

**TUTKIMUS ÖLJYSORASTA
TIEYMPÄRISTÖÖN PÄÄSEVISTÄ
AINEISTA**

VÄLIRAPORTTI

**TIE- JA VESIRAKENNUSHALLITUS
TIENRAKENNUSTOIMISTO 1981**

08

TIÉ-



81 1105

**TUTKIMUS ÖLJYSORASTA
TIEYMPÄRISTÖÖN PÄÄSEVISTÄ
AINEISTA**

VÄLIRAPORTTI

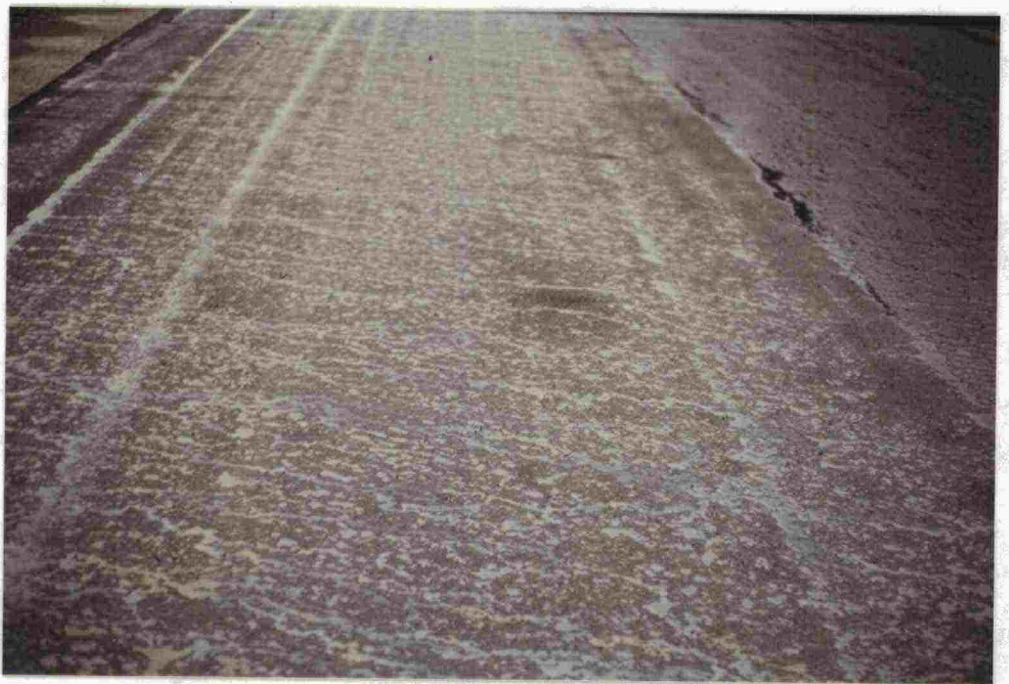


**TIE- JA VESIRAKENNUSHALLITUS
TIENRAKENNUSTOIMISTO 1981**

JOHDANTO

Kuluneina vuosina on tie- ja vesirakennuslaitoksen tekemissä ja teettämässä öljysorapäälysteissä havaittu laadullista heikkoutta. Monessa tapauksessa on päälyste alkanut purkautua jo päälystämivuonna.

Tyypillistä öljysorapäälysteille on ollut mm. sideaineen voimakas pintaannousu, massan huono sitoutuminen ja suurten kivien irtoaminen. Sideainepitoisuuksien aleneminen öljysorassa on ollut poikkeuksellisen suurta. Useissa tapauksissa on havaittu päälysteellä olevan sadeveden saaneen kirjon ja öljymäisen kalvon pinnalleen. On jopa arveltu sideaineen "liukenevan" tai erkaantuvan päälysteestä liikenteen jyräyksen, lämpötilan ja veden vaikutuksesta. Työntekijät ovat usein jo työn kestäessä lausuneet epäilynsä lopputuloksesta. He ovat sideainetta kuvaillessaan käyttäneet ilmaisuja "kasviöljymäinen, juokseva, tarttumaton, lyhyt jne."



Kuva 1. Bitumiöljyn irtoamista öljysorasta satella.



Kuva 2. Öljymäistä kirjoja sadevedessä öljysorapäällysteellä.

Yllä kuvatun kaltaisia vaikeuksia on esiintynyt lähes kaikissa tie- ja vesirakennuslaitoksen piireissä. Eniten on vaikeuksia ollut Keski-Pohjanmaan ja Turun piirien alueilla.

Ilmiön selvittämiseksi on TVH:n tienrakennustoimisto teettänyt useita tutkimuksia. Pääasiassa näissä selvitetään vaurioiden määriä ja laatua sekä niiden syntymiseen vaikuttaneita tekijöitä. Tässä tutkimuksessa selvitetään erkaantuneesta aineksesta mahdollisesti aiheutuvia ympäristöhaittoja kuten maaperän ja pohjaveden likaantumista.

Lähinnä on kiinnitetty huomiota kenttäkelpoisen, suurina joukkoina toteutettavan maaperän öljypitoisuuden määrittämismenetelmän etsimiseen. Alustavasti on myös tutkittu öljyn leviämistä päällysteestä ja identifioitu kulkeutunutta sideainetta tai sen osia.

NYKYISET ANALYSOINTIMENETELMÄT

SFS-standardeissa kuvataan kaksi öljyn tai rasvan määrittämismenetelmää:

- SFS 3009 Veden öljyn ja rasvan määrittäminen, Gravimetrinen menetelmä
- SFS 3010 Veden öljyn ja rasvan määrittäminen, Infrapunaspektrofotometrinen menetelmä.

Edellisen mukainen pienin määritettävissä oleva pitoisuus on 2 mg/l ja jälkimmäisen 0,1 mg/l.

Molemmissa menetelmissä uutetaan näyte, standardissa puhutaan vesinäytteestä, hiilitetrakloridilla. Edellisessä menetelmässä hiilitetrakloridi haihdutetaan, ja jäännöksestä saadaan punnitsemalla uuttuvien orgaanisten aineiden kokonaispitoisuus. Uuttamalla jäännös uudelleen hiilitetrakloridilla saadaan poolittomat hiilivedyt (öljyt) erotettua alumiinioksidipylvään avulla. Pylvääseen jää näytteen mahdollisesti sisältämä rasva.

IR-spektrofotometrisessä menetelmässä uuttuvien orgaanisten aineiden kokonaispitoisuus määritetään uutteen IR-absorptiosta. Alumiinioksidipylväskäsittelyllä voidaan jälleen erottaa poolittomat hiilivedyt.

Yllä esitettyjä menetelmiä voidaan käyttää myös mineraalimaanäytteiden tutkimiseen uuttaamalla vesinäytteen asemesta maanäytettä.

Tuloksia arvioitaessa on tällöin otettava huomioon humusaineiden (polaarisia) vaikutus.

Näytteet voidaan uuttaa myös diklormetaanilla, muilta osin ovat IR-spektrofotometrinen ja gravimetrinen määrittäminen tällöin samanlaiset. Diklormetaani

on tällöin haihdutettava pois ja jäännös liuotettava hiilitetrakloridiin.

Uutteet voidaan analysoida myös kaasukromatografisesti. Menetelmä antaa mahdollisuuden eritellä eri lämpötiloissa kiehuvat hiilivedyt. Edelleen Graderin mukaisen kromatografisen analyysin avulla voidaan eritellä öljyn eri komponentit. Aluksi asfalteenit saostetaan n-heptaanilla, ja saadusta suodoksesta eluoidaan öljymäiset aineet sekä hartsit Al_2O_3 :lla pakatussa kolonnissa käyttäen n-heptaania, toluenia ja kloroformia.

Esitetyt menetelmät sisältävät kaksi selvästi erotettavaa vaihetta, uuttamisen ja uutteen tutkimisen. Uuttamisessa käytettävä liuotin ei ole oleellinen lopputuloksen kannalta, sillä siitä jäävä merkki tulosteessa on tunnistettavissa. Menetelmät ovat hitaita ja siksi niiden soveltuvuus seulovaan tutkimukseen on puutteellinen. Samaan vaikuttaa myös liuottimien työturvallisuuden kannalta arveluttavat ominaisuudet, myrkyllisyys ja karsinogeenisuus. Uutteen tutkimisen eri menetelmät edellyttävät kiinteitä tai puolikiinteitä laboratoriolaitteita ja pitkälle koulutetun henkilökunnan.

TUTKITUT KENTTÄMENETELMÄT

Kenttämenetelmiä etsittäessä lähdettiin siitä, että käytettävät liuottimet tuli valita myrkyttömistä vaihtoehtoista, menetelmän tuli olla nopea ja halpa, sen tuli antaa kvalitatiivinen on-ei tulos ja kokeen tekemiseen tarvittavan koulutuksen tulisi olla vähäinen.

Kirjallisuustutkimuksessa ei tullut esille sopivaa menettelyä.

Tutkittaviksi vaihtoehtoisiksi menetelmiksi valittiin maanäytteen uuttaminen $+40^{\circ}\text{C}$ tislattulla vedellä yhdistettynä haju- ja näköhavaintoihin sekä maanäytteiden tarkastelu fluoresoivassa valossa.

Työhypoteesiksi otettiin olettaus: päällysteestä kulkeutuu sideainetta sadeveden mukana ympäristöön ja imeytyy maaperään. Perusteluina työhypoteesille ovat päällystetyöntekijöiden kertomukset havainnoistaan, omat havainnot sekä tehty tutkimus öljyn leviämisestä maaperässä, jossa sade- ja sulamisveden "pesevä" vaikutus tuli korostetusti esille. Mainituksa tutkimuksessa seurattiin öljyn leviämistä matkivan merkkiaineen kulkeutumista sora- ja hiekka-alueella.



Kuva 3. Irtoava aines vauriokohdassa. Sen pintajännitys ja rajapintajännitys veteen nähden ovat suuria. Aines on vettä kevyempää.



Kuva 4. Bitumiöljystä erkaantunutta ainesta veden pinnalla sideaineen pintaannouskohdassa. Ainesta on poikkeuksellisen runsaasti.

NÄYTTEENOTTOKOHTTEET

Näytteenottokohteiksi valittiin TVL:n Turun piirin alueelta tieosuudet mt 2262 01 Mellilä-Karhula ja mt 2102 02 Mellilä-Hurskala sekä TVL:n Keski-Pohjanmaan piirin alueelta Reisjärveltä mt 762, 760 ja 7594 Kirkonkylän pääteiden v. 1978 päällystystyön varastokasa ja mt 760 tieosuus sekä Pyhäjärven tiemestaripiirin tukikohdan varastokasa.

Tieosuus Mellilä-Karhula on päällystetty 8...10.7.80. Päällystystyön pituus on 4,6 km ja keskimääräinen

leveys 6,5 m. Koko päällystetyllä tieosuudella esiintyy vaurioita. Päällyste on purkautunut yhteensä n. 30 000 m² alalta. Kaikki työvirhemahdollisuudet on tutkittu, mutta vaurioiden syitä ei ole löydetty. Yhtenä vaurioiden syynä on työn aikana epäilty sideaineen tarttuvuutta, joka tehdyssä tarttuvuuskokeessa todettiin huonoksi.

Tieosuus Mellilä-Hurskala on päällystetty 24.6... 27.6.80. Päällystystyön pituus on 5,2 km ja keskimääräinen leveys 6,0 m. Päällysteessä on kirjavuutta, mutta vaurioita ei ole havaittu.

