin PID-mittausten

jälkeen. Synteettisen näytteen kuvaus on esitetty VOC-vertailukokeen loppuraportissa (SYKE vertailu 14/2012).

Asiantuntijaorganisaatiolla (R5) oli käytössä kaksi PID-mittaria, joten molemmille mittareille oli oma synteettinen vertailunäyte. Mittaus suoritettiin käyttämällä referenssimittaria ja tarkasteltavana olevaa PID-mittaria samanaikaisesti. Laboratorioanalyysi suoritettiin kuitenkin vain toiselle näistä näytteistä. Kenttämittaus- ja laboratorioanalyysitulokset ovat esitettyinä osiossa 6.1.2.

5.3 Maaperänäytteenotto

Tutkimuksissa käytetty kairauskalusto näytteenottimiseen ja kairan operoija olivat alihankittuja Destia Oy Geotutkimukselta. Näytteenotto suoritettiin keskiraskaalla GM 100 GTT -porakonekairalla, joka on esitettyinä kuviossa 10. Kairan operoijana toimi Kimmo Harju.



KUVIO 10. VOC-vertailukokeessa käytetty GM 100 GTT keskiraskas porakonekaira

Vertailukokeen näytteenotossa ensimmäiseen näytepisteeseen käytettiin osallistujayrityksen omaa käytäntöä eli yrityksen suosimaa porakairanäytteenotinta ja toiseen tutkimuspisteeseen Suomen ympäristökeskuksen valitsemaa käytäntöä ja

näytteenottovälinettä. VOC-vertailukokeen ohella, opinnäytteen puitteissa, näytteitä otettiin lisäksi kahdesta ylimääräisestä tutkimuspisteestä kahdella erilaisella näytteenottimella, jolloin tässä työssä tarkasteltavia ja vertailtavia näytteenottovälineitä on neljä kappaletta. Asiantuntijaorganisaation maaperätutkimuksissa käytämät porakairanäytteenottimet olivat seuraavat:

- iskuputki (90/68 mm)
- Dual Tube (64/50 mm)
- läpivirtausotin (pituus 260 mm, halkaisijat 55/35 mm)
- auger (80 mm).

Kaikki näytteenottopisteet sijoitettiin mahdollisimman lähekkäin, noin 15 cm:n etäisyydelle toisiaan, jotta maaperän sisältämä haitta-ainepitoisuus olisi jokaisessa keskenään vertailtavassa tutkimuspisteessä ja näytteessä samansuuruinen. Tällöin näytteenottovälineen ja -menetelmän käytöstä mahdollisesti johtuva vaikutus tutkimustuloksiin voitaisiin todeta eri näytteenottimilla otettujen näytteiden laboratorioanalyysituloksia vertailemalla.

Asiantuntijaorganisaation maaperätutkimuksissa ensimmäiseen tutkimuspisteeseen käytettiin iskuputkinäytteenotinta. Kaksi ensimmäistä maanäytettä otettiin maan pintakerroksista 0,5 metrin kerrospaksuuksina. Seuraavat kaksi näytettä otettiin 1,0 metrin kerrospaksuuksina, joten tutkimuspisteen kairausvyvyys oli 3,0 metriä. Näytteenottimen jokaiselta näytteenottosyvyydeltä ylöstuoma maa-aines tyhjennettiin putkesta väliaikaisesti muovikäppiin, josta näyteainesta siirrettiin kaasutiiviiseen näytteenottopussiin. Näyttemateriaalia siirrettiin väliaikaisesta astiasta näytopussiin mahdollisimman nopeasti ja edustavasti koko näytesyvyyttä kuvaavasti. Tutkimuspisteestä otetuista ja laboratorioon lähetetyistä näytteistä toisessa PID-mittarin mittaama vaste ilmoitti matalaa haitta-ainepitoisuutta (näyte 0,5–1,0 metristä) ja toinen korkea (näyte 1,0–2,0 metristä).

Toisen tutkimuspisteen näytteenotto suoritettiin käyttämällä Dual Tube -näytteenotinta. Ennen näytteenottoa maasta poistettiin päällimmäinen 0,5 metrin paksuinen täyttömaakerros, jotta näytteenotin ei tukkeutuisi täyttömaassa olevista

kivistä. Maanäytteet otettiin ensimmäisen tutkimuspisteen mukaan todetuista matalan ja korkean haitta-ainepitoisuuden omaavista maakerroksista eli syvyysväleiltä 0,5–1,0 metriä (matala pitoisuus) ja 1,0–2,0 metriä (korkea pitoisuus). Sisäputkiottimen ylöstuoma maa-aines tyhjennettiin näytteenottimesta mekaanisesti ravistelemalla ja lyömällä muoviputken seinämää ja valuttamalla maa-ainesta suoraan näytteenottopussiin. Näyttemateriaalia otettiin tasaisin välein putkesta ulos tulleesta maa-aineksesta, jolloin saatiin koko kerrospaksuutta kuvaava maanäyte. Korkean ja matalan haitta-ainepitoisuuden omaavat maanäytteet lähetettiin laboratorioanalyysiin.

Maaperätutkimuksissa käytetyistä lisänäytteenottimista (läpivirtausotin ja auger) kolmanteen tutkimuspisteeseen käytettiin läpivirtausotinta. Käytetyn läpivirtausotimen pituus putken alareunasta näytteenottimen sivussa olevaan näytteenottoaukkoon oli 32 cm, joten yhdellä nostolla saatu maa-aines kuvasi noin 30–35 cm:n kerrospaksuutta. Otettu ja laboratorioon lähetetty maanäyte oli korkean haitta-ainepitoisuuden omaavasta maakerroksesta eli kerrosväliltä 1,0–2,0 metriä. Yhden metrin kerrospaksuinen maanäyte oli otettava kolmen noston kokoomanäytteenä putken lyhyen pituuden vuoksi. Maa-aines saatiin ulos näytteenottimesta työntämällä rautatankoa alakautta näytteenottimen sisään, jolloin näytteenottimen sisällä oleva maa-aines virtasi putken sivussa olevasta ulostulosaukosta. Maa-ainesta siirrettiin näytteenottimesta näyteastiaan tasaisin välein kenttälapiota apuna käyttäen, jotta saatiin kullakin näytteenottokerralla koko kerrospaksuutta kuvaava osanäyte.

Neljäs tutkimuspiste kairattiin käyttämällä augeria eli kierrenäytteenotinta. Käytetyn augerin kierteen pituus oli 75 cm ja läpimitta 80 mm. Näyte otettiin kokoomanäytteenä kahdesta 0,5 metrin pituisesta osanäytteestä korkean haitta-ainepitoisuuden omaavasta maakerroksesta (1,0–2,0 metriä). Näyttemateriaalia siirrettiin ylostulleesta ja maa-ainesta sisältäneestä augerista kenttälapiolla näytteenottopussiin. Maa-ainesta siirrettiin näytepussiin molemmilla nostoilla koko näytteenottimen ylostuomalta syvyysväliltä, jotta kahden noston kokoomanäyte edustaisi yhden metrin kerrospaksuutta mahdollisimman hyvin. Näytettä otettaessa huomioitiin haihtuvien yhdisteiden herkkä haihtuvuus avoimesta näytteenottimesta ja näyttemateriaalia siirrettiinkin näytepussiin ilman kanssa kosketuksissa

olleen maa-aineksen takaa. Augerilla otettu korkean haitta-ainepitoisuuden omaava maanäyte lähetettiin laboratorioanalyysiin.

5.3.1 Maanäytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla

Kaikista otetuista maanäytteistä mitattiin PID-mittareilla haihtuvat orgaaniset yhdisteet välittömästi näytteenoton jälkeen. Iskuputkella otetuista maanäytteissä mittaaminen suoritettiin samanaikaisesti kolmella PID-kenttälaitteella ja muilla käytännöllä otetuilla maanäytteillä kahdella laitteella. Mittaustulokset merkattiin mittauspöytäkirjaan.

Mittarien näyttämän vasteen perusteella määritettiin korkean ja matalan haitta-ainepitoisuuden omaavat maakerrokset ja laboratorioon lähetettävät maanäytteet. Maanäytteiden PID-mittaus- ja laboratorioanalyysitulokset ovat esitettyinä osiossa 6.1.3.

5.3.2 Näytteiden metanolikestäväointi

Metanolikestäväinnit tehtiin osallistujaorganisaation oman ja SYKE:n näytteenotokäytännön mukaisista korkean ja matalan haitta-ainepitoisuuden omaavista maanäytteistä. Metanolikestäväointejä tehtiin kustakin näistä näytteistä kaksi rinnakkaista kappaletta, jolloin yhdestä tutkimuspisteestä ja maaperän kerrospaksuudesta laboratorioon lähetettiin sekä tavallisessa näyteastiassa oleva maanäyte että kaksi metanolikestävöityä näytettä. Metanolikestäväointi suoritettiin siirtämällä alkuperäisestä näyteastiasta maa-ainesta (20 g) esivalmisteltuun metanolia (20 ml) sisältäneeseen näyteastiaan.

6 TULOKSET

Tutkimuksissa käytetty laboratorio SGS Inspection Services Oy suoritti maanäytteiden analysoinnin akkreditoidulla ja kansainväliseen standardiin SFS-ISO 22155:2007 perustuvalla menetelmällä. Käytetyssä menetelmässä metanoliin uutetut yhdisteet analysoitiin staattisella head-space-tekniikalla kaasukromatografisesti massaspektrometrisellä ilmaisimella (HS-GC-MSD) (Suomen Standardisointisliitto 2013).

