

Maaperänäytteenoton vertailu - näytteenotto kasasta

SYKE:n vertailu 5/2006

Irma Mäkinen ja Henrik Westerholm

Maaperänäytteenoton vertailu - näytteenotto kasasta

SYKE:n vertailu 5/2006

Irma Mäkinen¹⁾ ja Henrik Westerholm²⁾

1) Suomen ympäristökeskus

2) Neste Oil Oyj, Porvoo

Helsinki 2006

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 4/2007 |
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestää:
Suomen ympäristökeskus (SYKE), Laboratorio
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 490 123, faksi (09) 4030 0890

Julkaisu on saatavana myös internetistä:
www.ymparisto.fi/julkaisut

Edita Prima Oy, Helsinki 2007

ISBN 978-952-11-2614-7 (nid.)
ISBN 978-952-11-2615-4 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYSLUETTELO

	sivu
1 JOHDANTO	4
2 TOTEUTUS	4
2.1 Vertailun asiantuntijaryhmä, järjestäjät ja vastuuhenkilöt	4
2.2 Vertailun rahoitus	5
2.3 Osallistujat	5
2.3 Näytteenottokohteet	5
2.4 Näytteenotto	5
2.5 Näytteiden analysointi ja määrittämissuomenetelmien luotettavuus	7
3 TULOKSET, NIIDEN KÄSITTELY JA TARKASTELU	7
3.1 Erot rinnakkaisnäytteenotossa	7
3.2 Erot eri näytteenottoryhmien ottamissa kokoomanäytteiden tulosten keskiarvoissa	8
3.3 Eri tekijöiden vaikutus tuloksiin	9
3.3.1 Mineraaliöljyt	9
3.3.2 Metallit	10
3.4 Näytteenottoryhmien tulosten saanto vertailuarvosta	10
4 JOHTOPÄÄTÖKSIÄ TULOKSISTA	11
5 EHTOTUKSIA JATKOTOIMENPITEIKSI	12
6 YHTEENVETO	12
7 SUMMARY	13
KIRJALLISUUS	14
LIITTEET	
Liite 1. Vertailuun 5/2006 osallistuneet näytteenottotahot	15
Liite 2. Kooste näytteenottomenettelyistä	16
Liite 3. Kokoomanäytteiden tulokset näytteenottoryhmittäin	18
Liite 4. Kokoomanäytteiden tulosten keskiarvot ja rinnakkaisnäytteenoton tulokset näytteenottoryhmittäin	20
Liite 5. Eri näytteenottoryhmien tulosten poikkeamat (%) vertailuarvosta	25
KUVAILULEHTI	28
DOCUMENTATION PAGE	29
PRESENTATIONSBLAD	30

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti kesäkuussa 2006 vertailun näytteenotosta pilaantuneesta maa-aineksesta. Arvioitaessa maa-alueen pilaantuneisuutta tai pilaantuneen maa-aineksen pitoisuutta, näytteenotolla voi olla merkittävä vaikutusta lopputulokseen. Maanäytteenoton vertailu toteutettiin ensimmäisen kerran Suomessa. Vastaavan tyyppisiä vertailuja on aikaisemmin järjestetty mm. Itävallassa¹.

Vertailun tavoitteena oli saada tietoa näytteenoton osuudesta tulosten luotettavuuteen maaperän pilaantuneisuuden selvityksissä. Samalla siihen osallistuvat tahot saivat palautetta omasta työstään. Vertailulla on aina ja varsinkin ensimmäistä kertaa toteutettaessa koulutuksellinen rooli. Vertailun avulla tulosten käyttäjät saavat tietoa siitä, miten näytteenottoa voidaan suunnitella maaperän pilaantuneisuuden selvityksissä ja mikä on näytteenoton osuus mittaustulosten kokonaisuvarmuudesta.

Ennen vertailun järjestämistä asiantuntijaryhmä laati suosituksen näytteenottoa varten kasasta². Suositusta laadittaessa huomioitiin mm. standardiehdotuksessa ISO/FDIS 10381-8³ sekä itävaltalaisessa standardissa ÖNORMS 2123-1⁴ esitettyjä menettelyjä. Ohjeen laatimisessa Henrik Westerholmilla (Neste Oil Oyj) oli merkittävä osuus. Näytteenoton vertailussa osallistujien sallittiin käyttää joko edellä mainittua suositusta tai omia menettelyjään.

2 TOTEUTUS

2.1 Vertailun asiantuntijaryhmä, järjestäjä ja vastuuhenkilöt

Vertailua suunnitteli asiantuntijatuntijaryhmä, jonka jäsenet olivat:

Henrik Westerholm, Nesteoil Oyj (puheenjohtaja)
 Irma Mäkinen, SYKE (sihteeri)
 Pentti Manninen, Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy
 Jukka Takala, Golder Associates Oy
 Kimmo Järvinen, Ramboll Oy
 Jussi Laiho, AEL
 Martti Keppo, Salvor Oy
 Pasi Vahanne, VTT
 Katarina Leminen, Helsingin kaupunki
 Anneli Joutti, SYKE
 Kirsten Jørgensen, SYKE
 Helena Dahlbo, SYKE

Vertailun järjestäjät ja vastuuhenkilöt olivat:

Suomen ympäristökeskus, laboratorio, Hakuninmaantie 6, 00430, Helsinki
 Irma Mäkinen, koordinaattori (irma.makinen@ymparisto.fi)
 Keijo Tervonen, tekninen assistentti

Näytteet analysoi:

Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, joka käytti akkreditoituja menetelmiä ja jossa vastuuhenkilöinä olivat:
 Pentti Manninen
 Anna-Mari Lyytinen

2.2 Vertailun rahoitus

Vertailua rahoittivat ympäristöministeriö, Suomen ympäristökeskus, Maaperän tutkimus- ja kunnostusyhdistys ry. (MUTKU) sekä vertailuun osallistuneet tahot.

2.3 Osallistujat

Vertailuun osallistui 12 näytteenottoa suorittavaa organisaatiota, jotka on esitetty liitteessä 1. Tuloksissa organisaatioista on käytetty tunnusta Ryhmä 1-12.

2.3 Näytteenottokohteet

Vertailun kohteena oli näytteenotto kasoista. Kasat olivat pilaantuneen maan käsittelykeskuksen välivarastointikasoja. Toisessa kasassa oli noin 690 tn polttoöljysäiliön vuodon likaamaa maa-ainesta ja toisessa kasassa oli noin 700 tn sinkittämön kuonan likaamaa maa-ainesta.

Pilaantuneet maa-ainekset oli siirretty kunnostuskohteesta käsittelykeskukseen autolla, missä ne oli läjitetty auman muotoon. Kummassakin tapauksessa pilaantunutta maata oli otettu ainoastaan yhdestä kohteesta ja kasoja ei oltu pinnan ja reunojen tasoituksen lisäksi sekoitettu. Kasojen maa-aines oli hiekkaa ja soraa. Kasojen pohjan muoto oli soikio (kuva 1).

2.4 Näytteenotto

Näytteenottajien tehtävänä oli arvioida kasojen tilavuus/massa sekä ottaa näytteet mineraaliöljyjen ja metallien (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se ja Zn) keskimääräinen pitoisuuden määrittämistä varten.

Vertailuun osallistuneille näytteenottoryhmille annettiin mahdollisuus ottaa enintään kuusi kokoomanäytettä sekä yhdelle kokoomanäytteelle rinnakkaisnäyte. Kahta näytteenottoryhmää lukuun ottamatta tätä suositusta noudatettiin. Suosituksen mukaan kasan tilavuus olisi edellyttänyt 10 kokoomanäytettä, mutta määrää pienennettiin analyysikustannusten vuoksi enintään kuudeksi.

Rinnakkaisnäytteet otettiin niin, että osallistujat toistivat näytteenoton yhdessä näytteenottolohkossa käyttäen uusia osanäytepisteitä². Näytteenottajat jakoivat kasat yleensä kuuteen samansuuruiseen lohkoon ja kukin näytteenottolohko edusti noin kuudesosaa kasasta.

Näytteenottostrategian ja näytteenottotekniikan osallistujat saivat valita itse. Näytteiden lisäksi näytteenottoryhmät toimittivat vertailun järjestäjälle pöytäkirjat, joista on koottu yhteenveto (liite 2).

Osanäytteet

Näytteenottomenettelyt vaihtelivat eri ryhmien välillä (liite 2). Osanäytteiden lukumäärässä oli suuriakin vaihteluja,

- metallimäärityksiä varten lukumäärä oli 3 - 20 osanäytettä/kokoomanäyte
- mineraaliöljymäärityksiä varten lukumäärä oli 5 – 20 osanäytettä/kokoomanäyte.

Näytteitä otettiin 4 - 6 lohkokosta eri näytteenottoryhmissä. Suosituksen mukaan yhden kokoomanäytteen olisi tullut sisältää vähintään 6 - 10 osanäytettä. Eniten osanäytteitä (≤ 10) ottivat ryhmät 5, 7, 8, 9, 10 ja 11.

Myös osanäytteentilavuudessa oli vaihtelua,

- metallimääriä varten tilavuus oli 0,04 l – 2,5 l
- mineraaliöljymääriä varten tilavuus oli 0,05 l – 1,5 l.

Suosituksen mukaan osanäytteiden tilavuus tulisi olla 0,1 l ja kokoomanäytteiden tilavuus 0,5-2 l.²

Näytteenottovälineet

Näytteenottovälineenä oli käytetty seuraavia ottimia tai otinyhdistelmiä:

- lapio (ja kauha) (metallit: 5 ryhmää, mineraaliöljyt: 2 ryhmää)
- maaperänäytteenotin (metallit: 2 ryhmää, mineraaliöljyt: 3 ryhmää)
- näytteenottokaira (metallit ja mineraaliöljyt: 2 ryhmää)
- lapio, näytteenottokaira ja kauha (metallit: 2 ryhmä, mineraaliöljyt: 3 ryhmää)
- lapio, näytteenottokaira ja maaperänäytteenotin (metallit ja mineraaliöljyt: 1 ryhmä)
- maaperänäytteenotin ja näytteenottokaira (mineraaliöljyt: 1 ryhmä).

Näytteenottosyvyys

Myös näytteenottosyvyydessä oli eroja johtuen ainakin osittain erilaisista näytteenottovälineistä:

- metallimääriä varten syvyys näytteenottosyvyys vaihteli 0 m (pinta) - 2 m
- mineraaliöljymääriä varten syvyys vaihteli 0 m (pinta) – 2,5 m.

Varsinkin heterogeenisessä kasassa näytteenottosyvyydellä on merkitystä. Mitä syvemältä näyte saadaan otettua, sitä paremmin näytteet edustavat koko kasan tilavuutta.

