



# **Kasviöljyjä sisältävien valmisteiden analysointi GC-FID- ja GC-MS-tekniikoilla palonsyytuskimuksessa**

Fanny Hovila

OPINNÄYTETYÖ  
Marraskuu 2022

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikka

HOVILA, FANNY

Kasviöljyjä sisältävien valmisteiden analysointi GC-FID- ja GC-MS-tekniikoilla palonsyytutkimuksessa

Opinnäytetyö 48 sivua, joista liitteitä 2 sivua  
Marraskuu 2022

---

Opinnäytetyö tehtiin keskusrikospoliisin Rikosteknisen laboratorion kemiallisten palonsyytutkimusten tutkimusalueelle. Työ toteutettiin tutkimusalueen sähköisen vertailukokoelman valmisteiden täydentämiseen. Markkinoilla on nykyään kasvava määrä ekologisia kasviöljypohjaisia valmisteita, jotka vaikuttavat tutkimusalueella tehtävään analysointiin.

Opinnäytetyön tavoitteena oli laajentaa tutkimusalueella käytössä olevan sähköisen vertailukokoelman eli PKEM-rekisterin sisältöä kasviöljyjä sisältävien valmisteiden ja matriisien osalta. Työn tarkoituksena oli tutkia valittujen valmisteiden sisältämiä kasviöljyjä kaasukromatografisesti tutkimusalueen olemassa olevilla menetelmillä. Tutkimusalue voi myös käyttää myöhemmin työssä saatuja tuloksia RLAB-PKEM3 ja RLAB-PKEM4 menetelmien lisävalidointina ja -verifiointina. Kiinteät valmisteet uutettiin ja nestemäiset valmisteet laimennettiin heptaanilla. Heptaanilla ja analysoitavaa valmistetta sisältävät liuokset käsiteltiin johdannaiseksi metyloimalla saadut heptaaniliuokset. Rasvahappojen metyyliesteri-johdannaisia sisältävät liuokset analysoitiin kaasukromatografisesti liekki-ionisaatiotietokoneilla ja massaspektrometrillä. Saadut tulokset käsiteltiin haluttuun muotoon ja tiedot liitteineen vietiin sähköiseen vertailuainerekisteriin.

Työssä käsiteltiin 47 eri kategorioiden valmisteita, kuten ruokaöljyjä, sytytyspalloja, kynttilöitä ja autokemikaaleja. Analysoinnin yhteydessä melkein kaikista valmisteista löydettiin kasviöljyjien metyyliestereitä ja tulokset voitiin jakaa kirjallisuuden avulla neljään kategoriaan niiden rasvahapon metyyliesteri-koostumuksen mukaan. Opinnäytetyön valmistenimet ovat anonymisoituja ja julkisesta opinnäytetyöraportista on poistettu salassa pidettävät tulokset ja menettelytapojen kuvaukset.

Tulevaisuudessa olisi sähköiseen vertailuainerekisteriin tarpeen lisätä uusia markkinoilta löytyviä kasviöljyjä sisältäviä valmisteita, kuten kosmetiikkaa ja kangasmateriaaleja. Lisäksi steariinia sisältävien kynttilöiden analyysimenetelmää tulisi kehittää lisää. Tutkimusmenetelmän tulevaisuuden ja akkreditoinnin kannalta olisi myös erittäin tärkeää testata palamisen vaikutus kromatogrammiin ja viivadiagrammin muotoon.

---

Asiasanat: palonsyytutkiminta, kasviöljyt, kaasukromatografia

## **ABSTRACT**

Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

HOVILA, FANNY

Analysis of Products Containing Vegetable Oils by GC-FID and GC-MS Techniques in Fire Investigation

Bachelor's thesis 48 pages, appendices 2 pages  
November 2022

---

This thesis was conducted to chemical fire investigation unit of the Forensic laboratory of National Bureau of Investigations. The aim of the thesis was to expand a digital database with products containing vegetable oils. The purpose was to analyse chosen products by gas chromatography and conduct more validation to analytical methods of the forensic laboratory.

Samples were analysed as methyl ester-derivatives with a flame ionization detector and mass spectrometry. The results were processed with separate instructions and results with attachments, such as chromatograms, safety data sheets and photographs of products, were taken to digital database.

Almost all of the 47 product samples were found to contain fatty acid methyl ethers (FAME). The results were distributed to four categories by their FAME composition. The categorisation was based on a literature review. Confidential parts of the public thesis have been removed and product names have also been anonymized.

In the future, further expansion of the number of vegetable oil products in the database will be important because of the changing markets and changing products. In addition, more research about how the burning changes the chromatogram and interpretation of the results is necessary.

---

Key words: fire debris analysis, vegetable oil, gas chromatography

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	6
2	TEORIA .....	8
	2.1 Kemiallinen palonsyytutkimus .....	8
	2.2 Kasviöljyjen rakenne .....	8
	2.3 Spontaani syttyminen.....	11
	2.4 Kasviöljyjen analysointi kaasukromatografialla .....	13
	2.5 Kasviöljyjen johdannaiset.....	17
	2.5.1 Metylointi .....	18
	2.5.2 Saippuoitumisreaktio .....	20
3	TYÖN SUORITUS .....	21
	3.1 Näytteet.....	21
	3.2 Näytteenkäsittely.....	22
	3.3 Laitteparametrit ja analyysi .....	24
	3.4 Tulosten kirjaaminen sähköiseen järjestelmään.....	26
	3.5 Laadunvarmistus.....	27
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	29
	4.1 GC-FID ja GC-MS analyysit valmisteista .....	29
	4.1.1 Katteoria A.....	30
	4.1.2 Katteoria B.....	31
	4.1.3 Katteoria C .....	32
	4.1.4 Katteoria D .....	32
	4.1.5 Eläinperäiset rasvat.....	33
	4.1.6 Sytytyspalat.....	34
	4.1.7 Rypsiöljypohjaiset valmisteet.....	35
	4.1.8 Matriisit .....	36
	4.1.9 Kynttilät.....	37
	4.2 Vertailuaineiden soveltaminen näytteelle .....	38
5	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	41
	LÄHTEET.....	44
	LIITTEET .....	47
	Liite 1. Työssä analysoidut valmisteet.....	47

**LYHENTEET JA TERMIT**

FAME	rasvahapon metyyliesteri / fatty acid methyl ester
FID	liekki-ionisaatiodetektor / flame ionization detector
FS	tutkimusalueen käytössä oleva numerointi tapa
GC	kaasukromatografia / gas chromatography
HVO	vetykäsittelyt kasviöljyt / hydrogenated vegetable oils
KRP	keskusrikospoliisi
MS	massaspektrometria, massaspektrometri / mass spectrometry
PKEM	kemiallinen palonsyytutkinta
RTL	rikostekninen laboratorio
TIC	kokonais ionikromatogrammi / total ion chromatogram
VO	kasviöljy(t) / vegetable oil(s)

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin keskusrikospoliisin Rikostekniseen laboratorioon kemiallisten palonsyiden tutkimusalueelle. Toteutuksen lähtökohtana oli tuottaa tutkimusalueelle lisää tietoa kasviöljyä sisältävistä valmisteista palonäytteiden analysointia varten, viedä tulokset sähköiseen rekisteriin ja laatia Excelliin kuvaajat kasviöljyjen rasvahappojen koostumuksista tulosten tulkintaa varten. Tutkimusalueelle on aikaisemmin toteutettu Rissasen (2003) ja Jokiniemen (1999) opinnäytetyöt, joiden tulokset toimivat lähtökohtana tämän opinnäytetyön suunnittelulle.

Monet rikostekniset laboratoriot eivät tutki palonäytteistä kasviöljyä rutiininomaisesti (Byron 2019, 106). Uuden teknologian ja ympäristöystävällisempien vaihtoehtojen lisääntyessä valmisteet muuttuvat, minkä vuoksi palonsyytutkintaa tulee laajentaa myös kasviöljyjen suuntaan. Kasviöljypohjaisten valmisteiden määrä lisääntyy jatkuvasti. Tämän takia kemiallisen palonsyytutkinnan tulee tulevaisuudessa ottaa huomioon uusia vaihtoehtoja perinteisten palavien nesteiden rinnalle. (Byron 2019, 105.) Lisääntyvän valmistemäärän vuoksi työn toimeksiantaja eli PKEM-tutkimusalue tulee mahdollisesti hakemaan työssä käytetyille RLAB-PKEM3 ja RLAB-PKEM4 menetelmille akkreditointia. Opinnäytetyön tuloksia käytetään myös tulevien kehityskohteiden ja lisävalidointien kuten metyloinnin toistettavuuden pohjatietona.

Opinnäytetyön tavoitteena oli laajentaa tutkimusalueella käytössä olevan sähköisen vertailuainekokoelman eli PKEM-rekisterin sisältöä kasviöljyä sisältävien valmisteiden ja matriisien osalta. Erilaisia markkinoilla olevia valmisteita sisältävää vertailuainekokoelmaa käytetään tutkimusalueella saapuneiden palonäytteiden tutkimisessa apuna.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia valittujen valmisteiden sisältämiä kasviöljyjä kaasukromatografisesti tutkimusalueen olemassa olevilla RLAB-PKEM3 ja RLAB-PKEM4 menetelmillä. Työssä analysoidut näytteet kuuluvat useampaan eri kategoriaan, muodostaen mahdollisimman laajan kuvan markkinoilta löytyvistä kasviöljyä sisältävistä valmisteista. Toimeksiantajan pyynnöstä julkisesta

opinnäytetyöstä on poistettu salassa pidettävät tulokset ja menettelytapojen kuvaukset.

## 2 TEORIA

### 2.1 Kemiallinen palonsyytutkimus

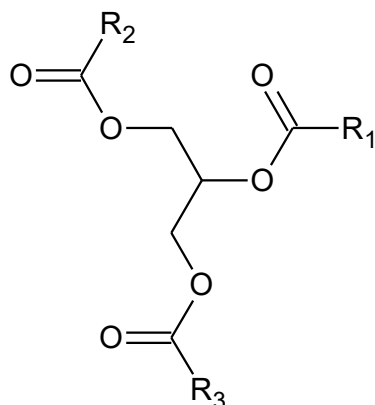
Kemiallisella palonsyytutkimuksella tarkoitetaan analyysejä, joilla palojätenäytteistä pyritään tunnistamaan palavia nesteitä. Analyyseistä saatavien tulosten avulla palonsyytä selvittävät henkilöt voivat pystyä määrittämään tulipalon syttymissyyn. (Baerncopf & Thomas 2019, 43–44.) Rikosteknisen laboratorion kemiallisiin palonsyytutkimuksiin saapuu erilaisia näytteitä, jotka ovat valmiiksi taltioituja. Näytteet voivat olla palojäte-, taustamateriaali-, neste- ja vaatenäytteitä. (Keskusrikospoliisi 2022a, 3–4.) Näytteistä lausuttaviin löydöksiin kuuluvat erilaiset itsesytyvät kasviöljyt, palavat nesteet ja kynttilöille sekä sytytyspaloille tyypilliset parafiiniset hiilivedyt (Keskusrikospoliisi 2022b, 4–5 ja 2022d, 3).

Lausuttaviin löydöksiin kuuluvia kasviöljyjä voidaan löytää monenlaisista kuluttajille myytävistä valmisteista, kuten ruoka-aineista, maaliohenteista ja muista kemikaaleista (Dolan, Newman & Stauffer 2008, 530). Osa näistä yhdisteistä voi olla palonäytteessä peräisin taustamatriisista. Matriiseilla tarkoitetaan palonäytteistä mahdollisesti löytyviä materiaaleja, jotka ovat palaneet. Tällaisia ovat esimerkiksi huonekalut ja lattiamateriaalit.

### 2.2 Kasviöljyjen rakenne

Ra'at kasviöljyt koostuvat pääasiallisesti triglyserideistä sekä vapaista rasvapoista, monoglyserideistä ja diglyserideistä. Näiden lisäksi kasviöljyistä voidaan vaihtelevasti tunnistaa mm. fosfolipidejä, hiilivetyjä ja pigmenttejä kuten karoteenit ja klorofyllit. (Gunstone, Oswell & Pegg 2020, 1.) Triglyseridillä tarkoitetaan glyserolin ja siihen liittyneiden rasvahappojen muodostamaa esteriä (kuvio 1) (Stauffer 2005, 3).





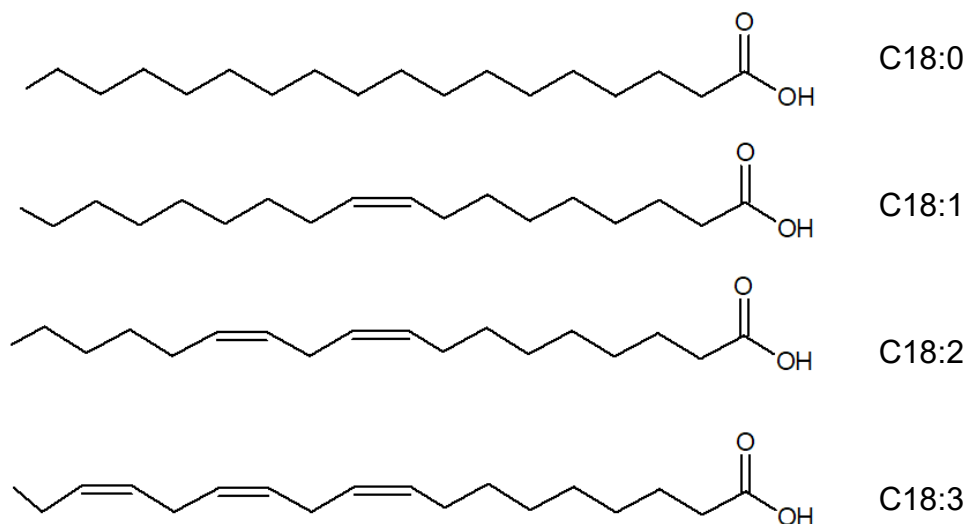
KUVIO 1. Triglyseridin rakenne, jossa R kuvaa hiiliketjua (Byron 2019,106)

Triglyseridiin liittynyt rasvahappo on vapaana orgaaninen happo, joka muodostuu hiilivetyketjusta ja karboksyylihaposta (Stauffer 2005, 3). Rasvahapoista käytetään usein merkintää CXX:Y, jossa XX esittää hiilivetyketjussa olevien hiilien määrän ja Y esittää rasvahaposta löytyvien kaksoissidoksien määrän (Dolan ym. 2008, 532–535). Taulukossa 1 on esitetty työssä esiintyvien rasvahappojen nimet ja CXX:Y merkintä.