Vertailukokeen näytteistä analysoitiin bentseeni-, tolueni-, etyylibentseeni-, *o*-ksyleeni-, *m*- ja *p*-ksyleeni- sekä TVOC C₅-C₁₀ -pitoisuudet. Jokaisesta kentällä metanolikestäväimättömästä maanäytteestä tehtiin rinnakkainen laboratorioanalyysi ja joka viidennen kentällä metanolikestäväidyn näytteen kohdalla toimittiin samoin.

6.1 Kenttämittaustulokset

6.1.1 Kalibroitikaasumittaukset PID-kenttälaitteilla

Kalibroitikaasumittausvertailussa PID-kenttälaitteiden ilmoittamat vasteet verrattuna kalibroitikaasun pitoisuuteen korreloivat pääosin hyvin. Mittaustulokset vaihtelevat 7,2 ja 22 ppm:n välillä. Osallistujien mittaustulosten keskiarvo on 10,8 ppm ja kaikkien mittausten keskiarvo on 11,04 ppm. Ryhmän R3 mittaustulos GAS Alert Micro 5 PID:llä oli yli kaksinkertainen tavoitepitoisuudesta. Poikkeavuuden syytä ei havaittu, ja mittausvirhe on satunnainen. Osallistujaryhmien kalibroitikaasumittausten tulokset ovat esitettyinä taulukossa 5 ja kuviossa 11. Käytetyn kaasun ilmoitettu tarkkuus on 10 ppm ± 2 %.

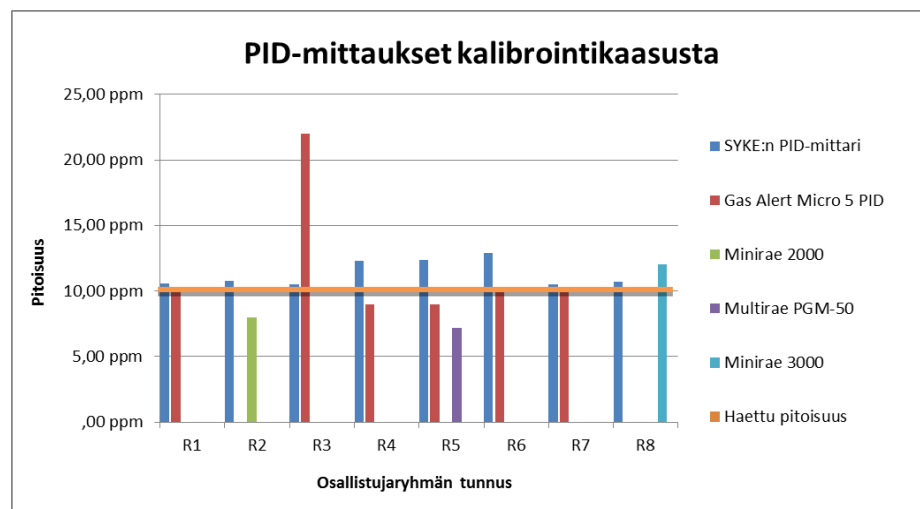
TAULUKKO 5. Osallistujaryhmien PID-mittaukset 10 ppm isobutyleeni-kalibrointikaasusta

Osallistujaryhmän tunnus	SYKE:n referenssimittari ¹⁾ (ppm)	Osallistujien PID-kenttälaitteet ja mittaustulokset ²⁾ (ppm)			
		Gas Alert Micro 5 PID	Minirae 2000	Multirae PGM-50	Minirae 3000
R1	10,56	10	-	-	-
R2	10,74	-	8	-	-
R3	10,53	22	-	-	-
R4	12,30	9	-	-	-
R5	12,33	9	-	7,2	-
R6	12,90	10	-	-	-
R7	10,48	10	-	-	-
R8	10,70	-	-	-	12,0

- ei mitattu

¹⁾ SYKE:n käyttämä PID-kenttälaitte VOC-verailukokeessa: RAE Systems Inc, ppbrae 3000.

²⁾ Mittaustulos on esitettyä osallistujaryhmän käyttämän PID-mittarin kohdalla.



KUVIO 11. Osallistujaryhmien PID-mittaukset 10 ppm isobutyleeni-kalibrointikaasusta

6.1.2 Synteettisten näytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla

PID-kenttälaitteilla mitatut vasteet ja laboratorioanalyysitulokset eivät saatujen tulosten perusteella korreloi keskenään. SYKE:n käyttämän referenssimittarin suuremmat vasteet johtuvat todennäköisesti referenssimittarin huomattavasti pa-

remmasta pumpputehosta, koska mittaukset suoritettiin synteettisen näytteen näyttepusin kaasufaasista samanaikaisesti vertailtavilla mittareilla. Tästä syystä referenssimittarin pumppu ehti imeä suurimman osan näyttepusin kaasufaasista ja siinä olevista yhdisteistä. Ryhmän R7 mittauksissa referenssimittarin letkun havaittiin olleen osittain tukkeutunut näyttepusiin, joten tästä syystä kyseinen mitaustulos on jäänyt muihin mittauksiin nähden huomattavasti pienemmäksi.

Synteettisten näytteiden PID-mittaus- ja laboratorioanalyysitulokset ovat esitettyinä taulukossa 6 ja kuviossa 12. Laboratorioanalyysien tulokset ovat kuviossa 12 esitettyinä kymmenkertaisina (TVOC C₅-C₁₀ * 10), koska SYKE:n käyttämän referenssimittarin mitaustulos oli yli puolessa mittauksista (5/8) lähes kymmenkertainen verrattaessa synteettisten näytteiden PID-mittaustuloksia (ppm) suoraan laboratorioanalyysituloksiin (mg/kg). Synteettisten näytteiden analysoidut TVOC C₅-C₁₀ -pitoisuudet ovat 125–260 mg/kg ja PID-kenttälaitteiden ilmoittamat vastteet vaihtelevat 117 ja 6 235 ppm:n välillä.

TAULUKKO 6. Synteettisten maanäytteiden PID-mittaus- ja laboratorioanalyysitulokset

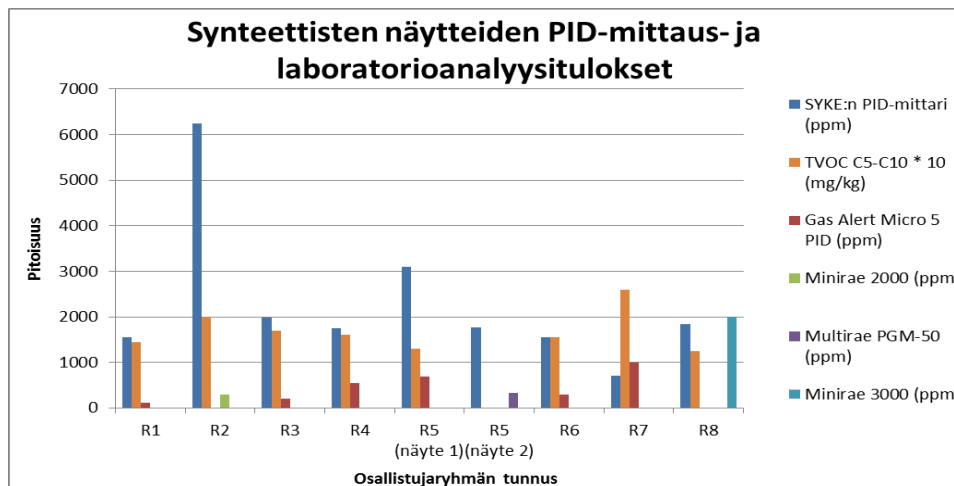
Osallistujaryhmän tunnus	Laboratorioanalyysitulokset TVOC C ₅ -C ₁₀ (mg/kg)	SYKE:n referenssimittari ¹⁾ (ppm)	Osallistujien PID-kenttälaitteet ja mitaustulokset ²⁾ (ppm)			
			Gas Alert Micro 5 PID	Minirae 2000	Multirae PGM-50	Minirae 3000
R1	145	1554,4	117	-	-	-
R2	200	6235,0	-	285	-	-
R3	170	1980,0	202	-	-	-
R4	160	1741,1	544	-	-	-
R5 (näyte 1)	130	3096,0	680	-	-	-
R5 (näyte 2)	-	1763,7	-	-	327	-
R6	155	1559,0	294	-	-	-
R7	260	699,6	> 1000 ³⁾	-	-	-
R8	125	1840,0	-	-	-	2000

- ei mitattu/analysoitu

¹⁾ SYKE:n käyttämä PID-kenttälaitte VOC-vertailukokeessa: RAE Systems Inc, ppbrae 3000.

²⁾ Mitaustulos on esitettyinä osallistujaryhmän käyttämän PID-mittarin kohdalla.

³⁾ Mitaustulos ylittää mittarin määrittäjärajaa.



KUVIO 12. Synteettisten maanäytteiden PID-mittaus- ja laboratorioanalyysitulokset

6.1.3 Maanäytteiden mittaukset PID-kenttälaitteilla

Maaperätutkimuksissa kaikki otetut maanäytteet mitattiin PID-kenttälaitteilla. Referenssimittaria käytettiin kuitenkin ainoastaan iskuputkella otettuihin näytteisiin, koska suurimman haitta-ainepitoisuuden kerros tunnettiin jo ensimmäisen tutkimuspisteen jälkeen.

Ryhmän R5 läpivirtausottimella ja kierrekairalla ottamissa näytteissä TVOC C₅–C₁₀-pitoisuus on huomattavasti pienempi kuin iskuputkella tai Dual Tubella otetuissa näytteissä. Iskuputkella saatu suurin TVOC C₅–C₁₀-pitoisuus on yli kolminkertainen verrattuna läpivirtausottimella saatuun analyysitulokseen. PID-kenttälaitteen mittaustulos ei kuitenkaan läpivirtausottimella otetun näytteen kohdalla ole ylittänyt mittausaluetta (1 000 ppm), joten on mahdollista, että näytteenottokohdassa on ollut pienempi haitta-ainepitoisuus.