Laboratorionäytteen valmistus

Näytteenottoryhmä 4 seuloi kokoomanäytteet 2 mm seulan läpi ja ryhmä 12 seuloi näytteet 4 mm seulan läpi. Ryhmä 4 jakoi kokoomanäytteen kolme kertaa 16 osaan näytteenotossa mineraaliöljyjen määrittämistä varten (liite 2).

Näytteen jakoa kentällä ei suositella silloin, kun näytteitä otetaan haihtuvien yhdisteiden määrittämistä varten. Jos kentällä tehdään näytteiden seulontaa, on arvioitava, mikä osuus (%) kaikista maalajeista valikoitui näytteeseen.

Kasojen koon arviointi

Käsittelykeskuksen antaman tiedon mukaan molempien kasojen massa oli noin 700 tn. Näytteenottoryhmien tekemät arviot vaihtelivat. Arvio metalleilla pilaantuneen maa-aineskasan massasta oli 513 tn – 1350 tn ja öljyllä pilaantuneen maa-aineskasan massasta 352 tn – 800 tn. Koska tarvittavien kokoomanäytteiden lukumäärä määräytyy kasan tilavuuden tai massan mukaan, kasan koon oikealla arviolla on merkitystä varsinkin silloin, kun näytteitä otetaan heterogeenisestä kasasta.

Kommentit näytteenotosta

Näytteenottoryhmät olivat kommentoineet omia näytteenottomenettelyjään (liite 2). Kommentit liittyivät mm. omiin näytteenottovälineisiin, näytteenottosyvyyteen ja näytteen hajuun (mineraaliöljyt) ja kokoomanäytteiden lukumäärään.

2.5 Näytteiden analysointi ja määritysmenetelmien luotettavuus

Kaikki näytteet määritettiin yhdessä laboratoriossa, joten vältettiin eri laboratorioiden välisen hajonnan vaikutus tuloksiin.

Metallinäytteet seulottiin 2 mm seulan läpi ennen analysointia. Mineraaliöljynäytteitä ei seulottu.

Määritykseen otettava näytteen raekoko ja näytteen mahdollinen murskaaminen riippuu kulloinkin mm. siitä, mihin tarkoitukseen tuloksia tullaan käyttämään. Standardi ISO 11464 suosittelee seulontaa 2 mm:n seulan läpi⁵. Kussakin tapauksessa esikäsitteily tulee olla sellainen, että ihmistoiminnan vaikutus näytteenotto-kohteessa saadaan selville tulosten perusteella.

Näytettä otettiin mineraaliöljymäärityksen 20 g ja metallimäärityksiin 0,5-1 g. Mineraaliöljyt uutettiin näyteestä asetonihexaaniseoksella. Epäpuhtauksien poiston jälkeen uutetta injektioitiin kaasukromatografiin ja mineraaliöljypitoisuus määritettiin liekki-ionisaatiodektorin (GC-FID) antaman vasteen avulla. Menetelmä pohjautuu ohjeeseen ISO TR 11046 ja standardiehdotukseen ISO/FDIS 16703:2004. Raskasmetallimäärityksiä varten näytteen orgaaninen aines hajotettiin kuningasvedellä käyttäen mikroaaltotekniikkaa, minkä jälkeen metallien pitoisuudet määritettiin ICP-MS-tekniikalla ns. törmäyskennotekniikkaa hyödyntäen.

Näytteet määrittänyt laboratorio ilmoitti vertailun järjestäjälle analyysimenetelmien määritysrajat ja mittausepävarmuudet. Määritysrajat olivat riittävän alhaiset tämän vertailun tarkoitukseen. Eri analyyttien pitoisuudet näytteissä olivat vähintään sata kertaa suurempia kuin määritysraja lukuun ottamatta seleenin määritystä. Seleenin pitoisuus näytteissä oli noin 30 kertaa suurempi kuin sen määritysraja.

Laboratorion ilmoittamat mittausepävarmuusarviot olivat 15 % - 35 % määritettävästä analyytistä riippuen. Tärkeimmille haitta-aineille ne olivat 35 % (mineraaliöljyt) ja 26 % (sinkki). Vertailun järjestäjällä oli käytettävissään kaikista näytteistä rinnakkaismääritysten mineraaliöljyjen ja sinkin tulokset. Tämän vertailun tulosten perusteella koko tulosaineistossa rinnakkaismääritysten tulosten hajonta mineraaliöljyjen määrityksessä oli 5 % ja sinkin määrityksessä 12 %. Rinnakkaismääritysten hajonnan perusteella määritysmenetelmien todettiin olevan riittävän toistettavia näytteenottoryhmien välisten erojen toteamiseen.

3 TULOKSET, NIIDEN KÄSITTELY JA TARKASTELU

Vertailun osallistuneiden ryhmien ottamien kokoomanäytteiden tulokset esitetään liitteessä 3.

3.1 Erot rinnakkaisnäytteenotossa

Näytteenottoryhmät ottivat yhdelle kokoomanäytteelle rinnakkaisnäytteen. Ryhmä 5 otti useita rinnakkaisnäytteitä, joista tulosten käsittelyyn otettiin 4 -5 näytteen tulokset. Tulosaineisto käsiteltiin varianssianalyysillä, jossa verrattiin rinnakkaisnäytteenoton tulosten vaihtelua eri näytteenottoryhmien tulosten vaihteluun (taulukko 1). Tulosten hajonnat eri analyyteille on esitetty graafisesti liitteessä 4.

Taulukko 1. Yhdestä kokoomanäytteestä otettujen rinnakkaisnäytteiden tulosten hajonnat keskimäärin näytteenottoryhmän sisällä (R_{sis}) ja eri näytteenottoryhmien välillä ($R_{\text{väl}}$)

	Mineraali- öljyt	Zn	Cr	Pb	Ni	Se	As	Cd	Cu
Pitoisuus mg/kg	880	1679	20,59	8,88	9,20	0,193	2,50	0,051	10,06
R_{sis} %	10	12	12	9,8	6,9	18	7,8	102	10
$R_{\text{väl}}$ %	12	24	6	59	9,7	24	6,8	28	14

Tämän vertailun tärkeimmille haitta-aineille rinnakkaisnäytteiden tulosten hajonta näytteenottoryhmän sisällä oli keskimäärin 10 % (mineraaliöljyt) ja 12 % (sinkki). Hajonta oli suurin kadmiumille ja seleenille, joiden pitoisuudet olivat pienimmät.

Ryhmien väliset hajonnat rinnakkaisnäytteiden otossa olivat mineraaliöljylle 12 % ja sinkille 24 % sekä muille analyyteille 6 % - 59 %. Hajonta oli suurin lyijylle, mikä todennäköisesti oli jakautunut epähomogeenisimmin kasassa. Useimmille haitta-aineille rinnakkaisnäytteiden tulosten hajonnat ryhmän sisällä ja ryhmien välillä olivat osittain samaa suuruusluokkaa kuin hajonta ryhmän sisällä. Mutta esimerkiksi sinkin tapauksessa ryhmien välinen hajonta oli kaksi kertaa suurempaa kuin hajonta ryhmän sisällä. Tämä viittaa siihen, että eri lohkoissa sinkki oli eri tavalla jakaantunut ja vaikutti myös ryhmien välisiin hajontoihin.

3.2 Erot eri näytteenottoryhmien ottamissa kokoomanäytteiden tulosten keskiarvoissa

Näytteenottoryhmille annettiin mahdollisuus ottaa kuusi kokoomanäytettä. Tätä suositusta yleensä noudatettiin. Metallien näytteenotossa ryhmä 4 otti viisi kokoomanäytettä ja mineraaliöljyjen näytteenotossa neljä kokoomanäytettä. Ryhmä 5 otti 3-4 rinnakkaista kokoomanäytteille, jotka yhdistettiin neljäksi (metallit) ja kuudeksi (mineraaliöljyt) näytteeksi tulosten käsittelyssä.

Kunkin ryhmän kokoomanäytteiden tulokset käsiteltiin varianssianalyysillä ja niistä laskettiin kokoomanäytteen metalli- ja mineraaliöljytulosten hajonta ryhmän sisällä K_{sis} sekä hajonta ryhmien välillä $K_{\text{väl}}$ (taulukko 2).

Taulukko 2. Kokoomanäytteiden mineraaliöljy- ja metallitulosten hajonta ryhmän sisällä (K_{sis}) ja eri ryhmien välillä ($K_{\text{väl}}$)

	Mineraali- öljyt	Zn	Cr	Pb	Ni	Se	As	Cd	Cu
Pitoisuus mg/kg	880	1679	20,59	8,88	9,20	0,193	2,50	0,051	10,06
K_{sis} %	16	24	4,9	53	12	23	12	12	12
$K_{\text{väl}}$ %	6,4	4,1	1,4	19	4,8	20	4,2	10	4,0

Seleeniä lukuun ottamatta kokoomanäytteiden analyyttipitoisuuksien hajonta ryhmän sisällä oli suurempi kuin ryhmien välillä. Tärkeimmille saastuttajille (mineraaliöljyt ja sinkki) tulosten hajonta ryhmän sisällä oli 3-5 kertaa suurempi kuin hajonta ryhmien välillä. Kokoomanäytteiden ryhmän sisäinen mineraaliöljypitoisuuksien hajonta oli 16 % ja sinkkipitoisuuksien hajonta 24 %, mitä voidaan pitää tässä näytteenotossa hyväksyttävänä ja otettujen kokoomanäytteiden lukumäärää ryhmäkohtaisesti riittävänä.

3.3 Eri tekijöiden vaikutus tuloksiin

Vertailuarvoksi asetettiin ryhmäkohtaisten kokoomanäytteiden tulosten robusti-keskiarvo (taulukko 3).

3.3.1 Mineraaliöljyt

Näytteenottosyvyyden vaikutus

Näytteenotto syvyyteen vaikutti mm. se, millä otimmella näyte otettiin. Eri ryhmien ottamien kokoomanäytteiden mineraaliöljypitoisuuksien tulosten keskiarvojen vaihteluväli oli odotettua pienempi, 720–1022 mg/kg (taulukko 3 ja liite 4). Näytteenottosyvyydellä ei ollut juurikaan vaikutusta kokoomanäytteiden mineraaliöljytulosten keskiarvoon. Ryhmät 8, 9 ja 10 ottivat näytteitä syvyydestä, joka oli suurempi kuin 1 m. Näiden ryhmien kokoomanäytteiden tulosten keskiarvo oli enintään vertailuarvon suuruusluokkaa. Näistä ryhmä 9 raportoi syvemmillä esiintyneen voimakasta öljynhajua, mikä ei kuitenkaan näkynyt selvästi tuloksissa. Ryhmän 9 kokoomanäytteiden tulosten vaihtelu oli 716-1030 mg/kg, mikä ei poikennut muiden ryhmien mineraaliöljytulosten vaihteluvälistä.

