



Nico Lähdesniemi

Bitumin hajuhaitat asfalttiteollisuudessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

11.1.2024

Tiivistelmä

Tekijä: Nico Lähdesniemi
Otsikko: Bitumin hajuhaitat asfalttiteollisuudessa
Sivumäärä: 33 sivua + 1 liite
Aika: 11.1.2024

Tutkinto: Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat: Lehtori Miika Kuivikko

Opinnäytetyön toimeksiantaja on Peab Industri Oy, ja työ käsittelee asfaltin, erityisesti bitumin hajuhaittoja. Työn laboratorio-osat suoritettiin Metropolian kemian laboratoriossa. Työn tarkoituksena on selvittää, miten asfalttiteollisuuden hajuhaittoja voisi poistaa, vähentää tai edes keksiä uusia näkökulmia hajujen mahdolliseen poistoon. Työssä on selvitetty, miten hajututkimukset sujuvat muualla maailmassa ja minkälaisia ratkaisuja on kehitteillä ja jo kehitetty. Työssä tarkastellaan, minkälaisia ratkaisuja Suomessa on otettu käyttöön Peabin asfalttiasemilla.

Nykypäivänä ympäristöystävällisyys ja fossiilivapaat raaka-aineet ovat suosiossa ja niitä tarvitaan paljon. Yhtenä tällaisena tuotteena on ligniini ja sen käyttö muunakin kuin polttotavarana. Ligniinin käytöstä asfalttiteollisuudessa on tehty paljon tutkimuksia, jotka vaikuttavat lupaavilta. Ligniini voisi korvata parhaimmillaan jopa 50 % käytetystä bitumista. Se ei voi kuitenkaan kokonaan korvata bitumia, mutta bitumin vähentäminen helpottaisi jo paljon hajuhaitan vähentämisessä, kunhan käytetään rikkivapaata ligniiniä. Toinen tapa vähentää päästöjä ja sitä kautta myös hajuja olisi matalalämpöasfaltin yleistyminen. Aikaisempien tutkimusten mukaan päästöt vähenisivät jopa 20–40 % jos lämpötilaa lasketaan asfaltin valmistuksessa. Päästöjen väheneminen tarkoittaa myös hajujen vähenemistä, sillä ilmoille pääsee vähemmän haitallisia ja haisevia yhdisteitä.

Työssä vertailtiin myös erilaisia päällystyksessä käytettäviä bitumilaatuja. Bitumeista löytyi tietenkin paljon hajuja aiheuttavia yhdisteitä, mutta bitumien välillä oli myös hie-man eroja. Joissain bitumeissa oli esimerkiksi paljon enemmän orgaanisia yhdisteitä, jotka tuottavat ikäviä hajuja. Joistain bitumeista löytyi esimerkiksi rikkiyhdistettä tiofeeni 2-metyyli ja toisista amiiniyhdiste 2-propaaniamiinia, jota ei muista bitumeista löytynyt.

Lupaavimmat tavat tällä hetkellä vähentää hajuhaittaa olisi matalalämpöasfaltti sekä jossain määrin myös bitumin osittainen korvaaminen rikkivapaalla ligniinillä. Nämä tavat eivät kuitenkaan poistaisi hajuhaittaa kokonaan. Lisää testausta ja tutkimusta tarvitaan kuitenkin ligniinin yleistymiseen, erityisesti kylmissä olosuhteissa ja sen uusiokäytön osalta.

Avainsanat: bitumi, hajuhaitat, GC-MS, asfaltti

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Nico Lähdesniemi
Title: Odor Nuisances of Bitumen in the Asphalt Industry
Number of Pages: 33 pages + 1 appendix
Date: 11 January 2024

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Supervisors: Miika Kuivikko, Senior Lecturer

This bachelor's thesis study was carried out for Peab Industri, a provider of construction and civil engineering services. The laboratory analyses were conducted in Metropolia university of applied sciences' chemistry laboratory with GC-MS equipment. The main goal of the work was to study how to eliminate or lower or find out new approaches to the odor nuisance. The thesis explains how odor studies are proceeding all over the world and what kind of solutions are available. The odor nuisance is a global problem of the asphalt industry and everyone in the industry is trying to find a working solution. The thesis also gives an overview of what has already been done in Peab's asphalt plants in Finland regarding odor management.

These days environmentally friendly and fossil free raw materials are popular and in high demand. One of these products is lignin. Many studies have been conducted in recent years about the usage of lignin in the asphalt industry. At best lignin could replace about 50 % of bitumen. At this time, it cannot however replace bitumen, but using sulphur free lignin should help lessen a lot of the odor nuisance. Another way to reduce emissions and odor is low temperature asphalt. According to earlier studies emissions can lessen 20–40 % if the temperature during asphalt production is lowered. Lowering emissions means less odor, since less harmful and smelly compounds are released into the air.

The thesis also includes a comparison between bitumen. There were different qualities and origins in the tested bitumen. Many odor causing compounds were found. There were some differences between the tested bitumen, some contained for example much more carboxylic acids than others. Some of the bitumen included a sulphur compound named thiophene 2-methyl, and in some samples an amine compound named 2-propanamine which was not present in the other samples.

The most promising ways to lessen the odor nuisance are low temperature asphalt and to some extent sulphur free lignin. However, these methods do not remove the odor, they only lessen it. Much more testing and research are required for lignin, especially in colder climates and regarding its renewable usage.

Keywords: bitumen, odor, GC-MS, asphalt

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Työn teoria	1
2.1	Asfaltin ominaisuudet	1
2.2	Bitumin kemiaa	2
2.3	Hajuhaitan määritelmä	4
3	Hajututkimus maailmalla	5
3.1	Hajujen alkuperä	6
3.2	Teolliset ratkaisut	6
3.3	Lisäaineratkaisut	7
3.4	Matalalämpöasfaltti	8
3.4.1	Matalalämpöasfaltin valmistustekniikat	8
3.4.2	Matalalämpöasfaltin hyödyt	8
3.5	Ligniini	9
3.5.1	Rikkiä sisältävä ligniini	11
3.5.2	Rikkivapaa ligniini	11
3.5.3	Ligniini asfalttiteollisuudessa	12
3.5.4	Ligniinin hyödyt ja haitat bitumin korvikkeena	14
3.6	Teoreettisia ratkaisuja ja pohdintaa	15
4	Hajuratkaisut Suomessa	16
5	Työn toteutus	18
6	Tutkitut yhdisteet näytteistä	20
7	Tulokset	25
7.1	Bitumityyppien vertailua	25
7.2	Lämpötilan vaikutus tuloksiin	27
8	Yhteenveto ja johtopäätökset	30
	Lähteet	33

Liitteet

Liite 1: Näytteistä tunnistetut yhdisteet

Lyhenteet

AB: Asfalttibetoni.

ABK: Kantavan kerroksen asfaltti.