TAULUKKO 1. Työssä esiintyviä rasvahapoja (Dolan ym. 2008, 535)

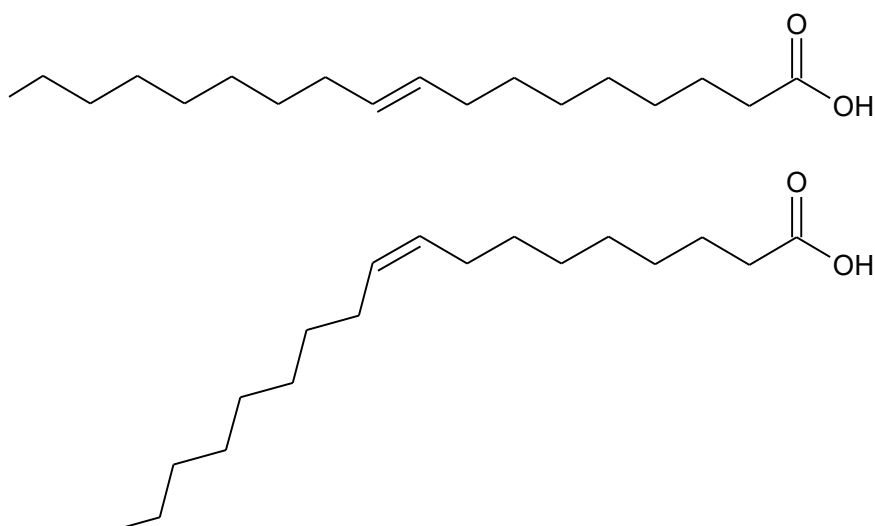
	<b>Nimi suomeksi</b>	<b>Nimi englanniksi</b>	<b>IUPAC nimi</b>
C8:0	Kapryylihappo	Caprylic acid	Oktaanihappo
C10:0	Karpiinihappo	Capric acid	Dekaanihappo
C12:0	Lauriinihappo	Lauric acid	Dodekaanihappo
C14:0	Myristiinihappo	Myristic acid	Tetradekaanihappo
C16:0	Palmitiinihappo	Palmitic acid	Heksadekaanihappo
C16:1	Palmitteenihappo	Palmitoleic acid	9-heksadekeenihappo
C18:0	Steariinihappo	Stearic acid	oktadekaanihappo
C18:1	Öljyhappo	Oleic acid	9-oktadekeenihappo
C18:2	Linolihappo	Linoleic acid	9,12-oktadekadieenihiappo
C18:3	Linoleenihiappo	Linolenic acid	9,12,15-oktadekatrieenihappo
C20:0	Arakidiinihiappo	Arachidic acid	Eikosaanihiappo
C22:0	Beheenihiappo	Behenic acid	Dokosaanihiappo
C22:1	Erukahappo	Erucic acid	13-dokoseenihiappo
C24:0	Lignoseriinihiappo	Lignoceric acid	Tetrakosaanihiappo

Rasvahapot voidaan jakaa kahteen kategoriaan: tyydyttyneet ja tyydyttymättömät. Tyydyttyneet rasvahapot sisältävät vain yksinkertaisia hiilidoksia ja ovat usein kiinteitä huoneenlämpötilassa. Tämän vuoksi niitä kutsutaan usein koviksi rasvoiksi. Tyydyttymättömät rasvahapot sisältävät yhden tai useamman kaksoisidoksen (monitydyttymättömät) ja esiintyvät huoneenlämmössä useammin nestemäisenä eli pehmeänä rasvana. Kuviossa 2 on esitetty rasvahappojen rakenteellista eroa tyydyttyneen ja tyydyttymättömän välillä. (Fay & McMurry 1998.)



KUVIO 2. Steariinihapon, öljyhapon, linolihapon ja linoleenihapon rakenteet (Stauffer 2005, 3)

Rasvahappojen kohdalla tavataan myös isomeerejä. C18:1 öljyhapolla tavataan niin yleisempää *cis*-muotoa kuin *trans*-muotoa. Isomeerien välisen eron voi nähdä kuviossa 3. (Stauffer 2005, 4–5.)

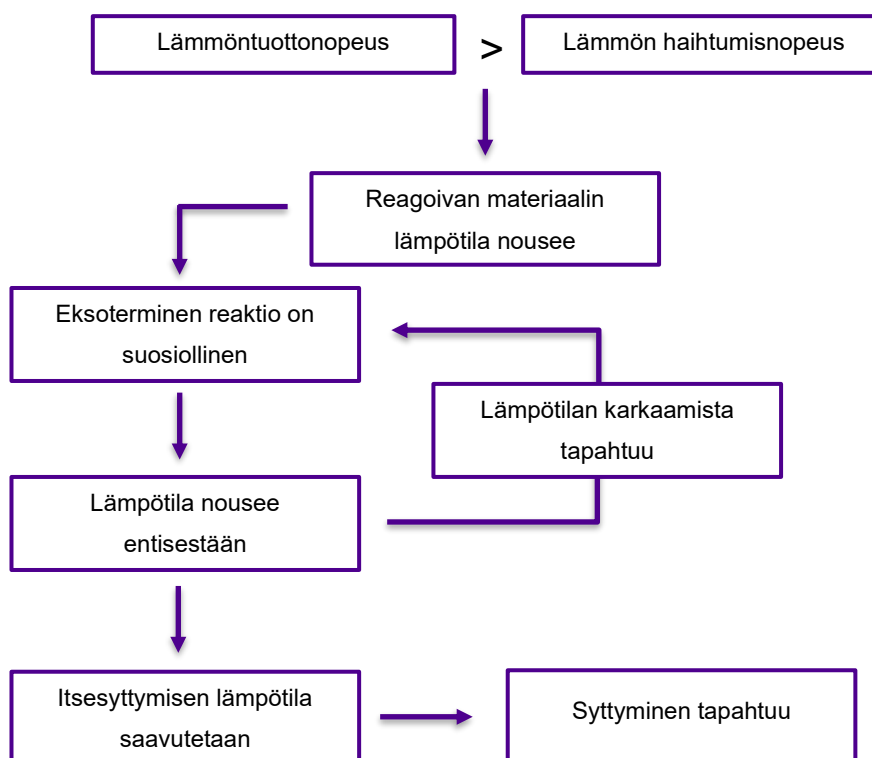


KUVIO 3. *Cis*- (alempi) ja *trans*-isomeerien (ylempi) välinen ero C18:1 öljyhappossa (Stauffer 2005, 5)

### 2.3 Spontaani syttyminen

Palonsyytutkinnassa kasviöljyistä käytetään usein ilmaisua itsesytyvät kasviöljyt, oikean termin ollessa spontaanisti syttyvät kasviöljyt. Spontaani syttyminen (spontaneous ignition) on biologinen tai kemiallinen prosessi, jossa materiaali syttyy itselämpenemisen (self-heating) vuoksi ilman ulkoista lämmönlähdettä kuten liekkiä tai kipinää. Itsesyttymisellä (autoignition) taas tarkoitetaan tilannetta, jossa säteilevä lämpö aiheuttaa lämpötilan nousun pisteeseen, jossa materiaali syttyy. (Byron 2019, 108.)

Tyydyttymättömät kasviöljyt ovat itselämpeneviä ja voivat aiheuttaa spontaanin syttymisen ympäröivässä materiaalissa. Monityydyttymättömyydellä tarkoitetaan useampia kaksoissidoksia sisältäviä rasvahappoja kuten 18:2 linolihappoa ja 18:3 linoleenihappoa. Näiden yhdisteiden eksoterminen reaktio ja itselämpeneminen mahdollistavat spontaanin syttymisen. Kuitenkin syttyminen voi tapahtua vain tiettyjen olosuhteiden muodostamassa kokonaisuudessa (kuvio 4). (Byron 2019, 108–111.)



KUVIO 4. Spontaanisiin syttymiseen johtavat olosuhteet (Dolan ym. 2008, 531; Byron 2019, 111, muokattu)

Ilman kuviossa 4 muodostuvaa tapahtumaketjua ei spontaania syttymistäkään tapahdu. Kuvion 4 mukaan itsehapettumista ja näin ollen lämmöntuottoa on valmisteessa tapahduttava nopeammin kuin lämpöä haihtuu. Kun lämmöntuotto on tarpeeksi suurta, reagoivan materiaalin lämpötila nousee samalla lisäten lämmöntuottoa eksotermisenä reaktiona entisestään. Lopulta lämmön poistumisesta ja haihtumisesta huolimatta lämpötila nousee spontaanin syttymisen vaatimaan lämpötilaan materiaalissa aiheuttaen sen syttymisen. (Dolan ym. 2008, 531; Byron 2019, 108–111.)

Spontaanisiin syttymiseen vaadittu itsehapettumisen todennäköisyys nousee rasvahapon kaksoissidosten lukumäärän noustessa. Linoleenihapon sisältäessä kolme kaksoissidosta (18:3) on se 25-kertaisesti nopeampi reagoimaan kuin linolihappo (18:2). Linolihapon reaktionopeus on 10-kertaa suurempi kuin öljyhapon (18:1). Tämän vuoksi rasvahapon koostumuksella on suora seuraussuhde spontaanin syttymisen mahdollisuuteen. (Byron 2019, 108–111.) Taulukkoon 2 on lisätty joidenkin tuotteiden syttymistäipumukset.

TAULUKKO 2. Joidenkin valmisteiden spontaanin syttymisen taipumus (Abraham & Hron 1999; Cote 2003; Gunstone & Herslöf 2004; Dolan ym. 2008, 536; Gunstone ym. 2020, 5, 16)

Valmiste/Tuote	Taipumus	Valmisteessa prosentuaalisesti eniten oleva rasvahappo
Kookosöljy	Hyvin vähäinen	Lauriinihappo
Maapähkinäöljy	Matala	Öljyhappo/linolihappo
Oliiviöljy	Kohtalainen/matala	Öljyhappo
Rypsiöljy	Kohtalainen	Öljyhappo
Hamppuöljy	Kohtalainen	Linolihappo
Pellavansiemen öljy	Korkea	Linoleenihappo

Suoraa johtopäätöstä spontaanista syttymisestä ei tuloksista voida tehdä, vaikka näyte sisältäisikin kasviöljyä. Spontaanin syttymistaipumuksen lisäksi tulee tarkastella syttymisolosuhteita, kuten lämpötilaa, valmisteiden ja hapen määrää sekä syttymispaikan ympäristöä. Vasta kaikkien näiden huomioimisen jälkeen voidaan tehdä johtopäätös tulipalon syttymisen lähteestä ja syystä. (Byron 2019, 110.)

## 2.4 Kasviöljyjen analysointi kaasukromatografialla

Kaasukromatografialla (GC) tarkoitetaan eri kiehumispisteiden tai höyrynpaineen sekä poolisuuden välille perustuvaa erotustekniikkaa. Tekniikalla on mahdollista erottaa monimutkaisiakin seoksia. GC:n peruseräiteeseen kuuluu näytteen syöttäminen injektoriin, josta kantajakaasu eli liikkuva faasi kuljettaa näytteen kolonnin sisäpinnalla olevaa stationäärifaasia pitkin aina detektorille asti. (Dolan ym. 2008, 245–246.)

Kaasukromatografialla on mahdollista analysoida monenlaisia yhdisteitä ja seoksia, mutta analysoiminen vaatii kuitenkin tarkoitukseen sopivan laitteen. Kaasukromatografian toimintaan vaikuttavat erityisesti kolonnin ja detektorin valinta. Kolonnin toiminta perustuu sen sisäpinnalla olevaan stationäärifaasiin. Sen kemial-

linen koostumus, kolonnin pituus ja halkaisija vaikuttavat suuresti erotuksen laatuun ja saatavien tulosten laatuun. (Dolan ym. 2008, 245–258.) Erilaisia kaasukromatografian stationäärifaaseja on esitelty taulukkoon 5.

TAULUKKO 3. Joitakin kaasukromatografian stationäärifaaseja (Dolan ym. 2008, 257; Restek nd, 3)

Stationäärifaasi	Käyttökohde
100 % Dimetyylipolysiloksaani	Ei polaariset yhdisteet
5 % Difenyylipolysiloksaani 95 % Dimetyylipolysiloksaani	Ei polaariset yhdisteet
Poly(etyleni)glykoli	Polaariset yhdisteet
Bis(syanopropyli)polysiloksaani	Polaariset yhdisteet

Detektorilla tarkoitetaan laitteen osaa, joka mittaa kolonnilta tulevan vasteen ja muuttaa sen elektroniseksi signaaliksi. Osa detektoreista on vain tiettyjen yhdisteiden erotukseen, kun taas toiset ovat yleisdetektoreita. Erilaisia detektoreita on esitetty taulukossa 4. (Dolan ym. 2008, 261–264.)

TAULUKKO 4. Joitakin kaasukromatografian detektoreita (Dolan ym. 2008, 262)

Detektori	Selektiivisyys	Herkkyys
Liekki-ionisaatio detektori (FID)	Suurin osa orgaanisista yhdisteistä	10–100 pg
Liekkifotometrinen detektori (FPD)	S, P, Sn, B, As, Ge, Se, Cr	100 pg
Elektronisieppausdetektori ECD	Halidit, nitraatit, nitrilit, peroksidit, anhydritit ja organometallit	50 fg
Massaspektrometri (MS)	Yleisesti selektiivinen	1 ng (scan) 1 pg (SIM)

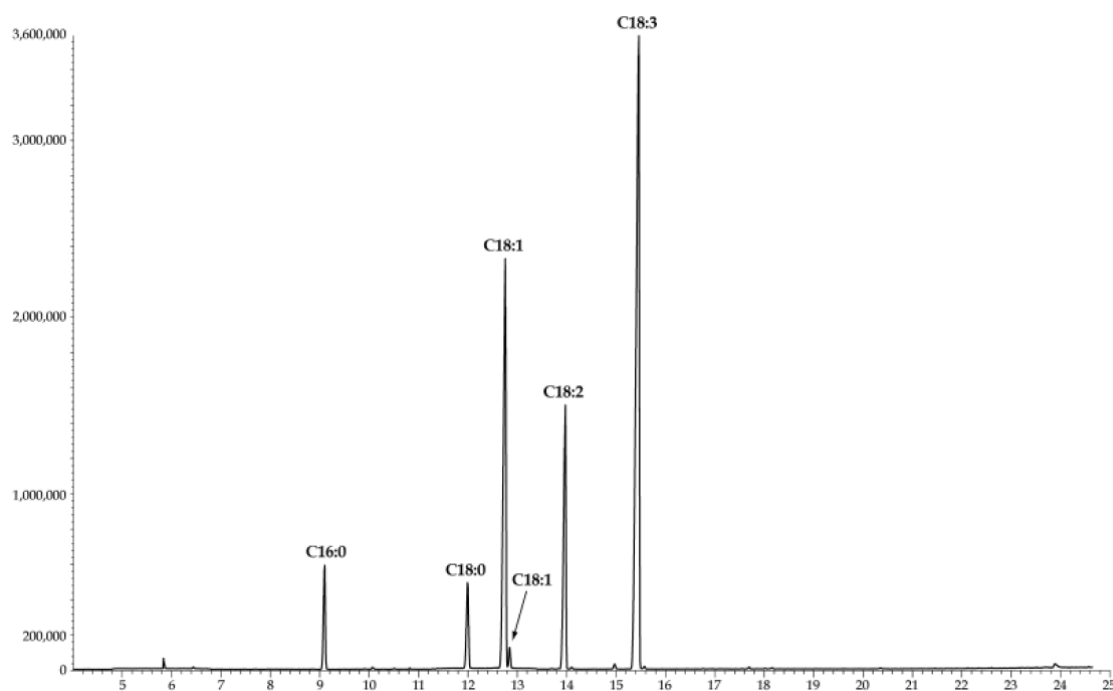
Kaasukromatografia on analyttisesti sopivin menetelmä palojätenäytteen kasviöljyjen rasvahappojen erottamiseen ja havaitsemiseen. Stauffer (2006) kirjoittaa, miten useampia tekniikoita kuten FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometry), ohutkerroskromatografia ja kaasukromatografiaa voidaan käyttää kasviöl-

yyjen analysointiin. Näistä kuitenkin FTIR vaatii puhtaan näytteen, jota palojätteenäytteen kohdalla ei ole mahdollista saada. Lisäksi FTIR:lla näytteen eri rasvahapon metyyliestereiden määrän määrittäminen ei ole mahdollista. Ohutkerroskromatografia vaatii useamman eri käsittelyn löydöksen mukaan, kun kaasukromatografia taas on yhtenä tekniikkana riittävä suorittamaan analyysin. Kaasukromatografia tekniikkana tarjoaa käyttäjälleen kvalitatiiviset ja semikvantitatiiviset tai kvantitatiiviset tulokset riippuen näytteen rasvahappokoostumuksesta. (Stauffer 2006, 1019.)