Useassa 1–2 metrin näytesyvyuden näytteessä mitattu pitoisuus on yli 1 000 ppm, jolloin Gas Alert Micro 5 PID:n mittaustulos on ylittynyt. Käytetyn Multirae PGM-50 -mittarin pumpun heikko kunto ja teho vaikuttivat mittaustuloksiin ja mittaustulos on usein jäänyt huomattavasti pienemmäksi kuin laboratorioanalyysissä todettu pitoisuus. Tutkimuksissa otettujen maanäytteiden (R5) PID-mittaus- ja laboratorioanalyysitulokset ovat esitettyinä taulukossa 7 ja kuviossa 13.

TAULUKKO 7. Maanäytteiden (R5) PID-mittaus- ja laboratorioanalyysitulokset

Näytteenotin	Näytesyvyys (m)	Laboratorio-analyysitulokset TVOC C ₅ -C ₁₀ ¹⁾ (mg/kg)	PID-kenttälaitteet ja mittaustulokset (ppm)		
			SYKE:n referenssi-mittari ²⁾	Gas Alert Micro 5 PID	Multirae PGM-50
Iskuputki	0,0–0,5	-	29,1	27	34,6
	0,5–1,0	835	288,6	247	Ei tulosta ⁴⁾
	1,0–2,0	3550	1832,6	> 1000 ³⁾	81
	2,0–3,0	-	1815,9	> 1000 ³⁾	146
Dual Tube	0,0–0,5	Ei näytettä			
	0,5–1,0	570	-	230	74
	1,0–2,0	3000	-	> 1000 ³⁾	330
Läpivirtausotin	0,0–1,0	Ei näytettä			
	1,0–2,0	970	-	805	337
Auger	0,0–1,0	Ei näytettä			
	1,0–2,0	2000	-	> 1000 ³⁾	317

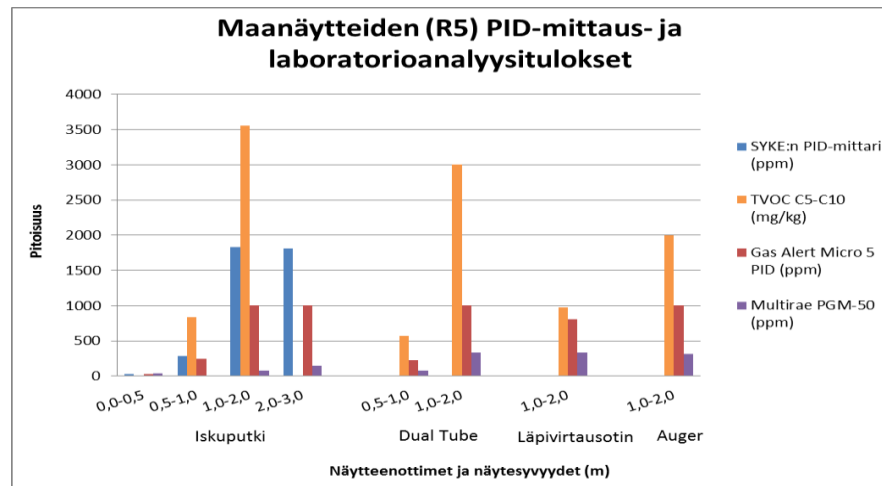
- ei mitattu/analysoitu

¹⁾ Ilmoitettu pitoisuus on rinnakkaisten analyysitulosten keskiarvo.

²⁾ SYKE:n käyttämä PID-kenttälaitte VOC-vertailukokeessa: RAE Systems Inc, ppbrae 3000.

³⁾ Mittaustulos ylittää mittarin määrittäjärajaa.

⁴⁾ Mittaus jätetty väliin laitteessa olleen teknisen vian vuoksi.



KUVIO 13. Maanäytteiden (R5) PID-mittaus- ja laboratorioanalyysitulokset

6.2 Maanäytteiden laboratorioanalyysitulokset

Kaikkien osallistujaryhmien maanäytteiden laboratorioanalyysitulokset ovat esitettyinä liitteessä 2. Liitteen taulukossa on ilmoitettu maanäytteiden bentseeni-, tolueeni-, etyylibentseeni-, m- ja p-ksyleeni-, o-ksyleeni- ja TVOC C₅–C₁₀-pitoisuudet osallistujaryhmittäin (R1–R8) sekä maanäytteiden ottamiseen käytetyt näytteenottovälineet ja mahdolliset metanolikestävöinnit.

7 TULOSTEN TARKASTELU JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon saadun tilastollisen tutkimusaineiston määrä, joka on yksiselitteisten päätelmien tekemiseksi suhteellisen vähäinen. Lisäksi laboratorioanalyysitulosten tulkittavuuteen vaikuttavat maaperän heterogeenisyys sekä tutkimuskohteessa olevan pilaantuneisuuden ikä. Pilaantuneisuuden aiheuttanut toiminta tapahtui tutkimuskohteessa jo noin 1960-luvulla, joten osa tutkituista yhdisteistä on haihtunut, liuennut tai hajonnut maaperästä ennen näytteenottoajankohtaa. Tämä osoittautuu vertailtaessa tuoreen bensiinin TVOC- ja BTEX-yhdisteiden pitoisuuksia tutkimuksissa saatuihin analyysituloksiin.

7.1 Kenttätyöskentelymenetelmien epävarmuustekijät

7.1.1 Näytteenottomenetelmät

Ennakkokyselyn vastausten perusteella osallistujaorganisaatioilla on hyvin poikkeavia toimintatapoja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden näytteenotossa. Tähän pääsyyinä ovat organisaatioiden sisällä tapahtuva koulutus ja näytteenottajilla käytössä olevat erilaiset näytteenottokäytännöt. Näytteenottokäytäntöihin vaikuttavat ensisijaisesti näytteenottajalla oleva koulutus ja kokemus tehtävään sekä menetelmän todettu käytännöllisyys kenttäolosuhteissa. Ennakkokyselyssä ilmoitettu toimintatapa ei välttämättä toteutunutkaan kenttäolosuhteissa, vaan näytteenottajat käyttivät omia toimintatapojaan näytteiden ottamiseen.

Epävarmuustekijänä näytteenottajan kokemattomuus tai koulutuksen vähäisyys on huomattava, sillä suoritettujen kenttätutkimusten laatu on ympäristötekniikan tutkimusten edustavuuden kannalta merkittävä. Kokenut näytteenottaja kykenee edustavan näytteenoton lisäksi myös muuttamaan näytteenottosuunnitelmaa tarpeen vaatiessa, mikäli suunniteltu toimintatapa ei ole tapauskohtaisesti kenttäkelpoinen.

7.1.2 Näytteenottovälineet

Olettamuksena näytteenottimista oli, että Dual Tube on VOC-yhdisteitä tutkittaessa paras mahdollinen näytteenottoväline, koska haihtuvat yhdisteet pysyvät hyvin putkessa ja putki on helppo tyhjentää. Tässä tutkimuksessa saadut tutkimustulokset eivät kuitenkaan tue kyseistä olettamusta. On kuitenkin huomioitava, että sisäputkiotinta käytettäessä sille suunniteltua halkaisupöytää ei ollut käytettävissä ja halkaiseminen puukolla tai mattoveitsellä katsottiin olevan haastavaa ja työturvallisuuden kannalta vaarallista. Näyte jouduttiin poistamaan putkesta mekaanisin keinoin hakkaamalla, ravistelemalla tai työntämällä maa-ainesta putken toisesta päästä apuvälinettä käyttäen. Tämä on saattanut vaikuttaa tutkimustuloksiin ja käsitykseen näytteenottimen käytännöllisyydestä.

Kuviossa 13 on havaittavissa, että läpivirtausotinta käytettäessä maaperässä todettu haitta-ainepitoisuus on huomattavasti alhaisempi kuin iskuputkella, Dual Tubella tai augerilla otetuissa näytteissä. Yksittäistuloksena ero on merkittävä, mutta ottaen huomioon kaikkien osallistujien maanäytteiden analyysitulokset, voidaan pitää todennäköisenä, että maaperässä ei kyseisellä kohdalla ole ollut yhtä suurta haitta-ainepitoisuutta ja tulosten epätarkkuus johtuu pilaantuneisuuden epätasaisesta jakautumisesta maaperään. Tämä vahvistuu vertailtaessa vastaavanlaisesti muiden ryhmien analyysituloksia käytettyihin näytteenottovälineisiin, jolloin sama epävarmuustekijä on havaittavissa satunnaisesti eri näytteenottimien välillä. Kaikilla näytteenottimilla siis todennettiin pieniä ja suuria maaperän haitta-ainepitoisuuksia, eikä säännöllisyyttä erojen välillä ole havaittavissa. Tulokset viittaavat siihen, että näytteenottovälineen valinnalla ei tässä työssä vertailtavina olleiden näytteenottimien osalta katsota olevan merkitystä saatuihin tutkimustuloksiin.

Iskuputkea käytettäessä kolme osallistujaryhmää (R5, R6, R8) joutui käyttämään paineilmaa näytteen saamiseen ulos putkesta. Näistä yhden ryhmän (R8) analyysituloksissa voidaan todeta huomattavasti pienempi VOC-yhdisteiden pitoisuus kuin vertailtavina olevissa tuloksissa. Tämä voi viitata siihen, että paineilmalla on ollut alentava vaikutus haihtuvien yhdisteiden pitoisuuteen yhden näytteen kohdalla. Tavanomaisesti paineilmaa joudutaan käyttämään tilanteissa, joissa hieno-

aines on putkessa niin tiiviisti, että ilma ei pääse siitä huuhtoutumaan lävitse, vaan työntää maa-aineksen ulos putkesta. Tällöin paineilman käytöllä ei teoreettisesti tulisi olla merkitystä näytteen edustavuuden kannalta, sillä ilma ei virtaa näytteistettävän maa-aineksen läpi kuljettaen VOC-yhdisteitä pois näytteestä. Epävarmuustekijänä VOC-yhdisteiden näytteenotossa paineilman käyttö on kuitenkin mahdollinen ja sen käyttöä tulisi välttää.