HY/m³: Hajuyksikkö kuutiometriä kohti.

m/z: Yhdisteen massa/varaussuhde massaspektrometriassa.

NIST: National Institute of Standards and Technology, eli Yhdysvaltain standardisointi- ja teknologiainstituutti

PMB: Polymeerimodifioitu bitumi.

SMA: Stone mastix asphalt, eli kivimastiksiasfaltti.

VOC: Volatile organic compound, eli haihtuva orgaaninen yhdiste

1 Johdanto

Opinnäytetyön toimeksiantaja on PEAB Industri Oy. Työ suoritetaan osana Metropolia Ammattikorkeakoulun laboratorioanalytiikan koulutusohjelmaa. Työn tarkoituksena on selvittää, miten asfalttiteollisuuden hajuhaittoja bitumin osilta voisi poistaa, tai edes vähentää. Koko Peab Asfaltin henkilökunta on sitoutunut hajuhaitan vähentämiseen asemillaan. Tutkimuksia on tehty 3,5 vuoden ajan, mutta vielä löytyy tehtävää. Hajuhaittojen vähentäminen on välttämätöntä asfalttialan työntekijöiden ja asemien lähellä asuvien ihmisten viihtyvyyden parantamiseksi. Tarkoituksena on edistää asfalttiasemien hajututkimuksia bitumin osalta, löytää uusia mahdollisia ratkaisuja hajujen eliminointiin tai edes poissulkea, mistä hajuhaitat eivät johdu.

Työssä tehdään kirjallisuuskatsausta muualla maailmassa sekä Suomessa tehtyihin tutkimuksiin, menetelmiin ja ratkaisuihin asfaltin hajuongelmien parissa. Työssä syvennyttään myös hieman tarkemmin erilaisten bitumiluokkien tutkimiseen ja niiden vertailuun massaspektrometrillä menetelmällä. Bitumeja on valittu erilaisilla tunkeumaluokilla ja erilaisista alkuperistä. Työ on rajattu käsittelemään hajuhaittoja esteettisestä näkökulmasta. Hajujen vähentämisellä tai poistamisella on yleensä kuitenkin terveydellisiä hyötyjä, sillä päästöjen vähentäminen usein helpottaa myös hajuongelmaa.

2 Työn teoria

Työssä keskitytään hajuihin ja bitumin tutkimiseen. Bitumi on kuitenkin osa asfaltin kokonaisuutta ja jo pelkkä kiviaineksen valinta voi vaikuttaa lopputuotteen eli asfalttiin tien päällä.

2.1 Asfaltin ominaisuudet

Asfaltti on kiviaineksen sekä sidosaineen eli bitumin muodostama seos, joka levitetään kuumana, tiivistetään jyrällä ja jähmettyessään on hieman elastinen

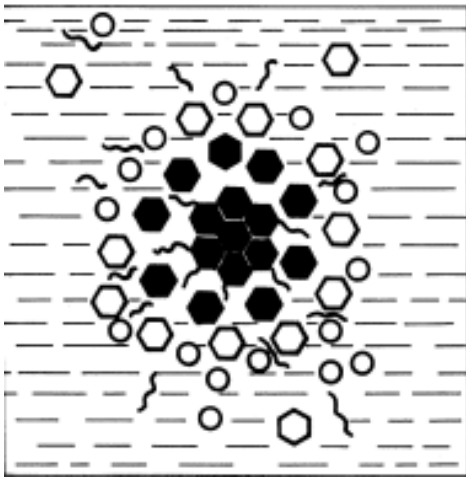
liikenteen kestävä massa. Asfalttityyppejä on monenlaisia, ja asfaltin tyyppi valitaan kohteen vaatimusten mukaan. [1.] Yleisimmät asfalttityypit ovat esimerkiksi asfalttibetoni (AB), kantavan kerroksen asfaltti (ABK) ja kivimastiksiasfaltti (SMA) [2]. Kiviaines on tärkeä osa asfalttia, ja sen ominaisuudet vaikuttavat asfaltin kulutuskestävyyteen ja deformaatiokestävyyteen. Asfalttityypin perässä ilmoitetaan luku, joka kertoo kiviaineksen maksimiraekoon. AB 16 -tyypin asfaltissa on siis maksimissaan 16 mm:n kokoisia kiviä. Maksimiraekoko vaikuttaa asfaltin ulkonäköön, ja hienoaineksen osuus suhteessa karkeampaan kiviainekseen vaikuttaa asfaltin tiiveyteen.

Asfaltin kiviaines ei pysyisi kasassa ilman bitumia. Kun kuumaan kiviainekseen sekoitetaan kuumaa bitumia, kivien välille muodostuu sidos, joka pitää asfaltin kasassa ja saa sen näyttämään mustalta ja hieman kiiltävältä. Bitumia on eri luokkia, ja sen joustavuus vaikuttaa asfaltin kestävyteen. Bitumiosuus asfalttiseoksessa on noin 5 % riippuen asfalttityypistä. [1.] Kiviaineksen valinnassa asfalttiin on tärkeää huomioida hyvä tartunta bitumin ja kiviaineksen välillä. Tartuntaan vaikuttaa moni tekijä. Yksi merkittävä tekijä on puhtaus. Sorakivien pinnalla voi olla tietyissä olosuhteissa humusta, joka vaikuttaa tartuntaan etenkin, jos kiviainesta ei kuumenneta kuivaksi. Sorakiviaineksessa oleva savi on myös yksi haittatekijä. Kiven mineraalikoostumus vaikuttaa myös bitumin tartuntaan. Kiilteet, kvartsi ja kalimaasälpä etenkin heikentävät tartuntaa. Granodiodriitti, graniitti ja osa gneisseistä sisältää paljon näitä mineraaleja, joten ne eivät ole ideaaleja asfaltin valmistuksessa. [3, s. 14.]

2.2 Bitumin kemiaa

Bitumia syntyy luonnossa, ja muutamissa asfalttiesiintymissä bitumipitoisuus onkin erittäin korkea, mutta nykypäivänä luonnonasfalttien käyttö on todella harvinaista. Nykyään bitumia saadaan pohjatuotteena, kun tislataan runsaasti asfalteenia sisältävää raakaöljyä. Raakaöljyissä on eri luokkia, ja ne luokitellaan tiheyden mukaan. Yleensä bitumia tuotetaan raskaimmista raakaöljyistä, koska niiden bitumi saanto on suurin. Raskaat raakaöljyt ovat saannoltaan parempia, koska ne sisältävät enemmän asfalteeniä. Kevyestä raakaöljystä saatu bitumi

voi olla silti laadultaan korkealuokkaista, eli pelkkä raakaöljyanalyysi ei kerro etukäteen siitä saatavan bitumin laatua. [3, s. 1.] Kaikista isoimmat asfalteenimolekyylit ovat niin erilaisia pienimpiin öljymolekyyleihin verrattuna, että ne eivät liukene toisiinsa. Tämän takia bitumin ja raakaöljyn rakenne selitetään misellimallilla. Kuvassa 1 on esillä misellimalli. Mustat kuusikulmiot ovat asfalteenimolekyylejä ja valkoiset kuusikulmiot ovat hartseja, eli pienempiä ja vähemmän aromaattisia molekyylejä, jotka auttavat asfalteenimolekyylejä liukenemaan öljyfaasiin.