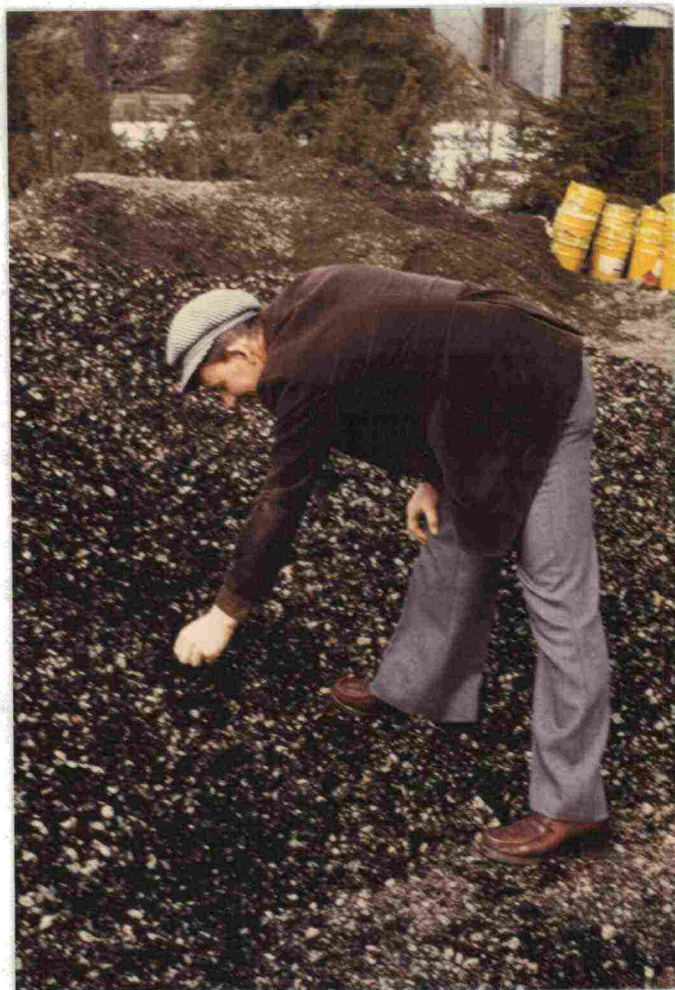
Tämä valittiin vertailukohteeksi, koska molemmissa yllä esitetyissä kohteissa on urakoitsija ollut sama, päällystemassa on tehty samassa paikassa ja työnaikaiset olosuhteet ovat olleet lähes samanlaiset.

Reisjärven kirkonkylän päällystystyöt on tehty 1... 15.9.78. Päällystystyön pituus on 6,5 km. Vaurioita on 2.10.78 havaittu yhteensä 50 000 m² alalla. Vauriot ovat reikiä raiteilla, painumajälkiä, pintaannousuja ja purkautumia. Vauriokehitystä on seurattu edelleen syksyyn 1979 saakka, jolloin on todettu vaurioiden lisääntyneen jatkuvasti. Työn aikana todettiin päällysteestä irtoavan ainetta, joka värjää veden sateenkaaren kirjavaksi. Aines haisi erittäin voimakkaasti polttoöljylle. Vaurioiden syyksi epäiltiin sitä, että sideaine sisältää liikaa polttoöljyä, joka ei sido kiviaineksia.

Pyhäjärven tiemestaripiirin tiemestarin tukikohdan öljysoran vasrastokasa on tuotu paikalle v. 1979. Siinä on havaittu kirkkaan öljymäisen aineen erkaneamista. Nesteen pintajännitys on ollut suuri.



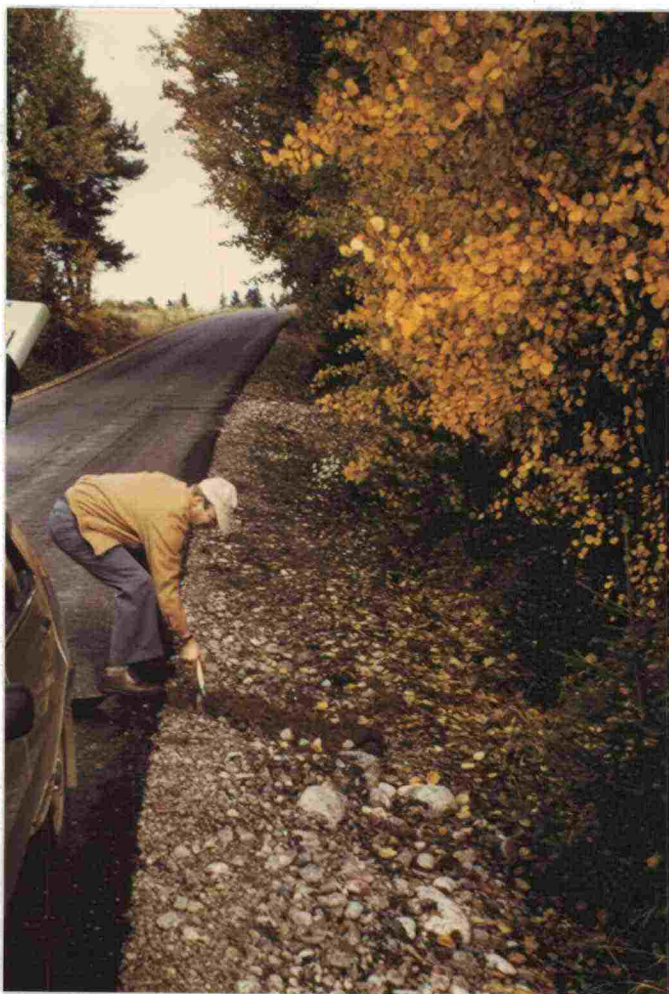
Kuva 5. Öljysoran varastokasasta erkaantunutta ainesta kasan juurella. Aines on kirkasta, öljymäistä ja sen pintajännitys ja rajapintajännitys veteen nähden ovat suuria.



Kuva 6. Sateen vaikutuksesta tapahtuva aineksen erkaantuminen näkyy myös varastokasassa värinä ja suurien kivrakeiden paljastumisena.

NÄYTTEIDEN OTTOTAPA

Näytteenotossa pyrittiin erittäin huolellisesti välttämään päällysteen joutumista siihen, koska tavoitteena oli tutkia päällysteestä irronnutta sideainetta tai sen osaa. Maanäytteitä ei tämän vuoksi otettu välittömästi päällysteen tai varastokasan alta, vaan noin 5...10 cm syvyydeltä. Maanäytteet otettiin lapiolla.



Kuva 7. Näytteenotto Mellilä-Hurskala kohteen pientareelta.

Mellilä-Hurskala ja Mellilä-Karhula teillä näytteitä otettiin heti päällysteen reunan ulkopuolelta tien rungosta 3 kpl pystysuorana profiilina, 5...10 cm pinnasta, 15...20 cm pinnasta ja 40...45 cm pinnasta. Kummastakin kohteesta otettiin lisäksi maanäytteet samalta kohdalta sivuojan pohjasta syvyydeltä 0...10 cm (pintanäyte). Mellilä-Karhula tieltä otettiin maanäytteet lisäksi yksityistien liittymästä tiivistämättömän päällysteen alta kuorimalla ensin päällyste ja sitten puhdistamalla rungon pintaosa. Näytteet otettiin syvyyksiltä 1...10 cm rungon pinnasta ja 10...15 cm rungon pinnasta. Samalta tieltä otettiin vielä maanäyte vaurion korjauspaikan alta tien rungosta 5...15 cm rungon pinnan alta.

Mellilä-Karhula tien varrelta otettiin myös vesinäytteet kahdesta kohtaa sivuojista.

Reisjärven kirkonkylän pääteiden päällystystöiden alueelta maanäytteet otettiin öljysoran varastokasan juurelta poistaen ensin öljysora ja sitten puhdistuksen alla oleva maanpinta. Ottosyvyys oli 10...20 cm vanhan tien rungon pinnasta. Kirkonkylän koulun kohdalta tieltä 760 heti päällysteen reunan ulkopuolelta otettiin maanäyte tien rungosta 5...15 cm pinnasta. Samalta kohdalta otettiin näyte myös päällysteen alta tien rungosta 10...20 cm syvyydeltä.

Pyhäjärven tiemestaripiirin tukikohdan öljysoravarastokasan luona otettiin kaksi maanäytettä. Ne otettiin kasan vastakkaisilta puolilta siten, että toisen ottosyvyys on 5...25 cm ja toisen 10...20 cm maanpinnasta. Varsinaisesta öljysorasta otettiin myös näyte.

Kaikki näytteet pakattiin huolellisesti joko muovipusseihin tai muoviämpäriin.

Kokoomaluettelo maanäytteistä tunnusnumerojärjestyksessä.

No.	Ottopaikka	Syvyys maanpinnasta, cm
<u>Mellilä-Hurskala tie</u>		
1	Heti päällysteen reunan ulkopuolelta	5...10
2	Heti päällysteen reunan ulkopuolelta	15...20
3	Heti päällysteen reunan ulkopuolelta	40...45
4	Sivuojan pohjasta	0...10 (pintanäyte)
<u>Mellilä-Karhula tie</u>		
5	Yksityistien liittymä päällysteen alta	1...10
6	Yksityistien liittymä päällysteen alta	10...15
7	Vauriokohta heti päällysteen reunan ulkopuolelta	5...10
8	Vauriokohta heti päällysteen reunan ulkopuolelta	15...20
9	Vauriokohta heti päällysteen reunan ulkopuolelta	40...45
10	Vauriokohta sivuojan pohjasta	0...10 (pintanäyte)
11	Vauriokohta paikkamassan alta	5...15
<u>Reisjärven kirkonkylä</u>		
21	Öljysoran varastokasan juurelta	10...20
22	Kantatie 760 heti päällysteen ulkopuolelta	5...15
23	Kantatie 760 päällysteen alta	10...20
<u>Pyhäsalmen tiemestaripiirin varastoalue</u>		
24	Öljysorakasan juuresta ulkopuolelta	5...25
25	Öljysorakasan juuresta sisäpuolelta	10...20
26	Öljysorakasasta öljysoranäyte	-

MAANÄYTTEIDEN KÄSITTELY, ANALYYSIT JA TULOKSET

Maaperässä olevan mineraaliöljyn aistinvaraisen havaitsemisen ja laboratoriomäärityksen tarkkuuden selventämiseksi tehtiin laboratoriokokeet, joissa sekoitettiin Pöl-öljyä 1 kg kuivaan maanäytteeseen veden kanssa sekoitettuna seuraavasti:

Näyte	Öljy- määrän lisäys mg/kg	Neste- määrä yhteensä ml	Hajuhavainto
A	1	50	havaittu
B	2	100	havaittu
C	3	150	voimakas
D	4	200	voimakas
E	8	400	voimakas

Tarkistusanalysointi SFS 3010 standardin mukaisesti antoi seuraavat tulokset:

Näyte	Öljy- lisäys mg/kg	Analyysi- tulos mg/kg	Saalis %
A	0,975	0,63	65,0
B	1,95	1,01	51,0
C	2,9	1,26	43,0
D	3,9	1,64	42,0
E	7,8	1,60	20,5
Yhteensä	17,525	6,14	35,0

Maanäytteet 1...4 (Mellilä-Hurskala tieltä) ravistettiin noin +40°C tislatussa vedessä ravistusastias-
tiassa heti oton jälkeen kentällä. Maanäytettä otettiin noin 100 g ja vettä noin 300 g. Ravistuksen jälkeen suljettu astia avattiin ja sitä haisteltiin ja tarkasteltiin silmämääräisesti.

Kenttäravistuskokeen tulokset:		
Näyte	Öljykalvo	Haju
1	havaittu	ei havaittu
2	ei havaittu	ei havaittu
3	tulkinnanvarainen	ei havaittu
4	ei havaittu	ei havaittu

Samanlainen ravistelu tehtiin laboratoriossa kaikille TVL:n Turun piirin alueelta otetuille näytteille. Lisäksi ravistelu tehtiin myös +18°C tislatussa vedessä.

Mistään näytteestä ei saatu hajua- tai kalvohavaintoa. Näytteitä oli yksitoista, numerot 1...11 (sivu 7).

Näytteet 1...11 analysoitiin SFS-standardin 3010 mukaisesti IR-spektrofotometrisesti "märästä" (luonnonkosteus) näytteestä. Tulokset ovat seuraavat:

Mellilä-Hurskala		Mellilä-Karhula	
Näyte	Hiilivety- pitoisuus mg/kg	Näyte	Hiilivety- pitoisuus mg/kg
1	203	5	232
2	265	6	228
3	212	7	114
4	109	8	2,08
		9	20,7
		10	2,98
		11	95,00

Mellilä-Karhula tien sivuojista otettujen vesinäytteiden tarkastelu (ei hajua, kalvon metallikiilto) antoi aiheen tutkia niiden rauta- ja mangaanipitoisuudet. Tulokset ovat seuraavat:

Näyte	Fe mg/l	Mn mg/l
I	5,4	0,5
II	43,1	1,7

TVL:n Keski-Pohjanmaan piirin alueelta otetut maanäytteet ja öljysoranäyte tutkittiin VTT:n poltto- ja voiteluainelaboratoriossa ja osittain myös VTT:n tie- ja liikennelaboratoriossa. Näytteet on ensin uutettu diklormetaanilla, ja saadut uutteen analysoitiin kaasukromatografisesti. Tutkimuselosteet ovat liitteinä. Tulokset ovat seuraavat:

Näyte	Öljypitoisuus
21	0,01 p-%
22	0,07 p-%
23	0,07 p-%
24	0,05 p-%
25	0,3 p-%
26	3,45 p-% (öljysoranäyte)

Näytteiden 21, 22, 24, 25 ja 26 öljyt tutkittiin myös IR-spektrofotometrisesti. Saadut IR-spektrit ovat liitteinä.