Taulukko 3. Kokoomanäytteiden tulosten keskiarvot näytteenottoryhmittäin

Ryhmä	Mineraali- öljyt mg/kg	Zn mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	As mg/kg	Se mg/kg	Cd mg/kg
VA ¹⁾	880,0	1679	20,59	8,88	9,20	10,06	2,50	0,193	0,051
1	810,8	1516	18,8	7,94	9,2	10,85	2,69	0,214	0,045
2	813,3	1678	21,78	9,43	8,81	10,31	2,55	0,149	0,056
3	901,3	1803	19,72	6,38	8,81	9,31	2,32	0,149	0,040
4	1022	1632	20,62	16,31	8,96	10,38	2,72	0,229	0,053
5	948,5	1770	22,28	8,22	10,31	10,63	2,59	0,253	0,054
6	830,6	1884	20,16	7,6	9,18	9,73	2,36	0,095	0,041
7	720,4	1505	20,44	12,51	8,86	10,93	2,40	0,169	0,058
8	873	2021	21,30	11,58	10,55	9,89	2,38	0,197	0,051
9	850	1742	22,12	7,87	10,35	8,86	2,41	0,213	0,051
10	883	1695	20,08	7,25	8,98	9,17	2,27	0,213	0,050
11	979,8	1508	19,33	6,88	8,85	10,00	2,74	0,244	0,053
12	913,5	1388	20,5	9,96	9,52	10,31	2,55	0,164	0,056
Vaihtelu- väli	720,4-1022	1388- 2021	18,8- 22,28	6,38- 16,31	8,81- 10,55	8,86- 10,93	2,27- 2,72	0,095- 0,256	0,040- 0,058

¹⁾ VA = vertailuarvo

Osanäytteiden lukumäärän ja määrän vaikutus

Osanäytteen tilavuus oli pienin ($\leq 0,1$ l) näytteenottoryhmillä 2, 7, 9 ja 11. Näistä kolme ensin mainittua ryhmää saivat vertailuarvoa pienemmät tulokset. Osanäytteen pienellä tilavuudella oli pitoisuutta pienentävää vaikutusta. Ryhmien osanäytteiden lukumäärässä ei ollut suurta eroa lukuun ottamatta 20 osanäytettä ottanutta ryhmää 7, jonka tulos oli mm. mineraaliöljyille pienin tässä vertailussa.

Seulonnan vaikutus

Ryhmät 4 ja 12 seuloivat näytteet kentällä. Sillä ei ollut vaikutusta mineraaliöljyjen pitoisuuteen näytteissä (taulukko 3).

3.3.2 Metallit

Näytteenottosyvyyden vaikutus

Näytteenotto syvyyteen vaikutti mm. se, millä ottimella näyte otettiin. Eri ryhmien ottamien kokoomanäytteiden metallipitoisuuksien tulosten keskiarvojen vaihtelu oli suurin sinkille ja lyijylle. Ryhmät 1, 7, 8, 9 ja 10 ottivat näytteen ainakin osittain vähintään 1 m syvyydestä. Ryhmien 1, 7 ja 8 sinkkitulokset olivat vertailuarvoa pienempiä, kun taas ryhmien 8 ja 9 sinkkitulokset ovat vertailuarvoa huomattavasti suuremmat. Näytteenottosyvyydellä ei ollut vaikutusta tulokseen.

Osanäytteiden lukumäärän ja tilavuuden/massan vaikutus

Pienin osanäytteen tilavuus ($\leq 0,1$ l) oli ryhmillä 2, 7, 9 ja 11. Näistä ryhmillä 7 ja 11 sinkkitulos oli pienempi kuin vertailuarvo ja ryhmän 2 tulos oli samaa suuruusluokkaa kuin vertailuarvo. Osanäytteen tilavuudella ei ollut selvää vaikutusta. Ryhmällä 7 otti eniten osanäytteitä (20 kpl), mutta osanäytteen määrä oli pienin (0,04 l).

Seulonnan vaikutus

Ryhmät 4 ja 12 seuloivat näytteet kentällä. Seulonnassa menetettiin ilmeisesti suurimmat sinkkipitoiset kuonapartikkelit (taulukko 3).

3.4 Näytteenottoryhmien tulosten saanto vertailuarvosta

Vertailuarvo laskettiin robusti-keskiarvona, jonka laskeminen on esitetty standardissa pätevyyskokeiden tulosten tilastollista käsittelyä koskevassa ISO 13528⁶. Robusti-keskiarvoa laskettaessa tulosaineistosta ei poisteta suuresti poikkeavia tuloksia eli harha-arvoja kuten keskiarvoa laskettaessa. Harha-arvojen vaikutus keskiarvoon on minimoitu tuloksia muuntamalla.

Ryhmien välisiä eroja tarkasteltiin analyttikohtaisesti vertaamalla kunkin ryhmän kokoomanäytteiden analyytipitoisuuksien keskiarvoa vertailuarvoon. Tässä tarkastelussa vertailuarvo edusti 100 prosenttia, johon verrattiin ryhmäkohtaisia saantoja (%) vertailuarvosta (taulukko 4 ja liite 5).

Tärkeimpien haitta-aineiden (mineraaliöljyt ja sinkki) osalta eri näytteenottoryhmien saanto poikkesi enintään noin 20 % vertailuarvosta (taulukko 4 ja liite 5). Mineraaliöljyille saanto oli 82 % - 116 % ja metalleille saanto oli 73 % - 119 %. Tämä vaihtelu oli samaa suuruusluokkaa kuin itävaltalaisen suorittamassa vertailussa vuonna 2004, joka on esitetty taulukon 4 alimmalla rivillä¹. Tärkeimpien haitta-aineiden (mineraaliöljyt ja sinkki) osalta vaihtelu suomalaisessa vertailussa oli jonkin verran pienempi kuin itävaltalaisessa vertailussa, mihin lienee vaikuttanut tässä vertailussa kohteena olleiden välivarastokasojen homogeenisempi koostumus. Itävaltalaisessa vertailussa näytteenottajat noudattivat kansallisesti standardisoitua menettelyä.

Taulukko 4. Ryhmäkohtaiset saannot (%) vertailuarvosta eri analyyteileille

Ryhmä	Mineraaliöljyt %	Zn %	Cr %	Pb %	Ni %	Se %	As %	Cd %	Cu %
1	92	90	91	91	100	111	108	88	108
2	92	100	106	106	96	77	102	110	103
3	102	107	96	73	96	77	93	78	93
4	116	97	100	188	98	119	109	103	103
5	108	105	108	95	112	131	104	106	106
6	94	112	98	87	100	50	94	81	97
7	82	90	99	144	97	88	96	114	109
8	99	120	103	133	115	102	95	100	98
9	97	104	107	91	113	110	97	99	88
10	100	101	98	83	98	111	91	98	91
11	111	90	94	79	97	127	110	104	99
12	104	83	100	115	104	85	102	110	103
Vaihteluväli %	82-116	83-120	91-108	73-188	96-115	50-131	93-110	78-114	88-109
Vaihteluväli %¹⁾	70-144	82-134	90-113	86-120	89-109	-	89-110	86-110	91-111

¹⁾ Vaihteluväli itävaltalaisessa vertailussa¹

4 JOHTOPÄÄTÖKSIÄ TULOXSISTA

Vertailuun osallistui 12 näytteenottoryhmää. Osallistujien lukumäärä oli pieni ja näytteenottomenettelyissä oli useita vaihtoehtoja, joten eri menettelyjen vaikutusta tuloksiin ei voitu tilastollisesti testata. Tästä johtuen johtopäätökset ovat vain suuntaa-antavia.

Vertailun tulosten perusteella tehtiin seuraavia johtopäätöksiä:

- Vertailun näytteet määritettiin yhdessä laboratoriossa. Käytetyt analyysimenetelmät olivat riittävän toistettavia havaitsemaan mahdolliset erot eri näytteenottoryhmien tuloksissa.
- Näytteenotto kohteiden tärkeimmät haitta-aineet olivat mineraaliöljyt ja sinkki. Rinnakkaisnäytteenotossa mineraaliöljytulosten hajonta ryhmän sisällä oli 10 % ja sinkkitulosten hajonta 12 %. Vastaavasti ryhmien välillä mineraaliöljytulosten hajonta oli 12 % ja sinkkitulosten hajonta 24 %.
- Välivarastointikasojen massan arvioinnissa oli suuria eroja eri ryhmien välillä. Arvio metalleilla pilaantuneen maa-aineskasan massasta vaihteli 513 tn – 1350 tn ja öljyllä pilaantuneen maa-aineskasan massasta 352 tn – 800 tn.
- Kasojen koot olivat noin 700 tn, mikä olisi suosituksen mukaan edellyttänyt 10 kokoomanäytettä. Pääasiallisille saastuttajille ryhmän sisällä kokoomanäytteiden mineraaliöljytulosten hajonta oli noin 16 % ja sinkkitulosten hajonta 24 %. Tulosten perusteella kokoomanäytteiden lukumäärää (kuusi) voitiin pitää riittävänä tässä vertailussa.
- Eri näytteenottoryhmien väliset erot analyyttien pitoisuuksien saannossa vertailuarvosta olivat yleisesti pieniä. Ryhmäkohtaisten tulosten keskiarvo poikkesi tärkeimmille haitta-aineille (mineraaliöljyt ja sinkki) enintään 20 % vertailuarvosta, miksi asetettiin kaikkien ryhmien tulosten robustikeskiarvo. Poikkeamat olivat jonkin verran pienemmät kuin vastaavassa itävaltalaisessa vertailussa vuonna 2004 johtuen todennäköisesti suomalaisen vertailun kasojen homogeenisemmasta koostumuksesta.

- Sekä mineraaliöljyjen että metallien tuloksissa näytteenottosyvyydellä eikä näytteenottimen valinnalla ollut selvää vaikutusta.
- Liian pienellä osanäytteiden tilavuudella (<0,1 l) oli pitoisuuksia pienentävä vaikutusta sekä mineraaliöljyjen ja sinkin tuloksiin
- Kentällä seulotuista näytteistä saatiin keskiarvoa pienempiä sinkkituloksia. Tämä todennäköisesti joutui siitä, että seulonnassa erotettiin suurimmat sinkkipitoiset kuonapartikkelit.

Lopuksi on huomioitava, että tämän vertailun tulokset pätevät vain vertailun kohteena olleisiin väliavarastointikasoisiin, jotka olivat koostumukseltaan suhteellisen homogeenisia. Tilanne on todennäköisesti erilainen silloin, kun näytteet otetaan varsinaiselta pilaantuneelta maa-alueelta. tai heterogeenisestä kasasta. Tällöin mm. eri näytteenottostrategioilla, erilaisilla näytteenottimilla, osanäytteiden tilavuudella ja lukumäärällä saattaa olla huomattavasti suurempi merkitys.