Kuva 1 Bitumin misellimalli [3]

Asfalteenien määrä ja rakenne vaikuttavat bitumin fysikaalisiin ominaisuuksiin ja antavat bitumille (ja raakaöljylle) sen mustan ominaisvärin. Bitumissa asfalteenimisellien määrä on siis paljon suurempi kuin raakaöljyssä. Raakaöljy sisältää normaalisti vettä, kiinteitä epäpuhtauksia ja suoloja, jotka pitää poistaa ennen kuin voi aloittaa tislauksen. Suolanpoistossa raakaöljy lämmitetään noin 120 °C:seen ja lisätään 3–5 % vettä. Öljyn lämmitys alentaa sen viskositeettia ja suurentaa tiheyseroa veden kanssa. Vesi lisätään hyvin sekoittaen, ja se liuottaa suolat ja kerää epäpuhtaudet raakaöljystä. Jos suolaa ja epäpuhtauksia ei poistettaisi, ne kerääntyisivät tislattaessa kolonnin pohjatuotteeseen ja heikentäisi tuotteen laatua. [3, s. 2.] Suolanpoiston jälkeen voidaan aloittaa suoratislaus. Aluksi se suoritetaan normaalipaineessa ja lämpötila nostetaan 350–380 °C:seen. Suoratislauksen jälkeen tehdään tyhjiötislaus, jossa painetta lasketaan

50–150 mbariin. Paineen lasku tarkoittaa, että todellinen tislaukslämpötila olisi jopa 600 °C, joten raskaammatkin öljytisleet saadaan kiehumaan. Tyhjiötislauksessa saadaan pohjatuotteena tislattua bitumia.

Bitumin tunkeumaluokka, eli sen kovuus saadaan säädeltyä prosessiolosuhteiden avulla erittäin löysästä öljytyyppisestä tuotteesta jopa koviin, kiinteisiin ja hauraisiin tislattuihin bitumeihin asti. Tyhjiötislauksen jälkeen tehdään vielä bitumin puhallus, jossa johdetaan tislattua bitumia (noin 250 °C) läpi ilmaa. Ilma hapettaa bitumia ja muuttaa sen rakennetta niin, että bitumin lämpöherkkyys muuttuu. Puhallettu ilma reagoi bitumissa olevien hiilivetyjen kanssa ja irrottaa hiilivedyistä vetyioneja, muodostaen vettä, joka sitten höyrystyy pois. Lopputuloksena bitumin ominaisuudet muuttuvat ja sen molekyylipaino kasvaa. [3, s. 2–4.] Raakaöljyn kaikki raskaimmat ja huonoiten haihtuvat hiilivedyt ovat jääneet bitumiin tislauksen jälkeen. Näiden hiilivetyjen takia bitumi on huoneenlämmössä usein erittäin viskoosia tai jopa kiinteää ainetta, riippuen bitumiluokasta. Tislauksessa käytettävän raakaöljyn laatu ja alkuperä vaikuttaa huomattavasti bitumin saantomääriin ja ominaisuuksiin. Raakaöljyesiintymät ovat erilaisia laadultaan ja ominaisuuksiltaan, koska ne ovat syntyneet erilaisissa ympäristöissä eri aikoina. Vaikka bitumi koostuu pääosin erilaisista raskaista hiilivedyistä, se sisältää myös pieniä määriä typpeä, happea, rikkiä ja erilaisia metalleja riippuen raakaöljyn alkuperästä. Bitumin tarkkaa rakennetta ei tunneta, vaikka sen sisältämät aineet tunnetaan hyvin [4, s. 6].

2.3 Hajuhaitan määritelmä

Ihmisten hajuaistit ovat erilaisia; joidenkin hajuaisti on herkempi kuin toisten ja jotkin hajut ovat joillekin miellyttäviä, kun taas toisille epämiellyttäviä. Hajuihin reagointi riippuu aineiden pitoisuuksista ja yksilön herkkyydestä. Normaalisti hajusta ei synny terveydellistä haittaa, vaan se on ennemminkin viihtyvyyshaittaa. Hajun epämiellyttävyyteen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi hajun pitoisuus, ajankohta, kesto ja hajulle altistuminen muissa olosuhteissa, kuten töissä. Nopeasti vaihtelevat hajut huomataan helpommin kuin tasainen ja matalapitoinen haju. Suurimpaan osaan hajusta voi tottua, jos niille altistuu tarpeeksi usein,

mutta on olemassa hajuja, joihin ei voi tottua. Esimerkiksi ammoniakkin hajun huomaa aina. Tottumiseen kuluva aika riippuu hajusta, ja se voi tapahtua jo muutamassa sekunnissa tai viedä jopa viikkoja. [5].

Hajuja on vaikea mitata ilmasta, koska ilma sisältää erittäin paljon hajuja aiheuttavia yhdisteitä ja niiden pitoisuudet ovat yleensä pieniä. Hajuja mitatessa käytetään yleensä suuretta hajuyksikköä kuutiometriä kohti (HY/m³). Tällä suureella määritellään, montako kertaa ilmaa on laimennettava, jotta se saadaan hajuttomaksi. Hajupitoisuus ilmassa on yleensä 10–100 HY/m³. Lievän, mutta aistittavan hajun raja-arvona pidetään 1 HY/m³. Selkeän hajun raja-arvo on 3 HY/m³ ja voimakkaan hajun on 5 HY/m³.

Suomessa hajuja on normaalisti arvioitu päästötietojen perusteella tai asukasta tai asiantuntijapaneelin avulla. Hajupaneeleissa joko asukkaat tai asiantuntijat havainnoivat hajuja eri etäisyyksiltä ja eri puolilta päästölähdettä. Tällä tavalla saadaan tietoja hajun häiritsevyydestä, voimakkuudesta ja esiintymistiheydestä. Suomen lainsäädännössä ei ole tällä hetkellä ulkoilmaa koskevia raja-arvoja, eikä viihtyvyyshaitalle ole täysin selviä kriteerejä. [5.]