Kasviöljyjä sisältäviä valmisteita analysoitaessa vaatii niin GC-FID kuin GC-MS oikeanlaisen kolonnin. Parhaan erotuskyvyn antaa suuren polaarisuuden omaava ns. FAME-kolonne (syanoopropyliä sisältävä kolonne). Tällaisella kolonnilla voidaan erottaa *cis*- ja *trans*-isomeerit toisistaan, mutta tuloksissa voi ilmetä yhdisteiden päällekkäisyyttä eluotumisessa. Esimerkiksi DB-23 kolonne (50 %-(syanoopropyli)-metyylipolysiloksaani) tarjoaa erinomaisen rasvahappojen erottumisen monimutkaisemmille rasvahappo seoksille, kuten kalaöljyt sekä osittaisen *cis*- ja *trans*-isomeerien erottumisen. HP-88 (90 % bis-(syanoopropyli) polysiloksaani) mahdollistaa täydellisen *cis*- ja *trans*-isomeerien erottumisen. Isomeerien toisistaan erottuminen täydellisesti ei pääasiallisesti ole tarpeellista palonäytteitä analysoitaessa, niiden samankaltaisen syttymistäipumuksen vuoksi. (Supelco 1996; David., Sandra & Vickers 2005.)

Massaspektrometrialla saadaan tietoa valmisteiden kemiallisesta koostumuksesta. Massaspektrometrissä näyte ionisoituu ja ionit järjestyvät niiden massavaraus suhteen ( $m/z$ ) mukaisesti. Massaspektrometrejä on erityyppisiä, mutta palonsyytutkintaan käytetään yleisimmin kvadrupolia. Ionit kiihtyvät kvadrupolin akselien välissä, jossa varsinainen erottuminen massavarauksen suhteen tapahtuu. Erottumisen seurauksena, ionien päätyessä detektorille abundanssi mitataan ja tallennetaan. (Dolan ym. 2008, 265–267.)

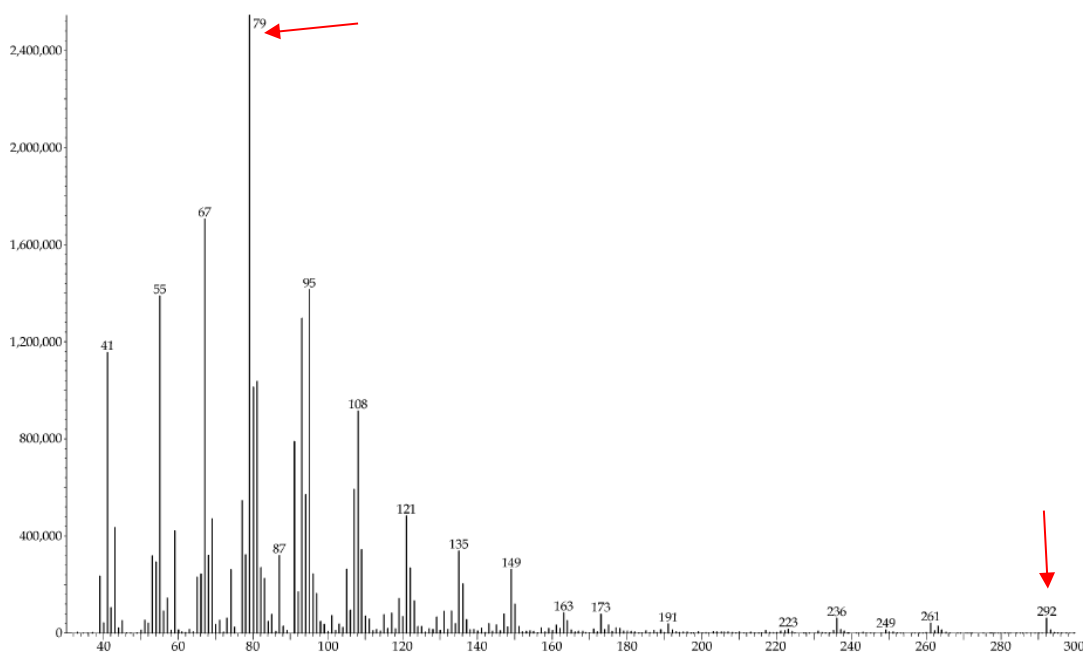
Kasviöljyjä sisältäviä näytteitä analysoitaessa GC-MS:llä muodostuu TIC (total ion chromatogram) -kromatogrammiin melko yksinkertainen kuvaaja (kuvio 5).



KUVIO 5. Pellavansiemenöljyn TIC-kromatogrammin kuvankaappaus (Stauffer 2006, 1021, fig. 2-a)

Kuviossa 5 esiintyvä TIC-kromatogrammi on analysoidun näytteen kokonais ionikromatogrammi, jossa yksi piikki vastaa yhtä yhdistettä. Yksittäisistä yhdisteistä voidaan erikseen tarkastella molekyylistä rakennetta massaspektrin avulla. Massaspektri on visuaalinen esitys, jossa x-akselilla on massavaraus suhde ja y-akselilla ionien mitattu abundanssi (Dolan ym. 2008, 265) (kuvio 6).





KUVIO 6. Linoleenihapon metyyliesterin massaspektrin kuvankaappaus (Stauffer 2006, 1023, fig. 6)

Kuviossa 6 esiintyvästä kuvaajasta voidaan erottaa molekyylipiikki 292, joka kertoo kyseisen yhdisteen molekyylipainon. Samasta kuvaajasta voidaan myös erottaa niin sanottu peruspiikki (base peak) 79, jonka abundanssi on yhdisteen suurin. Vertailemalla tunnettujen yhdisteiden massaspektrejä tuntemattomien yhdisteiden spektreihin voidaan tunnistaa yhdisteitä. (Stauffer 2006, 1021–1023; Dolan ym. 2008, 276–281.)

Kun GC-MS-laitteessa on käytössä poolinen FAME-kolonne, eluoituvat yhdisteet kasvavalla hiiliketjupituudella ja tyydyttymättömyysjärjestyksellä CXX:1:sta CXX:3:een. Kasviöljymolekyylien suuren koon takia saadaan pienemmästäkin näytemäärästä jo luotettava tunnistus. (Stauffer 2006, 1020–1024; Gambrel & Reardon 2008; Byron 2019, 113–115.)

## 2.5 Kasviöljyjen johdannaiset

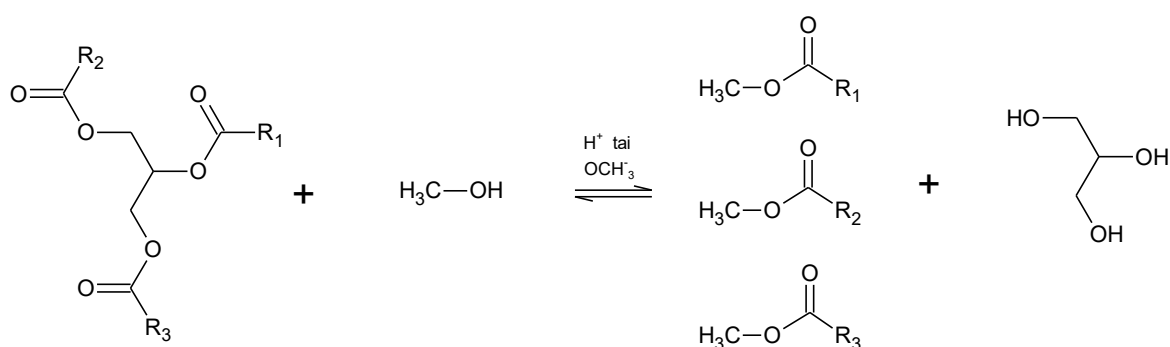
Kasviöljyjäämien analysointia varten tulee näytteen triglyseridit uuttaa sopivaan liuottimeen. Liuottimena voidaan käyttää esimerkiksi etyyli ja dietyyliesteriä, pentaania, heksaania, heptaania ja sykloheksaania. Rasvahappoja ei voida toistet-

tavasti analysoida sellaisenaan vaan niistä tulee tehdä johdannainen. Tämän johdannaisen muodostamisella on kolme merkitystä: 1) vähentää komponenttien kiehumispistettä, 2) vähentää reaktiivisuutta ja 3) mahdollistaa rasvahappojen erottumisen triglyseridistä, mikä mahdollistaa helpomman tulosten tulkinnan. (Dolan ym. 2008, 539.)

Kasviöljyjen johdannaisia käytetään myös biopolttoaineiden valmistukseen. Rasvahapon metyyliestereiden lisäksi diesel tuotteisiin voidaan lisätä vetykäsitteltyjä kasviöljyjä (HVO). HVO:t tuotetaan hydraamalla kasviöljyjä ja eläinrasvoja. HVO on parafiininen polttoaine, joka ei sisällä rikkiä tai aromaatteja. Lisäksi sen ominaisuuksiin polttoaineena kuuluu suuri polttoaineen syttymisherkkyys ja matalampi tiheys kuin maaöljypohjaisella dieselillä. Useat tutkimukset myös raportoivat HVO:n vähentävän päästöjä useiden partikkeleiden osalta. (Canchola ym. 2022, 2.)

### 2.5.1 Metylointi

Rasvahappojen yleisin käytetty johdannainen on metyyliesteri. Metyyliesterit valmistetaan metyloimalla. Metylointiprosessissa rasvahapot pilkotaan triglyseridistä muodostaen FAME eli rasvahapon metyyliestereitä (kuvio 7). (Dolan ym. 2008, 539–540.)



KUVIO 7. Rasvahapon metyyliesteri-johdannaisen muodostuminen, jossa R on hiiliketju

Kuvion 7 mukaisesta triglyseridistä voi muodostua erilaisia rasvahapon metyyliestereitä. Näistä osan nimet ovat esitettyinä taulukossa 5.

TAULUKKO 5. Rasvahappojen metyyliestereitä nimettynä

	Nimi
C8:0	Kapryylihapon metyyliesteri
C10:0	Karpiinihapon metyyliesteri
C12:0	Lauriinihapon metyyliesteri
C14:0	Myristiinihapon metyyliesteri
C16:0	Palmitiinihapon metyyliesteri
C16:1	Palmitteenihapon metyyliesteri
C18:0	Steariinihapon metyyliesteri
C18:1	Öljyhapon metyyliesteri
C18:2	Linolihapon metyyliesteri
C18:3	Linoleenihapon metyyliesteri
C20:0	Arakidiinihapon metyyliesteri
C22:0	Beheeniinihapon metyyliesteri
C22:1	Erukahapon metyyliesteri
C24:0	Lignoseriinihapon metyyliesteri

Metylointiin voidaan käyttää useampaa erilaista tekniikkaa. Yleisin tapa on 2 M KOH metanoliliuoksen käyttäminen. Toinen tapa olisi 10 % BF<sub>3</sub> metanoliliuoksen käyttäminen. (Dolan ym. 2008, 539–540.) Tekniikoiden erot on esitetty taulukossa 6.

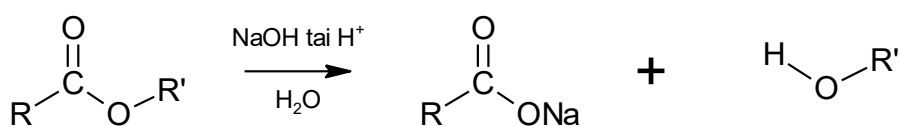
TAULUKKO 6. Rasvahapon metyyliestereiden johdannaisen suositeltuja muodostamistapoja (Dolan ym. 2008, 539–540.)

KOH metanolissa	10 % BF <sub>3</sub> metanolissa
2 ml 2 M KOH metanoliliuosta lisätään 100 mg:aan uutosta	2 ml 10 % BF <sub>3</sub> metanoliliuosta lisätään 100 mg:aan uutosta
Sekoita liuos hyvin	Kuumenna 60 °C (5–10 min)
Sentrifugoi 1 min	Jäähdytä Lisää 1 ml H <sub>2</sub> O ja 1 ml heksaania
Erota yläfaasi	Sekoita liuos hyvin
	Sentrifugoi 1 min
	Erota yläfaasi ja kuivaa se kidevedet- tömällä Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :lla

10 % BF<sub>3</sub> metanoliliuoksen käyttämistä ei kuitenkaan suositella mahdollisten kromatogrammissa esiintyvien ylimääräisten piikkien vuoksi. Reagenssin täytyy myös olla tuore ja hyvin valmistettu, jotta metylointi onnistuu. 2 M KOH liuksella metylointi on erittäin yksinkertainen ja nopea toteuttaa sekä sen säilyvyys on hyvä. (Stauffer 2006, 1019.)

### 2.5.2 Saippuoitumisreaktio

Saippuoitumisreaktiolla tarkoitetaan esterin hydrolyysia. Esterit ovat kuitenkin vähemmän reaktiivisia, joten hydrolyysi vaatii pakottavammat olosuhteet. Nämä olosuhteet voidaan luoda käyttämällä vesipitoista natriumhydroksidia (NaOH) tai vesipitoista happoa ja kuumennusta. (Graham 2005, 227–228.) Saippuoitumisreaktio voi myös tapahtua saostumisena metyloinnin yhteydessä, mikä häiritsee kasviöljyjen analysointia. Hydrolyysireaktio voidaan kuvata reaktiokaavalla (kuvio 8).