VTT:n tie- ja liikennelaboratorion öljyn eri aineosien analysointi antoi seuraavat tulokset. Taulukossa on myös vertailutietoja.

Näyte	Asfalteenit %	Öljymäiset aineet %	Pehmeät hartsit %	Kovat hartsit %
23	14,9	37,9	25,1	22,1
25	10,0	59,7	19,9	10,4
26	11,9	66,9	15,4	5,8
BÖ-2,1980	7,0	68,6	20,7	3,7
<u>Vertailubitumit</u>				
B-120,1974	6,3	39,3	40,4	14,0
B-300,1974	5,2	43,0	37,6	14,2

Näytteet 21...26 on säilötty ja niitä pidetään muovipussiin pakattuna +2° säilytystilassa, jonka suhteellinen kosteus on 95...100 %.

TULOSTEN TARKASTELU

Laboratoriossa tehty 1...8 mg/kg PÖI lisäys kuivaan maanäytteeseen yhdessä veden kanssa osoittaa hajukynnyksen olevan häiriöttömissä olosuhteissa hyvin alhaisen. Jo alle 1 mg/kg öljypitoisuus havaittiin. IR-spektrofotometrinen analyysi samoissa olosuhteissa antoi selvästi liian pienen tuloksen. Merkille pantavaa on,

ettei "saalis" ollut suoraan riippuvainen pitoisuudesta. Mikäli riippuvaisuutta tehdyn koesarjan perusteella voidaan osoittaa, on analysoinnin tarkkuus kääntäen verrannollinen öljypitoisuuteen maanäytteesä. Vaikuttaa kuitenkin siltä, että öljyn sekoitustapa maanäytteeseen, joka matkii luonnossa havaittua päällysteestä kulkeutumisen mekanismia, vaikuttaa samanaikaisesti pesevästi, koska käytetty vesimäärä kasvaa. Tämä havainto on sopusoinnussa sen kanssa, mitä tiedetään öljyn käyttäytymisestä maaperässä (sadeveden pesevä vaikutus).

Kenttäkoe lämmitetyllä tislattulla vedellä uuttaen epäonnistui. Ainoastaan yhdessä kokeessa saatiin sekä hajuhavainto että kalvo veden pinnalle. Näyte 1,203 mg/kg IR-spektrofotometrisen analyysin mukaan antoi tämän tuloksen. Näytteistä 2 ja 3 ei saatu hajuhavaintoja, vaikka niiden öljypitoisuus oli suurempi. Näytteen 3 kalvohavainto oli tulkinnan varainen. Yhtä huonoon tulokseen johti sama koe laboratoriossa. Koetta häiritsevien tekijöiden läsnäolo käy ilmeiseksi, kun verrataan PÖ1 lisäyskokeen havaintoja yllä mainittuihin. On mahdollista, että tutkittujen näytteiden öljyjen hapettuminen on muuttanut niiden ominaisuuksia etenkin hajun suhteen. Hajun tunnistamattomuuden syynä saattaa olla hapettuneen öljyn hajun muuttuminen "maanhajuksi", mikä muistuttaa humuksen aiheuttamaa hajua eikä siten tunnistu kokeissa.

Öljyn erottuminen maanäytteestä fluoresoivan valon avulla ei ole spesifinen, koska maanäytteissä on samalla tavalla reagoivia mineraaleja. Mikäli näin ei olisi, olisi menetelmä hyvä. Pienetkin öljypisarot tulevat fluoresoivassa valossa hyvin esille.

Otetut maanäytteet osoittavat kaikki ilmeisesti juuri öljysorasta kulkeutunutta öljyä. Tässä yhteydessä on sana öljy käsitettävä yleisnimenä, joka ei erottele eri fraktioita tai molekyyliarakenteita. Myöhemmin käsitellään öljyn eri aineosia eritellymmin.

Mellilä-Hurskala ja Mellilä-Karhula teiltä otetut näytteet osoittavat päällysteestä kulkeutuvan öljyä sadeveden mukana tien runkoon ja sivuojaan. Tehtyjen määrähavaintojen tasaisuus ilmentää sitä, että öljy pidättyy maaperään pienenä pitoisuutena, joka mahdollisesti myöhemmin lisääntyy tai vähenee uuttamisolosuhteiden mukaan. Täten jo pieni päällysteestä irtautuva öljymäärä kulkeutuu etäälle. Öljyn päästessä pohjaveteen osa liukenee ja osa emulgoituu siihen ja kulkeutuu vain sekoittumalla laimentuen aina pohjaveden purkautumispisteeseen saakka. Silloin kun pohjaveden alueellinen virtaama on vähäinen, saattaa öljypitoisuus kohota haitallisesti. On täysin mahdollista, että tien ympäristössä sijaitsevissa kaivoissa veden laatu huononee merkittävästi tämän johdosta.

Mikäli sivuojiin kulkeutuva öljyinen pohjavesi purkautuu vähävirtaamaiseen pintavesiuomaan tai lampeen, saattaa tällä olla haitallinen vaikutus vesistön biologiseen toimintaan.

Tutkimus näytteistä uutetun öljyn aineosista osoittaa suuria vaihteluita eri osien keskinäisissä määrsuhteissa.

Tutkimustulos, jossa verrataan alle 360°C tislautuvien hiilivetyjen määrää ja Neste B02/1980 keskenään osoittaa:

Näyte	Liutinosan määrä	Massan valmistusvuosi
21	Vain pieniä määriä	1978
22	Ei havaittavia määriä	1978
23	75 % vähemmän kuin BÖ2	1978
24	Ei voida tunnistaa hapettumisen takia	1979
25	50 % vähemmän kuin BÖ2	1979
26	10 % vähemmän kuin BÖ2	1979

Tulos on merkittävä ensiksi, koska se osoittaa koko sideaineen irtautuvan päällysteestä (kaikkia ryhmiä havaittu), eikä vain joidenkin fraktioiden ja toiseksi, koska se osoittaa liutinosan huomattavan nopeata erkanemista muusta sideaineesta. Normaali liutinosan erkanemisnopeus on huomattavasti hitaampi. Bitumiöljyn liutinosan tulee pääosin olla hitaasti haihtuvaa tisleettä.

Verrattaessa bitumien kehittymistä todetaan, että v. 1974 bitumeissa oli öljymäisten aineiden osuus noin 40 %, kun taas v. 1980 samoja aineita oli noin 69 %. Vastaavasti oli pehmeiden hartsiainesten osuus v. 1974 noin 40 % ja v. 1980 noin 21 %. Samoin kovien hartsiainesten määrä oli v. 1974 noin 14 % ja v. 1980 noin 4 %. Koska bitumiöljyjen valmistuksessa on aiemmin käytetty tietty määräsuhde bitumia, niin on voinut tapahtua, että öljyjen osuus bitumiöljyssä on edellä mainitun kehityksen seurauksena rikastunut.

Bitumiöljyn koostumusta voidaan edelleen tarkastella hartsiainesten ja asfalteenien suhteiden avulla:

Näyte	Hartsi/asfalteenit suhde
21	ei voitu tutkia
22	ei voitu tutkia
23	3.17
24	ei voitu tutkia
25	3.03
26	1.78

Verrattaessa eri näytteiden kromatogrammeja todetaan näytteen 21 kromatogrammin asun olevan voiteluöljymäisen, jossa normaaliparafiineja esiintyy vain alussa. Näytteen 22 kromatogrammista taas "sahalaita" puuttuu normaaliparafiinien kohdalla. Näytteiden 23, 25 ja 26 kromatogrammien asut ovat öljymäiset. Näytteen 24 kaasukromatogrammia ei voitane tulkita.

Kromatogrammit eroavat siten suuresti toisistaan, mikä osoittaa joko nopeaa muuttumista maaperässä tai lähtöaineiden eroa tai molempia.

Vaikkei tulosten vähyys tee mahdolliseksi varsinaista tilastollista käsittelyä; voitaneen esittää seuraava tutkittujen ominaisuuksien järjestysvertailu ja korrelointi:

	Bö-2/1980	26	25	23
A liuottimen osuus	1	2	3	4
B asfalteenien määrä	4	2	3	1
C öljymäisten aineiden määrä	1	2	3	4
D pehmeiden hartsien määrä	2	4	3	1
E kovien hartsien määrä	4	3	2	1

Korrelaatiokertoimet:

A/B -0.8 B/C -0.8 C/D (+) -0.4 D/E +(-) 0.4
 A/C +1.0 B/D +(-) 0.2 C/E -1.0
 A/D (+) -0.4 B/E +0.8
 A/E -1.0

Tässä tapauksessa laskennassa on käytetty Spearmanin rank-difference correlation-menetelmää. Tätä menetelmää käytetään, kun saatavilla oleva tieto on pikemminkin paremmuusjärjestyksessä kuin esim. metrimäärinä. Menetelmä suoritetaan seuraavasti:

1. Järjestetään kunkin "aineen" ominaisuudet paremmuusjärjestykseen.
2. Vähennetään vertailtavien aineiden järjestyksluvut toisistaan (tulos -D).
3. Korotetaan tulokset neliöön (D^2).
4. Summataan neliöön korotetut tulokset keskenään

$$r_s = 1 - \frac{G \sum D^2}{N (N^2 - 1)} \quad N = \text{ominaisuuksien lukumäärä}$$

Tehdyt tutkimukset eivät vielä mahdollista pitkälle meneviä johtopäätöksiä tulosten vähälukuisuuden takia, vaikka yksityisiä määrityksiä ja tuloksia voidaankin pitää luotettavina.

YHTEENVETO

Kenttäkelpoisen kvalitatiivisen tuloksen antavan, helpon kokeen etsiminen epäonnistui. Luonnosta otettujen maanäytteiden aistinvarainen tarkastelu ei osoittautunut luotettavaksi eikä fluoresoivan valon käyttö spesifiseksi. Toistaiseksi paras sarjatyönä toteuttamiskelpoinen maanäytteiden öljypitoisuuden tutkimusmenetelmä on SFS 3010 standardin mukainen IR-spektrofotometrinen määrittäminen. Tutkittaessa öljyn eri aineosien keskinäisiä suhteita on Graderin mukainen kromatografinen analyysi käyttökelpoinen.

Tiestä irronneet tai sille joutuneet öljyperäiset aineet kulkeutuvat tämän tutkimusvaiheen tulosten mukaan alaspäin öljysorapäällysteeseen alla sekä päällysteeseen reunan yli ja siitä alaspäin. Kuljetettavana aineena toimii sadevesi ja sulamisvesi. Roiskeet voivat kuljettaa öljyperäisiä irronneita aineita myös pitkälle luiskiin. Sivuojat vastaanottavat osan liikkeelle lähteneestä aineksesta, joka imeytyy sieltä veden mukana. Toistaiseksi on selvittämättä mm. etäisyys, johon ainesta kulkeutuu, kulkeutumisenopeus ja

vaikutus pohjaveteen. Saadut havainnot eivät osoita syvyysuuntaista rikastumista tai kulkeutumisen rajaa. Liikenneperäisten öljyjen osuus on vielä lähemmin selvittämättä.

Myös öljysoran varastokasasta kulkeutuu öljyperäistä ainetta alla olevaan maaperään. Samoin tapahtuu ilmeisesti myös reunojen ulkopuolelle valuvan veden mukana. Kulkeutuvan aineksen leviäminen, määrä ja kulkeutumisnopeus ovat selvittämättä. Öljysoran sideaineen uuttumista ja mahdollista rikastumista varastokasan alaosaan ei myöskään ole lähemmin selvitetty.

Öljyn eri aineosien määrien tutkiminen osoittaa suuria vaihteluita. Vaihteluiden syyt ja merkitys kaipaavat vielä lisätutkimuksia.