3 Hajututkimus maailmalla

Hajututkimukset ovat erittäin tärkeä ja ajankohtainen asia asfalttiteollisuudelle ympäri maailmaa. Ratkaisuja on kehitteillä monesta eri näkökulmasta ja lähtökohdasta. Jotkin ratkaisut ovat teollisia, ja toiset taas ovat kemiallisia. Luotettavan ja tutkitun tiedon löytäminen aiheesta on hankalaa, sillä kenelläkään ei ole oikeasti täysin toimivaa keinoa poistaa hajuja kokonaan. Jotkin yritykset mainostavat kuitenkin hajujen poistoa omilla menetelmillään ja hajujen vähentämiseen on kehitelty erilaisia vaihtoehtoja. Tutkimukset aiheesta keskittyvät pääosin vain yhteen ratkaisuun tai lähtökohtaan. Tämän osion tarkoituksena on kerätä yhteen erilaisia ratkaisuja, ideoita ja menetelmiä tiedonhaun ja vertailun helpottamiseksi.

3.1 Hajujen alkuperä

Hajut ovat pieniä molekyyliä, joita ympärillä olevat aineet vapauttavat. Kun näitä molekyyliä hengittää, ne stimuloivat erikoistuneita aistisoluja nenän sisällä. Jokaisella aistisolulla on vain yksi hajureseptorityyppi, eli solussa oleva rakenne, joka lukittuu selektiivisesti tietynlaiseen ”haisevaan” molekyyliin. Ympäristössä on enemmän hajuja kuin ihmisellä on hajureseptoreita, mutta tietty molekyyli voi stimuloida reseptorien yhdistelmää luoden aivoihin ainutlaatuisen kuvauksen tietyistä hajuista. [6.]

Molekyylit tarvitsevat energiaa muuttuakseen kaasuksi ja kaasumuodossa molekyylit liikkuvat vapaammin. Tämän ansiosta molekyylit pääsevät helpommin hajureseptoreihin niiden ollessa kaasumuodossa. Molekyylit saavat energiaa lämmityksestä [7]. Energiaa on asfalttiasemalla saatavilla paljon, sillä bitumi pitää lämmittää tarpeeksi juoksevaksi sekoittuakseen kiviaineksen kanssa hyvin. Bitumi koostuu pääosin erilaisista raskaista hiilivedyistä. Bitumi sisältää myös pieniä määriä typpeä, happea, rikkiä ja erilaisia metalleja. Kun bitumia lämmitetään, näitä yhdisteitä vapautuu ilmaan ja se saa aikaan hajuhaitan. Italiassa on tehty vuonna 2021 tutkimus, jossa tutkittiin 47 eri asfalttiaseman päästöjä. Tutkimusten avulla saatiin hajupitoisuudeksi suhteellisen laaja vaihteluväli 200–37 000 HY/m³. Hajupitoisuuksien keskiarvoksi saatiin 2 424 HY/m³ [8]. Tuloksien suuren heiton syynä on oletettavasti, että osa datasta on kerätty vanhoista tutkimuksista, osa on otettu suoraan tehtaalta ja päästöjä on mitattu eri tuotannon vaiheista. Osassa asemista oli otettu käyttöön hajunehkäisymenetelmiä ja toisissa ei. Tutkimus on kuitenkin suoritettu Italiassa ja eri maiden asemia ei voi suoranaisesti verrata, joten saadut pitoisuudet ovat vain suuntaa antavia.

3.2 Teolliset ratkaisut

Britannialainen asfalttiryitys nimeltä FM Conway on kokeillut ottaa yhdellä asfalttiasemistaan käyttöön Keller venturi -märkäpesurilaitteen, jonka tarkoituksena on poistaa ensin pölyn ja raskaammat bitumihöyryt märkäerotteluna. Tämän jälkeen aktiivihiiilifiltteri poistaa loput hajut sekä kevyemmät haihtuvat

orgaaniset yhdisteet eli VOC:t. [9.] FM Conway sai tästä Mineral Producers Association -palkinnon innovatiivisimmasta teknologiasta terveyden, turvallisuuden ja ympäristön kannalta vuonna 2023 [10].

Blue Smoke Control -nimisellä yhtiöllä on X-VOCS-niminen järjestelmä, jolla yritys lupaa poistaa 99 % hajuista ja haihtuvista orgaanisista yhdisteistä. X-VOCS hyödyntää viiden askeleen filtraatiojärjestelmää, ensimmäiset kolme askelta lupaa poistaa 95 % halutuista pienhiukkasista jopa 0,3 mikroniin asti käyttäen yrityksen omatekoista filtterisarjaa. Kahdessa viimeisessä askeleessa aktiivihiihi-suodattimet poistavat loput hajut ja haihtuvat orgaaniset yhdisteet. [11.] Kummastakaan tuotteesta ei kuitenkaan löytynyt julkisesti nähtäviä tutkimustuloksia laitteiden toimivuudesta hajunpoiston näkökulmasta.

3.3 Lisäaineratkaisut

Benzaco Scientific-, Ecosorb- ja Asphalt Solutions -nimiset yritykset lupaavat hajujen poistoa hieman eri tavalla. Näiden yritysten tuotetta lisätään hajuja tuottavan aineen, kuten bitumin sekaan ja lisäaine poistaa hajut. Benzaco Scientific on kehittänyt Odor-Armor ASP:n, joka on yrityksen oma sekoitus eteerisiä öljyjä. Eteeristen öljyjen avulla yritys lupaa poistaa jopa 95 % hajuista asfaltin tuotannossa sekä päällystyksessä. [12.] Ecosorb puolestaan käyttää kasviöljyjä hajujen ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden poistoon asfaltin tuotannossa, päällystyksessä ja säilönnässä. Ecosorb mainostaa tuotettaan luonnollisena ja turvallisenä tapana poistaa hajut asfalttiteollisuudesta. Yrityksen palveluihin kuuluu lisäaineen räätälöinti juuri tietyille bitumityypeille, jota tuotetta ostava asfalttiasema käyttää. Ecosorb tutkii bitumin rakenteen ja hajua aiheuttavat yhdisteet ja tekevät juuri niihin bitumeihin sopivan lisäaineen. [13.] Asphalt Solutionsin tuote toimii happisiepparina ja lupaa, että yrityksen tuote ei vain peitä hajua, vaan poistaa sen kokonaan. Asphalt Solutionsin lisäaineet on testattu National Center for Asphalt Technologyssä (NCAT) ja todettu, että lisäaineilla ei ole haittavaikutuksia lopputuotteen, eli asfaltin laatuun. [14.] Kaikkien yritysten tuotteet voidaan lisätä missä vain tuotannon vaiheessa oikeassa suhteessa asfalttiasemien öljypohjaiseen tuotteeseen, eli yleisimmin bitumiin. [12; 13; 14.]

3.4 Matalalämpöasfaltti

Matalalämpöasfalttia käytetään päästöjen ja energiankulutuksen vähentämiseksi, mutta sitä voitaisiin käyttää myös hajujen vähentämisen kannalta. Matalalämpöasfaltin lämpötilat ovat yleensä 20–40 °C:ta alhaisemmat kuin vastaavat kuuma-asfaltin lämpötilat.