5 EHDOTUKSIA JATKOTOIMENPITEIKSI

Näytteenoton luotettavuuden varmistamiseksi ehdotetaan tehtäväksi selvitys mm. siitä,

- millaisia tarpeita on maaperänäytteenottoon ohjeistamiseen.
- mitä kansainvälisiä ohjeita on olemassa/tekeillä ja miten niitä voidaan hyödyntää kansallista ohjeistoa laadittaessa erityisesti käytännön työhön.

Eurooppalaisella tasolla yhteistyössä NORDTESTin kanssa ollaan laatimassa ohjeita näytteenoton epävarmuuden arvioimiseksi mittausten kokonaisuvarmuuden (näytteenotto ja analysointi) selvittämiseksi. Tällaista ohjetta tarvitaan mm. tilanteissa, joissa maaperän pilaantuneisuutta ja pudistustarvetta arvioitaessa tuloksia verrataan asetettuihin ohje- tai raja-arvoihin. Näytteenoton ohjeistusta tarvitaan mm. maaperän ja maainesten pilaantuneisuuden arvioinnissa sekä maaperädirektiivin noudattamisessa.

Ohjeiden laatimisen jälkeen voidaan järjestää uusi vertailu sopivaksi katsotusta kohteesta.

6 YHTEENVETO

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti kesäkuussa 2006 vertailun näytteenotosta pilaantuneista maa-aineksista. Vertailussa näytteenottoryhmien tehtävänä oli arvioida kasojen koko sekä ottaa näytteet mineraaliöljyjen ja metallien (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se ja Zn) pitoisuuden määrittämiseksi pilaantuneesta maa-aineksesta.

Vertailu toteutettiin näytteenottona kasoista. Kasat olivat käsittelylaitoksen pilaantuneen maan väliavarastointikasoja. Toisessa kasassa oli polttoöljysäiliön vuodon likaamaa maata ja toisessa kasassa oli sinkittämön kuonan likaamaa maa-ainesta. Vertailuun osallistuneille näytteenottoryhmille annettiin mahdollisuus ottaa enintään kuusi kokoomanäytettä sekä yhdelle kokoomanäytteelle rinnakkaisnäyte. Vertailua varten laadittiin näytteenottosuositus, jossa oli mm. suositus osanäytteiden lukumäärästä ja tilavuudesta. Vertailun näytteet määritettiin yhdessä laboratoriossa laboratorioden välisten analyysierojen eliminoimiseksi.

Vertailuun osallistui 12 näytteenottoryhmää. Näytteenottomalli ja -tekniikka vaihtelivat eri ryhmien välillä. Osallistujien lukumäärä oli pieni ja menettelyissä esiintyi useita vaihtoehtoja, joten eri menettelyjen vaikutusta tuloksiin ei voitu tilastollisesti testata. Tästä johtuen tehdyt johtopäätökset olivat vain suuntaa-antavia.

Tärkeimmät haitta-aineet maa-ainekasoissa olivat mineraaliöljyt ja sinkki. Tässä vertailussa kokoomanäytteiden lukumäärää (kuusi) voitiin pitää riittävänä. Eri ryhmien ottamien näytteiden haitta-aineiden pitoisuuksien väliset erot olivat yleisesti pieniä. Ryhmäkohtaisten tulosten keskiarvo poikkesi tärkeimmille haitta-aineille (mineraaliöljyt ja sinkki) enintään 20 % vertailuarvosta, miksi asetettiin kaikkien ryhmien tulosten robustikeskiarvo. Poikkeamat olivat jonkin verran pienemmät kuin vastaavassa itävaltalaisessa vertailussa vuonna 2004 johtuen todennäköisesti suomalaisen vertailun kasojen homogeenisemmasta koostumuksesta. Yksittäisten osanäytteiden tilavuudella oli vaikutusta sekä mineraaliöljyjen ja metallien tuloksiin. Kentällä tehdyllä seulonnalla oli pitoisuuksia pienentävä vaikutus sinkin tuloksissa. Näytteenottoryhmien tekemät arvioinnit kasojen massasta vaihtelivat huomattavasti.

Vertailu näytteenotosta kasasta toteutettiin ensimmäisen kerran Suomessa ja tuloksia voidaan pitää odotettua parempina osittain kasojen luonteesta johtuen. Jatkossa on tärkeää ohjeistaa näytteenottoa kansallisesti ennen seuraavan vertailun toteuttamista sopivaksi katsotusta kohteesta.

7 SUMMARY

The Finnish Environment Institute (SYKE) carried out the intercomparison test for sampling from polluted heaps (stock piles) of polluted soil. In this intercomparison test the participants were asked to estimate the size of the heaps and to collect the samples for estimation of the mean concentrations of mineral oils and metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se and Zn).

This interlaboratory comparison focused at sampling from two heaps. The samples for mineral oils were taken from a heap polluted by oils. The samples for metals were taken from a heap polluted by metals containing mainly zink. The heaps were temporary stock piles of a soil treatment facility.

The sampling groups were asked to collect six composite samples and one composite sample as duplicates. Before the intercomparison test an expert group established a guideline for sampling from the heaps. The participants were asked to follow the guidelines or to use their own procedures. One laboratory analyzed all samples in order to avoid analytical variation between different laboratories.

Twelve professional sampling groups participated in the intercomparison test, which used several different procedures. E.g. the sample volumes, the number of subsamples, the sampling depths and the type of samplers varied.

The most important pollutants were mineral oils and zink. According to the results of this intercomparison test six composite samples were enough in order to ensure a reliable mean value of the concentrations representing the different analytes. The mean value of the composite samples obtained by the different sampling groups deviated at most 20 % from the reference values of this intercomparison. The sample volume seemed to have an influence on the results of mineral oils and zink. A low sample volume (< 0,1 l) decreased the obtained concentrations of mineral oils and zink. Sieving of the samples on the sampling site decreased the concentration of zink. Estimates of the mass of the heaps varied between the sampling groups.

The sampling intercomparison test was carried the first time in Finland. The results were slightly more promising than expected partly depending of the types on the heaps. In near future it is important to prepare national guides for sampling. Later a new sampling exercise will be carried out on a adequate sampling site.

KIRJALLISUUS

1. Denner, M. et al, 2005. Austrian interlaboratory sampling exercise: sampling plan preparation and sampling of contaminated soils. Chemical and Environmental Sampling – Quality through accreditation, certification and industrial standards, Workshop, Brussels 14-15 April 2005, pp. 97-107 www.nordicinnovation.net/article.cfm?id=1-853-356
2. Westerholm, H., Pehkonen, T., Mäkinen, I., Joutti, A. ja Dahlbo, H., 2006. Näytteenotto pilaantu-neesta maa-aineskasasta. Suositus vertailua varten (ei julkaistu, jaettu vertailuun osallistuneille näytteenottotahoille)
3. ISO/FDIS 10381-8:2005(E). Soil quality – Sampling – Part 8: Guidance on the sampling of stockpiles.
4. ÖNORM Standard S 2123-1. Waste sampling plans – Sampling of heaps.
5. ISO 11464: 1994. Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analyses.
6. ISO13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

LIITE 1. VERTAILUUN 5/2006 OSALLISTUNEET NÄYTTEENOTTOTAHOT

Ekokem-palvelu Oy, Riihimäki

Envimetria Oy, Virkkala

Geologinen tutkimuskeskus, Geopalvelut, Kuopio

Golder Associates Oy, Helsinki

Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, Hollola

Maa ja vesi Oy, Vantaa

Neste Oil Oyj, Porvoo

Outokumpu Tornio Works, Tornio

Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere

Ramboll Finland Oy, Espoo

Suomen ympäristökeskus

WSP Environmental Oy, Helsinki

LIITE 2. KOOSTE NÄYTTEENOTTOMENETTELYISTÄ

Metallit

Ryhmä	pvm	Arvio määrästä	Kooko- näytteiden lkm	Osanäyt- teiden lkm	Osanäytt- een tilavuus	Välineet	Arvio syvyydestä	Laboratorio- näytteen valmistus	Huomautuksia
1	9.6.2006	283,5 m ³ 567 tn	6+1 rinnak.	8	n. 2 kg (n. 1 l)	maaperänäytteenotin	1 m		
2	8.6.2006	395 m ³ 640 tn	6+1 rinnak.	8	0,1 l	lapio ja kauha	0,5-0,7 m		Näytteenottovälineet riittämättömät ja aika liian lyhyt
3	6.6.2006	280 m ³ 504 tn	6+1 rinnak.	6	0,3 l	lapio ja kauha	0,05-0,5 m		
4	12.6.2006	270m ³ 513 tn	6+1 rinnak.	3	2,5 l	lapio	0,3 m		Näyte jaettu 3 kertaa ja seulottu 2 mm läpi.
5	2.6.2006	600 m ³	15	5-10	0,2-0,5 l	lapio, näytteenottokaira, kauha	0,6-0,8 m		
6	5.6.2006	720 m ³ 1350 tn	6+1 rinnak.	8	0,2 l	lapio, kauha	0,2-0,5 m		
7	9.6.2006	400 m ³ 600 tn	5+1 rinnak.	20/1	n. 0,04 l	lapio, näytteenottokaira, kauha	0,5-1,5 m		Näytteitä otettu yhteensä n. 40 l (0,01 %).
8	5.6.2006	350 m ³ 560 tn	6+1 rinnak.	10-12	0,5-1 l	lapio, näytteenottokaira, maaperänäytteenotin	0 – 1,5 m		Osa näytteistä otettu pinnasta.
9	5.6.2006	440 m ³ 880 tn	6+1 rinnak.	12	100 g (n. 0,05 l)	maaperänäytteenotin Ø 5,5 cm	0,5 -2 m		Paikoitellen (C ja F) voimakas öljyn haju
10	8.6.2006	299 m ³ 526 tn	6+1 rinnak.	12	0,25 l	näytteenottokaira	0,5-1 ja 1- 1,5 m		Kairalla otettaessa ei tule kiviä > Ø 1,5 cm
11	7.6.2006	400 m ³	6+1 rinnak.	10	0,1 l	lapio	0,4 – 0,6 m		Määrä olisi edellyttänyt 8 kokoomänäytettä
12	6.6.2006	450 m ³ 675 tn	6+1 rinnak.	8	0,3 l	näytteenottokaira	n. 0,5 m	Seulottu 4 mm seulalla	Määrä olisi edellyttänyt 8 kokoomänäytettä