Augeria käytettäessä näytteistettävä maa-aines joutuu ylösnoston jälkeen olemaan välittömästi koko pituudeltaan ilman kanssa kosketuksissa. Tämä edesauttaa yhdisteiden altistumista erilaisille epävarmuustekijöille. VOC-yhdisteitä tutkittaessa näytteet tuleekin ottaa avokierteisestä kierrekairasta nopeasti sekä huomioiden virhetekijät poistaen näytemateriaalin pintakerros ja ottamalla näyte mahdollisimman tuoreesta maa-aineksesta.

Näytteenottokohteen maaperässä olleen pehmeän hienoaineksen vuoksi kitkasta aiheutuvaa näytteen lämpenemistä ei aistinvaraisesti havaittu. Tutkimuskohteissa, joissa iskettävillä näytteenottimilla on kairattava esimerkiksi kivien läpi, on huomattavasti suurempi riski näytteen lämpenemiseen ja lämmön vaikutukseen VOC-yhdisteiden pitoisuuksien kannalta.

Näytteenottovälineiden huolellinen puhdistaminen kenttäolosuhteissa osoittautuu näytteenotossa usein hankalaksi, kuten tässäkin tutkimuksessa. Kentällä vesipesun mahdollisuutta ei välttämättä ole eikä talviolosuhteissa veden käyttäminen onnistu. Ristiinkontaminoitumisen riski on tällöin suuri, sillä haitta-aineet saattavat kulkeutuvat näytteenottimen mukana muihin näytemateriaaleihin. Dual Tuben etuna voidaankin pitää kertakäyttöisiä näyteputkia, jolloin puhdistamisesta koituvaa ongelmaa ei ilmaannu. Muiden näytteenottimien puhdistaminen tulisi suorittaa vähintään paperia käyttämällä tai mikäli puhdistamisen mahdollisuudet ovat vähäiset, tulee mahdollisuuksien mukaan näytteet ottaa ensin vähiten pilaantuneista kohdista.

7.1.3 Näyteastiat ja näytteiden säilytys

Osallistujaryhmien ottamien ei-kestävyiden ja kestävyiden näytteiden analyysituloksia tarkasteltaessa on viitteitä siihen, että näytteiden säilöminen lasias-

tioihin alentaa VOC-yhdisteiden pitoisuuksia. Kahdella lasisia näyteastioita käyttäneellä ryhmällä (R4, R7) kentällä metanolikestäväidyt näytteet antoivat suuremmat VOC-yhdisteiden pitoisuudet kuin ei-kestäväidyt näytteet. Tämä antaa viitteitä siihen, että säilömisen aikana lasipurkeista on hävinnyt osa haihtuvista yhdisteistä ilman metanolin käyttöä. On kuitenkin huomioitava, että ainoastaan kaksi ryhmää käytti lasiastioita näytteiden säilömiseen ja tästä syystä viitteitä kaasutiiviiden näytteenottopussien paremmuudesta on ainoastaan vähän. Lasiastioissa olleiden ei-kestävöityjen maanäytteiden pienemmät analyysitulokset voivat johtua myös siitä, että lasiastian tiivistetystä näyteaineksesta laboratorion on ollut vaikea ottaa edustavaa osanäytettä laboratorion kokeeseen. Näytteenottopusseja voidaan kuitenkin suositella haihtuvien yhdisteiden näytteenotossa, sillä ne painavat vähemmän kuin lasiset astiat, vievät vähemmän tilaa eivätkä rikkoutu yhtä helposti.

Tutkimuksissa todettiin osittain puutteita näytteiden suojaamisessa auringon säteilyltä ja kylmäsäilytyksessä. Osa näytteistä jätettiin suojaamatta valolta suhteellisen pitkiksi ajoiksi tai käytetyissä kylmälaukuissa ei ollut kylmävaraajia. Tämä on saattanut madaltaa tutkittujen näytteiden haitta-ainepitoisuuksia ja vaikuttanut täten saatuihin analyysituloksiin.

7.1.4 Metanolikestäväointi

Metanolikestäväöityjen ja kestäväimättömien näytteiden analyysitulokset eivät anna viitteitä siihen, että metanolin lisääminen kenttäolosuhteissa vaikuttaisi positiivisesti tai negatiivisesti tutkimustuloksiin. Tämän tutkimuksen osalta metanolikestäväöintiin tai sen tekemättä jättämiseen ei siis liity epävarmuutta aiheuttavia tekijöitä. Taulukossa 8 on esitetty metanolikestäväöityjen näytteiden kappalemäärät sekä laboratorioanalyysitulosten eroavaisuudet (korkeampi–matalampi pitoisuus) verrattuna kestäväimättömiin maanäytteisiin.

TAULUKKO 8. Metanolikestävöityjen näytteiden kappalemäärät sekä laboratorioanalyysitulosten eroavaisuudet verrattuna kestäväimättömiin näytteisiin

Aine	Pitoisuus (mg/kg k.a.)	Korkeampi pitoisuus (vrt. kestäväimätön näyte)	Matalampi pitoisuus (vrt. kestäväimätön näyte)
C₅-C₁₀	< 1 000	6 kpl	3 kpl
	> 1 000	0 kpl	1 kpl
Bentseeni	< 1	3 kpl	1 kpl
	> 1	3 kpl	4 kpl

7.2 Näytteenottovälineiden ja -menetelmien käyttökelpoisuus kentällä

Näytteenottomenetelmänä käytetty porakairanäytteenotto soveltuu hyvin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden näytteenottoon. Porakairanäytteenoton etuina tässä tutkimuksessa olivat näytteiden edustavuus, näytteenoton nopeus, VOC-yhdisteiden vähäinen haihtuminen tutkimushetkellä ja näytteenottimien soveltuvuus hienoainekselle.

Kaikki tässä työssä käytetyt ja vertailtavana olevat näytteenottimet ovat tutkimustuloksiin perustuen edustavuuden kannalta käyttökelpoisia VOC-yhdisteiden näytteenotossa. Näytteenottovälineisiin ja -menetelmiin kohdistuvat erot ovat lähinnä nopeuteen ja helppokäyttöisyyteen perustuvia eroavaisuuksia. Taulukossa 9 on esitetty näytteenottovälineistä tehtyjä havaintoja.

TAULUKKO 9. Näytteenottovälineistä tehtyjä havaintoja

Näytteenotin	Hyvää	Huonoa	Huomioita
Iskuputki	Soveltuu kaikille maalajeille, helppo tyhjentää, näytteenotto myös pohjaveden pinnan alapuolelta (siivilä)	Paineilman käyttö saattaa olla välttämätöntä (mm. hienoaines), vaikea puhdistaa, näytteen mahdollinen lämpeneminen	Lämpenemistä tapahtuu lähinnä iskettäessä kiviseen maaperään. Mahdollisuus käyttää huuhtoutumista vähentävää siivilää.
Dual Tube	Kertakäyttöinen muoviputki (puhdas ja tiivis), maalajien tarkkailtavuus	Tyhjennys, rikkoutumisvaara, kustannusten lisääntyminen	Näyteputki tulisi halkaista, jotta näytteenottimen köytöstä saataisiin etua.
Läpivirtausotin	Tyhjennys ilman paineilmaa tiheistäkin maalajeista, tyhjennys ei vaadi väliaikaista näyteastiaa	Vaatii apuvälinettä tyhjentämiseen, näytteenottimen pituus (näytepituus 32–35 cm), lyhyt näytteenotin sekoittaa maakerroksia	Apuvälineen käyttö saattaa hidastaa ja hankaloittaa putken tyhjentämistä. Saatavilla on myös pidempiä läpivirtausottimia.
Auger	Soveltuu hyvin hienoaineksesta koostuvaan maaperään, maakerrosprofiilin tarkkailtavuus, ei lämmitä näytettä	Näytteen pitkäaikainen altistuminen ilmalle, kontaminaatoriski putkea ylösnostettaessa, näytesyvyyden epätarkkuus, ei sovellu kiviseen, löyhään tai vetiseen maaperään	Kierrekairaa voidaan käyttää yhdessä suojaputken kanssa, joka estää maa-aineksen sekoittumisen ylösnoston aikana. Näyte tulee ottaa nostetun näytepylvään sisältä.

Iskuputkinäytteenotin osoittautui tutkimuksissa nopeimmaksi ja käytettävyydeltään parhaimmaksi näytteenottovälineeksi. Tutkimustulosten perusteella näytteiden edustavuus ei poikennut muista näytteenottimista. Putken tyhjentäminen paineilmalla kuitenkin antoi viitteitä siihen, että paineilman käyttö vaikuttaa haihtuvien yhdisteiden pitoisuuteen näytemateriaalissa. Putki saatiin kuitenkin lähes poikkeuksetta tyhjennettyä ilman paineilmaa hienoaineksesta riippumatta.

Apuvälineitä näytteenottimen tyhjentämiseen tarvittiin Dual Tubella ja läpivirtausottimella. Apuvälineiden käyttö hidasti ja hankaloitti näytteenottoa. Sisäputkiottimen näyteputken avaamista sille suunnitellulla halkaisupöydällä ei suoritettu, joten halkaisupöydän kenttäkelvopoisuudesta ja käytännöllisyydestä ei tässä tutkimuksessa ole vertailuaineistoa.