KUVIO 8. Esterin hydrolyysireaktio

### 3 TYÖN SUORITUS

#### 3.1 Näytteet

Opinnäytetyötä varten valittiin toimeksiantajan tarpeen mukaisesti erilaisia kasviöljyjä sisältäviä valmisteita. Valitut valmisteet olivat keskenään erilaisia muodostaakseen mahdollisimman laajan pohjan vertailuainerekisterille. Jokainen valittu valmiste on jossain muodossa saatavilla kuluttajille. Saatujen tulosten avulla voidaan kyseiset valmisteet mahdollisesti tunnistaa toimeksiantajalle saapuvista palonäytteistä ja tulokset voidaan lausua. Tulosten tulkintaa varten tarvitaan samalla menetelmällä ja samalla analyysilaitteella analysoidut vertailunäytteet (SFS 17025 2017, 18; ENFSI 2021). Ilman omaa vertailuainerekisteriä palonäytteiden tulkinta ei ole jäljitettävää eikä siten välttämättä luotettavaa, sillä jokainen eri menetelmä ja analyysilaitte tuottavat osittain erilaisia kromatogrammeja tutkimusalueen omien validointien ja testausten mukaan. Esimerkiksi valitulla näytteenkäsittelyllä on vaikutusta saatuun kromatogrammiin. Työhön valitut näytteet on kirjattu liitteeseen 1 taulukkoon 8.

Hankitut valmisteet kirjattiin käytössä olevaan PKEM-vertailuainerekisteriin taulukosta 8 löytyvien FS-numeroiden alle. FS-numeron muodostaa laboratoriossa käytössä oleva LIMS-järjestelmä. Kyseisiä numeroita käytetään jäljitettävyyden vuoksi näytepakkauksissa, näytekäsittelyssä ja ajotiedostojen nimeämisessä. Vertailuainerekisteriin lisättiin myös valmisteiden hankintapäivämäärät, tuotetiedot valmistajasta, tuotteen väristä sekä mahdollisesti muita valmisteen kannalta oleellisia tietoja. Rekisteriin lisättiin myös jokaisesta valmisteesta itse otettu valokuva ja saatavilla oleva käyttöturvallisuustiedote. Lopuksi järjestelmään lisättiin GC-FID kromatogrammit, GC-MS tulokset, näytteen käsittelytiedot ja analyysilaitteen tiedot.

Näytteiden analysointi suoritettiin jakamalla valitut valmisteet samanlaisten valmisteiden kanssa yhtä aikaa käsiteltäväksi. Esimerkiksi kynttilätuotteet käsiteltiin yhtä aikaa ja sytytyspalat yhtenä kokonaisuutena. Jokaisen valmisteen työvaiheet olivat kuitenkin samat ja ne on esitetty kuviossa 9.



KUVIO 9. Työn suorituksen vaiheet

### 3.2 Näytteenkäsittely

Opinnäytetyön pohjana käytettiin työohjeita: RLAB-PKEM3 Kasviöljyjen toteaminen palojätteestä tai nestenäytteestä kaasukromatografisesti (GC-FID) ja RLAB-PKEM4 Kasviöljyjen toteaminen palojätteestä tai nestenäytteestä GC-MS:llä (Keskusrikospoliisi 2022c; Keskusrikospoliisi 2022d). Ohjeisiin oli valmiiksi kuvattu nestemäisen näytteen ja kiinteän näytteen esikäsittely. Nämä käsittelyohjeistukset on kuitenkin tehty vain palonäytteitä ajatellen ja työn aikana tutkittiin näytteenkäsittelytapoja muun muassa kasviöljyjä sisältävien kynttilöiden ja sytytyspalojen käsittelylle. Näytteenkäsittelyä lähdettiin soveltamaan olemassa olevien ohjeiden perusteella ja kokeilemalla. Saadut käsittelyohjeet eivät kuitenkaan ole kaiken kattavat vaan ne tulee miettiä aina tapauskohtaisesti.

Kiinteän näytteen käsittelyssä näyte tai osanäyte uutettiin kokonaisuudessaan keitinlasissa mahdollisimman pienellä määrällä heptaania. Näytteestä saatu uutis suodatettiin Whatman 597 ½ -suodatinpaperilla ja konsentroidiin Büchi-rot-

vaporilla 10 ml tilavuuteen. Mikäli konsentroitua tai uutettua liuotinnäytettä oli vähemmän kuin 10 ml, lisättiin heptaaania niin, että näytteen kokonaismäärä oli 10 ml. Saatu näyte siirrettiin 15 ml:n tai 50 ml:n sentrifugiputkeen metylointia varten.

Metyloinnissa 10 ml:aan uutosta lisättiin 1 ml 2 M KOH -liuosta, joka valmistettiin RLAB-PKEM3-ohjeen mukaan. KOH lisäyksen jälkeen sentrifugiputki suljettiin ja sekoiteltiin käännellen. Mikäli käytössä oli 15 ml putket, uutto tehtiin tasoravistelijassa 10 minuutin ajan täydellä teholla. 50 ml putkissa riitti 15 sekunnin sekoitus koeputkiravistelijassa  $\frac{3}{4}$  -teholla. Molemmat sentrifugiputket sentrifugoitiin 5 minuutin ajan 2500 kierrosta per minuutti nopeudella. Saatu yläfaasi erotettiin pasteur-pipetillä 20 ml:n tai 40 ml:n kierrekorkilliseen näytepurkkiin asianmukaisin merkinnöin.

Nestemäistä näytettä pipetoitiin 500 µl 10 ml mittapulloon ja laimennettiin heptaanilla 5 % liuokseksi. Saatu laimennos siirrettiin sentrifugiputkeen metyloitavaksi. Metyloinnin jälkeen erotetusta yläfaasista tehtiin 0,03 % laimennos pipetoimalla 60 µl faasia 10 ml mittapulloon. Saatu 0,03 % laimennos analysoitiin kaasukromatografisesti. Koska tehdyn työn yhteydessä haluttiin kaikista valmisteista saada tunnistettavat rasvahapon metyyliesterit, pyrittiin GC-FID profiilin suurimman piikin olevan noin 20–50 pA. Suurimman piikin mukaan voitiin nestelaimennos myös toteuttaa vahvempana aina jopa 5 % asti.

Kasviöljyjä sisältävien sytytyspalojen kohdalla huomattiin metyloinnin yhteydessä muodostuvan geelimäinen saostuma ala- ja yläfaasin välille. Saostuman epäiltiin johtuvan saippuoitumisreaktiosta. Kyseisen saostuman muodostumisen vähentämiseksi ei vaihdettu uutettavan sytytyspalan kokoa sen mahdollisen epähomogeenisuuden vuoksi tai heptaanin määrää vaan liuos päädyttiin laimentamaan ennen metylointia. Uuteen ohjeeseen lisättiin ohjeeksi uuttaa noin puolikas sytytyspala 20 ml heptaaania ja laimentaa näyte 1:10 ennen metylointia. Mikäli saostumaa kuitenkin muodostui laimennoksesta huolimatta, analysoitiin yläfaasi sellaisenaan ja metyloitiin yläfaasista uudelleen 5 ml 500 µl:lla 2 M KOH -liuosta.

Kynttilöille ei opinnäytetyön aikana saatu yhtä näytteenkäsittelytapaa. Vaikeudet johtuivat kynttilöiden erilaisista koostumuksista. Tämän seurauksena liuotettiin näytepurkissa kynttilämassaa 10–20 ml heptaanissa niin, että pitoisuus oli n. 2–12 mg/ml välille. Kynttilän liukenemisen helpottamiseksi käytettiin ultraäänihau-

detta 5 minuutin ajastuksella. Kynttilöitä käsiteltäessä muodostui näytteisiin useasti myös saostuma faasienvälille. Saostuman muodostumisessa huomattiin olevan yhteys kynttilän koostumukseen. Eniten saostivat steariinihapon tai palmitiinihapon metyyliesteriä sisältävät kynttilät, kun taas toisen koostumuksen kynttilät eivät saostaneet.

### 3.3 Laitteparametrit ja analyysi

Työn suoritukseen käytettiin tutkimusalueen RLAB-PKEM3 ohjeen mukaisesti Agilent 8890 GC-FID-laitetta (KRP-48) 7693A automaattisella näytteensyöttäjällä ja RLAB-PKEM4 ohjeen mukaisesti Agilent 8890 kaasukromatografilla ja 5977B massaspektrometrin yhdistelmälaitetta (KRP-54) 7693A automaattisella näytteensyöttäjällä. RLAB-PKEM3 ohjeen mukaiset laitteparametrit on esitetty taulukossa 7.

TAULUKKO 7. GC-FID (KRP-48) -laitteen parametrit menetelmälle KAIS\_FID

Menetelmä	KAIS_FID.m
Kolonninuunin lämpötilaohjelma	150 °C (0,5 min), 30 °C/min, 210 °C (10 min), 10 °C/min, 235 °C
Injektori	250 °C
Detektori	300 °C
Kaasujen virtausnopeudet	helium: n. 1 ml/min (constant flow) vety: 40 ml/min ilma 450 ml/min make up: 40 ml/min
Split-suhde	1:26
Retentioaikaluokitus	5,800 min (linoleenihapon metyyliesteri)
Injektio-tilavuus	1 µl
Pesuliuokset	Asetoni ja heptani

RLAB-PKEM4 ohjeen mukaiset laitteparametrit on esitelty taulukossa 8.



TAULUKKO 8 GC-MS (KRP-54) -laitteen parametrit menetelmälle KAIS.m

Menetelmä:	KAIS.m
Kolonninuunin lämpötilaohjelma	150 °C (0,5 min), 30 °C/min, 210 °C (10 min), 10 °C/min, 235 °C (10 min), post run lämpötila 250 (2 min)
Injektori	250 °C
Detektori	Ionilähteen lämpötila 230 °C Kvadrupolin lämpötila 150 °C
Viritys	E-tune
Massa-alue	40–400 m/z
Solvent delay	1,6 min
Kantokaasun virtausnopeus	helium: n. 1,0 ml/min (constant flow)
Split-suhde	1:27
Retentioaikalukitus	5,500 min (linoleenihapon metyyliesteri)
Injektioilavuus	1 µl
Pesuliuokset	Asetoni ja heptaani

Molemmissa laitteissa käytettiin Agilentin DB-23 FAME (fatty acid methyl ether) -kolonnia, jolla saadaan jokaisesta rasvahapon metyyliesteristä pohjaviivaerotus. Kyseisellä kolonnilla on myös mahdollista saada erotus *cis*- ja *trans*-isomeerien välille. Kolonnin tarkemmat tiedot on esitetty taulukossa 9. (Agilent nd.)

TAULUKKO 9. Työssä käytetyn kolonnin tiedot (Agilent nd.)

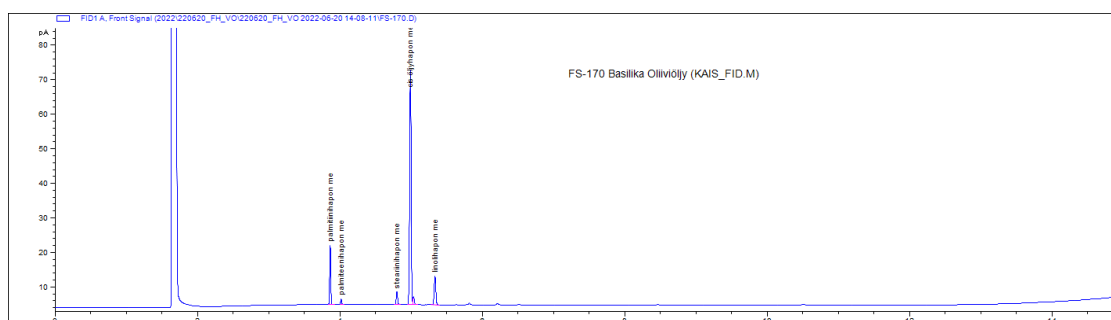
Kolonne	DB-23
Tuotenumero	122-2332
Stationäärifaasi	(50 %-syanopropyli)-metyyliipolysiloksaani
Lämpötila-alue	40 °C – 250 °C, maksimilämpötila 260 °C
Pituus	30 m
Halkaisija	0,250 mm
Faasin paksuus	0,25 µm

Jokainen näyte analysoitiin ensin GC-FID-laitteella. GC-FID kromatogrammiin tunnistui rasvahapon metyyliesterit sen tunnetun retentioajan perusteella. Kun näyte saatiin työn kannalta hyväksytysti yli 5 pA piikeillä, näytteet analysoitiin GC-

MS laitteella. Massaspektrometrin tuloksista tarkistettiin TIC-kromatogrammia. Kromatogrammissa piikkien spektreistä tulee saada tunnistukset laboratorion omia spektrikirjastoja vasten. Tuloksista tarkistettiin myös piikkien retentioajat yhdisteen tunnettuun retentioaikaan nähden  $\pm 0,1$  min tarkkuudella. Lisäksi tunnistuksen laatulukuarvo Q:n tuli olla yli 80. Näiden kriteerien täytyessä merkittiin FID-kromatogrammiin tunnistuneet metyyliesterit. Tulosten tarkastelussa käytettiin laiteraportilta saatavia GC-FID:n piikkien normalisoituja pinta-aloja, koska GC-FID:n vasteet ovat tutkimusalueen validointien ja testauksien mukaan toistettavimmat kuin GC-MS:n.

### 3.4 Tulosten kirjaaminen sähköiseen järjestelmään

Kun näyte oli kokonaisuudessaan analysoitu ja tulokset tarkasteltu paperisena, siirrettiin ne laboratorion käytössä olevaan sähköiseen järjestelmään. Tutkimusalueella on olemassa erillinen työohje rekisterin käyttöä varten (Keskusrikospoliisi 2022e). Kyseiseen ohjeeseen on jokaista tutkimusta varten määritelty, miten kromatogrammit nimetään, tallennetaan ja kirjataan ylös. Sähköistä järjestelmää varten FID-kromatogrammiin jätetään vain ne rasvahapot, joiden tunnistus varmistettiin GC-MS:ltä. (kuva 1).



KUVA 1. Järjestelmään viety kromatogrammi

Nimetty kromatogrammi tallennetaan FS-xxx nimiseen kansioon, josta se kopioidaan LIMS järjestelmään, PKEM palavat aineet -rekisteriin. Grammin tallentamisen lisäksi järjestelmään vietään GC-MS:ltä tunnistetut rasvahapot piikkikoon mukaan suuruusjärjestyksessä, näytteen käsittelytiedot sekä alkuperäisen ajotiedoston nimi. Esimerkiksi näytteen FS-170 kohdalle tallennettiin kuvan 2 mukaiset tiedot.