3.4.1 Matalalämpöasfaltin valmistustekniikat

Matalalämpöasfalttia voi tehdä eri tekniikoilla, joita ovat vaahdotustekniikka ja lisäainetekniikat. Vaahdotustekniikat voidaan jakaa suoriin ja epäsuoriin menetelmiin. Menetelmien avulla bitumin tilavuus kasvaa ja sen viskositeetti vähenee hetkeksi. Tämä reaktio saadaan aikaan lisäämällä kuumaan bitumiin vähän vettä, joka höyrystyy. Bitumin paisuminen mahdollistaa kiviaineksen peittymisen alhaisemmissa lämpötiloissa ja höyrystä jäänyt kosteus auttaa asfaltin tiivistymistä työmaalla. Lisäainetekniikat voidaan lajitella orgaanisiin lisäaineisiin ja kemiallisiin lisäaineisiin. Orgaanisilla lisäaineilla pystytään alentamaan bitumin viskositeettiä. Niiden avulla asfalttimassan työstettävyys ja tiivistyminen paranee. Kemiallisilla lisäaineilla voidaan parantaa bitumin ja kiviaineen välistä tartuntaa. Kemiallisten lisäaineiden avulla voidaan vähentää sisäistä kitkaa bitumin ja kiviaineksen rajapinnassa sekoittamisen ja tiivistämisen aikana. [15.]

3.4.2 Matalalämpöasfaltin hyödyt

Tutkimusten mukaan asfalttirouheen eli uudelleen käytetyn päällysteen pitoisuutta voidaan nostaa asfalttimassassa, jos käytetään matalalämpöasfalttitekniikoita. Joidenkin tutkimusten mukaan matalalämpöasfalttimassasta jopa yli 50 % voisi olla rouhetta. Rouheen käyttö jopa parantaisi asfalttimassojen työstettyä levitys- ja tiivistysvaiheessa. Tämän ansiosta voitaisiin säästää perusluonnonvaroja ja hieman kustannuksissa. Asfalttirouhe pitää kuitenkin kuivata ennen kuin sitä voi käyttää. Hyödyt suuremmista rouhemääristä ei olisi siis hajujen vähentämisen kannalta ideaalia. Vähentämällä valmistuslämpötilaa haihtuvat orgaaniset yhdisteet, kuten hiilidioksidit (CO₂), typpioksidit (NO_x), rikkioksidit

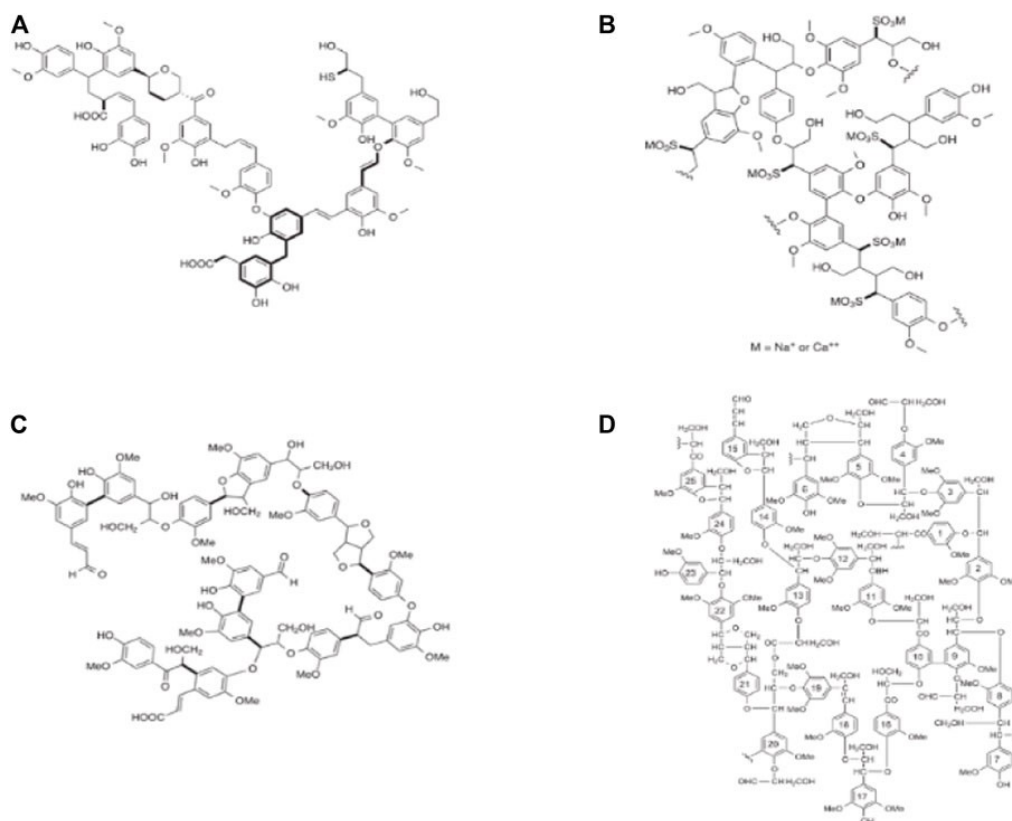
(SO₂), sekä hiilimonoksidit (CO) eivät irtoa bitumista yhtä helposti, joten syntyvä hajuhaitta ei myöskään ole yhtä suuri. Aikaisempien tutkimusten mukaan keskimäärin päästöjen vähentyminen on ollut 20–40 % verrattuna kuuma-asfalttiin. [15] Suomessakin mitataan hajuja päästöjen avulla, joten päästöjen vähenemisellä vähennetään käytännössä myös hajuhaittaa [5]. Päästöjen väheneminen on erittäin hyvä asia myös työhyvinvoinnin ja yleisen viihtyvyyden kannalta, sillä päästöjen vähentyessä työntekijät asfalttiasemilla ja päällystystyömailla altistuvat vähemmän haitallisille kaasuille tai yhdisteille.

Matalalämpömassat voidaan myös tiivistää matalammissa lämpötiloissa kuin normaali asfalttimassa, jolloin jäähtymisaika on nopeampi ja voidaan nopeuttaa työmaan avaamista liikenteelle. Nopeampi jäähtymisaika helpottaa huomattavasti kesähelteillä, kun aurinko paistaa suoraan kuumaan massaan. Matalalämpöasfaltti voi olla myös taloudellisesti hyödyttävä vaihtoehto riippuen käytetystä energiatyypistä tai polttoaineesta asfalttimassan valmistuksessa. Lämpötilaa vähentämällä energiakulutus vähenee, ja useissa maissa energiakustannukset ovat korkeat. Matalalämpöasfaltin valmistuksen aloittamiseksi joudutaan kuitenkin hankkimaan laitteistoa, joka vaatii investointia, jonka vuoksi tämä tekniikka ei ole ihan niin yleistä kaikilla asfalttiasemilla tai -yrityksillä. [15.]