Tutkimuksessa saadut alustavat tulokset osoittavat selvän tarpeen jatkaa sitä. Öljysorapäällysteestä irtautuu ainetta, joka kulkeutuu maaperään ja ehkä pohjaveteen. Selvittämisen arvoista on mm. kulkeutumisen etäisyys ja nopeus sekä ympäristövaikutukset, sekä mahdolliset tarpeelliset torjuntatoimenpiteet. Samalla saadaan lisätietoa öljysoravaurioiden syistä.

Tilaaaja: Maa ja Vesi Oy, Itälahdenkatu 2, 00210 Helsinki 21

Tilaus: 12/12 1980

Näytteet: Kaksi noin 8 kg:n maanäytettä merkittyinä "23" ja "25" ja noin 2,5 kg:n öljysoranäyte merkittynä "26".
Tilaaaja on toimittanut maanäytteet 12/12 1980 ja öljysoranäytteen 26/1 1981.

Tehtävä: Näytteissä olevan öljyn eristäminen ja karakterisoiminen.

Tutkimuksen tulokset:

Tutkittavat näytteet uutettiin diklormetaanilla ja saadut uutteen analysoitiin kaasukromatografisesti. Uutteista haihdutettiin diklormetaani ja näytteiden öljypitoisuus määritettiin punnitsemalla haihdutusjäännökset.

Haihdutusjäännökset toimitettiin VTT:n tie- ja liikennelaboratorioon asfalteeni-, öljy- ja hartsipitoisuuden määrittämistä varten. Näiden määritysten tulokset ilmenevät oheistetusta tutkimusselostuksesta no 70-Tie.

Kaasukromatografisten analyysien perusteella todettiin näytteiden sisältävän bitumiöljyn hiilivetykomponentteja. Tutkitut näytteet sisältävät kuitenkin vähemmän alle 360°C:tta tislautuvia komponentteja kuin VTT:n tie- ja liikennelaboratoriosta saatu vertailunäyte merkittynä "Neste BÖ 2". Näytteen "26" öljyosa sisältää alle 360°C tislautuvia hiilivetyjä noin 10 %, näytteen "25" öljyosa noin 50 % ja näytteen "23" öljyosa noin 75 % vähemmän kuin tutkittu vertailubitumiöljynäyte.

Tutkitut näytteet sisälsivät öljyä seuraavasti:

näyte 23	0,07	paino-%
" 25	0,3	"
" 26	3,45	"

Espoo 31.3.1981

VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS
Poltto- ja voiteluainelaboratorio

Tutkija

Eino Piirilä
Eino Piirilä

Assistentti

Kaisa Lanttola
Kaisa Lanttola

Tämän tutkimuksen yhteyshenkilö: assistentti Ove Lundbom

LIITE: Tutkimusselostus no 70-Tie

3/KL/krv

- Tilaaaja:** Maa ja Vesi Oy, Insinööritoimisto/Tie- ja vesirakennushallitus
- Tilaus:** 13.1.1981/VTT/POV/Ove Lundbom
- Näytteet:** Kolme maanäytteistä uutettua bitumiöljyä
23 tien alta
25 maasta kasan alta
26 öljysorakasasta
- Tehtävä:** Kromatograafinen analyysi
- Menetelmä:** Bitumiöljyistä tehtiin Graderin mukainen kromatograafinen analyysi, jossa asfalteenit saostetaan aluksi n-heptaanilla ja saadusta suodoksesta eluoidaan öljymäiset aineet sekä hartsit Al_2O_3 :lla pakatussa kolonnissa käyttäen n-heptaania, tolueenia ja kloroformia.
- Tulokset:** Eri komponenttien osuus tutkittujen näytteiden vertailubitumiöljyn sekä bitumien osalta on esitetty taulukossa 1.
- Taulukko 1.** Uutettujen bitumiöljyjen ja vertailun kromatograafinen analyysi.

Komponentit, p-%	23	25	26	Vertailu BÖ-2, 1980	Vertailu-bitumit	
					B-120, 1974	B-300, 1974
Asfalteenit	14,9	10,0	11,9	7,0	6,3	5,2
Öljymäiset aineet	37,9	59,7	66,9	68,6	39,3	43,0
Pehmeät hartsit	25,1	19,9	15,4	20,7	40,4	37,6
Kovat hartsit	22,1	10,4	5,8	3,7	14,0	14,2
Yhteensä	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tulosten tarkastelu:

Näytteen 26 koostumus on tutkituista lähinnä vertailubitumiöljyä muiden paitsi asfalteenien ja pehmeiden hartsien osalta ja öljymäiset aineet ovat vähentyneet ainoastaan noin 2 p-%.

Näytteen 25 koostumus on muuttunut eniten kovien hartsien ja öljyjen osalta, joista edellisen määrä on vertailuun nähden lisääntynyt yli kaksi ja puolikertaisesti ja jälkimmäinen vähentynyt 13 p-%.

Näytteen 23 koostumus on muuttunut tutkituista eniten kaikkien komponenttien osalta. Kovat hartsit ovat vastaavasti lisääntyneet yli kuusinkertaisesti ja öljymäiset aineet vähentyneet noin 45 p-%.

Verrattaessa tuloksia bitumin kromatograafiseen analyysiin nähdään, että maasta kasan alta otettu näyte 23 on kovettunut, öljymäisten aineiden haihduttua, vertailubitumien tasolle ja sen sisältämien hartsien kokonaismäärä on lähempänä bitumeille tyypillistä arvoa.

Espoo 17.3.1981
VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS
Tie- ja liikennelaboratorio