Käytetyn läpivirtausottimen ja augerin lyhyen pituuden vuoksi näillä näytteenottimilla jouduttiin ottamaan useampi osanäyte yhden metrin syvyysväliä kuvaavaa

kokoomanäytettä varten. Osanäytteiden ottaminen oli osittain hankalaa ja hidasta. Tutkimustuloksissa ei kuitenkaan ole viitteitä siihen, että näyteastian useamman avaamisen tai kokoomanäytteiden ottamisen seurauksesta haihtuvien yhdisteiden määrä olisi vähentynyt näyttemateriaalista. Edustavaa kokoomanäytteenottoa voidaan siis suorittaa myös haihtuvia yhdisteitä tutkittaessa. Menetelmän käyttö kuitenkin kasvattaa virhemarginaalia tapauskohtaisesti, joten VOC-yhdisteitä tutkittaessa kokoomanäytteenottoa tulisi suorittaa ainoastaan harkitusti ja tilanteen vaatiessa.

Metanolikestävöinti on kenttäolosuhteissa mahdollista suorittaa turvallisesti ja edustavasti. Kentällä suoritettulla kestäväinnillä ei kuitenkaan todettu olevan positiivista eikä negatiivista vaikutusta näytteiden edustavuuteen. Tästä syystä menetelmän käyttöä tulisi harkita lähinnä tutkimusten luonteen, aikataulun ja mahdollisuuksien mukaisesti tapauskohtaisesti. Metanolikestävöintiin tulisi kuitenkin aina käyttää leveäsuisia ja laboratoriossa esivalmisteltuja lasiastioita. Metanoliin siirretyn kokoomanäytteen tulisi myös olla riittävän suuri (noin 25 g) ja sisältää osanäytteitä esimerkiksi 4–5 kappaletta koko näyttemateriaalia edustavasti. Metanoliastiat suositellaan hankittavaksi laboratorion, joka suorittaa näytteiden analysoinnin.

7.3 Kenttälaitteiden luotettavuus

Kenttämittaustulosten tulkitsemista hankaloittaa PID-kenttälaitteen toimintaperiaatteen ja laboratorioanalyysien eroavaisuudet, sillä PID-kenttälaitte ilmoittaa vasteen lähinnä haihtuvista yhdisteistä, jotka ovat välittömästi näytteenottohetkellä haihtumassa ja mittaushetkellä jo haihtuneet näyttemateriaalista kaasufaasiin. Laboratorioanalyysi taas mittaa kaikki maaperässä olevat VOC-yhdisteet niiden höyrystymisherkkyydestä riippumatta, joten analyysitulokset kattaa myös maapartikkeleihin kiinnittyneempänä olevat yhdisteet. Tästä syystä näyteastian kaasufaasista mitattua VOC-yhdisteiden ppm-pitoisuutta ei voida muuttaa suoraan maaperässä olevaksi mg/kg-pitoisuudeksi. Tämä osoittautuu vertailtaessa maanäytteiden laboratorioanalyysien tuloksia PID-kenttälaitteiden ilmoittamiin vasteisiin, jotka eivät korreloi analyysitulosten kanssa.

Suurin osa osallistujien käyttämistä kenttälaitteista olivat henkilösuojaukseen suunniteltuja Gas Alert Micro 5 PID -kaasuhälyttimiä. Kyseistä mallia ei ole tarkoitettu käytettäväksi maaperätutkimuksiin. Tämä näkyy mittarin ominaisuuksista, koska vahvasti pilaantuneissa kohteissa mittarin ylämääritysraja (1 000 ppm) ylittyy helposti. Toistuvat määritysrajojen ylittävät mittaukset tai erittäin suuret pitoisuudet altistavat laitteen myös rikkoutumiselle, sillä laitteen sensoria ei ole suunniteltu mittamaan mittausalueen ylittäviä pitoisuuksia. Lisäksi laitteen valmistaja BW Technologies by Honeywell ilmoittaa, että mittaria ei tulisi käyttää alle -10 °C:n lämpötiloissa, mikä on Suomen talviolosuhteisiin nähden ongelmallista.

Maaperänäytteiden PID-mittauksissa referenssimittarin ilmoittama vaste osoittautui edustavimmaksi etenkin suurissa pitoisuuksissa, sillä käytetyimmän Gas Alert Micro 5 PID:n ylämääritysraja ei mahdollistanut yli 1 000 ppm:n pitoisuusmäärittystä. Multirae PGM-50 -kenttälaitte ei monesti yltänyt edustavaan tulokseen ja huonon pumpputehonsa vuoksi mittaukset kestivät pääosin useita minuutteja.

Rakenteellisista ominaisuuksista PID-kenttälaitteissa olevan imupumpun teho vaikuttaa ratkaisevasti laitteen ilmoittamaan vasteeseen ja mittaustuloksen luotettavuuteen. Referenssimittarin pumpputeho oli huomattavasti tehokkaampi kuin muissa käytetyissä kenttälaitteissa. Lisäksi Gas Alert Micro 5 PID:n pumppu sijaitsee ennen UV-lamppua, jolloin pumppuun jäi haihtuvia yhdisteitä mittausten jälkeen. Useita näytteitä jouduttiinkin mittaamaan, vaikka edellisen mittauksen tulos ei ollut täysin nollaantunut (mittauksen pohjalla 3–17 ppm). Tämä ei kuitenkaan kyseisten tutkimusten osalta vaikuttanut ratkaisevasti mittaustuloksiin, sillä mitatut haitta-ainepitoisuudet olivat reilusti mittaustulosten pohjalla olevia arvoja suuremmat. Laitteen pumppuun jääneet yhdisteet voivat aiheuttaa virheen myös silloin, jos laite sammutetaan ennen mittaustuloksen nollautumista. Tällöin pumppuun jääneet yhdisteet vaikuttavat laitteen käynnistyksen yhteydessä automaattisesti tapahtuvaan puhdasilmakalibrointiin, sillä kalibrointi tapahtuu VOC-yhdisteitä sisältävällä ilmalla.

Stabiilia mittaustulosta hankaloittaa pumpputehon lisäksi pitkän imuletkun käyttö. Imuletkun on myös oltava valmistettu oikeanlaisista materiaaleista, sillä tiettyjen

muovien, kuten silikonin (mm. Tygon-letku), on todettu absorboivan VOC-yhdisteitä madaltaen tai jopa kokonaan poistaen yhdisteiden pitoisuuksia mitattavasta ilmasta. Tässä tutkimuksessa käytetyt imuletkut olivat pääosin teflonpäällysteisiä. Teflon on hyväksi todettu imuletkun sisämateriaali VOC-yhdisteitä tutkittaessa.

Tässä tutkimuksessa todettuja kenttämittauksia häiritseviä systemaattisia tekijöitä olivat vesisateesta johtuva ilmassa ollut runsas vesihöyry ja tutkimusten aikaiset lämpötilavaihtelut. Lisäksi imuletkun osittainen tukkeutuminen näytepussiin todettiin yhdessä tapauksessa madaltaneen mittaustulosta (kuvio 12, R7). Määrittämättömistä virhetekijöistä johtuvia selviä virhemittauksia on nähtävissä kuviossa 11 (R3) ja kuviossa 12 (R2). Kairakoneen pakokaasut todettiin sisältävän VOC-yhdisteitä noin 20 ppm, joten kairakone sammutettiin mittausten ajaksi. Taulukossa 10 on esitetty yhteenveto kenttälaitteista tehdyistä havainnoista.

TAULUKKO 10. Yhteenveto kenttälaitteista tehdyistä havainnoista

Kenttälaitte	Hyvää	Huonoa	Huomioita	
Gas Alert Micro 5 PID	Helppokäyttöinen, pieni ja kevyt, edullinen	Pieni mittausalue, pitkä nollausaika suurista tuloksista, pumpun sijainti ennen UV-lamppua, laite ei ole suunniteltu tutkimustarkoitukseen	Laite on henkilösuojain. Pitkän imuletkun käyttö häiritsee tuloksen taantumista. Lampun ja sensorin puhdistaminen on vaikeaa.	Kaasuhälytintä
Multirae PGM-50	Helppo käyttää, pieni ja kevyt, edullinen	Reagointi- ja mittausaika, mittaustarkkuus, laite ei ole suunniteltu tutkimustarkoitukseen	Käytetyn laitteen pumpputeho oli heikko verrattuna muihin laitteisiin (mittaukset saattoivat viedä useita minutteja). Lampun ja sensorin puhdistaminen on vaikeaa.	
Minirae 2000	Mittausalue ja -aika, pumpputeho, data-logger	Valmistajan ilmoittama pakkasenkesto	Laitteen koko on suuri verrattuna pieneen henkilösuojaimen.	Kenttämittareita
Minirae 3000	Mittausalue ja -aika, pumpputeho, akun kesto, data-logger		Laitteen koko on suuri verrattuna pieneen henkilösuojaimen.	
Ppbrae 3000	Mittausalue, pumpun teho, akun kesto, vasteaika, PID lampulle ja sensorille pääsy ilman työkaluja, data-logger		Mittarissa on sisäänrakennettu lämpötila- ja kosteusanturi kompensointiin. Laitteen koko on suuri verrattuna pieneen henkilösuojaimen.	

8 YHTEENVETO

Kenttätyöskentelymenetelmien vaikutuksista tutkimustuloksiin merkittävin osa liittyy näytteenottajan toimintatapoihin kentällä. Organisaatioiden ohjeet VOC-yhdisteiden näytteenottoon ovat usein ainoastaan yleisellä tasolla, koska toimintatavat kentällä ovat lähinnä kohde- ja tapauskohtaisia. Tästä syystä yleispätevän ohjeistuksen laatiminen on vaikeaa ja näytteenottajien toimintatavat vaihtelevat. Toimintatapoihin vaikuttavat ensisijaisesti näytteenottajan koulutus ja näytteenotkokokemus. Kokenut ja VOC-yhdisteiden ominaisuuksista tietoinen näytteenottaja osaa työskennellessä tunnistaa ja huomioida erilaiset virhelähteet. Virhelähteiden tunnistaminen mahdollistaa ennaltaehkäisemään ja välttämään epävarmuustekijöitä sekä ottamaan tunnistetut virhelähteet huomioon tuloksia tarkasteltaessa ja johdopäätöksiä tehtäessä.