3.5 Ligniini

Aikaisempien tehtyjen tutkimusten mukaan päästöjen väheneminen pienentää hajuhaittaa, [15] joten bitumin osittainen korvaaminen aineella, joka ei sisällä rikkiä, typpeä tai raskasmetalleja, auttaisi hajuongelmissa. Joissain ligniineissä on kuitenkin rikkiä, riippuen valmistustavasta. Ligniini on toiseksi yleisin kasvipolymeeri maailmassa heti selluloosan jälkeen. Se muodostaa 30 % luonnollisesta fossiilittomasta orgaanisesta hiilestä maailmassa. Maailman paperi- ja selluteollisuus valmistaa noin 50–70 miljoonaa tonnia ligniiniä vuodessa. Ligniini on kuitenkin vain sivutuote, ja sitä ei oikeastaan käytetä valmistuksen jälkeen mihinkään hyödylliseen. Tällä hetkellä noin 98 % ligniinistä kuitenkin vain poltetaan energiaa varten. Tämä ei ole kuitenkaan kaikkein kustannustehokkain vaihtoehto. Ligniini on uusiutuvaa, ja sitä on saatavilla suurissa määrin. Viime

aikoina ligniinin käyttöä on tutkittu eri käyttötarkoituksissa, kuten hartsiliimana, kumin vahvistajana tai bitumin korvikkeena katto- ja asfalttiteollisuudessa. [16.] Ligniinejä on monenlaisia ja niistä yleisimmät ovat kraftligniini, sulfiittiligniini, soodaligniini ja orgaanisen liuottimen avulla tuotettu ligniini. Kuvassa 2 on esillä erilaisia ligniinimalleja.



Kuva 2 Erilaisia ligniinimalleja A on kraft-ligniini, B on sulfiittiligniini, C on ligniini kovapuulajeista ja D on ligniini pehmeäpuulajeista [16].

Ligniini on monimutkainen suurimolekyylinen orgaaninen polymeeri, joka koostuu pääosin hiilestä, vedystä ja hapesta. Sen rakenneyksikkö on amorfinen polymeeriverkkoyhdiste, fenyylipropaani. Ligniinin monimuotoisuuden ja valmistuksen vaikeuden vuoksi sen molekyylipaino on edelleen kiistanalainen. [16.]

3.5.1 Rikkiä sisältävä ligniini

Ligniiniä voidaan saada monella eri tavalla. Tällä hetkellä yleisin tyyppi on kraft-ligniini, jota saadaan paperin valmistuksen sivutuotteena. Jopa 85 % maailman ligniinistä on kraftligniiniä. Tätä ligniiniä saadaan keittämällä puuhake painereaktorissa vahvan emäksisessä natriumhydroksidin ja natriumsulfidin liuoksessa. Painereaktorin lämpötila nousee noin 130–180 °C:seen ja keittäminen kestää noin kaksi tuntia. Prosessin aikana ligniinin makromolekyylit hajoaa paloiksi, sen molekyylipaino pienenee ja ligniini liukenee emäksiseen liuokseen ja liuos muuttaa väriä valkoisesta tumman ruskeaksi. Kraft-menetelmän avulla saadaan hyvin puhdasta ligniiniä pienennetyllä molekyylikoolla, mutta se sisältää 1–3 % rikkiä. [17.]

Toinen rikkiä sisältävä ligniinin valmistustapa on sulfiittimenetelmä. Se on maailmalla toiseksi käytetyin ligniinin valmistustapa, ja se tuottaa noin 7 miljoonaa tonnia ligniiniä vuodessa. [17.] Tätä menetelmää ei kuitenkaan käytetä enää Suomessa, ja viimeinen tätä tekniikka käyttävä tehdas suljettiin vuonna 1991. Sulfiittimenetelmässä ligniinin rikkipitoisuus olisi jopa 3,5–8 %. Korkean rikkipitoisuuden takia tämä menetelmä ei olisi hajuhaittojen kannalta suositeltava ligniini asfalttiteollisuudelle.

3.5.2 Rikkivapaa ligniini

Rikkivapaan ligniinin etuina on ympäristöystävällisyys ja ligniinin puhtaus. Rikkivapaassa ligniinissä bitumista lähtevät hajuhaitat rikin, typen ja erilaisten raskasmetallien osalta vähenevät, kun sillä korvataan bitumia. Polttaessa rikkipitoista ligniiniä ilmoille pääsee rikkihöyryjä ja se tuottaa omaa hajuhaittaansa, joten bitumin korvaaminen rikkipitoisella ligniinillä ei olisi välttämättä niin suuri parannus hajuhaittojen kannalta. [17.]

Organosolv-ligniini on sellunvalmistustekniikka, joka käyttää orgaanisia liuottimia liuottamaan ligniiniä ja hemiselluloosaa. Orgaanisten liuottimien talteenotto on kuitenkin vähäistä, joten tämä menetelmä on suhteellisen kallis. Hinnan takia

tätä menetelmää ei ole juurikaan käytetty menneisyydessä, mutta nykyään menetelmä herättää kiinnostusta pienemmän ympäristövaikutuksen ja ligniinin korkean puhtauden ansiosta. Organosolv-tekniikassa on kaksi eri päämenetelmää. Molemmissa käytetään etanolia, mutta toisessa liuotin kuumennetaan kiehumispisteeseen. Liuottimeen voidaan lisätä rikkihappoa ja vettä katalyytiksi, mikä mahdollistaa raaka-aineen keittämisen ja ligniinin depolymeroinnin. [17.]

Soodaligniinin tuotossa ligniini liuotetaan väkevässä (13–16 %) natriumhydroksidi vesiliuoksessa, joka lämmitetään 140–170 °C:seen. Menetelmällä saadaan ligniiniä, jonka koostumus on paljon lähempänä luonnollista ligniiniä verrattuna rikkipohjaisista menetelmistä saatuihin ligniineihin. Menetelmä perustuu NaOH-liuoksen käyttöön keittoliemenä. Tämän menetelmän hyviä puolia on esimerkiksi mahdollisuus pieneen tuotantoon, lyhyt keittoaika ja keittoliemen talteenotomenetelmä on hyvin tunnettu ja ympäristöystävällinen. [17.]

3.5.3 Ligniini asfalttiteollisuudessa

Ligniiniä on onnistuneesti käytetty asfaltin valmistuksessa jo vuonna 2015. Alankomaissa tehtiin kesäkuussa 2015 kokeellinen kohta asfalttia, joka oli 70 metriä pitkä. Asfaltin levitys tehtiin 130–140 °C:ssa ja sidosaineena käytettiin ligniinin ja bitumin seosta 50/50-suhteessa (massa %). Tästä tienpätkästä tehtiin tutkimus neljän vuoden käytön jälkeen ja raportoitiin erinomaiset kestävyysolosuhteet. Tämän jälkeenkin on tehty pidempiä testipätkiä, jotka vaihtelevat 70 ja 2 500 metrin välillä. Taulukossa 1 on esiteltynä Alankomaissa tehtyjä tienpätkiä ligniinibitumisekoituksella ja hieman tietoja teistä ja käytetystä ligniinistä. [17.]