Mineraaliöljyt

Ryh- mä	pvm	Arvio määrästä	Kookoma- näytteiden lkm	Osanäyt- teiden lkm	Osanäyt- teen tilavuus	Välineet	Arvio syvyydestä	Laboratorio- näytteen valmistus	Huomautuksia
1	9.6.2006	260 m ³ 520 tn	6+1 rinnak.	6	n. 2 kg (n. 1 l)	maaperänäytteen- otin	1 m		
2	8.6.2006	370 m ³ 540 tn	6+1 rinnak.	8	0,1 l	lapio ja kauha	0,5-0,7 m		Näytteenottovälineet riittämättömät ja aika liian lyhyt
3	6.6.2006	220 m ³ 352 tn	6+1 rinnak.	6	0,3 l	lapio ja kauha	0,05-0,5 m		
4	12.6.2006	288 m ³ 518 tn	5+1 rinnak.	6	1,5 l	Maaperänäytteen- otin	0,3 m	Kokooma jaettiin 16 osaan 3 kertaa	Näyte 1 seulottiin seulan 2 mm läpi
5	2.6.2006	700 m ³	18	5-10	0,2-0,5 l	lapio, näytteenottokaira, kauha	0,8-1 m		
6	5.6.2006	470 m ³ 800 tn	6+1 rinnak.	7	0,2 l	lapio, näytteenottokaira, kauha	0,3-1 m		
7	9.6.2006	350 m ³ 525 tn	5+1 rinnak.	20/1	n. 0,04 l	lapio, näytteenottokaira, kauha	0,5-1 m		Näytteitä otettu yhteensä n. 40 l (0,01 %).
8	5.6.2006	350 m ³ 560 tn	6+1 rinnak.	10-12	0,5-1 l	lapio, näytteenottokaira, maaperänäytteen- otin	0 - 1,5 m		Osa näytteistä otettu pinnasta.
9	5.6.2006	360 m ³ 720 tn	6+1 rinnak.	9-12	0,05 l	Maaperänäytteen- otin Ø 5,5 cm	0,5-2 m		Paikoitellen (C ja F) voimakas öljyn haju
10	8.6.2006	285 m ³ 521 tn	6+1 rinnak.	13-14	0,25 l	näytteenottokaira	0,5-1 ja 1-1,5 m (ulkokehä) 2-2,5 m (sisäkehä)		
11	7.6.2006	450 m ³	6+1 rinnak.	10	0,1 l	maaperänäytteen- otin, näytteenottokaira	0,4 - 0,6 m		Määrä olisi edellyttänyt 9 kokoomanäytettä
12	6.6.2006	330 m ³ 500 tn	6+1 rinnak.	6	0,3 l	näytteenottokaira	n. 0,5 m	Seulottu 4 mm seulalla	Määrä olisi edellyttänyt 5 osanäytettä

LIITE 3. KOKOONANÄYTTEIDEN TULOKSET NÄYTTEENOTTORYHMITTÄIN

Mineraaliöljyt, mg/kg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
1080	823	945	932	983	737	759	885	716	857	880	868
688	754	1120	1070	786	646	839	759	893	930	877	1060
1010	1025	677	1070	814	891	666	1080	765	832	1210	626
831	821	1010	1016	1148	888	637	864	862	888	1030	918
603	799	966,5		934	991	701	800	1030	1040	908	789
653	658	689		1026	635		850	834	751	974	1220

Sinkki, mg/kg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
830	1020	1840	1100	1615	1430	1760	1775	1730	1430	1745	1540
2020	2750	1620	1480	1756	2630	1500	3240	2180	1980	1530	1090
1745	1760	1910	1100	2080	1770	1470	1570	1720	1660	1430	1380
1430	1660	1840	2030	1630	1650	1590	1820	2010	1580	1810	1640
1880	1490	2030	2450		1940	1205	2020	1720	1910	1240	1530
1190	1390	1580					1700	1090	1610	1290	1145

Cr mg/kg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
14,7	15,3	17,9	20	22,8	16,2	22	21,3	20,1	18,4	21,2	23,8
20,7	23,7	17,5	19,7	22,9	22	21,7	21,8	23,9	23	19,1	19,1
19,8	23,1	19,9	16,8	22,2	22,4	20,4	22,5	24	20,7	21	18,9
17,7	27,5	18,9	22,3	21,2	17,9	20,9	23,2	23,7	19,7	18,8	20,9
22,3	23,2	25,3	24,3		22,3	17,2	20,5	21,1	19,8	17,2	21,8
17,6	17,9	18,8					18,5	19,9	18,9	18,7	18,5

Pb mg/kg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
6,65	6,77	6,12	22,6	6,98	5,5	6,42	6,5	7,11	6,77	7,18	7,56
5,55	7	7,68	7,33	7,32	7,67	7,46	8,8	8,44	6,7	6,43	15,7
9,27	10,7	6,37	36,4	8,75	6,72	7,19	7,57	7,06	5,74	7,46	13,4
8,12	9,65	6,13	8,2	9,81	8,86	13,4	13,6	7,89	10,4	6,66	8,86
8,89	14,4	6,45	7,04		9,24	28,1	22,9	7,27	7,66	7,12	6,88
9,13	8,04	5,51					10,1	9,42	6,2	6,41	7,34

Ni mg/kg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
6,33	7,47	7,81	8,35	8,99	7,75	9,72	9,58	10	8,11	9,85	10,6
9,52	11,9	7,86	7,81	11,1	10,5	8,82	11,7	11,3	9,24	9,6	10
8,83	9,95	9,17	7,59	11,3	9,69	9,37	11,8	11,3	8,9	8,97	8,92
7,98	8,99	9,55	9,46	9,84	7,87	8,44	9,71	10,6	9,22	7,91	9,48
11,1	9,18	10,44	11,6		10,1	7,97	11,1	9,91	9,29	7,89	9,57
7,91	7,73	8,04					9,4	8,97	9,13	8,86	8,57

Se mg/kg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
0,161	0,21	0,156	0,253	0,204	0,066	0,2	0,207	0,184	0,205	0,267	0,203
0,22	0,269	0,167	0,162	0,241	0,109	0,195	0,216	0,286	0,268	0,192	0,059
0,161	0,2	0,128	0,218	0,269	0,102	0,14	0,141	0,212	0,241	0,218	0,164
0,086	0,187	0,133	0,266	0,299	0,109	0,17	0,274	0,213	0,185	0,284	0,101
0,161	0,237	0,133	0,246		0,089	0,14	0,23	0,239	0,203	0,214	0,243
0,125	0,183	0,176					0,115	0,141	0,178	0,291	0,212

As mg/kg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
2,92	2,65	2,29	2,92	2,67	2,2	2,64	2,43	2,43	2,12	2,66	2,46
2,53	2,59	2,34	2,66	2,43	2,34	2,15	2,46	2,29	2,21	2,4	2,69
2,69	2,66	1,03	2,44	2,53	2,32	1,88	2,5	2,55	2,29	2,7	2,39
2,51	2,38	3,34	2,88	2,74	2,38	2,35	2,25	2,38	2,47	3,09	2,88
2,76	2,55	2,59	2,68		2,54	3	2,37	2,36	2,07	2,93	2,29
2,72	2,44	2,3					2,25	2,45	2,48	2,65	2,62

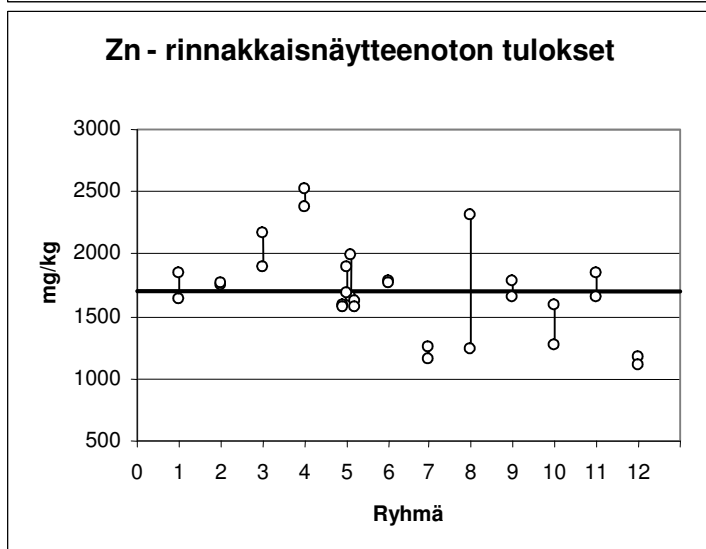
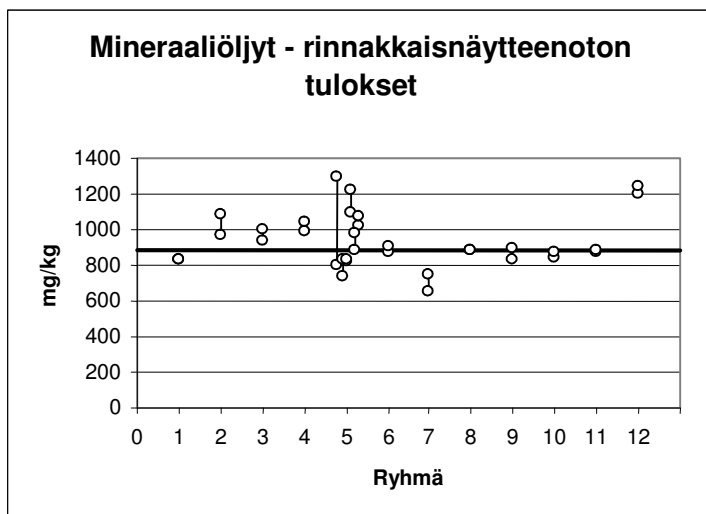
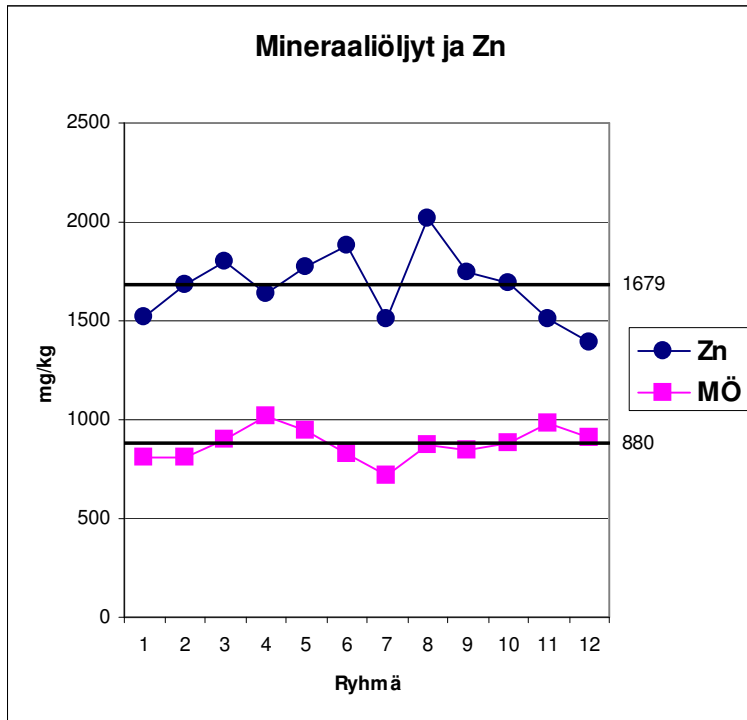
Cd mg/kg