The screenshot shows a web-based interface for entering laboratory data. The main section is titled 'Palava aine' (Flammable substance). It contains several input fields and sections:

- Tuote (Product):** Includes fields for 'Tuotteen nimi' (Basilika Oliiviöljy), 'Valmistaja', 'Kuvattu' (checked), 'Väri' (keltainen), 'Leimahduspiste', 'Tuotteen luokittelu', 'Vast.ottopvvm' (10.5.2022), and 'pH'.
- Käsittelet (Analyzes):** A table with columns for 'Käsittelet', 'GC-KRP 48', '220620\_FH\_VO', '5% liuos metyloitu → 0,03 % heptaanilaimennos /FH', 'GC-MS KRP-54', '220621\_FH\_VO', and '5% liuos metyloitu → 0,03 % heptaanilaimennos /FH'.
- Käyttötarkoitus (Use):** A field for 'Käyttötarkoitus'.
- Results Summary:** A horizontal bar showing counts for various categories: Tulokset (5), GC-MS (0), GC-FID (0), GC-MS muut (0), Kynttilä (0), Kasviöljy (5), GC-MS (poltettu) (0), Valm. ilm. tuotesisältö (0), Käyttötarkoitus (0), Käsittelet (2), and Liitteet (2).
- Table:** A table with columns 'Numero', 'Kuvaus', 'Luokka', and 'Tyyppi'. It lists two items: '1 Kasviöljy FID' and '2 Valmisteen valokuva', both with 'PKEM' as the class and 'File' as the type.
- Chemical Substances Table:** A table with columns 'Kemikaali', 'Nimi', and 'Kommentti'. It lists several fatty acid methyl esters (FAMEs) such as 'cis-öljyhapon metyyliesteri I, 8-oktadekeeni-hapon met', 'palmiitinihapon metyyliesteri', 'linolihapon metyyliesteri', 'steariinihapon metyyliesteri I, 8-oktadekaanihapon metyyliesteri', and 'Palmitteenihapon metyyliesteri'.

KUVA 2. Kuvankaappaus järjestelmään viedyistä tiedoista

### 3.5 Laadunvarmistus

RLAB-PKEM3 ja RLAB-PKEM4 menetelmien laadunvarmistukseen käytetään työhöjeiden mukaisesti referenssinä kaupallista SUPELCO F.A.M.E Mix (tuotenumero: CRM18918) -liuosta. Liuos sisältää hiililuvultaan parillisten rasvahappojen metyyliesterit C8-C24. Referenssiä varten valmistetaan kantaliuos liuottamalla kaupallinen seos 1 ml:aan heptaania. Valmistetusta kantaliuoksesta valmistetaan 1:25 heptaanilaimennos, josta tarpeen mukaan laimennetaan käytettävää 1:250 FAME-referenssiä 2 ml ampulleihin jääkaappiin.

Referenssiluosis analysoidaan jokaisen ajetun sekvenssin mukana vähintään kerran. Ajetusta referenssistä tarkistetaan linoleenihapon metyyliesterin retentioaika, joka saa poiketa lukitusta ajasta tietyn minuuttimäärän. Lisäksi linoleenihapon metyyliesterin pinta-alan tulee olla kontrollikortin mukaisissa rajoissa. KRP-54 laitteella myös jokaisesta FAME:n rasvahapon metyyliesteristä

tulee saada 3.3 kappaleessa mainittujen kriteerien mukainen tunnistus. Mikäli kriteerit eivät täyty tulee laitteille tehdä korjaavat huoltotoimenpiteet, minkä jälkeen referenssin tulee täyttää hyväksymiskriteerit.

Metyloinnin onnistumisen seuraamiseksi valmistetaan myös jokaisen metyloitavan näyte-erän mukana 0,03 % pellavaöljyreferenssi, jonka intensiteetin tulee olla GC-FID laitteella yli 50 pA. Mikäli tulos jää alle, uusitaan kaikkien näytteiden metylointi. Intensiteetin seuraamisen lisäksi tulee GC-MS-laitteella saada kaikista rasvahapon metyyliestereistä 3.3 kappaleen kriteerien mukaiset tunnistukset.

Menetelmiä käytetään myös palonäytteiden analysointiin. Palonäytteiden kohdalla GC-FID-tulosten epäiltyjen rasvahapon metyyliestereiden intensiteetin tulee ylittää 5 pA. Tämän ylittyessä näyte analysoidaan myös GC-MS:llä RLAB-PKEM4 menetelmällä.

## 4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

### 4.1 GC-FID ja GC-MS analyysit valmisteista

Opinnäytetyössä tulokset on esitetty rasvahapon metyyliestereinä, sillä näytteet on analysoitu metyyliesteri-johdannaisina. Kirjallisuudessa esitetyt tulosten tulokset koskevat rasvahappoja (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118), mutta tietoja voidaan käyttää myös tämän työn tarkastelussa.

Työn tuloksista muodostettiin Excel-taulukko, jossa FS-numero yhdistyy valmisteeseen ja sen sisältämään rasvahappokoostumukseen. Taulukko laadittiin analyysilaitteilta saatavien raporttien avulla. Kyseinen raportti tulostaa muun muassa kromatogrammien piikkien pinta-alat ja pinta-alaprosentit normalisoituna. Normalisoinnissa suurimman piikin pinta-ala merkitään 100 %:ksi. Muiden piikkien pinta-alat suhteutetaan suurimman piikin pinta-alaan (kuva 3).

Signal: FID1 A, Front Signal						
RT[min]	Width[min]	Area	Norm.area%	Height%	Height	Name
3.872	0.0165	18.00	18.19	17.56	17.10	palmitiinihapon me
4.809	0.0217	5.16	5.21	3.87	3.77	steariinihapon me
4.999	0.0242	98.94	100.00	69.94	68.13	cis-öljyhapon me
5.343	0.0246	13.44	13.59	8.64	8.41	linoliinon me
	Sum	135.5339				

KUVA 3. Kuvankaappaus yhden valmisteen saadusta normalisoidusta pinta-ala-raportista. Kuvassa punaisella ympyröitynä on prosenttiluvut, joita käytetään tulosten tulkintaan.

Kyseisen muutoksen avulla voitiin samalla menetelmällä analysoituja eri valmisteita verrata keskenään näytteenkäsittelystä ja tulosten intensiteetistä huolimatta. Kuitenkin ennen kuin raporttia voitiin käyttää, tuli kromatogrammista manuaalisesti tarkistaa piikkien tunnistukset.

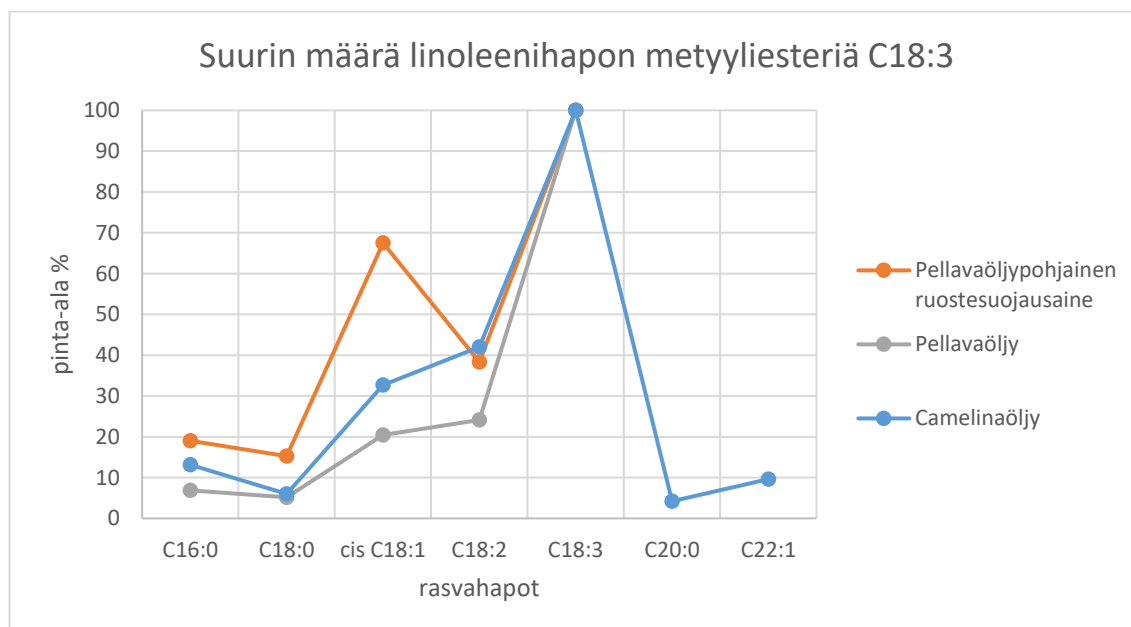
Liitteessä 1 olevassa taulukossa valmisteet ovat FS-numeroiden mukaisesti suuruusjärjestyksessä pienimmästä suurimpaan. Tutkimusaluetta varten tehtiin

myös salassa pidettävä listaus rasvahappokoostumuksen mukaan niin, että eniten linoleenihapon metyyliesteriä sisältävät valmisteet ovat yhtenä ryhmänä, linolihapon metyyliesteriä sisältävät toisena ja niin edelleen. Kyseisellä järjestyksellä pystytään lausuntovaiheessa helpommin ja yksinkertaisemmin vertaamaan näytettä ja vertailuainetta keskenään.

Työhön valitut valmisteet voidaan karkeasti tulosten perusteella jakaa neljään ryhmään: A) suurin määrä linoleenihapon metyyliesteriä (C18:3), B) suurin määrä linolihapon metyyliesteriä (C18:2), C) suurin määrä *cis*-öljyhapon metyyliesteriä (C18:1) ja D) eniten muita rasvahapon metyyliestereitä. Kyseistä jakoa käytetään myös kirjallisuudessa (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118). Näiden kategorioiden lisäksi tarkastellaan tuloksia myös valmisteryhmittäin.

#### 4.1.1 Katgoria A

Kategoria A:n valmisteisiin kuuluvat pellavaöljy, camelinaöljy ja pellavaöljypohjainen ruostesuojausaine. Valmisteiden viivadiagrammit muistuttavat hyvin paljon toisiaan. Kuvion 10 valmisteiden suurin ero löytyy viivadiagrammin pituuseroista.

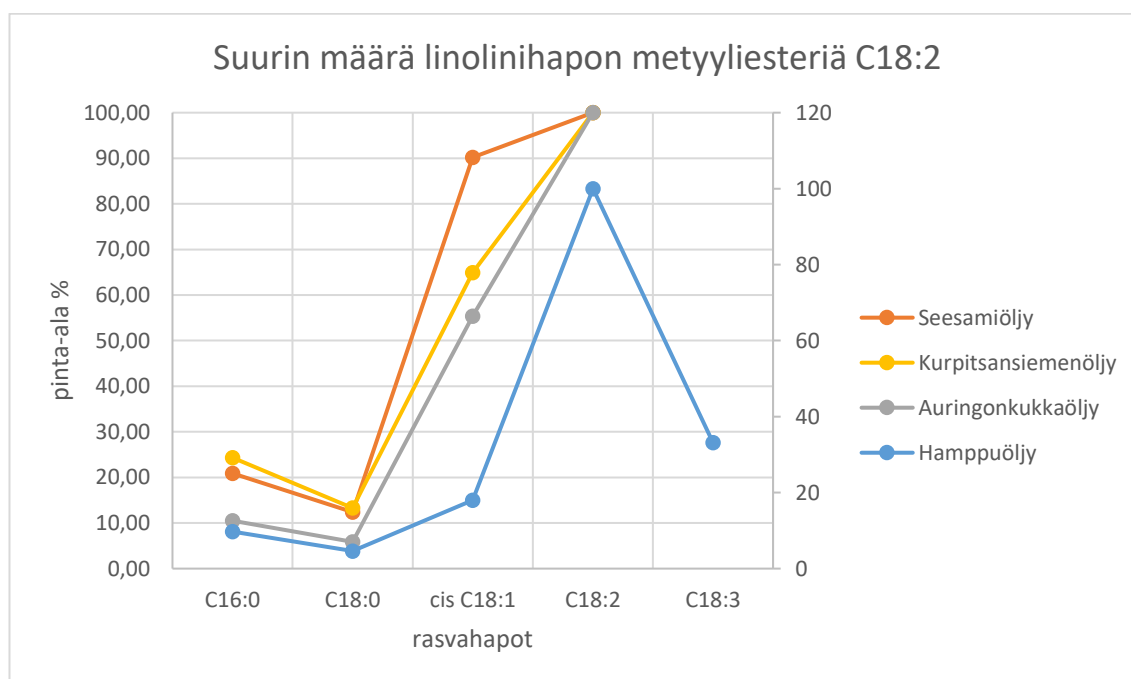


KUVIO 10. Viivadiagrammi eniten C18:3 sisältävistä kasviöljyvalmisteista

Camelinaöljystä voidaan löytää myös arakidiinihapon (C20:0) ja erukahapon metyyliesteriä (C22:1). Myös ruostesuojausaineessa öljyhapon (C18:1) prosentuaalisessa määrässä on huomattava ero pellavaöljyn kuvaajaan nähden. Kaikkien kuvion valmisteiden spontaania syttymistaipumusta voidaan pitää korkeana C18:3 ollessa rasvahappokoostumuksen suurin prosentuaalinen osuus (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118).

#### 4.1.2 Katgoria B

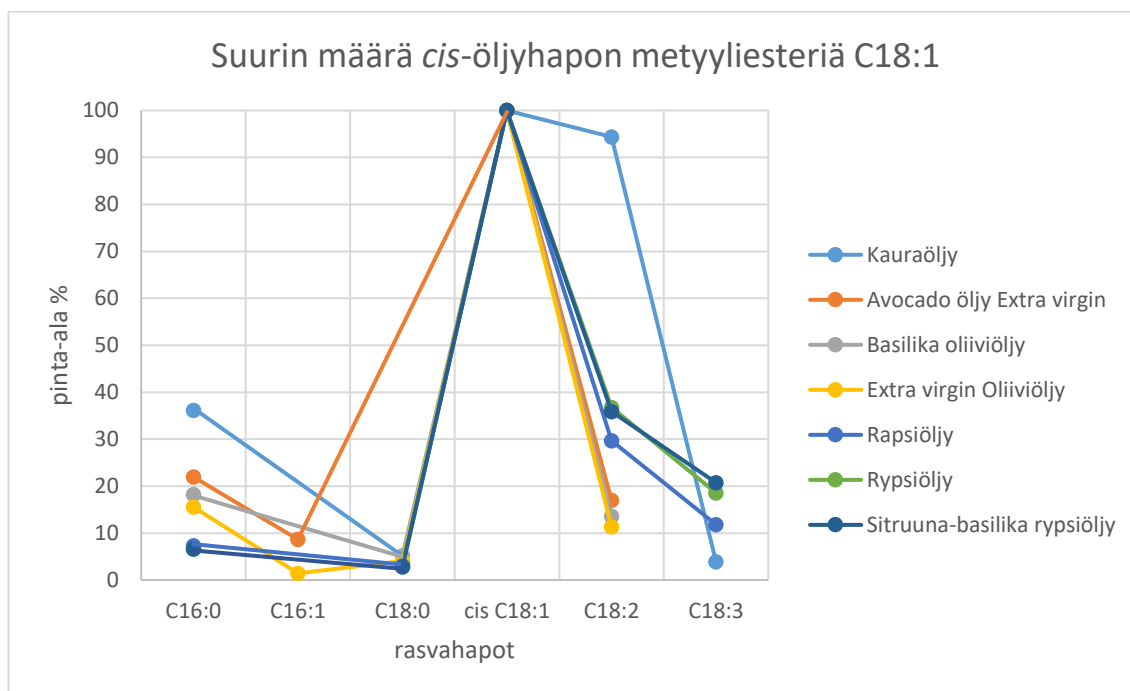
Kategoria B:n valmisteiden rasvahappokoostumukset sisältävät linolihapon metyyliesteriä ja hamppuöljyn tapauksessa myös linoleenihapon metyyliesteriä. Kategorian valmisteilla on kohtalainen spontaani syttymistaipumus suuren linolihapon metyyliesterin (C18:2) määrän vuoksi (kuvio 11) (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118).