Taulukko 1 Ligniiniä sisältävät tiekoikeudet Alankomaissa [17]

Sijainti	Nimi	Tien tyyppi	Pituus (m)	Ligniinin tyyppi	Ligniinin osuus (massa %)	Levi-tys-vuosi
Sas van Gent	Wervenweg	Teollinen	70	Soda Kraft	50	2015
Terneuzen	Euro-paweg	Paikallinen	400	Kraft	45	2016
Terneuzen	Finlandweg	Teollinen	100	Soda,kraft,hyd- rolyysi	45	2017
Wagenin- gen	Bornses- teeg	Pyörätie	1 000	Kraft	45	2017
Beek en Donk boxmeer	N272	Paikallinen	2 500	Kraft	32	2017
Oostburg	Rondweg	Paikallinen	1 000	Kraft	45	2018
Vlissingen	Schot- landweg	Teollinen	500	Kraft	45	2018
Vlissingen	Islandweg	Teollinen	400	Kraft	45	2018
Zevenaar	Witte Kruis	Pyörätie	500	Soda	50	2018
Gent (B)	Indust- rieterrein	Teollinen	200	Kraft	45	2018
Goes	Joa- chimkade	Teollinen	300	kraft	45	2019

Ruotsissa on tehty myös kokeilu käyttäen Stora Enson Lineoligniiniä, joka on tuotettu Suomessa. Lineoligniini on valmistettu kraft-tekniikalla, joten se on rikkiä sisältävä ligniini. [18.] Vuonna 2020 Peab Asphalt alkoi testaamaan ligniiniä sisältävää asfalttia Ruotsin teillä pienissä määrin. Peabin testeissä korvattiin 10 % käytetystä bitumista ligniinillä, sekä käytettiin 30 % uusioasfalttia [19]. Vuonna 2022 Peab Asphalt päällysti Suomessa alueen Sunilan sellutehtaalla ligniinipohjaisella asfaltilla [20].

3.5.4 Ligniinin hyödyt ja haitat bitumin korvikkeena

Ligniinin lisäys bitumiin tietyssä suhteessa parantaa bitumiseosten yleistä suorituskykyä aikaisempien tehtyjen tutkimusten perusteella. Ligniiniä sisältävillä bitumiseoksilla on korkeammat mekaaniset vasteet Marshall-testeissä verrattuna bitumiseoksiin ilman ligniiniä. Korkeampi Marshallin vakaus ja alempi flow-arvo kertovat ligniinin positiivisesta vaikutuksesta seokseen, erityisesti korkeissa lämpötiloissa, jolloin pysyvä muodonmuutoskestävyys on tärkeää. [17.] Testit osoittavat, että lisäämällä ligniiniä bitumiseokseen asfaltin urautuminen väheenee. Tätä on tosin testattu vain 60 °C:ssa. Ligniinin avulla murtumisenergia pienenee ja joustavuusindeksi nousee. Tämä tarkoittaa, että ligniini heikentää kykyä suurelle kuormitukselle ja/tai rasitukselle, mutta korkeampi joustavuusindeksi varmistaa sitkeämmän murtumisen. Vetolujuustestit ja epäsuorat lujuustestit 20 °C:ssa kertovat, että mitä enemmän ligniiniä lisää seokseen, sitä parempi halkeilukestävyys seoksella on. Aikaisempien tutkimusten mukaan ligniini parantaa myös seosten ikääntymiskestävyyttä. Ligniini voi tarjota antioksidanttisia ominaisuuksia ja edistää biosideaineen tarttuvuutta kiviaineeseen, mutta parempi tarttuvuus estää hieman sen kykyä korjata itseään. [17.] Ligniini on käytännössä jätetuote, joten sen tuottaminen ei luo lisärasitusta ympäristölle niin kauan kun sitä syntyy paperi- ja selluteollisuudessa. Rikkivapaalla ligniinillä bitumin osittainen korvaaminen vähentäisi myös bitumista tulevaa rikin hajuhaittaa asfalttiasemilla.

Ligniinin hyödyistä kylmässä ilmassa on hieman hajanaisia tuloksia. Jotkin tutkimukset kertovat, että kylmä ilma ei vaikuta ligniinasfaltin halkeiluun, kun taas

toisten tutkimusten mukaan ligniini heikentää hieman sen kylmän ilman halkeilukestävyyttä. [17.] Tällä hetkellä ei ole tarpeeksi dataa kokeiluista kylmässä ilmassa ja/tai oikeilla teillä kertomaan ligniini-asfaltin todellisesta hyödystä massatuotannossa ja kestävydessä korvaamaan perinteinen asfaltti. Tällä hetkellä käytössä oleva data näyttää kuitenkin lupaavalta.

Ei ole olemassa julkisia tutkimuksia, jotka kertoisivat ligniini-asfaltin sopivuudesta uusiokäyttöön. Nykypäivänä uusioasfaltti on isossa roolissa asfalttiteollisuudessa ja sen käyttöä on lisätty koko ajan. Ligniiniä ei ole kuitenkaan tämänhetkisten tietojen mukaan korvaamaan täysin bitumia, joten bitumin tutkiminen ja sen hajujen vähentäminen/poistaminen on silti tarpeen.

3.6 Teoreettisia ratkaisuja ja pohdintaa

Tässä osiossa on täysin teoreettisia ratkaisuja ja ideoita. Raakaöljyä tislaamalla saadaan bitumia, raakaöljyt ovat kaikki erilaisia riippuen niiden alkuperästä ja muodostumisajasta. Joissain raakaöljyissä on siis enemmän pahaa hajua tuottavia yhdisteitä, kuten rikkiä. Jos valitaan bitumin valmistukseen raakaöljyjä, jotka sisältävät mahdollisimman vähän rikkiä, se pienentäisi hajuhaittoja ainakin jonkin verran. Tämä on kuitenkin käytännössä hankalaa, sillä raakaöljystä suurin osa käytetään muihin tarkoituksiin kuin bitumin valmistukseen. Merkittävä osuus bitumista saadaan raskaiden raakaöljyjen jalostusprosessien tislausjakeena, koska niissä on enemmän asfalteeniä (suurempi bitumisaanto) ja raskaammissa raakaöljyissä on yleensä enemmän rikkiä (yli 1 massa%). [21.] Öljytuotteiden, kuten esimerkiksi bensiinin ja dieselin, laatukriteerit ovat tarkentuneet huomattavasti [22]. Näiden tuotteiden valmistukseen tarvitaan kevyempää raakaöljyä, joka sisältää vähemmän rikkiä. Bitumin valmistukseen ei siis helposti ole saatavilla vähärikkistä raakaöljyä, vaikka se auttaisi vähentämään hieman hajuhaittoja. Rikkiyhdisteet ovat myös tarpeellinen osa joissain PMB:ssa eli polymeerimodifioiduissa bitumeissa.