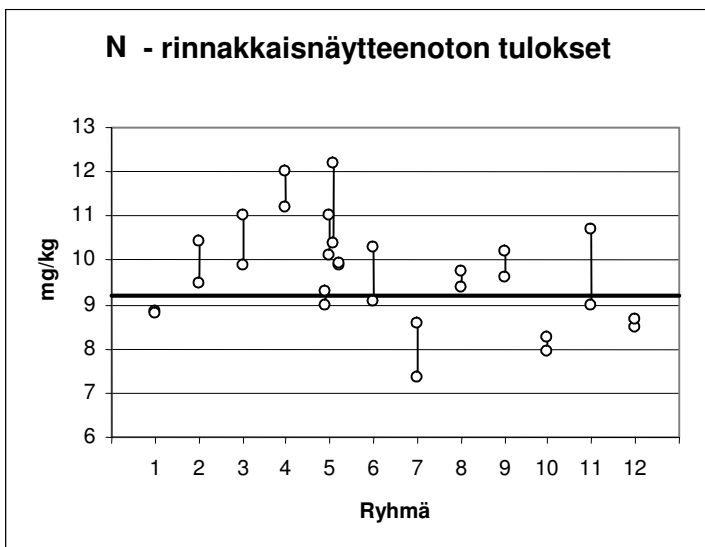
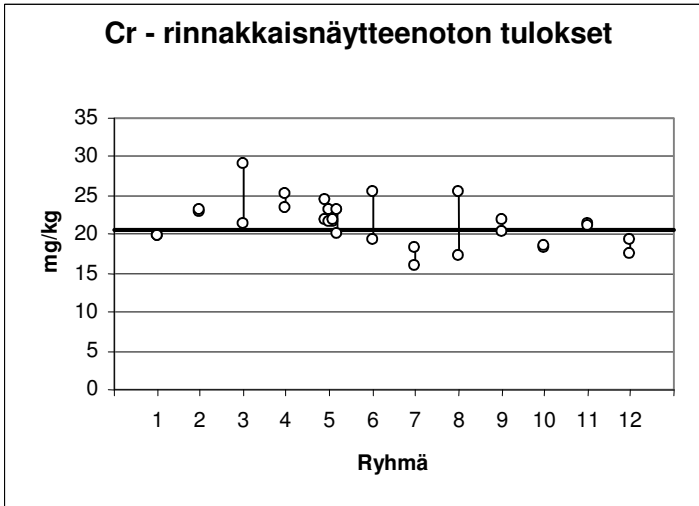
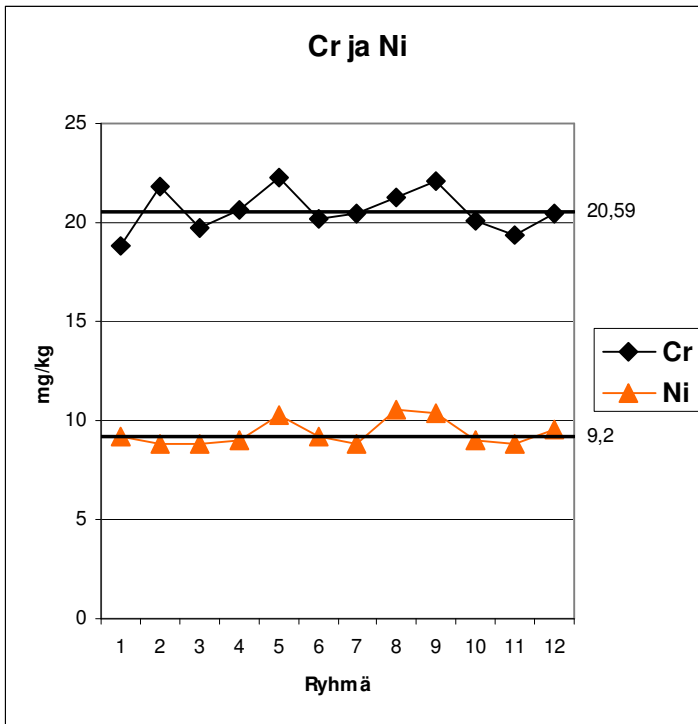
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
0,04	0,057	0,037	0,058	0,058	0,031	0,057	0,055	0,054	0,053	0,052	0,048
0,04	0,054	0,043	0,046	0,044	0,037	0,057	0,047	0,05	0,043	0,052	0,06
0,052	0,058	0,039	0,061	0,055	0,051	0,056	0,048	0,054	0,047	0,054	0,053
0,048	0,06	0,037	0,048	0,057	0,04	0,054	0,052	0,044	0,051	0,051	0,044
0,047	0,053	0,044	0,05		0,047	0,066	0,061	0,051	0,048	0,06	0,076
0,042	0,055	0,037					0,044	0,051	0,058	0,049	0,055

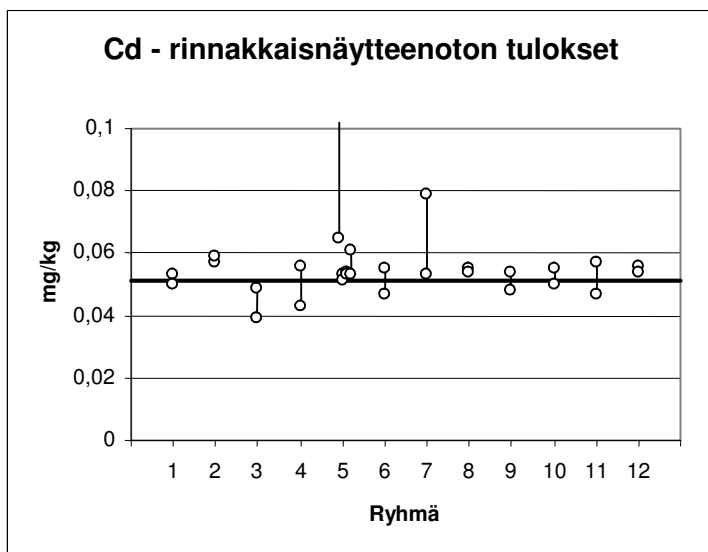
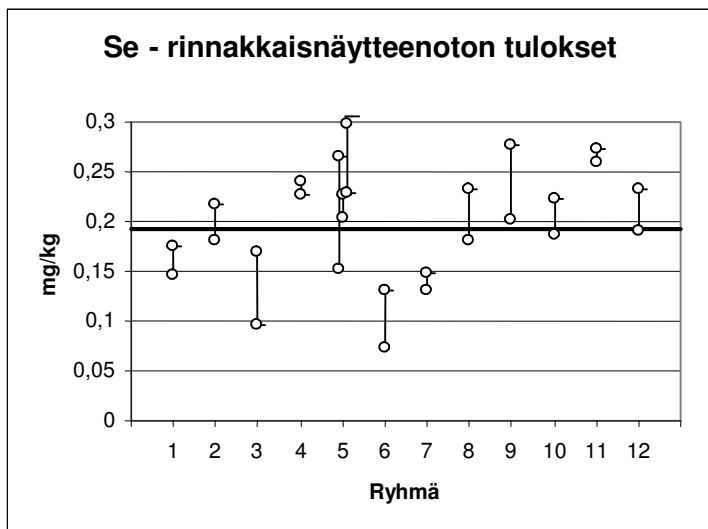
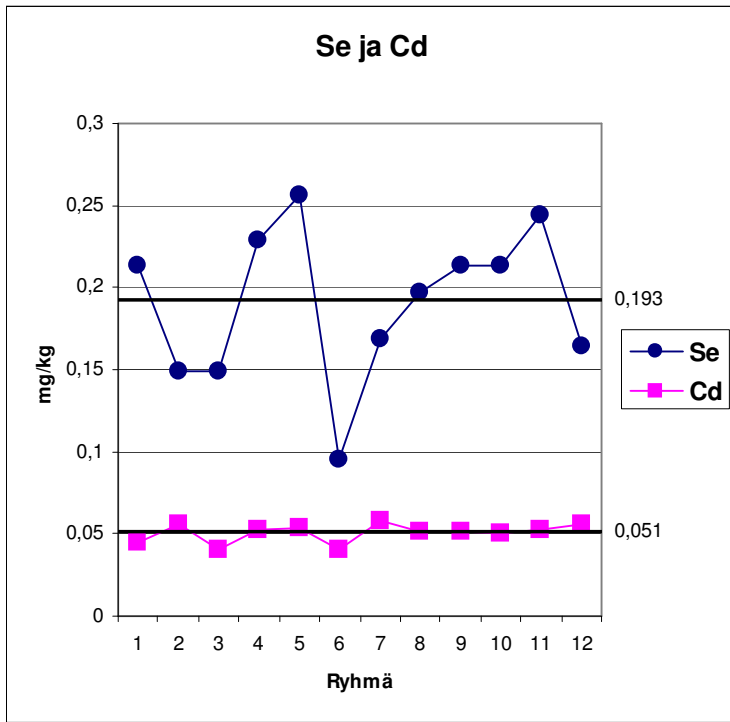
Cu mg/kg