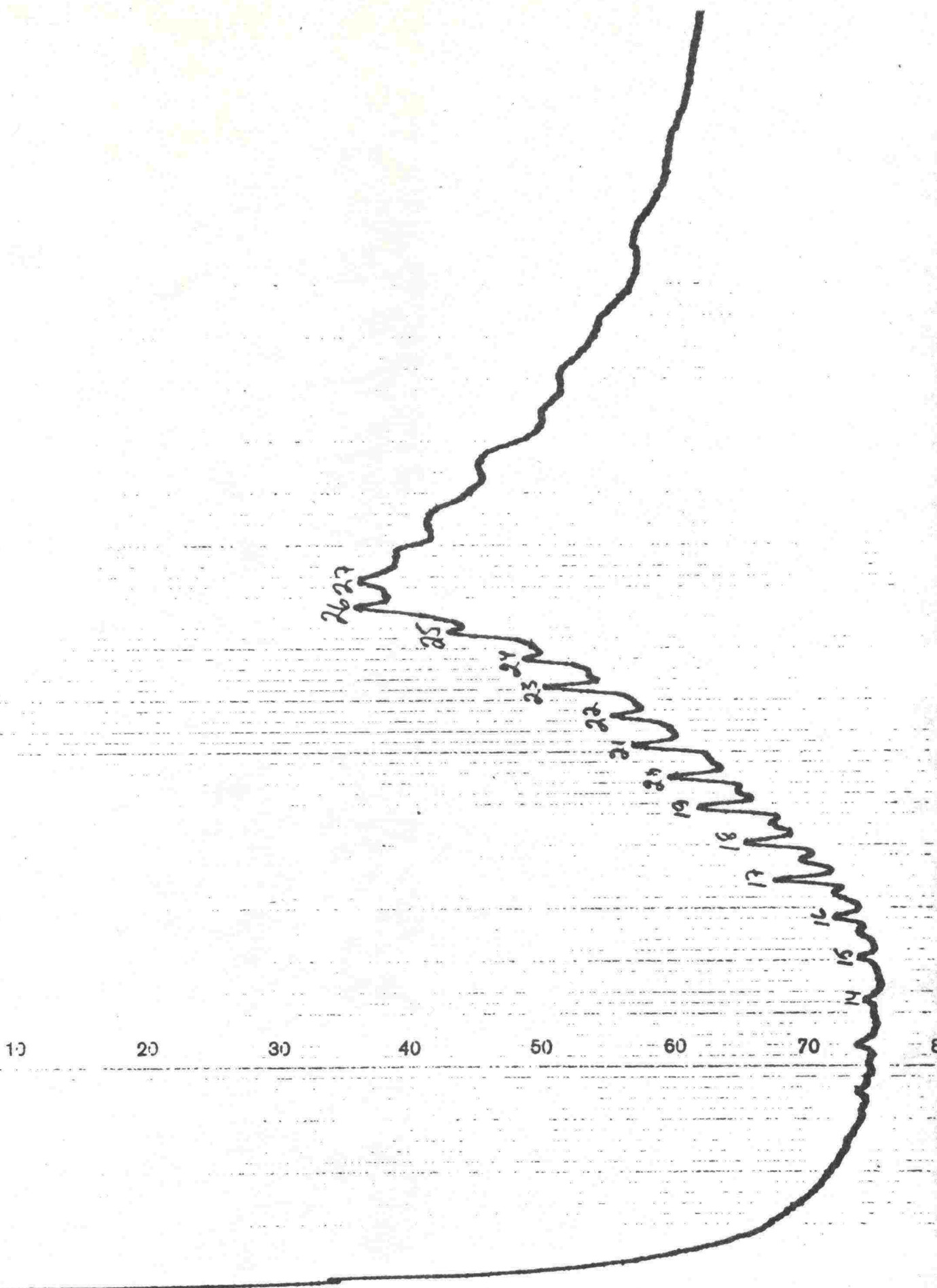
Erikoistutkija


A. Niemi

Tutkija


P. Peltonen

4/PP/MH



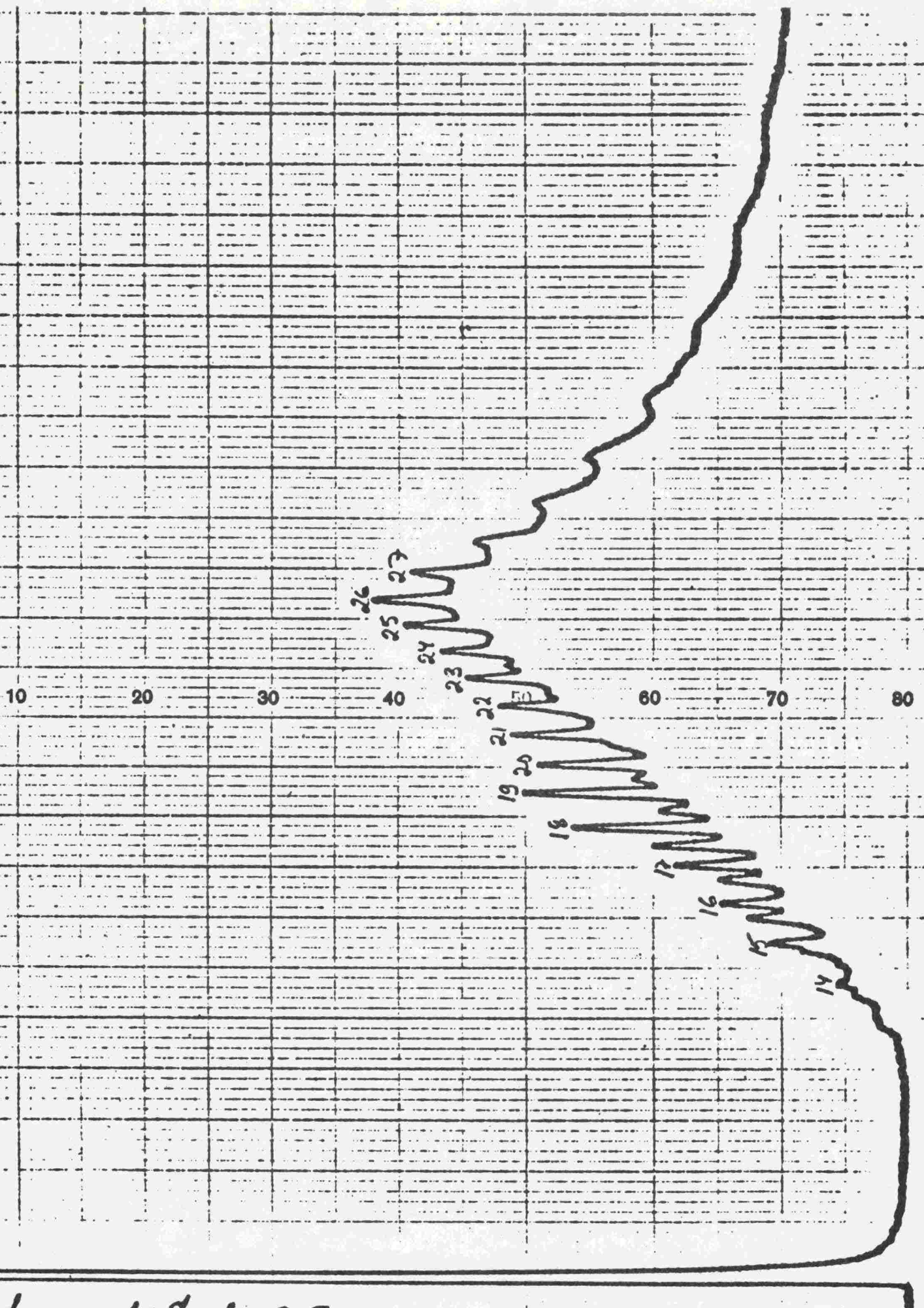
1043

39/80

Näyte 23.
 diilomet. autos

$10^{2.4}$
 $\sim 4.5 \mu l$

2.1.81 u



3/80

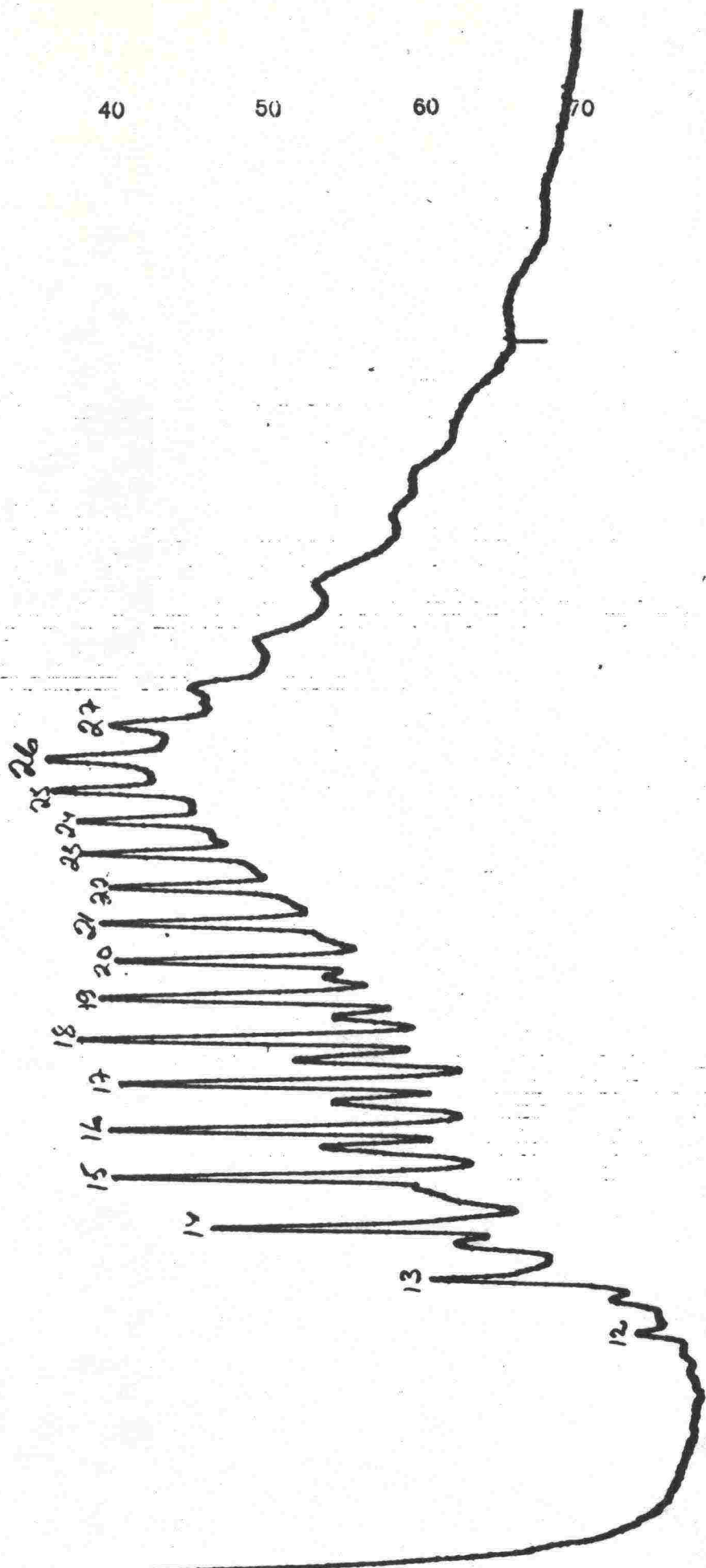
Näyte 25

siikloimet. uutis

~ 4.5 μ l $10^3 \cdot 8$

10 20 30 40 50 60 70 80

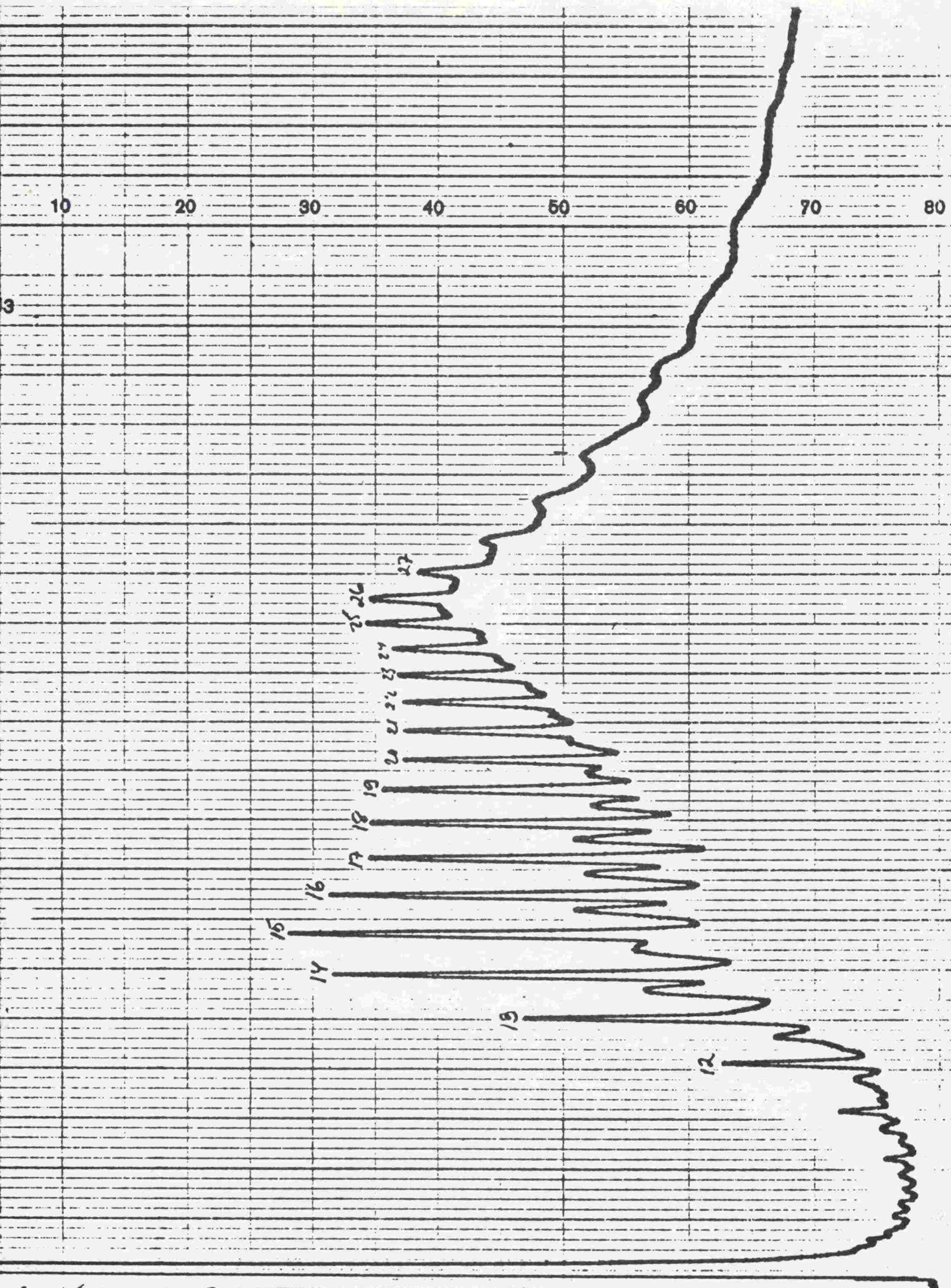
43



39/80

Näyte 26
dikloromet. uutto

10².4
~ 4.5 µl

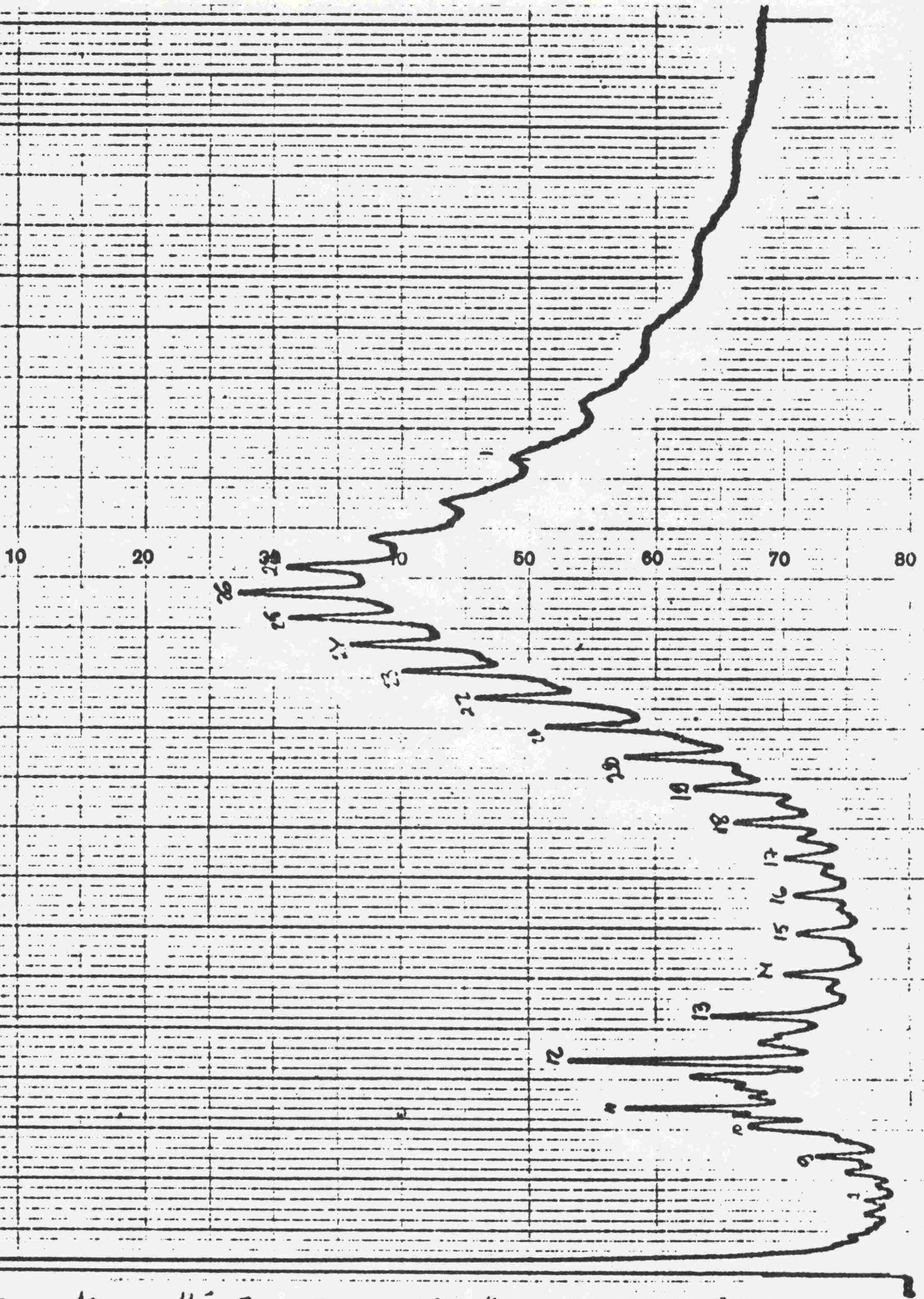


ate by, No-2, by way 1980 "