KUVIO 11. Viivadiagrammi eniten C18:2 sisältävistä kasviöljyvalmisteista

### 4.1.3 Kategoria C

Kategoriaan C kuuluvat eniten *cis*-öljyhappoa sisältävät valmisteet kuten oliiviöljy ja rypsiöljy. Näiden valmisteiden rasvahappopainotus on enemmän C18:1 ja sitä aikaisemmin eluoituvissa rasvahapoissa (kuvio 12).



KUVIO 12. Viivadiagrammi eniten C18:1 sisältävistä kasviöljyvalmisteista

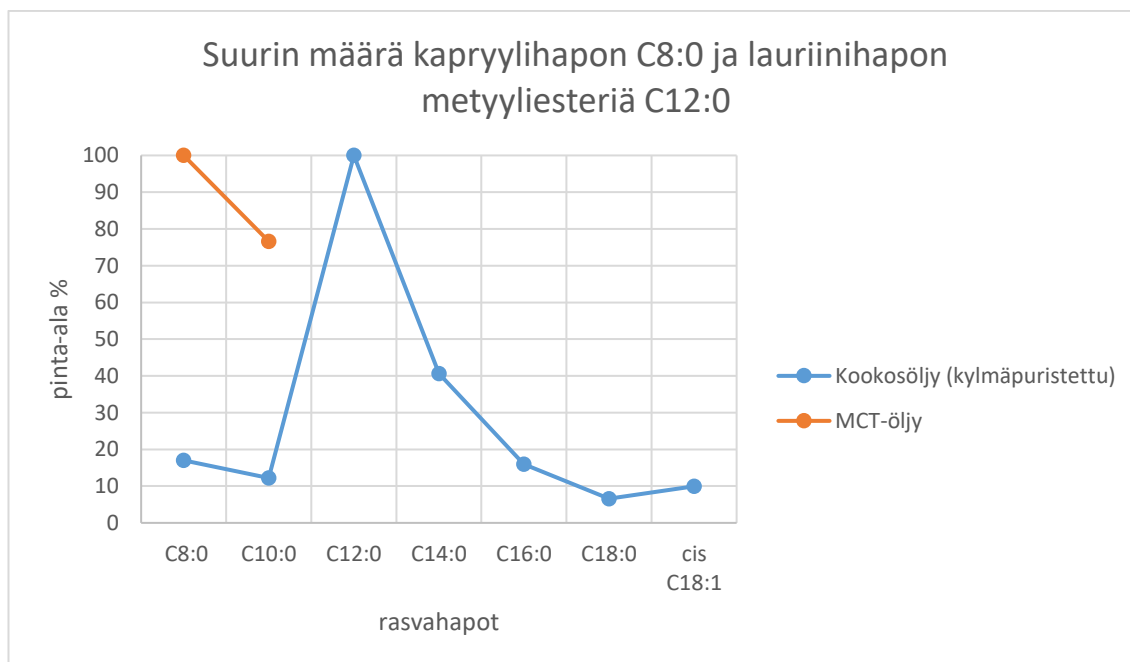
Kuviossa 12 esiintyvien valmisteiden spontaania syttymistaipumusta voidaan pitää kohtalaisena. Tämän kategorian valmisteista kauraöljyllä voidaan todeta olevan suurin spontaani syttymistaipumus C18:2 määrän vuoksi. (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118.) Muiden valmisteiden C18:2 määrä on huomattavasti pienempi, C18:1 määrän ollessa kaikilla valmisteilla sama. Kuvioista voidaan myös todeta rypsi- ja rapsiöljyjen viivadiagrammien muodostavan lähes identtisen kuvaajan.

### 4.1.4 Kategoria D

Kategoria D:n kasviöljyvalmisteet muodostuvat kapryylihapon metyyliesteriä (C8:0) ja lauriinihapon metyyliesteriä (C12:0) eniten sisältävistä kookosrasvoista.



Kyseiset valmisteet eroavat merkittävästi aikaisempien kolmen kategorian tuotteista (kuvio 13).

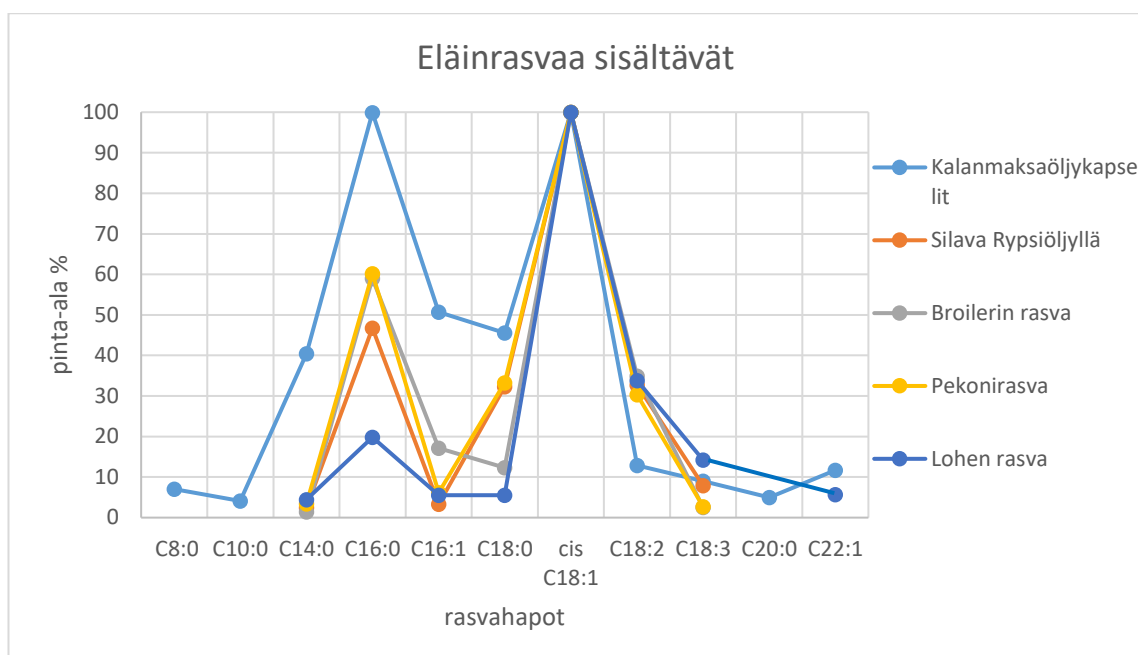


KUVIO 13. Viivadiagrammi eniten C8:0 ja C12:0 sisältävistä kasviöljyvalmisteista

Näiden valmisteiden spontaania syttymistaipumusta voidaan pitää erittäin vähäisenä kaksoissidosten puuttuessa melkein kokonaan rasvahappokoostumuksesta (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118). Rasvahappokoostumuksen mukaisesti ovat valmisteet myös kovia rasvoja sisältäessään pääasiallisesti tyydyttyneitä rasvahappoja. (Fay & McMurry 1998.)

#### 4.1.5 Eläinperäiset rasvat

Työssä analysoitiin myös eläinrasvoja. Kuviosta 14 voidaan todeta niiden sisältävän samoja rasvahappoja kuin kasviöljyvalmisteet.

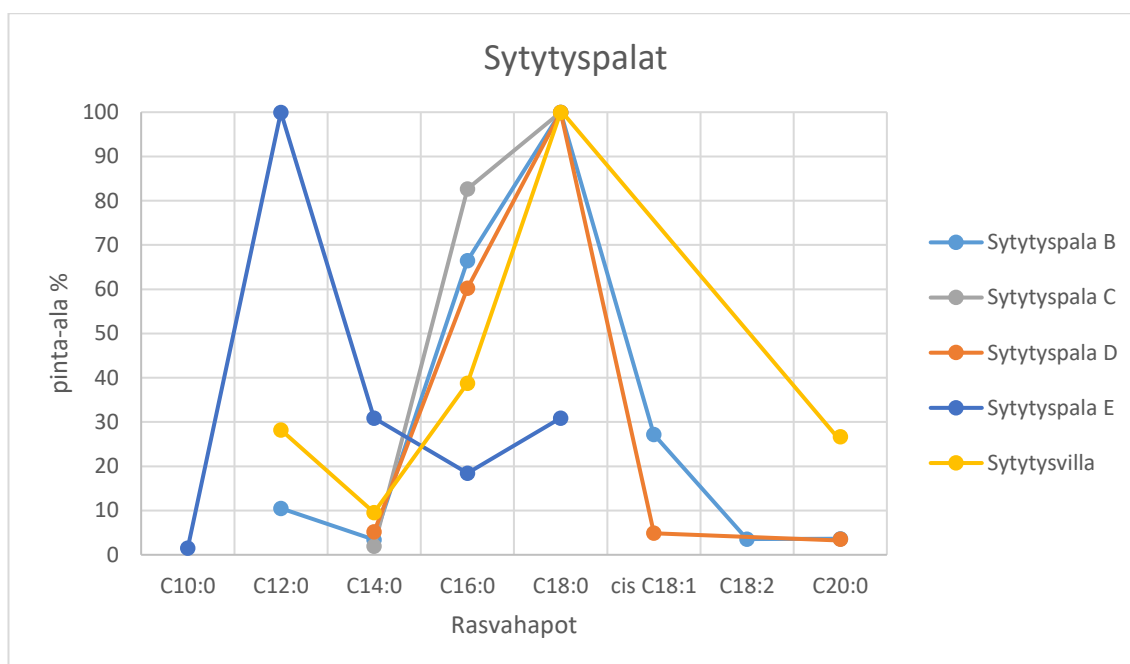


KUVIO 14. Eläinrasvaa sisältävät valmisteet viivadiagrammissa

Kuviosta 14 voidaan havaita Silava rypsiöljyn ja pekonirasvan muistuttavan koostumukseltaan toisiaan. Samalla myös broilerin rasva mukaillee samaa rasvahappokoostumusta lohen erotessa merkittävästi näistä kolmesta. Kalanmaksäöljykapseleiden rasvahappokoostumuksessa voidaan nähdä yhteneväisyyttä lohen rasvaan, mutta prosentuaalinen koostumus on hyvinkin erilainen. Yhteistä kaikille valmisteille on vähäinen osuus C18:2 ja C18:3 rasvahappojen metyyliestereitä, jolloin spontaani syttymistäipumus on kohtalainen tai matala (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118).

#### 4.1.6 Sytytyspalat

Työhön valitut sytytyspalat muodostivat yhtä valmistetta lukuun ottamatta keskenään hyvinkin samanlaiset kuvaajat. Sytytyspala E muodostaa muista sytytyspa-loista poikkeavan viivadiagrammin (kuvio 15).

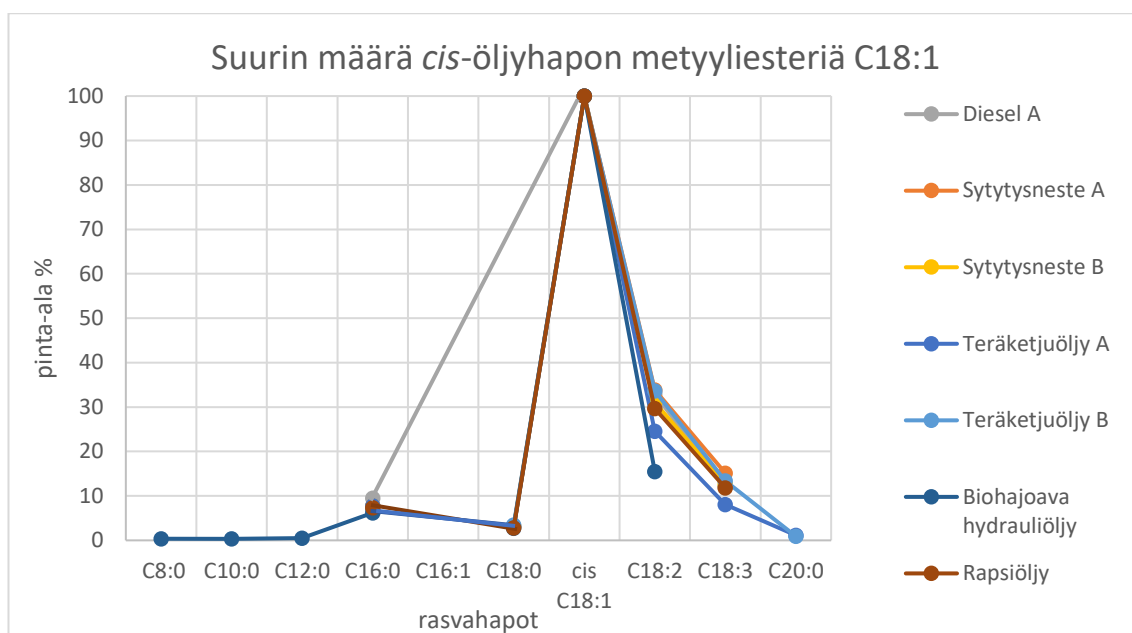


KUVIO 15. Viivadiagrammi sytytyspaloista

Kyseinen sytytyspala E:n viivadiagrammi muistuttaa enemmän kuviossa 13 esiintyvää kookosöljyä. Kyseistä valmistetta ei tällä hetkellä enää myydä markkinoilla, mutta pakkauksen mukaan se on valmistettu puusta ja kasvivahasta. Tulosten perusteella voidaan kasvivahan epäillä sisältävän kookosöljyä. Muissa sytytyspaloissa on eniten steariini- ja palmitiinihappoa. Kaikkien kuvaajassa esiintyvien sytytyspalojen spontaania syttymistäipumusta voidaan pitää matalana tai kohtalaisena vähäisten monityydyttymättömien rasvahapon metyyliestereiden määrän vuoksi (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118).

#### 4.1.7 Rypsiöljypohjaiset valmisteet

Rypsiöljypohjaiset valmisteet ovat työssä analysoiduista valmisteista suurin ryhmä. Valmisteet sisälsivät monipuolisesti erilaisia autokemikaaleja, sytytysnesiteitä ja biopolttoainetta (kuvio 16).