Kenttätyöskentelyyn liittyvistä epävarmuustekijöistä näytteenottovälineen valinnalla ei tutkittujen näytteenottimien osalta todeta VOC-yhdisteitä tutkittaessa olevan vaikutusta tutkimustuloksiin. Maaperän heterogeenisyydellä ja muilla näytteenottoon liittyvillä käytännöillä on todennäköisesti suurempi vaikutus tutkimustuloksiin kuin näytteenottimen valinnalla. Täten kaikki tässä tutkimuksessa käytetyt näytteenottimet soveltuvat VOC-näytteenottoon vastaavanlaisissa tilanteissa ja ne ovat käyttökelpoisia kenttäolosuhteissa oikein käytettyinä. Näytteenottimien eroavaisuudet liittyvät lähinnä välineiden soveltumiseen erilaisille maalajeille, näytteenottonopeuteen ja helppokäyttöisyyteen. Käytettävyydeltään monipuolisimmaksi näytteenottimeksi osoittautui tässä tutkimuksessa iskuputki. Kaikkien näytteenottimien käyttöön kuitenkin liittyy epävarmuustekijöitä ja käyttörajoitteita, jotka tulee huomioida VOC-yhdisteitä tutkittaessa. Keskeisimpinä suosituksina näytteenottimien käytöstä voidaan katsoa, että iskuputkella paineilmaa ei tulisi käyttää ja läpivirtausotinta käytettäessä putken pituuden tulisi olla noin metri.

Kenttätyöskentelyyn liittyvistä epävarmuustekijöistä metanolikestävöinnillä tai kokoomanäytteiden ottamisella ei todeta olevan systemaattisia vaikutuksia analyysituloksiin. Maanäytteiden metanolikestävöintiin tulisi kuitenkin käyttää esivalmisteltuja leveäsuuisia lasiastioita, joihin maa-ainesta tulee siirtää edustavasti koko näytemateriaalia kuvaavasti (4–5 osanäytettä) ja riittävä määrä (vähintään 25

g) siten, että koko näyteainees on kosketuksissa metanolin kanssa. Metanolin käytöstä tulisi myös keskustella näytteet analysoivan laboratorion kanssa ennen tutkimusajankohtaa sekä sopia näyteastioiden esivalmistelusta ja hankkimisesta.

Kaasutiiviit näytteenottopussit soveltuvat hyvin haihtuvien yhdisteiden maaperänäytteenotossa näyteastioiksi. Tutkimuksessa saatiin lievää näyttöä siitä, että maanäytteiden säilöminen lasiastioihin ilman metanolia alentaa näytteessä olevia VOC-yhdisteiden pitoisuuksia. Vertailumateriaalia kaasutiiviiden näytteenottopussien paremmuudesta on kuitenkin vähän, sillä ainoastaan kaksi ryhmää käytti lasiastioita näytteiden säilömiseen ilman metanolia. Kaasutiiviiden näytepussien etuina ovat kuitenkin niiden keveys ja vähäinen tilanvienti. Näytteen vastaanottavan laboratorion on myös helpompi käsitellä näytepussissa olevaa maa-ainesta kuin lasiastiassa olevaa tiiviiksi paineltua maata.

Eri PID-kenttälaitteiden kyky havaita VOC-yhdisteitä vaihtelee huomattavasti. Laitteet kuitenkin soveltuvat hyvin semikvantitatiiviseen tutkimukseen kenttäolosuhteissa, sillä käyttötarve tavanomaisesti kohdistuu ainoastaan haihtuvien yhdisteiden havaitsemiseen ja alustavan pitoisuusarvion (suuri–pieni) saamiseen. PID-kenttälaitteen mittaustulosta ei kuitenkaan voida suoraan muuttaa maaperän haitta-ainepitoisuudeksi (mg/kg), sillä PID-kenttälaitte mittaa ainoastaan huokoskaasussa olevaa haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuutta (ppm).

Tässä tutkimuksessa saadun aineiston perusteella PID-kenttälaitteen pumpun teho on ratkaiseva edustavan mittaustuloksen saamiseksi. Mittauksen edustavuuteen vaikuttavat pumpputehon lisäksi pitkän imuletkun käyttö ja silikonista valmistetut imuletkut; pitkän letkun käyttö hankaloittaa mittaustuloksen tasaantumista, kun taas silikoniletkua käytettäessä VOC-yhdisteitä on todettu absorboituvan letkuun. Lisäksi mittaustuloksia merkittävästi rajoittavana tekijänä todettiin kaasuhälyttimissä oleva alhainen mittausalue ja sen aiheuttamat ongelmat, sillä vahvasti pilaantuneessa kohteessa tarkempien pitoisuustasojen arviointi mittausalueen ylityttyä ei ollut mahdollista. PID-mittaus tulisi kuitenkin suorittaa kaikista laboratorioon lähetettävistä näytteistä, jotta laitteen näyttämää vastetta voidaan myöhemmin käyttää maaperän VOC-pitoisuustasojen arvioimiseen, vaikka laboratorioanalyysijä ei kyseisistä näytteistä tehtäisi.

LÄHTEET

PAINETUT LÄHTEET

Alén, R. 2009. Kokoelma orgaanisia yhdisteitä: ominaisuudet ja käyttökohteet. Jyväskylä: Gummerus.

Antson, H., Hakala, I., Karjalainen, A., Koivula, K., Gyllenberg, P., Hirvikallio, H., Lahti, J., Soljamo, K., Silvo, K., Silander, S., Tikkanen, S. & Villikka, J. 2008. Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT) liuottimia käyttävässä pintakäsittelyssä. Suomen ympäristö 23/2008. Helsinki: Edita Prima Oy.

Björklöf, K., Nikunen, S., Westerholm, H., Kähkölä, T., Vepsäläinen, M., Nuutinen, J. & Leivuori, M. 2012. Haihtuvien yhdisteiden näytteenoton vertailukoe. SYKE vertailu 14/2012.

Bowles, J. E. 1988. Foundation analysis and design. Fourth Edition. McGraw-Hill, Inc.

Heikkinen, P. 2000. Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä. Tutkimusraportti 150. Geologian tutkimuskeskus. Espoo.

Kanerva, K., Karkela, L. & Valste, J. 2002. Katalyytti. Orgaaninen kemia. 1.-4. painos. Porvoo: WS Bookwell Oy.

Kousa, A., Väkevä, O., Koskentalo, T. & Weckström, M. 2008. Ilmanlaatu Uudenmaan ympäristökeskuksen seuranta-alueella vuonna 2007. Helsinki: Edita Publishing Oy.

Laakso, K. 1999. Saastuneiden maiden tutkimiseen soveltuvia kenttämittareita. Helsinki: Oy Edita Ab.

Lepistö, J. 2006. PIMA-tutkimuksen epävarmuustekijät kenttämittauksissa. Lahden ammattikorkeakoulu, tekniikan ala. Ympäristötekniikan opinnäytetyö.

Mroueh, U.-M., Järvinen, H.-L. & Lehto, O. 1996. Saastuneiden maiden tutkiminen ja kunnostus. Teknologiakatsaus 47/96. Helsinki: Paino-Center Oy.

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäminen. Suomen ympäristö 23/2007. Helsinki: Edita Prima Oy.

Sarkkila, J., Mroueh, U.-M. & Leino-Forsman, H. 2004. Pilaantuneen maan kunnostaminen ja laadunvarmistus. Helsinki: Edita Prima Oy.

Sillanpää, P. 2007. Öljyhiilivedyillä saastuneen maan puhdistaminen puiden avulla. Tampere: Kirjapaino Oy.

Tidenberg, S., Taipale, T. & Gustafsson, J. 2009. MTBE ja TAME pohjavesirikinä Suomessa. Suomen ympäristö 29/2009. Helsinki: Edita Prima Oy.

Valtioneuvoston asetus orgaanisten liuottimien käytöstä eräissä toiminnoissa ja laitoksissa aiheutuvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjen rajoittamisesta 435/2001.

Valtioneuvoston asetus orgaanisten liuottimien käytöstä eräissä maaleissa ja laikoissa sekä ajoneuvojen korjausmaalaustuotteissa aiheutuvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjen rajoittamisesta 837/2005.

Valtioneuvoston asetus 214/2007. Asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista.