~ 4 pl
103.4

57-51-14-66

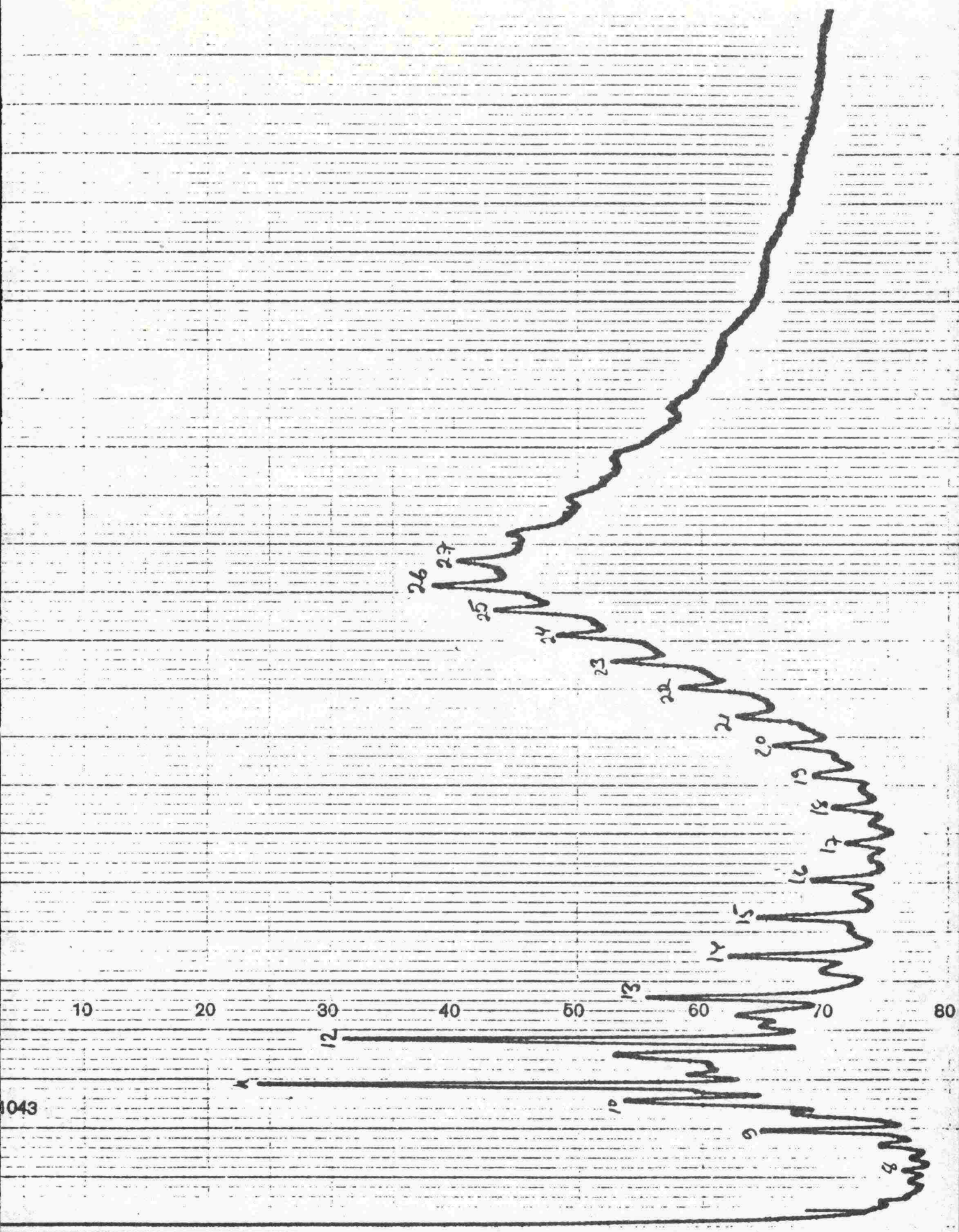
30 40 50 60 70 80



Exo Ab, 130-2, Syloxy 1980 "

10^3
~ 4 μ l

87-01-13 -ll



Shell Ab PO 60
 instra rectal. BÖ-2"

10^{3.4}
 ~4 μl

1981-11-13 22

Tilaaaja: Maa ja Vesi Oy, Itälahdenkatu 2, 00210 Helsinki 21
Tilaus: 20.3.1981
Näytteet: Kolme noin 8 kg:n maanäytettä merkittyinä "21", "22" ja "24".
Tilaaaja on toimittanut näytteet 12.12.1980.
Tehtävä: Näytteissä olevan öljyn eristäminen ja karakterisoiminen.

Tutkimuksen tulokset:

Tutkittavat näytteet uutettiin diklormetaanilla ja saadut uutteen analysoitiin kaasukromatografisesti. Uutteista haihdutettiin diklormetaani ja näytteiden öljypitoisuus määritettiin punnitsemalla haihdutusjäännökset.

Haihdutusjäännökset sekä tutkimusselostuksessa PV 18390 mainittujen näytteiden 25 ja 26 haihdutusjäännökset analysoitiin IR-spektrofotometrisesti.

Tutkitut näytteet sisälsivät öljyä seuraavasti:

näyte 21	0,01	paino-%
" 22	0,07	"
" 24	0,05	"

Koska haihdutusjäännökset määrältään olivat luokkaa 1 - 5 g, ei luotettavaa asfalteeni-, öljy- eikä hartsipitoisuutta voitu määrittää VTT:n tie- ja liikennelaboratoriossa.

IR-spektrofotometrisen analyysin perusteella voidaan todeta näytteiden 21, 22 ja 24 öljyosissa selvästi suurempaa hapettumista kuin näytteiden 25 ja 26 öljyosissa. Hapettumisaste on tutkituista näytteistä (näytteet 21, 22 ja 24) suurin näytteen 24 ja pienin näytteen 22 öljyosassa.

Kaasukromatografisen analyysin perusteella näytteen 22 öljyosa ei sisällä havaittavia määriä tieöljyn liuotinosaa ja näytteen 21 öljyosa vain pieniä määriä kaasuöljyluokan hiilivetyjä. Näytteen 24 öljyosan kaasukromatogrammin perusteella ei voida arvioida mahdollisen liuotinosan osuutta pitkälle menevien muutosten ja/tai epäpuhtauksien läsnäolon takia.

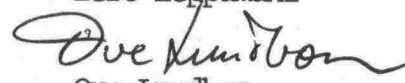
Espoo 22.4.1981

VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS
Poltto- ja voiteluainelaboratorio