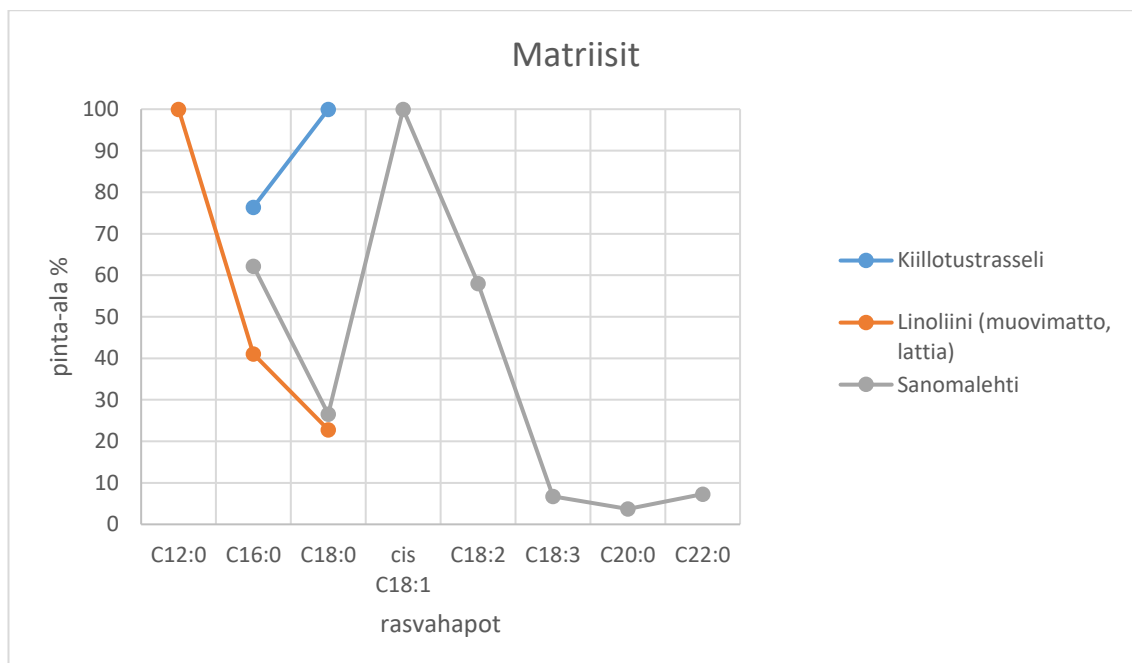


KUVIO 16. Rypsiöljypohjaiset valmisteet

Kuvion 16 valmisteilla voidaan pitää kohtalaista tai matalaa spontaanin syttymisentaipumusta C18:1 takia (Dolan ym. 2008, 546; Byron 2019, 116–118). Kaikki kuvion 16 valmisteet sisältävät pieniä määriä C18:2 ja C18:3 rasvahappojen metyyliestereitä. Saatuja tuloksia on kuviossa 13 verrattu puhtaaseen rapsiöljyyn, jonka viivadiagrammi on todistetusti samanlainen kuin rypsiöljyn (kuvio 10). Kuvion 16 ja alkuperäisen datan perusteella voidaan myös havaita analysoitujen valmisteiden samankaltainen rasvahapon metyyliesterikoostumus viivadiagrammien melkein täydellisen päällekkäisyyden vuoksi. Tuloksien perusteella ei kuitenkaan voida tehdä johtopäätöksiä siitä, onko rypsiöljy lisätty kuvion 16 valmisteisiin sellaisenaan vai johdannaisena. Jos kysymykseen tarvitaan vastaus, tulee näytteet analysoida muulla analyysimenetelmällä ennen metylointia.

#### 4.1.8 Matriisit

Opinnäytetyöhön valittiin aikaisemman tiedon perusteella materiaaleiksi kiillo-tustrasseli, puuvillakäsineet, linoliini muovimatto ja sanomalehtipaperia analysoidavaksi (kuvio 17).

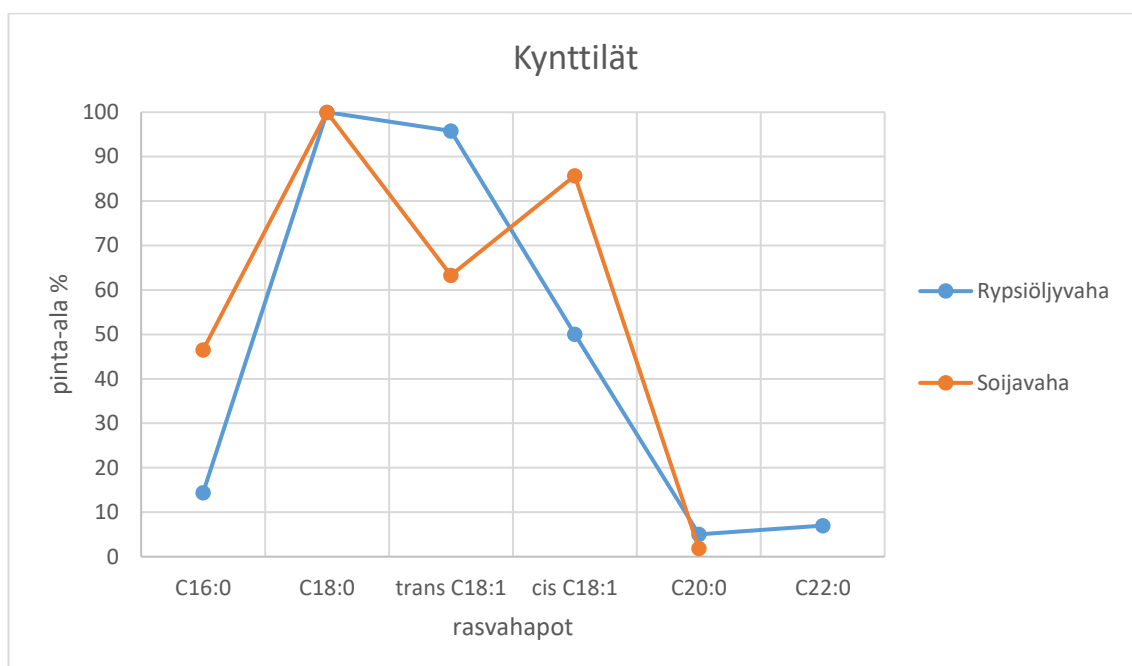


KUVIO 17. Matriisien viivadiagrammit

Kuviosta puuttuu puuvillakäsineen viivadiagrammi, sillä kromatogrammissa rasvahapot eluoutuivat yhtä aikaa toisen yhdisteen kanssa. Tämän takia raportista ei saatu oikeaa prosentuaalista määrää. Taustamatriiseista löytyvät kasviöljyt eivät viivadiagrammien puolesta muodosta yhtäläisiä kuvaajia muiden kategorioiden kasviöljyihin.

#### 4.1.9 Kynttilät

Työssä käsitellyistä kynttilöistä osa saosti metyloinnin yhteydessä. Saostamisella todettiin olevan yhteys kynttilän koostumukseen. Eniten steariinihappoa ja palmiitiinihappoa sisältävät valmisteet muodostivat saostuman. Soijavahaa ja rypsiöljyvahaa sisältävät kynttilät eivät saostuneet erilaisen koostumuksen takia. Näiden valmisteiden viivadiagrammit ovat kuviossa 18.

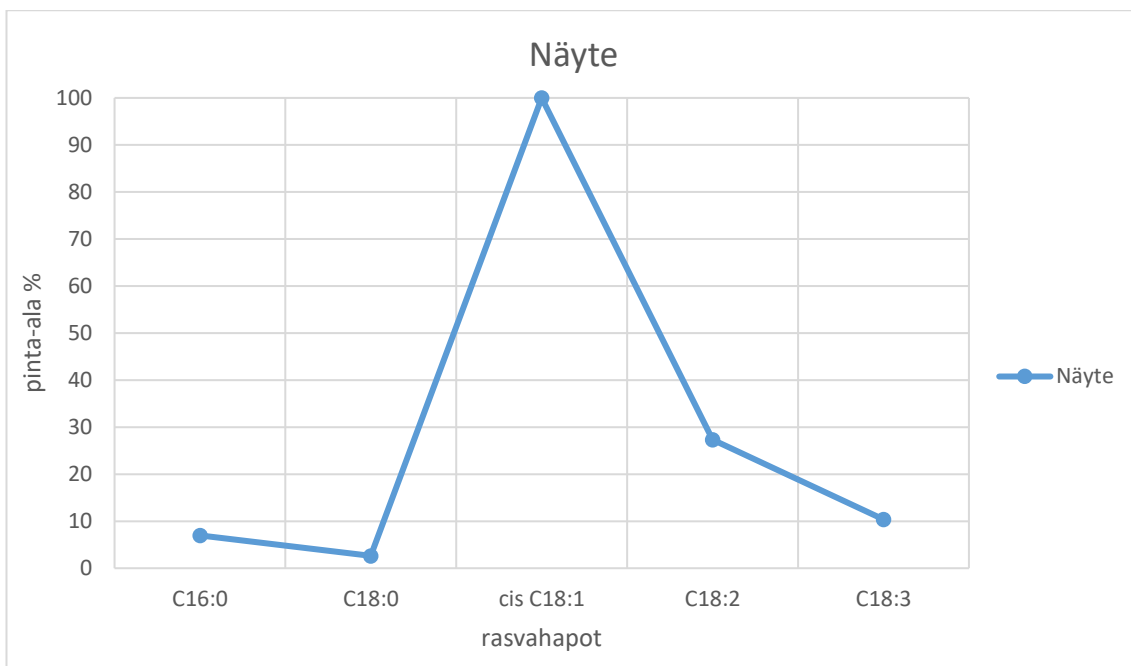


KUVIO 18. Kynttilöiden viivadiagrammit

Kynttilöiden viivadiagrammien voidaan havaita olevan hyvin erilaiset, eivätkä ne noudata muiden analysoitujen valmisteiden viivadiagrammeja. Suurimman eron muihin kategorioiden valmisteisiin tuo kuvion 18 valmisteissa detektoituva *trans*-öljyhapon metyyliesteri (18:1).

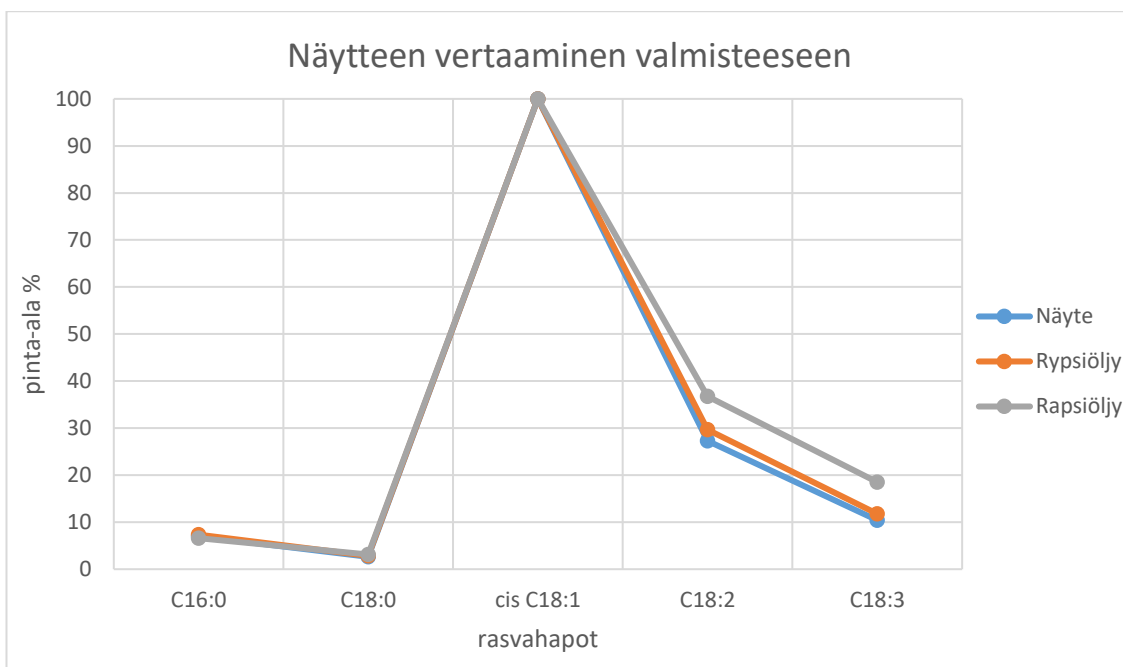
## 4.2 Vertailuaineiden soveltaminen näytteelle

Opinnäytetyön konkreettisena tuloksena saatiin Excel-tiedosto, johon voidaan syöttää jatkossa käsiteltävien näytteistä saatujen kromatogrammien normalisoidut tulokset. Tiedoston avulla voidaan tutkimusalueelle saapuneesta palojätteenäytteestä muodostaa analyysidatan perusteella viivadiagrammi ja verrata sitä tiedoston sisältämiin viivadiagrammikuvaajiin vertailunäytteistä. Kuviossa 19 on erään palojätteenäytteen tulokset.



KUVIO 19. Palojätenäytteen tulokset

Kun saadun näytteen viivadiagrammia tarkastellaan visuaalisesti, voidaan havaita kategorian C valmistisiin yhtäläisyyttä. Kuvioon 20 on lisätty näytteen lisäksi rypsi- ja rapsiöljyn viivadiagrammit todistamaan yhtäläisyyttä.



KUVIO 20. Palojätenäyte ja vertailunäytteet

Opinnäytetyön tuloksien, rekisterin sähköisen datan ja viivadiagrammien avulla, pystytään jatkossa arvioimaan paremmin, minkä tyyppisestä valmisteesta tutkitavassa näytteessä on kyse. Kuvion 19 näytteen tapauksessa kyse voisi olla rypsi-, rapsiöljystä tai niiden seosta sisältävästä näytteestä. Muodostetut viivadiagrammit ja tutkimusdata saadaan myös huomattavasti helpommin tulkittavaksi visuaalisella esitystavalla. Tulosten tulkinnat ovat myös jäljitettäviä sähköiseen kasviöljyjä sisältävään rekisteriin, mikä on analyysimenetelmän akkreditoinnin edellytys.

Palonsyytutkinnassa painopiste on lähinnä näytteen sisältämän löydöksen spontaanista syttymistäipumuksesta. Toissijaisesti voidaan arvioida, minkä tyyppisestä valmisteesta voi olla kyse. Palonsyytutkimuksissa ei ole tarkoitus tunnistaa oikeaa kasviöljyvalmistetta.