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

ELEKTRONISET LÄHTEET

Blackburn, J., Harner, E., Robbins, W., Prince, R., Clark, J., Atlas, R. & Wilkinson, J. 1993. Experimental linkage issues of petroleum site bioremediation. *Biodegradation* 4: 207-230 [viitattu 19.10.2012]. Saatavissa:

http://download.springer.com/static/pdf/302/art%253A10.1007%252F00695970.pdf?auth66=1350652975_7e07f537eaced12d133f81fba335fa1&ext=.pdf

BW Technologies by Honeywell. 2009. Gas Alert Micro5 PID. User Manual [viitattu 23.1.2013]. Saatavissa:

http://www.raeco.com/products/gasmonitoring/Honeywell-BW-GasAlert-Micro5/BW-GasAlert-Micro5_man.pdf

ELY-keskus. 2012. Päätös ympäristösuojelulain (86/2000) 78 §:n mukaisen pilaantuneen maaperän puhdistamista koskevan ilmoituksen johdosta [viitattu 10.11.2012]. Saatavissa: [http://www.ely-](http://www.ely-keskus.fi/fi/ELYkeskukset/uudenmaaney/Ymparistonsuojelu/pimapaatokset/2012/Documents/P%C3%A4%C3%A4t%C3%B6s_UUDELY_640_0700_2010.pdf)

[kes-](http://www.ely-keskus.fi/fi/ELYkeskukset/uudenmaaney/Ymparistonsuojelu/pimapaatokset/2012/Documents/P%C3%A4%C3%A4t%C3%B6s_UUDELY_640_0700_2010.pdf)

[kus.fi/fi/ELYkeskukset/uudenmaaney/Ymparistonsuojelu/pimapaatokset/2012/Documents/P%C3%A4%C3%A4t%C3%B6s_UUDELY_640_0700_2010.pdf](http://www.ely-keskus.fi/fi/ELYkeskukset/uudenmaaney/Ymparistonsuojelu/pimapaatokset/2012/Documents/P%C3%A4%C3%A4t%C3%B6s_UUDELY_640_0700_2010.pdf)

FINAS. 2000. Opas näytteenoton teknisten vaatimusten täyttämiseksi akkreditointia varten. S51/2000. Liite 7: Maaperänäytteet [viitattu 19.11.2012]. Saatavissa:

<http://www.mikes.fi/documents/upload/FINAS%20S51%202000%20Liite%207%20s.pdf>

Geoprobe Systems. 2012. Dual Tube Soil Sampling Systems [viitattu 10.11.2012]. Saatavissa: <http://geoprobe.com/dual-tube-soil-sampling-systems>

Pulkkinen, P. 2010. Maaperänäytteenotto, laatu ja tulosten hyödyntäminen. Keski-Suomen ELY-keskus. PowerPoint-esitys [viitattu 19.11.2012]. Saatavissa:

<http://www.environment.fi/download.asp?contentid=122273&lan=fi>

RAE Systems. 2002. MultiRAE PLUS. Multi-gas monitor PGM-50 [viitattu 23.1.2013]. Saatavissa: <http://www.dehs.umn.edu/PDFs/manual.pdf>

RAE Systems. 2005. MiniRAE 2000. Operation and maintenance manual [viitattu 23.1.2013]. Saatavissa:

http://www.equipcoservices.com/pdf/manuals/rae_minirae_2000.pdf

RAE Systems. 2010. MiniRAE 3000. User's guide [viitattu 23.1.2013]. Saatavissa:

http://www.raesystems.com/sites/default/files/downloads/minirae3000_userguide_halfsize_rev3.pdf

RAE Systems. 2013. PpbRAE 3000. Portable handheld VOC monitor [viitattu 9.2.2013]. Saatavissa:

<http://www.raesystems.eu/sites/default/files/downloads/ppbrae-3000-datasheet.pdf>

Ruoppa, M. 2011. Ohjeita ja yhteystietoja ympäristövahinkojen sekä luonnon poikkeustilojen varalle [viitattu 9.1.2013]. Saatavissa:

<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=133809&lan=fi>

Sisäilmayhdistys ry. 2008. Helsingin, Espoon ja Vantaan Terveelliset tilat [viitattu 8.10.2012]. Saatavissa:

http://www.sisailmayhdistys.fi/portal/terveelliset_tilat/ongelmien_tutkiminen/muut_sisailmatutkimukset/kemialliset_tutkimukset/

Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002. Ympäristögeotekninen näytteenotto-opas: maa-, huokoskaasu- ja pohjavesinäytteet [viitattu 10.1.2013]. Saatavissa:

<http://www.getunderground.fi/getfile/getfile.ashx?cid=72843&cc=3&refid=4>

Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. 2013. Soil quality. Gas chromatographic quantitative determination of volatile aromatic and halogenated hydrocarbons and selected ethers. Static headspace method (SFS-EN ISO 22155:2007) [viitattu 5.1.2013]. Saatavissa:

<http://sales.sfs.fi/sfs/servlets/ProductServlet?action=productInfo&productID=187981>

Terra Team. 2012. Iskuporaus: Iskuputket [viitattu 9.11.2012]. Saatavissa:

http://www.terra-team.fi/kairaus/iskuporaus/fi_FI/iskuputket/

Tuomi, P. & Vaajasaari, K. 2004. Monitoroidun luontaisen puhdistumisen (MLP) käyttö pilaantuneiden alueiden kunnostuksessa. Suomen ympäristö 681 [viitattu 9.1.2013]. Saatavissa:

<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=21426&lan=fi>

Työterveyslaitos. 2012a. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaispitoisuuden (TVOC) tavoitetasot teollisten työympäristöjen yleisilmassa [viitattu 11.10.2012].

Saatavissa:

http://www.ttl.fi/fi/tyoturvaluisuus_ja_riskien_hallinta/riskien_hallinta/ohjeavot_tavoitetasot_haittatekij%C3%B6ille/tavoitetasot/Documents/TVOC_tavoitetasot_final_25052012.pdf

Työterveyslaitos. 2012b. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet [viitattu 19.1.2013]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/>

US EPA. 2000. Bioaccumulation Testing And Interpretation For The Purpose Of Sediment Quality Assessment: Status and Needs [viitattu 19.10.2012]. Saatavissa: <http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/upload/bioaccum.pdf>

US EPA. 2012. Volatile Organic Compounds (VOCs) [viitattu 8.10.2012]. Saatavissa: <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>

Valtion ympäristöhallinto. 2012. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (NMVOC) [viitattu 8.10.2012]. Saatavissa:

<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=397195&lan=FI>

Valtion ympäristöhallinnon virastot. 2013. Hertta-järjestelmä [viitattu 17.3.2013]. Saatavissa:

<http://wwwp2.ymparisto.fi/scripts/mapservice/MapService.asp?cmd=MakeStartPage&Application=hearts&mode=Select&RulesAppl=povetarea>

VTT. 2012. Riskianalyysit: kemikaalien leviäminen [viitattu 11.10.2012]. Saatavissa:

http://www.vtt.fi/proj/riskianalyysit/riskianalyysit_kemikaalien_leviaminen.jsp

WHO. 1987. Indoor air quality: organic pollutants. EURO reports and Studies 111 [viitattu 8.10.2012]. Saatavissa:

http://whqlibdoc.who.int/euro/r&s/EURO_R&S_111.pdf

MUUT LÄHTEET

ALS Check Republic, s.r.o. 2012. Volatile Organic Compounds Soil Sampling [viitattu 27.11.2012]. Esite.

Penttinen, M. 2012. Dual Tube -näytteenotto [sähköpostiviesti]. Vastaanottaja Björklöf, K. Lähetetty 20.6.2012.

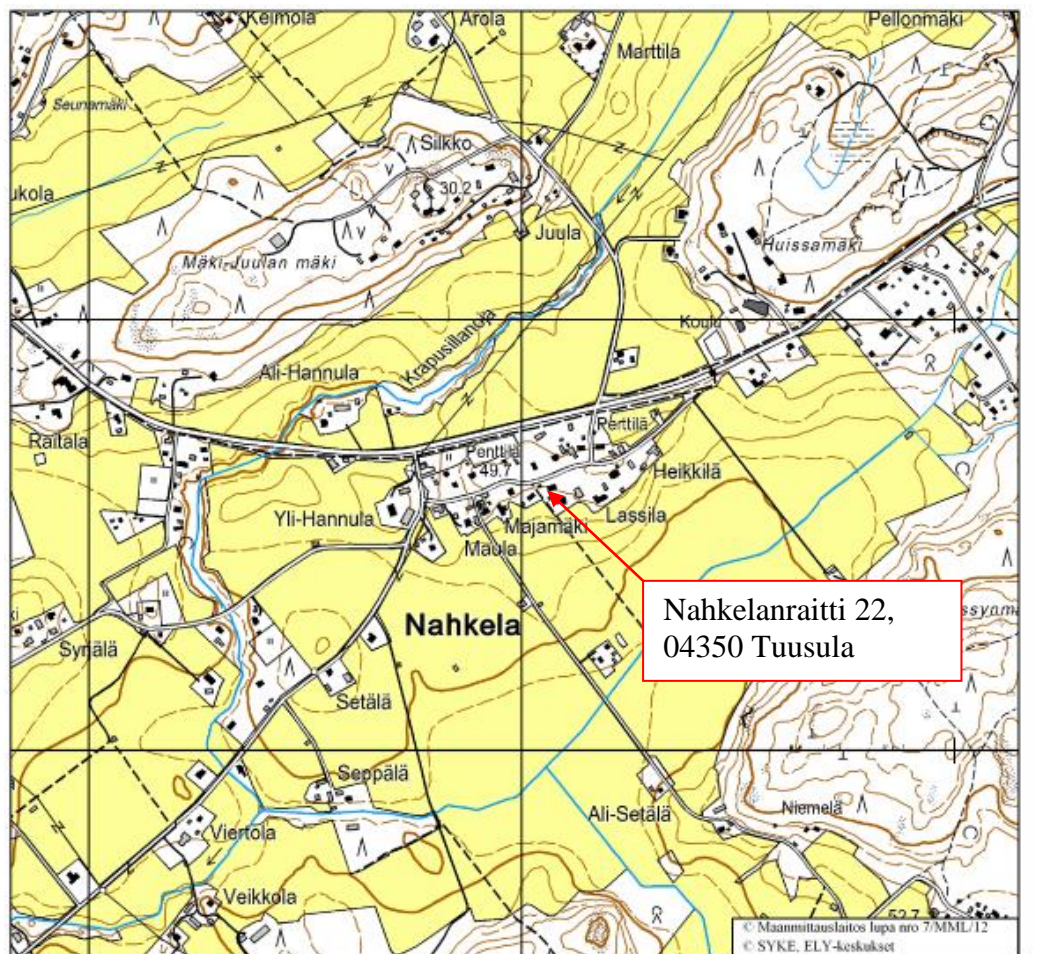
SYKE vertailun 14/2012 loppuseminaari. 2013. VOC näytteenottovertailu polttoaineella pilaantuneesta maaperästä. Helsingissä 27.2.2013.