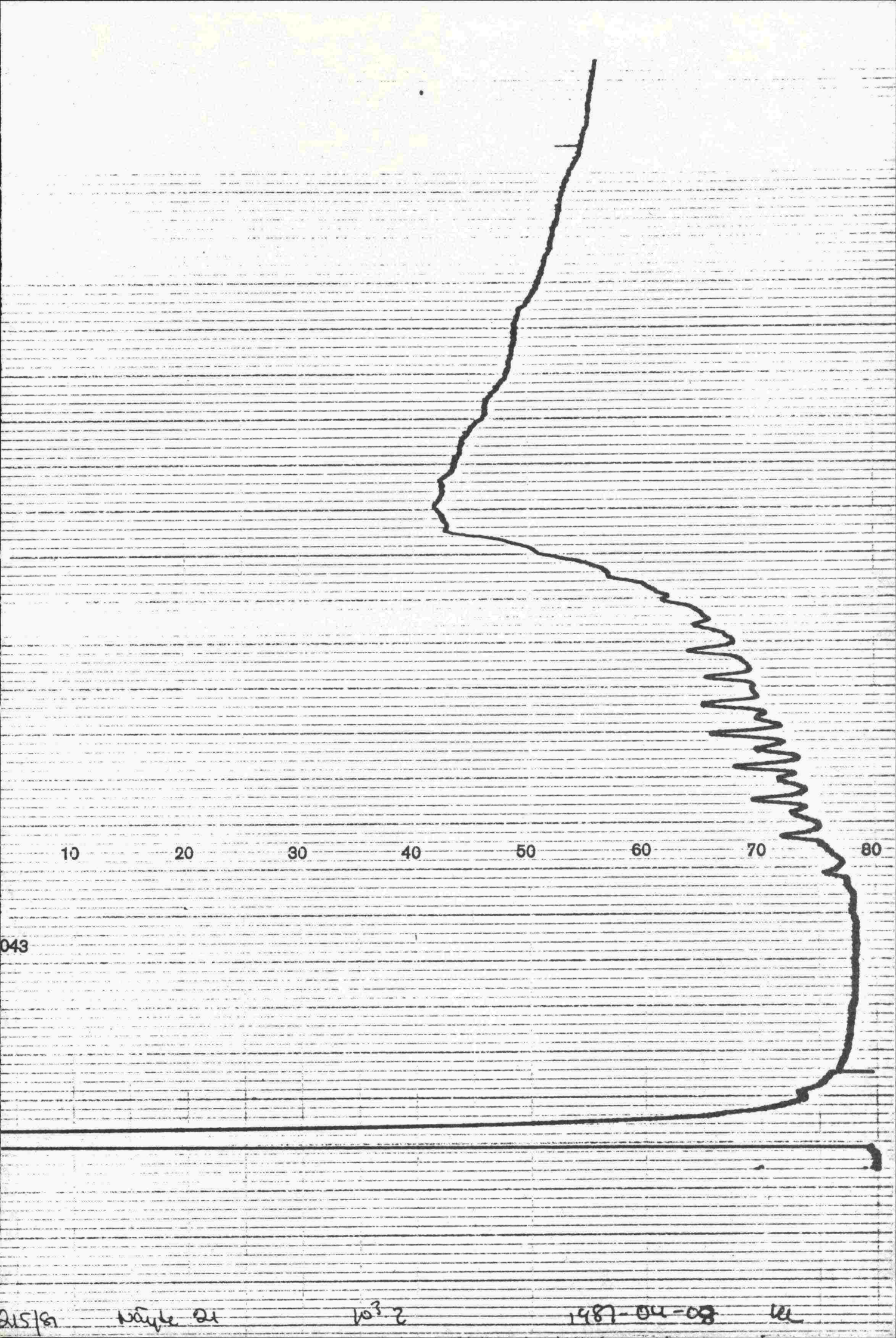
Tutkija


Eero Leppämäki

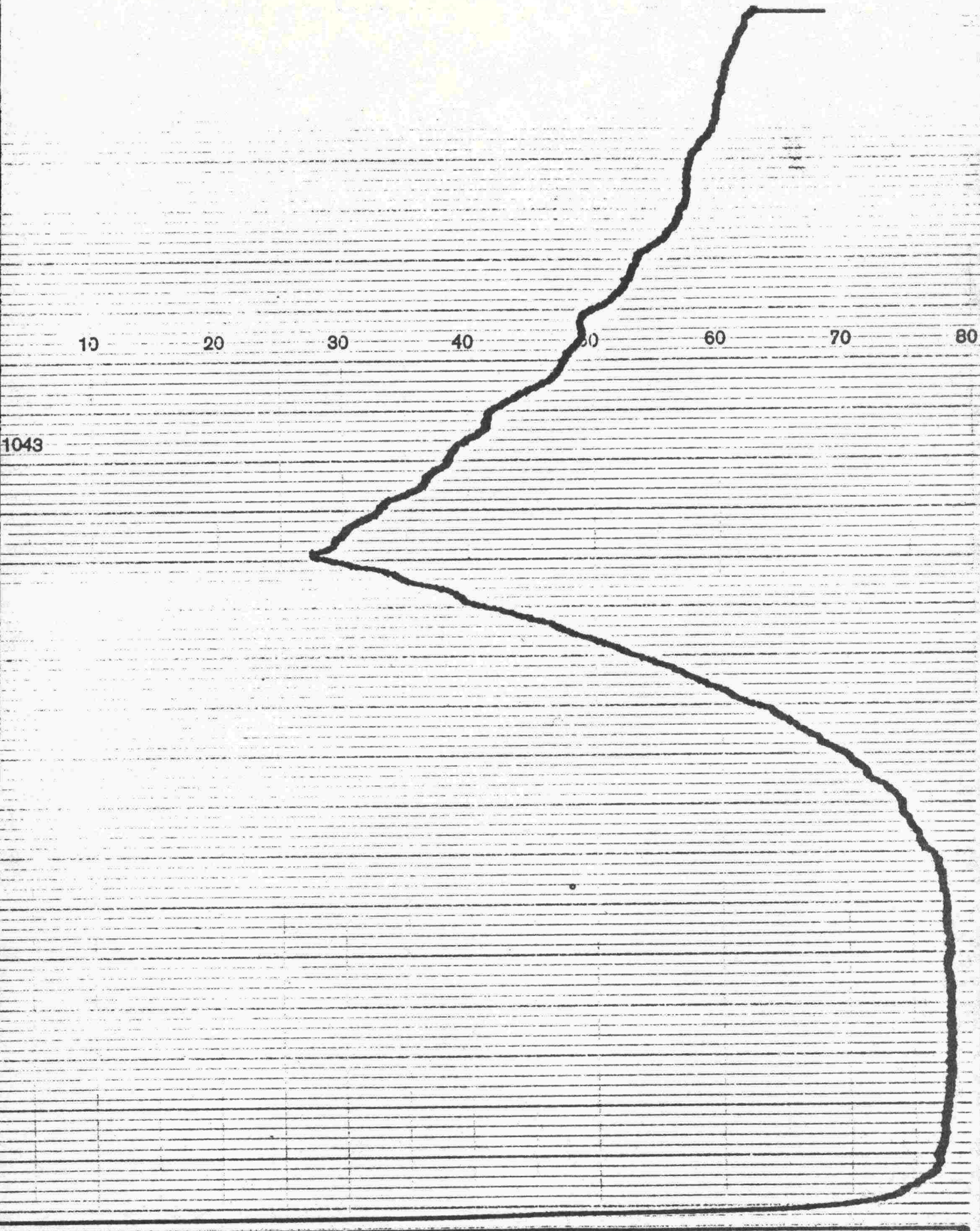
Assistentti


Ove Lundbom

Liitteet: 8 kpl
3/OL/krv



043



215/87

Näyte 22

10^3 2

1987-04-10

10

20

30

40

50

60

70

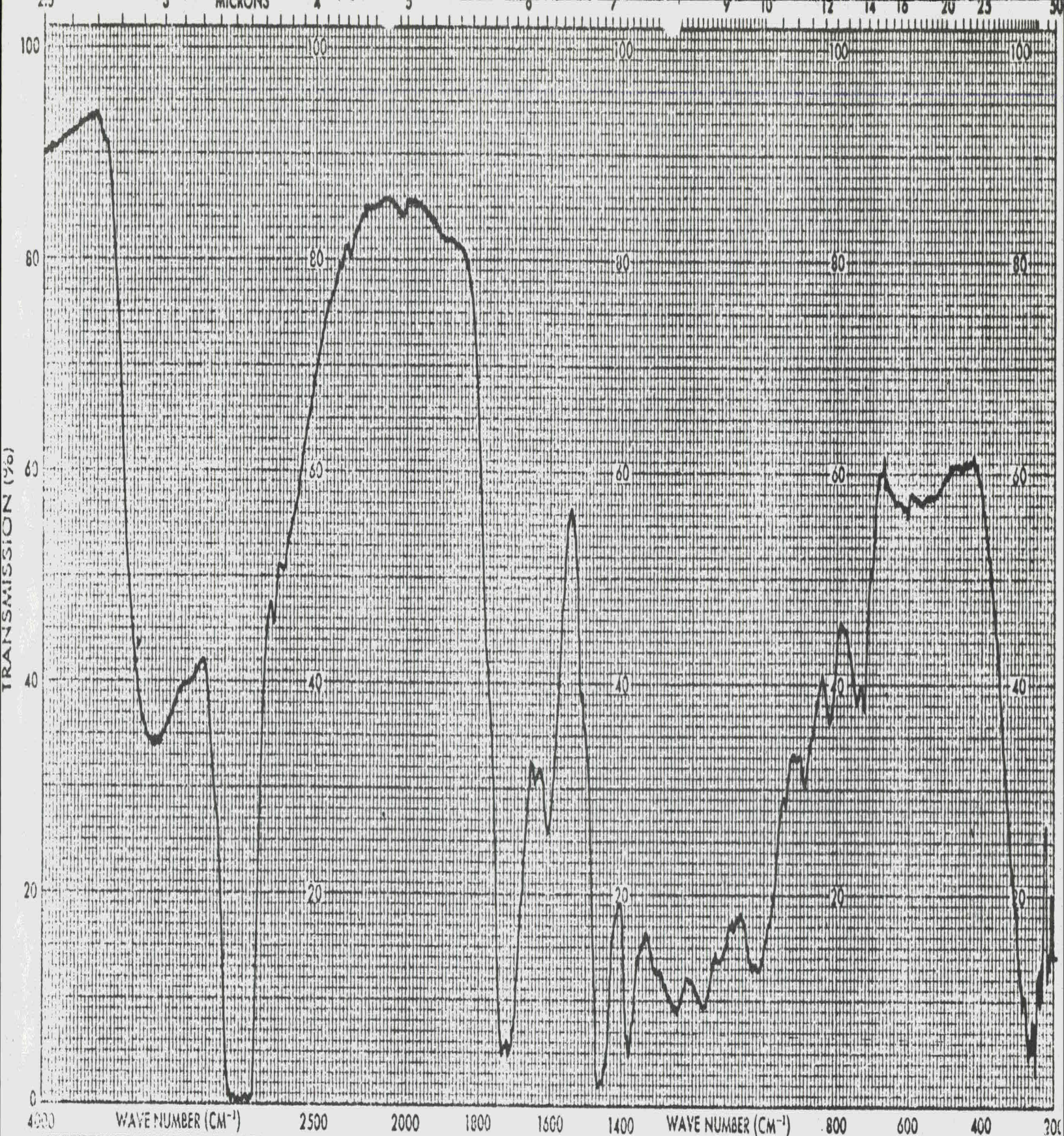
1043

Pov 215/87

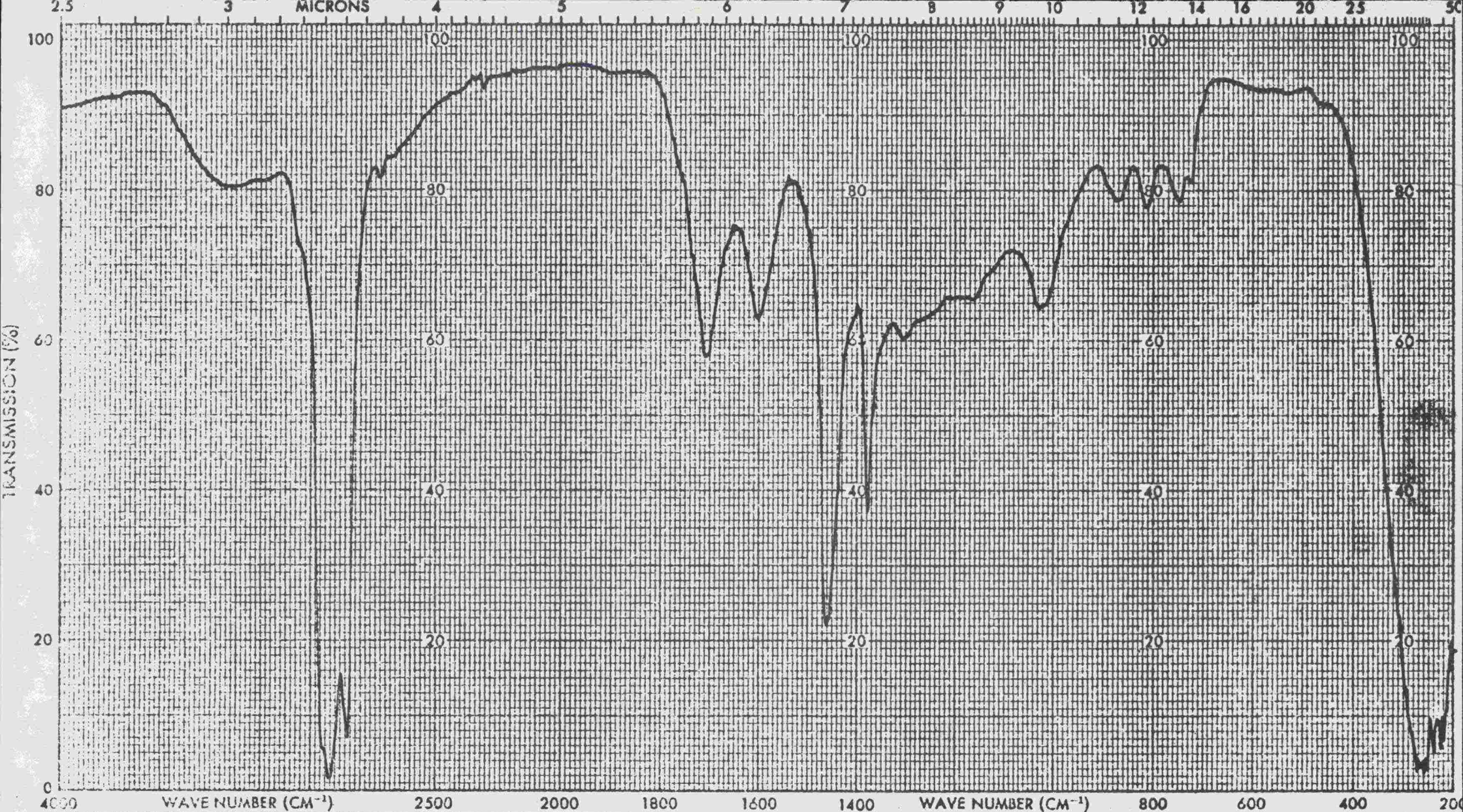
Näyte 2Y

10³.Y

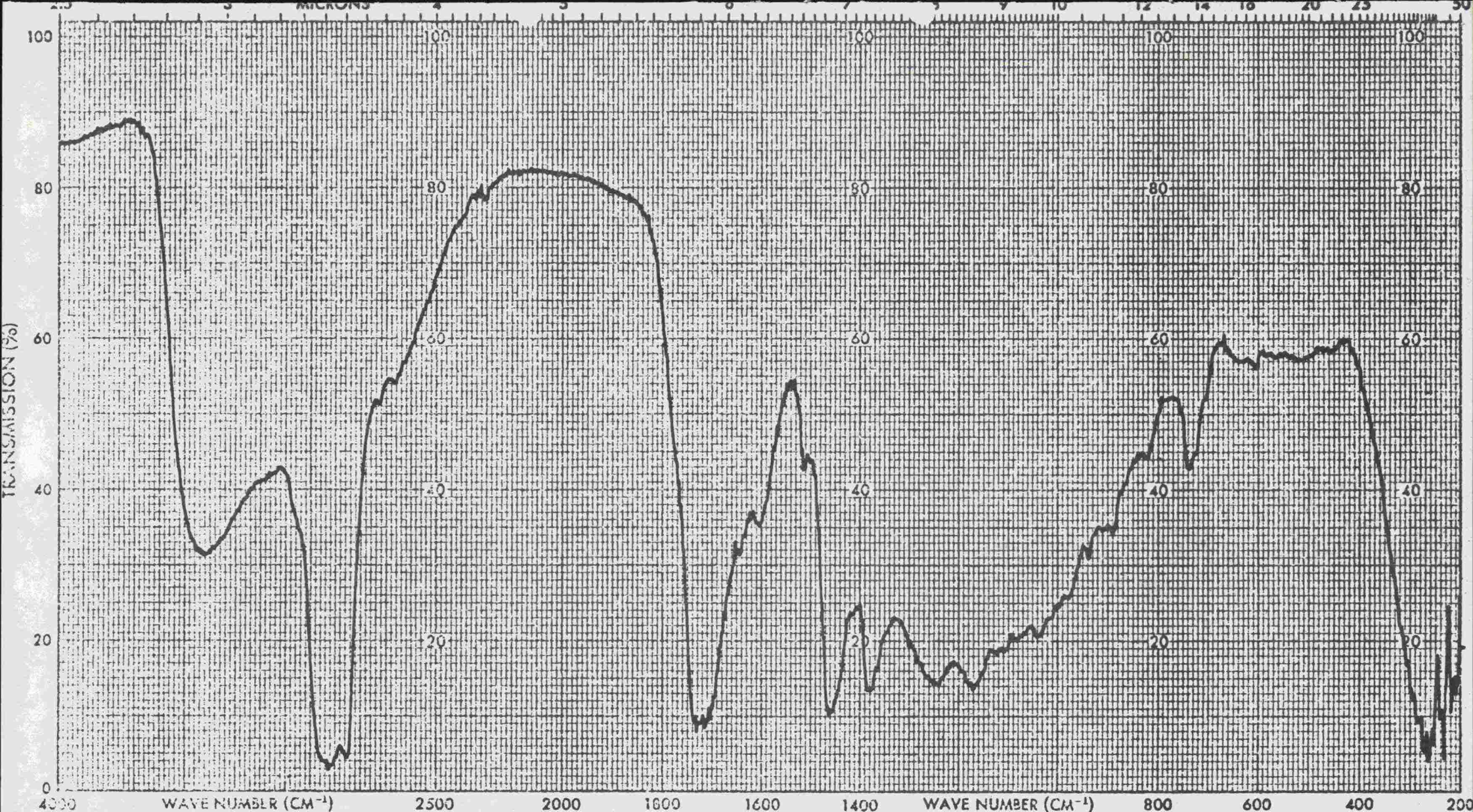
14.4.87 KL



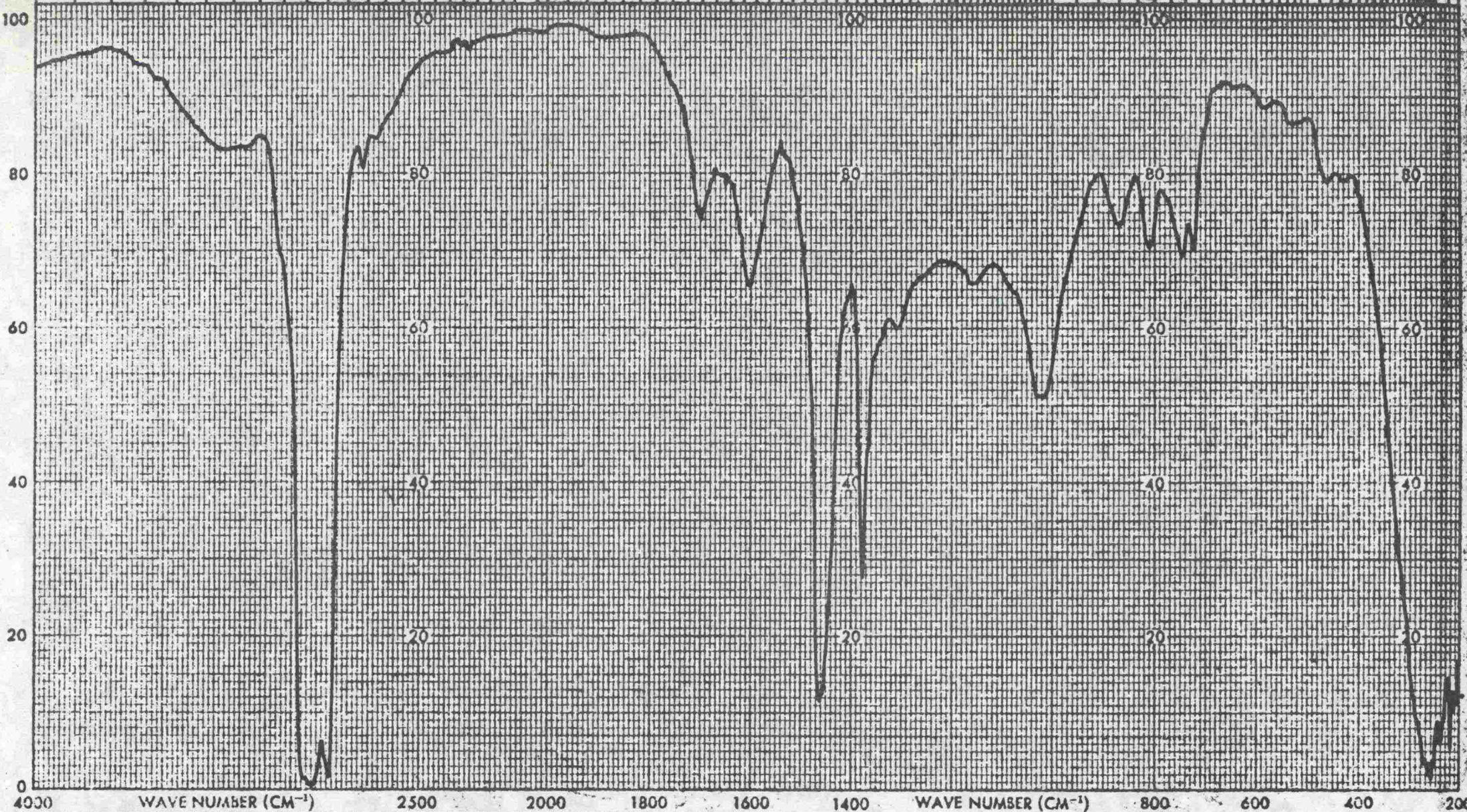
ABSCISSA		ORDINATE		SCAN TIME <u>6</u>	REP. SCAN <u>SINGLE BEAM</u>
EXPANSION <u>0.5</u>	EXPANSION _____	MULTIPLIER <u>1</u>	TIME DRIVE _____	SLIT PROGRAM <u>N</u>	OPERATOR <u>U</u>
SUPPRESSION _____	% T <u>ABS</u>	DATE <u>12.4.51</u>			
SAMPLE <u>215/51 21. G.</u>	REMARKS _____	SOLVENT <u>~</u>	CELL PATH <u>KBr tabu</u>		
ORIGIN _____		CONCENTRATION <u>✓</u>	REFERENCE <u>air</u>		



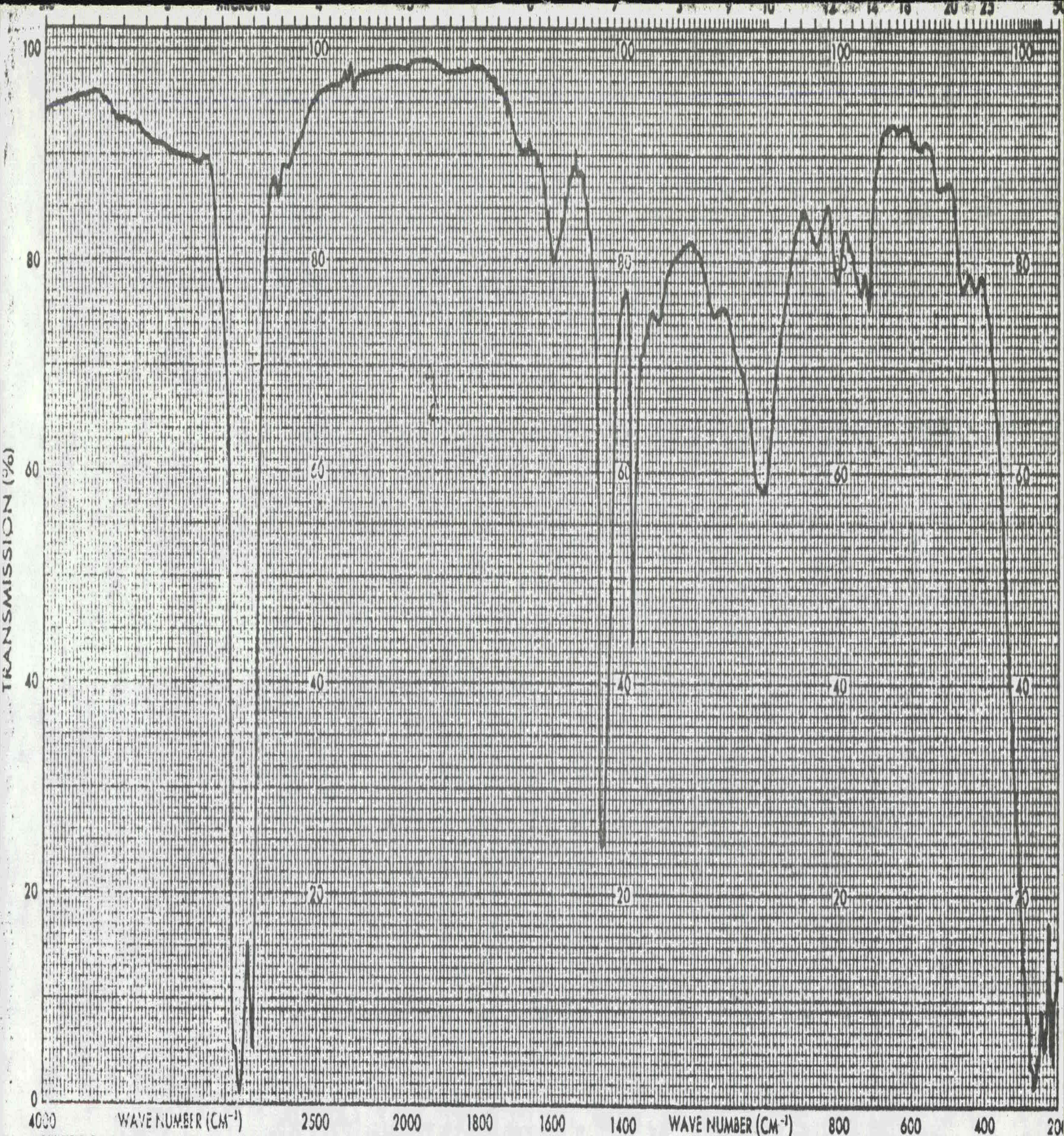
ABSCISSA		ORDINATE		SCAN TIME <u>6</u>	REP. SCAN <u>SINGLE BEAM</u>
EXPANSION <u>0.5</u>		EXPANSION _____		MULTIPLIER <u>1</u>	TIME DRIVE _____
SUPPRESSION _____		% T <u>ABS</u>		SLIT PROGRAM <u>N</u>	OPERATOR <u>ll</u>
SAMPLE <u>215781 22.</u>		REMARKS _____		SOLVENT <u>-</u>	CELL PATH <u>KBr Tab.</u>
ORIGIN _____		CONCENTRATION <u>-</u>		REFERENCE <u>air</u>	DATE <u>12.4.82</u>