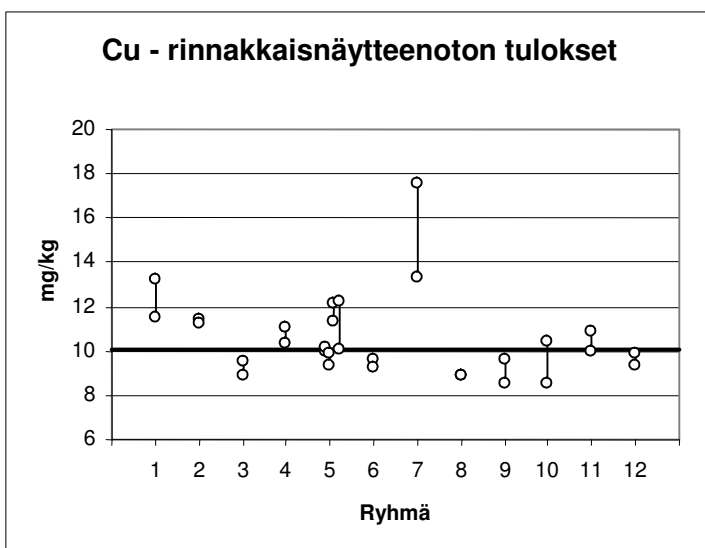
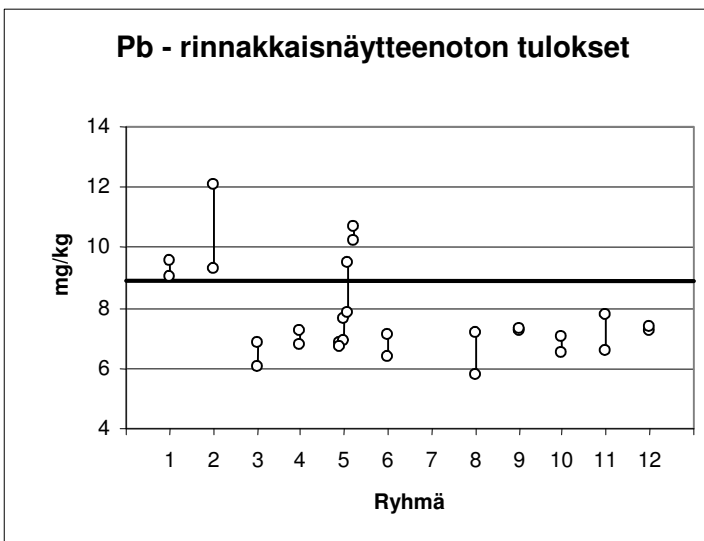
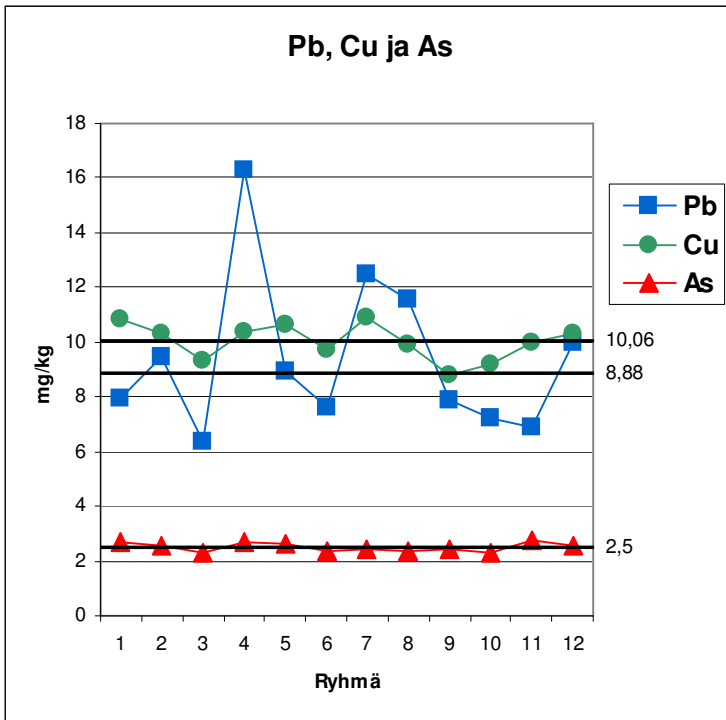
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos	Tulos
10,9	8,62	9,2	10	9,86	8,88	10	8,92	7,96	9,45	10,5	10,3
9,73	10,2	9,24	8,3	10,1	9,34	9,02	9,87	8,1	9,18	10,1	10,6
12,4	11,3	10,7	12,5	11,3	9,46	8,06	9,63	8,66	8,67	10,3	11,9
10,7	11,1	8,91	10,4	11,25	9,17	12,1	11	10,7	9,81	8,72	9,96
11,4	10,8	9,21	10,7		11,8	15,45	11,1	9,08	9,1	9,05	9,74
9,97	9,82	8,58					8,83	8,68	8,82	11,3	9,35

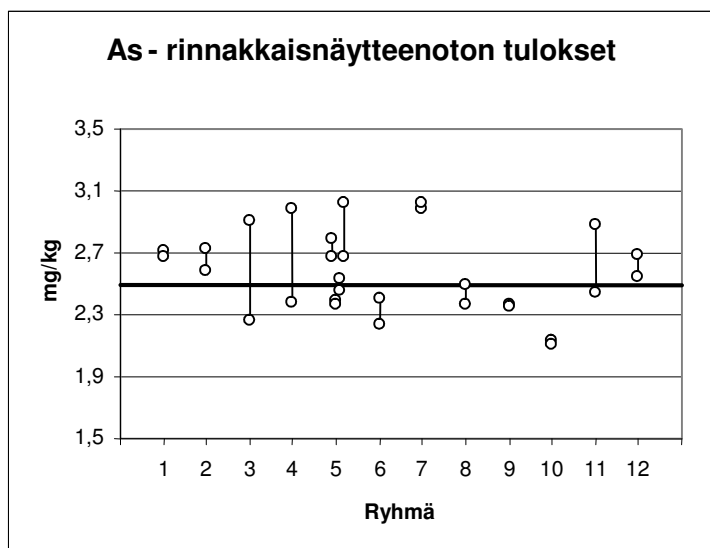
LIITE 4. KOKOONNÄYTTEIDEN TULOSTEN KESKIARVOT JA RINNAKKAISNÄYTTEIDEN TULOKSET NÄYTTEENOTTORYHMITÄIN



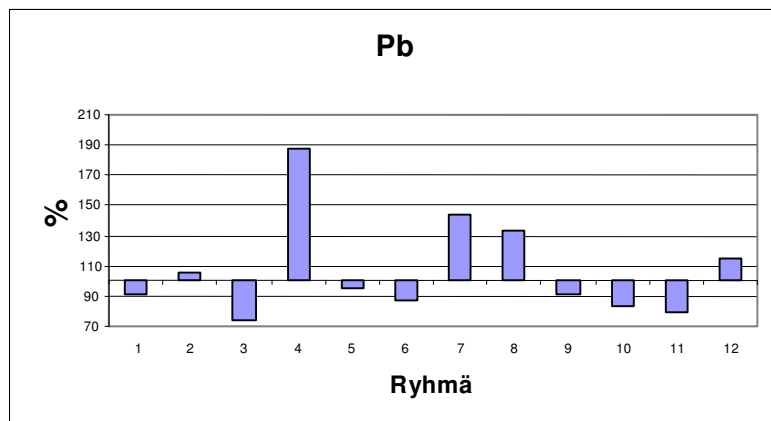
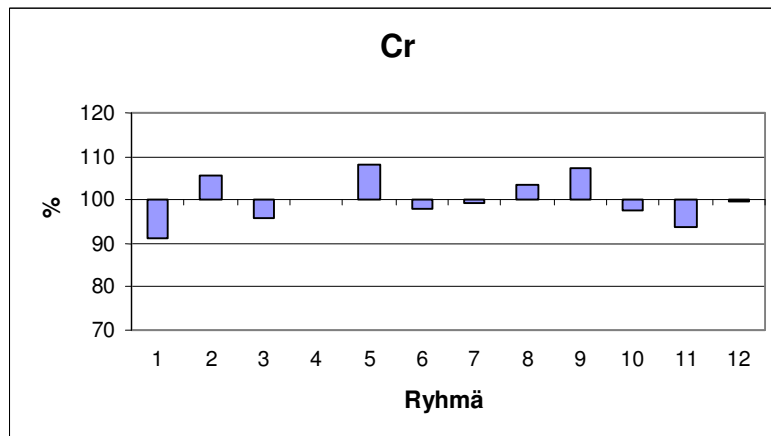
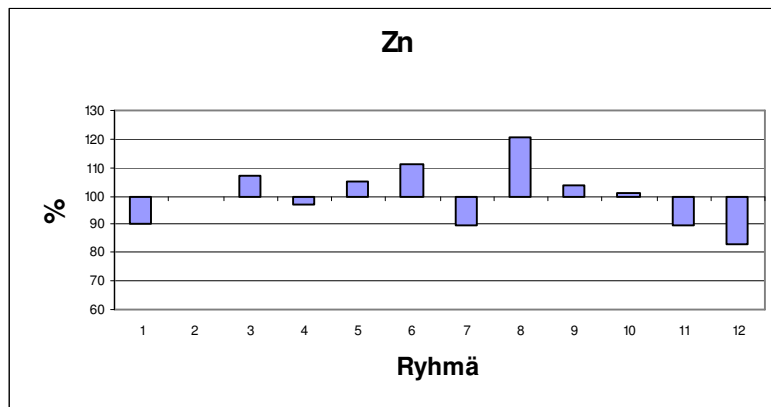
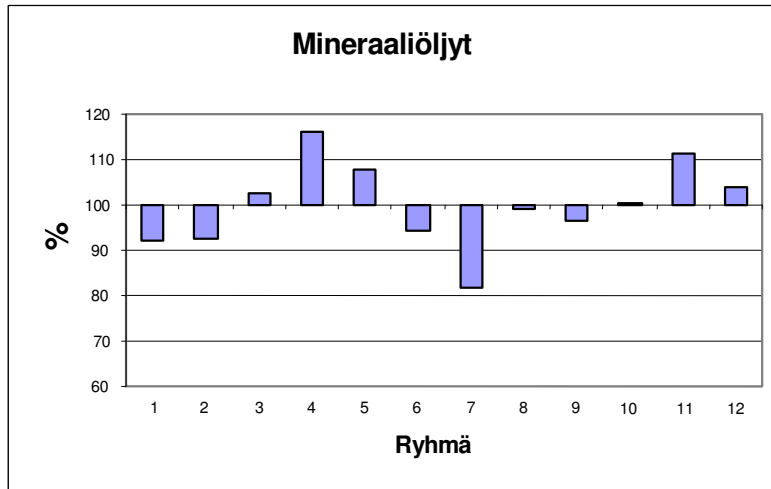