LIITTEET

LIITE 1. Sijaintikartta

LIITE 2. Maanäytteiden laboratorioanalyysit

LIITE 1. Sijaintikartta (Valtion ympäristöhallinnon virastot 2013)



Mittakaava 1:12000 Ruutujako 1 km

Koordinaattijärjestelmä: KKJ-yk

Nurkkapisteen koordinaatit: 6699519:3384820 - 6701715:3387148



LIITE 2. Maanäytteiden laboratorioanalyysit

Maanäytteiden laboratorioanalyysit (1/4)

Selitteet:

DT = Dual Tube

PP = Pieni pitoisuus (maanäyte pienen haitta-ainepitoisuuden maakerroksesta)

SP = Suuri pitoisuus (maanäyte suuren haitta-ainepitoisuuden maakerroksesta)

M = Metanoliikestävöity näyte

SN = Synteettinen näyte

Esim. DT/PP/M = Dual Tube näytteenottimella pienen haitta-ainepitoisuuden maakerroksesta otettu metanoliikestävöity näyte

	Bentseeni	Tolueneeni	Etylibentseeni	m+p-Xyleeni	o-Xyleeni	TVOC C ₅ -C ₁₀
	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.
RYHMÄ 1						
DT/PP/M	0,83	27,09	22,17	49,26	52,96	4310,34
	0,15	3,33	2,71	14,78	18,47	5049,26
DT/SP/M	1,57	8,46	2,18	9,07	3,99	423,22
	1,33	8,34	2,18	8,95	3,87	399,03
	3,14	49,58	19,35	79,81	35,07	3022,97
SN	<0.02	<0.02	<0.02	160	0,15	160
	<0.02	<0.02	<0.02	130	0,11	130
Auger/SP	9,6	78	24	88	36	3700
	9,4	76	23	85	35	3700
DT/PP	0,27	6,6	5,9	12	14	1800
DT/SP	1,9	12	3,5	14	6,5	720
SN (avaamaton)	<0.02	<0.02	<0.02	240	0,17	240
	<0.02	<0.02	<0.02	140	0,13	140
RYHMÄ 2						
DT/PP/M	0,10	0,03	0,34	0,54	<0.02	38,01
	0,10	0,03	0,35	0,56	0,03	45,32
DT/SP/M	0,24	0,91	1,87	2,31	0,81	389,05
	0,33	2,31	2,88	3,89	2,02	489,91
	0,36	2,31	2,88	4,03	2,02	489,91
SN	<0.02	<0.02	<0.02	210	0,16	210
	<0.02	<0.02	<0.02	190	0,16	190
Iskuputki/SP	0,04	<0.02	0,21	0,33	<0.02	20
	0,06	0,02	0,28	0,47	<0.02	27
DT/PP	0,11	0,04	0,53	0,87	0,04	77
	0,1	0,03	0,47	0,79	0,04	68
DT/SP	0,91	21	23	33	21	2400
	0,76	12	13	18	12	1500

Maanäytteiden laboratorioanalyytit (2/4)

	Bentseeni	Tolueeni	Etylibentseeni	<i>m+p</i> -Xyleeni	<i>o</i> -Xyleeni	TVOC C ₅ -C ₁₀
	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.
RYHMÄ 3						
DT/PP/M	0,09	1,05	0,83	3,26	0,78	326,21
	0,10	1,02	0,82	3,15	0,75	337,46
	0,03	0,17	0,13	0,52	0,15	58,49
DT/SP/M	0,59	4,45	13,65	14,08	7,18	2011,49
	0,42	2,73	8,05	8,19	4,02	1206,90
Nollanäyte	<0.02	<0.02	<0.02	<0.04	<0.02	<5
SN	<0.02	<0.02	<0.02	160	0,15	160
	<0.02	<0.02	<0.02	180	0,17	180
Iskuputki/SP	1,6	72	51	180	79	4800
	1,2	54	41	140	61	4000
DT/SP	0,89	12	21	21	17	2300
	0,84	14	23	25	19	2500
DT/PP	<0.02	0,15	0,17	0,67	0,2	97
	<0.02	0,12	0,14	0,57	0,17	89
RYHMÄ 4						
DT/PP/M	0,04	0,79	2,94	17,93	14,08	3201,02
	0,05	0,81	2,94	23,05	17,93	3457,11
DT/SP	0,44	22,47	19,98	33,71	24,97	2996,25
	0,41	21,22	19,98	33,71	23,72	2996,25
	0,42	21,22	19,98	33,71	23,72	2871,41
SN	<0.02	<0.02	<0.02	180	0,14	180
	<0.02	<0.02	<0.02	140	0,11	140
Läpivirtausotin/SP	1,2	51	30	80	57	4100
	1	43	27	73	50	3900
DT/PP	0,08	1,6	4,5	25	19	2800
	0,05	1	3,1	17	13	2300
DT/SP	0,64	31	21	36	28	2700
	0,59	30	21	35	28	2800

Maanäytteiden laboratorioanalyysit (3/4)

	Bentseeni	Tolueeni	Etylibentseeni	m+p-Xyleeni	o-Xyleeni	TVOC C ₅ -C ₁₀
	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.
RYHMÄ 5						
DT/PP/M	0,31	0,46	3,75	5,13	0,60	900,00
	0,29	0,24	1,88	3,00	0,63	262,50
DT/SP/M	7,77	96,49	73,93	99,00	77,69	4761,90
	5,76	62,66	40,10	52,63	42,61	2882,21
Iskuputki/PP/M	0,33	0,28	2,10	3,59	0,75	272,28
	0,32	0,28	2,10	3,47	0,77	259,90
	0,32	0,27	1,98	3,34	0,71	210,40
SN	<0.02	<0.02	<0.02	140	0,11	140
	<0.02	<0.02	<0.02	120	0,1	120
Iskuputki/SP	2,9	89	37	45	53	3800
	2,4	74	33	39	47	3300
DT/PP	0,23	0,32	2,1	3	0,44	410
	0,27	0,41	2,9	4,2	0,57	730
DT/SP	3,7	48	33	44	38	3000
	4,1	51	34	45	39	3000
Iskuputki/PP	0,17	0,21	2,2	3	0,25	930
	0,17	0,27	2,2	3	0,2	740
Läpivirtausotin/SP	0,41	5,1	5,8	6,7	3,9	840
	0,48	5	6,8	7,8	3,4	1100
Auger/SP	1,9	35	18	21	21	2300
	1,5	27	14	16	17	1700
RYHMÄ 6						
DT/PP/M	0,39	3,67	7,46	10,24	2,91	1896,33
	0,35	3,41	7,08	9,48	2,65	1896,33
	0,30	2,78	5,18	7,08	2,91	1264,22
DT/SP/M	2,74	47,32	17,43	24,91	26,15	2739,73
	4,23	80,95	31,13	46,08	46,08	4234,12
Iskuputki/PP/M	0,06	0,08	0,29	0,54	0,11	55,73
	0,08	0,13	0,49	1,01	0,19	86,13
	0,09	0,11	0,51	1,01	0,18	89,93
SN	<0.02	<0.02	<0.02	160	0,14	160
	<0.02	<0.02	<0.02	150	0,12	150
Iskuputki/SP	0,09	0,99	4,4	6,9	1,5	2000
	0,05	0,66	2,7	4,2	1,2	1200
DT/SP	0,1	1,2	3,1	4,4	1,5	910
	0,1	1,6	4,6	6,5	2,1	1400
DT/PP	2,5	73	33	47	48	3400
	2,2	60	28	40	40	3300
Iskuputki/PP	0,06	0,1	0,26	0,74	0,15	99
	0,04	0,07	0,21	0,64	0,13	58

Maanäytteiden laboratorioanalyysit (4/4)

	Bentseeni	Tolueneeni	Etyylibentseeni	<i>m+p</i> -Xyleeni	<i>o</i> -Xyleeni	TVOC C ₅ -C ₁₀
	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.	mg/kg k.a.
RYHMÄ 7						
DT/PP/M	0,11	0,49	1,76	8,66	6,15	3011,29
	0,09	0,44	1,63	7,90	5,77	3136,76
DT/SP/M	4,56	102,53	37,97	151,90	62,03	3670,89
	3,80	91,14	35,44	151,90	59,49	3417,72
SN	<0.02	<0.02	<0.02	260	0,2	260
	<0.02	<0.02	<0.02	260	0,2	260
Iskuputki/SP	6,2	100	39	150	58	4000
	4,4	67	25	95	38	2800
DT/PP	0,16	1,5	4,9	16	14	2600
	0,15	1,4	4,2	14	12	2700
DT/SP	2,1	46	22	87	35	2700
	1,6	32	17	62	25	2200
SN (avaamaton)	<0.02	<0.02	<0.02	180	0,16	180
	<0.02	<0.02	<0.02	150	0,13	150
RYHMÄ 8						
DT/SP/M	1,65	84,92	44,36	82,38	64,64	4562,74
	1,65	83,65	45,63	88,72	70,98	4689,48
DT/PP/M	0,11	6,23	6,00	27,18	14,72	2265,01
	0,11	6,23	6,00	26,05	13,59	2378,26
	0,08	3,62	3,40	14,72	8,15	1585,50
Nollanäyte	<0.02	<0.02	<0.02	<0.04	<0.02	<5
Iskuputki/SP	0,2	12	12	38	23	2800
	0,19	12	12	36	22	2500
Auger/SP	0,67	37	35	160	81	6900
DT/SP	2,1	100	62	130	99	6600
DT/PP	0,12	6,5	6,1	24	14	1900
SN	<0.02	<0.02	<0.02	120	0,1	120
	<0.02	<0.02	<0.02	130	0,1	130