ABSORPTION EXPANSION <u>0.5</u>		ORDINATE EXPANSION _____		SCAN TIME <u>6</u>		REP. SCAN _____ SINGLE BEAM	
SUPPRESSION _____		% T _____ ABS		MULTIPLIER <u>1</u>		TIME DRIVE _____	
SAMPLE <u>215/91</u> <u>24. hj.</u>		REMARKS _____		SLIT PROGRAM <u>N</u>		OPERATOR <u>ll</u> DATE <u>15.4.9</u>	
ORIGIN _____		SOLVENT <u>-</u>		CONCENTRATION <u>-</u>		CELL PATH <u>KBr tab. pinnelle</u>	
						REFERENCE <u>air</u>	



ABCISSA EXPANSION <u>0.5</u> SUPPRESSION _____		ORDINATE EXPANSION _____ % T _____ ABS _____		SCAN TIME <u>6</u> MULTIPLIER <u>1</u> SLIT PROGRAM <u>N</u>		REP. SCAN _____ SINGLE BEAM _____ TIME DRIVE _____ OPERATOR <u>Kh</u> DATE <u>21.4.87</u>	
SAMPLE <u>215/87</u> ORIGIN <u>Nahe 25</u>		REMARKS _____		SOLVENT _____ CONCENTRATION _____		CELL PATH <u>KBr - tab. pinacilla</u> REFERENCE <u>us</u>	



ABSCISSA		ORDINATE		SCAN TIME <u>6</u>	REP. SCAN <u>SINGLE BEAM</u>
EXPANSION _____		EXPANSION _____		MULTIPLIER <u>1</u>	TIME DRIVE _____
SUPPRESSION _____		% T <u>ABS</u>		SLIT PROGRAM <u>N</u>	OPERATOR <u>Ka</u> DATE <u>2.4.87</u>
SAMPLE <u>245/8</u>		REMARKS _____		SOLVENT <u>-</u>	CELL PATH <u>KBr-tb pinuella</u>
ORIGIN <u>1.1.87 26</u>				CONCENTRATION <u>-</u>	REFERENCE <u>air</u>