## 5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli laajentaa tutkimusalueella käytössä olevan sähköisen vertailukokoelman eli PKEM-rekisterin sisältöä kasviöljyä sisältävien ekologisten valmisteiden ja matriisien osalta. Työn tarkoituksena oli tutkia valittujen valmisteiden sisältämiä kasviöljyjä kaasukromatografisesti tutkimusalueen olemassa olevilla menetelmillä. Asetetut tavoitteet saavutettiin ajan puitteissa. Tutkimusalueelle muodostettiin Excel-tiedostoon visuaalisesti esitetyt tulokset tutkituista 47 valmisteesta viivadiagrammeilla. Viivadiagrammeilla tarkoitetaan analysoitujen näytteiden tuloksien esittämistä prosentuaalisen rasvahappokoostumuksen avulla. Näistä viivadiagrammeista laadittiin toinen Excel-tiedosto, jota toimeksiantaja voi käyttää palojätenäytteiden tulkinnassa. Saadut tulokset on työssä lajiteltu neljään kategoriaan (A-D) niiden spontaanin syttymistäipumuksen mukaan. Kategorijaottelua ei kuitenkaan tule pitää lopullisena tai kaiken kattavana. Lisäksi työssä ei ole viety jokaista valmistetta jokaisen mahdollisen kategorian alle, jolloin kategorian kaikkia mahdollisia valmisteita ei ole verrattu keskenään. Valmisteiden viivadiagrammeista on kuitenkin tutkimusalueelle jatkossa hyötyä tulosten tulkinnassa.

Työn alussa huomattiin suomenkielisen käännökseen ja termistön kasviöljyjen syttymisen osalta olevan monimutkainen. Englanniksi asian yhteydessä käytetään kolmea termiä: spontaneous ignition, autoignition ja self-heating. Suomeksi kasviöljyjen yhteydessä usein puhutaan vain itsesyttymisestä termin lyhyden ja asian kuvaamisen suhteen. Termien, itsesytyminen (autoignition) ja spontaani syttyminen (spontaneous ignition), välillä on kuitenkin merkittävä teoreettinen ero, jota suomen kielessä ei ole selkeästi eroteltu. Termien kääntäminen ja asia-yhteys aiheuttivat työtä tehdessä pieniä ongelmia teorian kirjoittamisessa ja sen tulkinnassa. Myöskään osassa kirjallisuudessa ei näiden eri termien välille ollut tehty helposti ymmärrettävää eroa.

Saaduista tuloksista voidaan tehdä johtopäätös markkinoilla olevan eniten *cis*-öljyhappoa sisältäviä valmisteita. Tulosta voidaan pitää uskottavana, sillä eniten *cis*-öljyhappoa sisältävä rypsiöljy on raaka-aineena hyvin yleinen ja suuresti tuo-

tettu (Gunstone 2004). Kuitenkin tuotteiden jatkuva muuttuminen, esimerkiksi vallitsevan energiatalouden ja maailmantilanteen takia, voi vaikuttaa jo lähitulevaisuudessa suuresti myynnissä olevien valmisteiden koostumukseen ja raaka-aineisiin. Valmisteiden muuttumiseen vaikuttaa myös tuotantokustannukset, markkinoilla vallitsevat trendit sekä lainsäädännölliset tavoitteet (Damanpour, Méndez & Wischnevsky 2011). Esimerkiksi vuoden 2019 hallitusohjelman mukainen Hiili-neutraali Suomi 2035 (Ympäristöministeriö nd) tulee vaikuttamaan markkinoilla esiintyviin valmisteisiin. Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives (2019) kirjassa muun muassa mainitaan palonsyytutkimuksen tulevaisuuden olevan nimenaan perinteisten palavien nesteiden ulkopuolelle jäävissä valmisteissa. Tämän vuoksi uusien vaihtoehtoisten tuotteiden ja erityisesti kasviöljyjä sisältävien valmisteiden analysointi on tärkeää tutkimusalueelle.

Palonsyytutkimuksen kannalta kasviöljyjä sisältävistä valmisteista on vain vähäisesti tietoa saatavilla. Tätä työtä tehdessä tuorein rikostekninen tuotos on jo aiemmin mainittu Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives (2019) kirja. Muu opinnäytetyössä käytetty rikostekninen tutkimustieto on 2000-luvun alkupuolelta tai jopa vanhempaa. Tämän vuoksi opinnäytetyön toimeksiantajan tulisi myös jatkossa panostaa kyseisen osa-alueen tutkimukseen ja kehittämiseen. Tarpeellisuus omiin tutkimustuloksiin tulee myös kemiallisesta näkökulmasta, sillä palonäytteiden tulkinta ei ole jäljitettävää tai varmuudella oikeellista ilman omaa vertailuainekokoelmaa ja tutkimusdataa. Jäljitettävyyden ja oikeellisuuden vaatimus tulee toimeksiantajan käyttämästä 17025:2017 Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset -standardista sekä ENFSI:n (European Network of Forensic Science Institutes) julkaisemien oppaiden suosituksesta.

Opinnäytetyöhön oli alun perin suunniteltu osuus polton vaikutuksesta kasviöljyn koostumukseen. Ajallisten rajoitteitten takia kyseinen osa jouduttiin kuitenkin jättämään pois. Kyseisen vaikutuksen tutkiminen on kuitenkin erittäin tärkeä osa tulosten tulkintaa, joten sen toteuttaminen olisi merkittävää menetelmän jatkokehityksen kannalta. Pohjana tutkimukselle voisi käyttää Rissasen (2003) opinnäytetyössä tehtyjen polttokokeiden ja parannusehdotusten tietoja. Koska tämän työn aikana ei saatu steariinipohjaisille kynttilöille toimivaa analyysimenetelmää,

voisi kehittämisen aloittaa esimerkiksi kokeilemalla erilaista johdannaisen muodostamistapaa.

RLAB-PKEM3 ja RLAB-PKEM4 -menetelmien kannalta olisi tärkeää lisätä uusia valmisteita sähköiseen vertailuainerekisteriin myös jatkossa. Lisäksi erilaisten lisävalidointien suorittaminen olisi menetelmille hyödyksi. Lisävalidointien aiheeksi voisi miettiä muun muassa metyloinnin toistettavuudesta ja siihen vaikuttavista osatekijöistä kuten sentrifugoinnista. Sentrifugoinnin ja metyloinnin testausta toteutettiin tutkimusalueella osittain jo tämän työn raportoinnin aikana. Kehityksen kohteena voisi myös olla uuton suorittaminen näytteen keräämiseen ja säilömiseen toimivassa Ampac-pussissa uuttoastian sijaan. Näitä lisävalidointeja ja menetelmän kehityksiä voisi myös käyttää hyödyksi menetelmiä mahdollisesti akkreditoitaessa.

## LÄHTEET

Abraham G. & Hron R.J. 1999 Oilseeds and vegetable oils. Teoksessa: Francis F.J. (toim.) Wiley encyclopedia of food science and technology. 2nd ed. John Wiley & Sons, 1745–55.

Agilent. nd. DB-23 Columns. Verkkosivu. Viitattu 12.8.2022.

<https://www.agilent.com/en/product/gc-columns/standard-polysiloxane-gc-columns/db-23-columns#productdetails>

Baerncof, J. & Thomas, S. 2019. Introduction to Fire Debris Analysis. Teoksessa: Evans-Nguyen, K. & Hutches, K. (toim.) Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives. 1 st ed. Cham: Springer International Publishing.

Byron D. 2019. Vegetable Oil, Biodiesel and Ethanol Alternative Fuels. Teoksessa: Evans-Nguyen, K. & Hutches, K. (toim.) Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives. 1 st ed. Cham: Springer International Publishing.

Canchola, A., Chen, J.Y., Durbin, T.D., Hanwei, Z., Johnson, K.C., Karavalakis, G., Li, C., Lin, Y-H., McCaffery, C. & Sabbir Ahmed, C.M. 2022. Effects of Hydrogenated Vegetable Oil (HVO) and HVO/biodiesel Blends on the Physicochemical and Toxicological Properties of Emissions from an Off-Road Heavy-Duty Diesel Engine. Fuel, 323, 124283. <https://doi.org.libproxy.tuni.fi/10.1016/j.fuel.2022.124283>

Cote A.E. 2003. Fire protection handbook. 19th ed. Quincy, Massachusetts: National Fire Protection Association International

Damanpour, F., Méndez, F.A. & Wischnevsky, J.D. 2011. Influence of Environmental Factors and Prior Changes on the Organizational Adoption of Changes in Products and in Technological and Administrative Processes. British Journal of Management, 22, 132–149. <https://doi.org.libproxy.tuni.fi/10.1111/j.1467-8551.2010.00700.x>

David F., Sandra P. & Vickers A.K. 2005. Column selection for the analysis of fatty acid methyl esters. Food analysis application. Palo Alto, CA: Agilent Technologies

Dolan J. A., Newman, R. & Stauffer, E. 2008. Fire Debris Analysis. Amsterdam: Academic Press.

ENFSI. 2021. Best Practice Manual for the Investigation of Fires and Explosions. 4th ed. <https://enfsi.eu/wp-content/uploads/2021/03/ENFSI-BPM-FEI-01-004.pdf>

Fay R.C. & McMurry J. 1998 Chemistry. 2nd ed. New Jersey, Upper Saddle River: Prentice Hall.

Gambrel A.K. & Reardon M.R. 2008. Extraction, derivatization, and analysis of vegetable oils from fire debris. Journal of forensic sciences Vol. 53, 1372–1380. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00882.x>

Graham, L. 2005. Organic Chemistry 2nd edition. New York: Taylor & Francis Group.

Gunstone, F.D. 2004. Rapeseed and Canola Oil - Production, Processing, Properties and Uses. Oxford, UK: Blackwell Publishing.

Gunstone F.D. & Herslöf B.G. 2004. Lipid glossary 2. Bridgewater, UK: TheOily Press

Gunstone, F.D., Oswell, N.J. & Pegg, R.B. 2020. Vegetable Oils. Teoksessa: Shahidi F. (toim.) Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 7th ed. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1002/047167849X.bio018.pub2>

Jokiniemi, J. 1999. Kasviöljyjen analysointi Kaasukromatografisesti. Joensuun yliopisto. Opinnäytetyö. Saatavilla paperisena keskusrikospoliisin tiloissa.

Keskusrikospoliisi. 2022a. Palojättenäytteiden näytteenotto-ohje kemiallista palonsyytutkimusta varten. Salassa pidettävä.

Keskusrikospoliisi. 2022b. RLAB-PKEM2 Orgaanisten yhdisteiden toteaminen eri matriiseista kaasukromatografia-massaspektrometrisesti (GC-MS). Salassa pidettävä.

Keskusrikospoliisi. 2022c. RLAB-PKEM3 Kasviöljyjen toteaminen palojätteestä tai nestenäytteestä kaasukromatografisesti (GC-FID). Salassa pidettävä.

Keskusrikospoliisi. 2022d. RLAB-PKEM4 Kasviöljyjen toteaminen palojätteestä tai nestenäytteestä GC-MS:llä. Salassa pidettävä.

Keskusrikospoliisi. 2022e. Uuden PKEM-rekisterin ohje. Salassa pidettävä.

Reardon, M.R. & Schwenk, L.M. 2009. Practical Aspects of Analyzing Vegetable Oils in Fire Debris\*. Journal of forensic sciences Vol. 54, No. 4, 874–880. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1111/j.1556-4029.2009.01067.x>

Restek. nd. Guide to GC Column Selection and Optimizing Separations. Verkkosivu. Viitattu 21.11.2022.

<https://www.restek.com/globalassets/pdfs/literature/GNAR1724B-UNV.pdf>

Rissanen, T-A. 2003. Kasviöljyjen kaasukromatografisen analyysimenetelmän validointi. Laboratorioalan koulutusohjelma. Helsingin ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. Saatavilla paperisena keskusrikospoliisin tiloissa.

SFS 17025. 2017. Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 3.11.2022.

Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

Stauffer, E. 2005. A Review of the Analysis of Vegetable Oil Residues from Fire Debris Samples: Spontaneous Ignition, Vegetable Oils, and the Forensic Approach. Journal of forensic sciences Vol. 50, No. 5.

<https://doi.org/10.1520/JFS2004510>

Stauffer, E. 2006. A Review of the Analysis of Vegetable Oil Residues from Fire Debris Samples: Analytical Scheme, Interpretation of the Results, and Future Needs. Journal of forensic sciences Vol. 51, No. 5, 1016–1032. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1111/j.1556-4029.2006.00220.x>

Supelco. 1996. Comparison of 37 component FAME standard on four capillary GC columns. Bulletin 907. Bellefonte, PA

Ympäristöministeriö. nd. Hallituksen ilmastopolitiikka: kohti hiilineutraalia Suomea 2035. Verkkosivu. Viitattu 20.10.2022.

<https://ym.fi/hiilineutraalisuomi2035>

## LIITTEET

## Liite 1. Työssä analysoidut valmisteet

TAULUKKO 8. Työhön valitut valmisteet

Nro	FS-numero	Valmisteen nimi
1	4	Diesel A
2	17	Kotelosuoja-aine (ruostesuoja)
3	55	Sytytysneste A
4	105	Diesel B
5	145	Rypsiöljy vaha (Rapeseed wax)
6	156	Soijavaha
7	157	Kynttilämassa (oliiviöljypohjainen)
8	169	Pellavaöljy
9	170	Basilika Oliiviöljy
10	171	Extra Virgin Oliiviöljy (kylmäpuristettu)
11	172	Kookosöljy (kylmäpuristettu)
12	173	Camelinaöljy (kylmäpuristettu)
13	174	Hamppuöljy (kylmäpuristettu)
14	175	Auringonkukkaöljy
15	176	Avocado öljy Extra Virgin
16	177	Seesamiöljy (paahdettu)
17	178	Kauraöljy
18	179	Kurpitsansiemenöljy (sterialainen)
19	180	MCT-öljy
20	181	Kalusteöljy (tiikkiöljy)
21	182	Sytytyspala A
22	183	Silava rypsiöljyllä
23	184	Autonpesuaine
24	185	Sytytysvilla
25	186	Biohajoava hydraulioöljy
26	187	Teräketjuöljy A

TAULUKKO 8. Työhön valitut valmisteet

	<b>FS-numero</b>	<b>Valmisteen nimi</b>
27	188	Pellavaöljypohjainen ruostesuojausaine
28	189	Sytytysneste B
29	190	Teräketjuöljy B
30	191	Sytytyspala B
31	192	Sytytyspala C
32	193	Sytytyspala D
33	194	Sytytyspala E
34	195	Oliivi-kynttilä
35	196	Crude tall oil (CTO) (mäntyöljy)
36	201	Kiillotustrasseli
37	202	Linoliini (muovimatto, lattia)
38	203	Puuvillakäsineet
39	204	Kalanmaksäöljy-kapselit
40	205	Sanomalehtipaperi
41	206	Broilerin rasva
42	207	Shampoo with 100 % cold-pressed macadamian nut oil
43	209	Pekonirasva
44	210	Lohen rasva
45	211	Rapsiöljy
46	212	Rypsiöljy
47	213	Sitruuna-basilika rypsiöljy