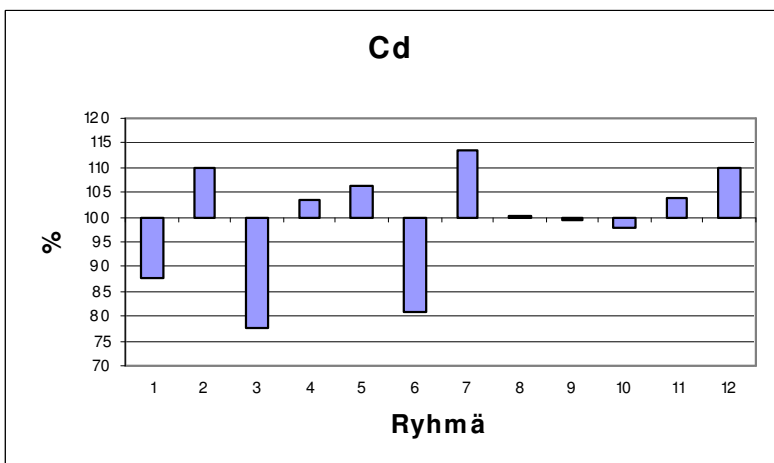
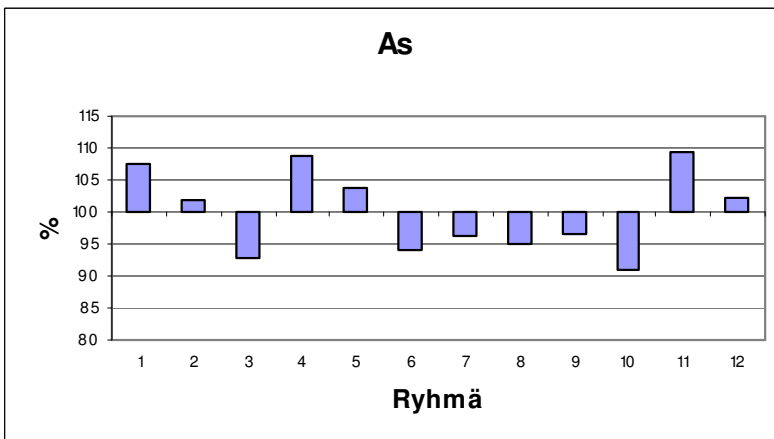
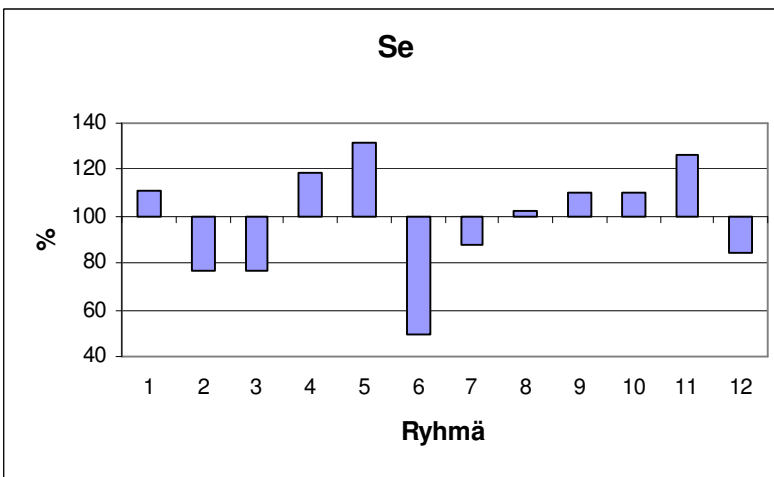
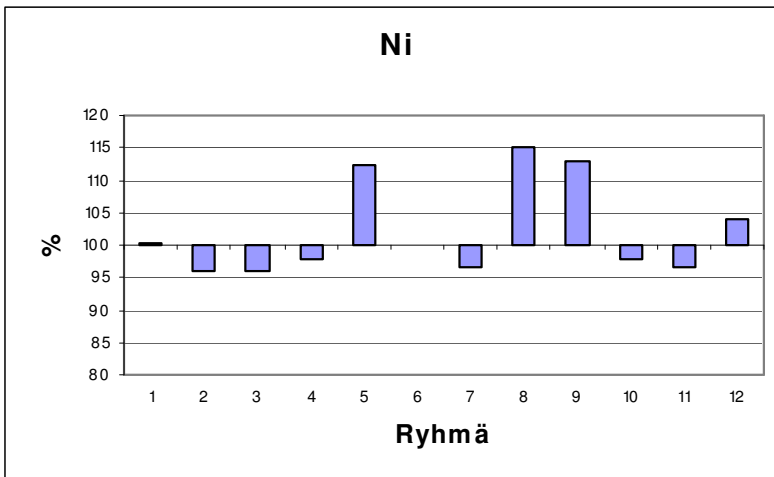


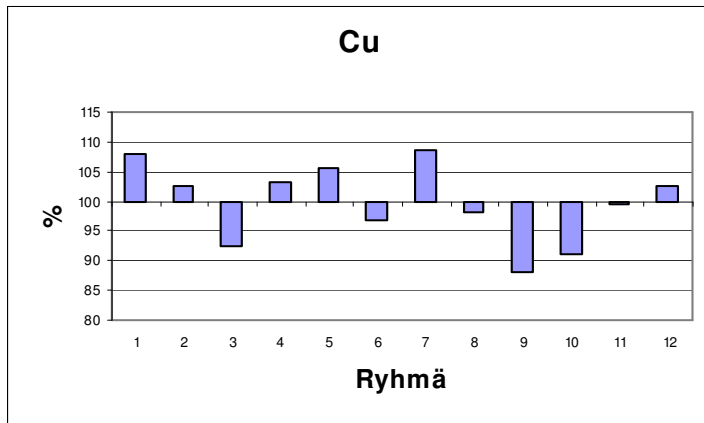




LIITE 5. ERI NÄYTTEENOTTO RYHMIEN TULOSTEN POIKKEAMAT (%) VERTAILUARVOSTA







Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Maaliskuu 2007
Tekijä(t)	Irma Mäkinen ja Henrik Westerholm	
Julkaisun nimi	Maaperänäytteenoton vertailu – näytteenotto kasasta	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana myös internetissä: www.ymparisto.fi/julkaisu	
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti kesäkuussa 2006 vertailun näytteenotosta pilaantuneista maa-aineksista. Vertailussa näytteenottoryhmien tehtävänä oli arvioida kasojen koko sekä ottaa näytteet mineraaliöljyjen ja metallien (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se ja Zn) pitoisuuden määrittämiseksi pilaantuneesta maa-aineksesta. Vertailu toteutettiin näytteenottona kasoista, joissa tärkeimmät haitta-aineina olivat mineraaliöljyt ja sinkki. Vertailuun osallistui 12 näytteenottoryhmää. Näytteenottomalli ja -tekniikka vaihtelivat eri ryhmien välillä.</p> <p>Vertailuun osallistuneille näytteenottoryhmille annettiin mahdollisuus ottaa enintään kuusi kokoomanäytettä sekä yhdelle kokoomanäytteelle rinnakkaisnäyte. Vertailua varten laadittiin näytteenottosuositus, jossa oli mm. suositus osanäytteiden lukumäärästä ja tilavuudesta. Vertailun näytteet määritettiin yhdessä laboratoriossa.</p> <p>Tässä vertailussa kokoomanäytteiden lukumäärää (kuusi) voitiin pitää riittävänä. Eri ryhmien ottamien näytteiden haitta-aineiden pitoisuuksien väliset erot olivat yleisesti pieniä. Ryhmäkohtaisten tulosten keskiarvo poikkesi tärkeimmille haitta-aineille (mineraaliöljyt ja sinkki) enintään 20 % vertailuarvosta, miksi asetettiin kaikkien ryhmien tulosten robusti-keskiarvo.</p> <p>Vertailu näytteenotosta kasasta toteutettiin ensimmäisen kerran Suomessa ja tuloksia voidaan pitää odotettua parempina osittain kasojen luonteesta johtuen. Jatkossa on tärkeää ohjeistaa näytteenottoa kansallisesti ennen seuraavan vertailun toteuttamista sopivaksi katsotusta kohteesta.</p>	
Asiasanat	näytteenotto, saastuneet maat, vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 4/2007	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinnumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1718 (pain.) 1796-1726 (verkkokoj.)	ISBN 978-952-11-2614-7 (nid.) 978-952-11-2615-4 (PDF)
	Sivuja 30	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, Asiakaspalvelu E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Puh. 020 490 123 Telefax 020 490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2007	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date March 2007
Author(s)	Irma Mäkinen and Henrik Westerholm	
Title of publication	Intercomparison test in sampling of polluted soil – sampling from heaps	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available on the internet: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Abstract	<p>The Finnish Environment Institute (SYKE) carried out the intercomparison test for sampling from polluted heaps (stock piles) of polluted soil. In this intercomparison test the participants were asked to estimate the size of the heaps and to collect the samples for estimation of the mean concentrations of mineral oils and metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se and Zn). The heaps were temporary stock piles of a soil treatment facility.</p> <p>Twelve professional sampling groups participated in the intercomparison test, which used several different procedures. E.g. the sample volumes, the number of subsamples, the sampling depths and the type of samplers varied.</p> <p>The most important pollutants were mineral oils and zink. According to the results of this intercomparison test six composite samples were enough in order to ensure a reliable mean value of the concentrations representing the different analytes. The mean value of the composite samples obtained by the different sampling groups deviated at most 20 % from the reference values of this intercomparison</p> <p>The sampling intercomparison test was carried the first time in Finland. The results were slightly more promising than expected partly depending of the types on the heaps. In near future it is important to prepare national guides for sampling. Later a new sampling exercise will be carried out on a adequate sampling site.</p>	
Keywords	Sampling, intercomparison test, polluted soil, heap	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen moniste	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-2614-7 (pbk) 978-952-11-2615-4 (PDF)
	No. of pages 30	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Tel. 020 490 123, Telefax 020 490 2190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2007	
Other information		

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Mars 2007
Författare	Irma Mäkinen och Henrik Weterholm	
Publikationens titel	Provningsjämförelse på provtagning från kontaminerad jord – provtagning från högar	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publicationen finns tillgänglig på internet. www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under juni 2006 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse på provtagning från kontaminerad jord. I provningsjämförelsen var provtagarnas uppgift att bedöma jordhögnas storlek och ta prover för bestämning av medelhalten mineralolja och metaller i den kontaminerade jorden. Provtagningen utfördes på två högar av kontaminerad jord, den ena kontaminerad med mineralolja och den andra med zink. 12 provtagningsgrupper deltog i jämförelsen. Provtagningsstrategin och provtagningstekniken varierade mellan provtagningsgrupperna.</p> <p>Antalet prov begränsades till sex, och deltagarna uppmanades att ta ett dubbelprov. För provningsjämförelsen utarbetades en provtagningsrekommendation, som innehöll bl.a. rekommendation för antalet prov, delprovets antal och volym. Proven analyserades i ett laboratorium.</p> <p>I denna provningsjämförelse kan antalet prov (sex) anses tillräckligt. Skillnaden i halten av föroreningar i proven tagna av de olika deltagarna var i allmänhet liten. De enskilda provtagningsgruppernas resultat medelvärde skilde sig mindre än 20 % från referensvärdet (robust-medelvärdet).</p> <p>Jämförelse på provtagning från jordhögar ordnades nu för första gången i Finland och resultaten kan anses vara bättre än förväntade, delvis beroende på högarnas beskaffenhet. I fortsättningen är det viktigt att utforma en nationella beskrivning för provtagning av jord.</p>	
Nyckelord	Provningsjämförelse, provtagning, kontaminerad jord	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen moniste 4/2007	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdragsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-2614-7(print) 978-952-11-2615-48 (online)
	Sidantal 30	Språk Finska
	Offentlighet publik	Pris
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, Informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 490 123 Fax 020 490 2190	
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00250 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och –år	Helsingfors 2007	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-112614-7 (nid.)

ISBN 978-952-112615-4 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkköj.)