Bitumin tuotannon ja kuljetuksen aikana voi mahdollisesti syntyä kontaminaatiota erilaisten saasteiden kautta, jos säilytyksessä tai kuljetuksessa ei

noudateta tarkkoja laadunvalvontatoimenpiteitä. Jos bitumi kuljetetaan tiiviissä säiliössä ja minimoidaan kontakti ilmaan ja/tai veteen, se vähentää saasteiden riskiä. Selkeä ja läpinäkyvä reitti raakaöljystä asfalttityömaalle helpottaisi identifioimaan saasteita, joita mahdollisesti syntyy kuljetuksen ja varastoinnin aikana.

Jos bitumin lämmitys ja sekoitus kiviaineeseen pystyttäisiin tekemään täysin suljetussa tilassa, olisi mahdollista ohjata syntyvät päästöt ja hajut erilliseen ”loukkuun” ja puhdistaa/neutralisoida hajut siellä. Tämä vaatisi kuitenkin kiviaineksen ja bitumin säilytyksen samassa suljetussa tilassa, ja jos tarvitaankin erilaisia bitumia tai erilaisia kiviä, suljettu tila pitäisi avata, jolloin kaasut pääsisivät ulos. Pitäisi siis olla erittäin suuri suljettu tila, missä voidaan säilyttää erilaisia bitumeja ja kiviaineksia ja sekoittaa niitä. Tila avattaisiin vain, kun kaikki lämmitys on lopetettu ja raaka-aineet ovat viilentyneet, jolloin voisi lisätä raaka-aineita tilaan. Asfalttimassan lastauksessa ja kuljetuksessa syntyisi kuitenkin hajuhaittaa, sillä massan pitää olla tarpeeksi kuumaa, jotta se olisi työstettävää vielä päällystystyömaalla.

4 Hajuratkaisut Suomessa

Suomessakin on kamppailtu asfalttiteollisuuden hajuongelmien kanssa, ja Peab on tehnyt paljon vähentääkseen hajuhaittaa. Monenlaisia eri ratkaisuja on kehitetty, ja lisää kehitetään koko ajan. Tämä osio käsittelee vain Peabin asfalttiasemilla tehtyjä ratkaisuja ja keinoja hajuongelmien vähentämiseen Suomessa.

Peab haluaa vähentää hajuhaittaa ja räätälöi asemakohtaisesti tarpeiden mukaan asfalttiasemia hajuhaittojen vähentämiseksi. Peabilla on käytössä tietyillä asemilla järjestelmä, jonka avulla asfalttiasemien naapurit voivat linkin kautta antaa palautetta hajuista. Järjestelmässä näkyy 15 minuutin välein päivitettyinä asemasta lähtevä hajuhaitta kartalla. Hajuhaitta on laskennallisesti sääolosuhteiden ja tehtaassa valmistettavan asfaltin mukaan mallinnettu kartalle näkyviin. Asfalttitehtaiden piippujen pituuksia on optimoitu ottaen huomioon maaston

muodot ja yleiset tuulen suunnat. Tarvittaessa piippuja on pidennetty, jolloin hajut leviävät korkeammalle ilmaan ja ne ehtivät laimentua enemmän vähentäen hajuhaitan suuruutta. [23.]

Peab on onnistuneesti saanut bitumien hönkäkaasut hallintaan omakehitteisellä laitteistolla. Siinä johdetaan bitumista syntyneet hönkäkaasut laitteistoon vesipatjan tai -suihkun läpi ja sitä kautta poistaen syntyneet hajut. Bitumissa käytetään myös lisäaineita peittämään ja poistamaan hajuja. Annostelua ja yhteisvaikutuksia lisäaineille pitää kuitenkin vielä tutkia lisää optimaalisten suhteiden löytämiseksi. Kiviaineksen ja bitumin sekoitusvaiheessa polttimen ja rummun uusimisella ja säätämällä on pystytty vaikuttamaan positiivisesti päästöihin. Liekin säteilylämpö on saatu ohjattua pois kierrätysasfaltista ja saatu lempeämpi lämmitys kierrätysasfalttiin, jolloin lämmityksestä ei synny turhia päästöjä. Asfalttimassan lastausvaiheeseen on myös saatu helpotusta Blue Smoke-laitteilla. Nämä laitteet keräävät autojen lastausvaiheessa leviäviä höyryjä ja käryjä suodatinkäsittelyyn. [23.]

Matalalämpöasfaltin valmistus on vielä suhteellisen alhaisissa luvuissa. Vuonna 2021 Suomessa valmistetusta asfaltista vain 3,5 % oli matalalämpöasfalttia. Peab on onnistunut kuitenkin laskemaan viimeisen kahden vuoden aikana asfaltin valmistuslämpötiloja kokonaisvaltaisesti jopa 15 °C. Ligniinasfaltin tutkimukset ovat kokeilumuotoisia, ja seurataan jo aikaisemmin tehtyjä kohteita. Viimeisen kahden vuoden aikana hajuvalitukset Peabin asfalttiasemista ovat vähentyneet verrattuna aikaisempiin vuosiin. Ratkaisuja on tehty paljon, joten ei ole ihan täysin selvää, mikä näistä ratkaisuista on auttanut eniten hajuongelmien lievittämiseen. [23.]

Tulevaisuudessa aktiivihiihi tulee luultavasti olemaan tärkeässä roolissa. Asfalttiasemien kaasuvirtaus on kuitenkin suuri ja virtauksessa on kosteutta sekä epäpuhtauksia, jotka häiritsevät aktiivihiihien toimintaa. Kun keksitään ratkaisu näihin ongelmiin, aktiivihiihien uskotaan auttavan lievittämään hajuongelmia vielä lisää. [23.]

5 Työn toteutus

Työssä vertailtiin viittä eri bituminäytettä, joilla on erilaisia tunkeuma- eli kovuusluokkia tai ovat alkuperältään eri kohteista. Näytteet siirrettiin näytepulloihin ilman lämmitystä, jotta näytteestä ei katoaisi siirrossa haihtuvia orgaanisia yhdisteitä ja saataisiin kaikki mahdolliset yhdisteet näytteistä talteen. Näyte siirrostettiin kaapimalla puhdistetulla metallispaattelilla bitumi näytepulloon. Näytettä ei tarkemmin punnittu (pois lukien matalalämpövertailu), mutta näytepulloissa oli noin 1–2 g bitumia. Kuvassa 3 on näkyvillä käytetty laitteisto.



Kuva 3 Työssä käytetty laitteisto

Työssä käytettiin Shimadzu HS-20 headspace-näytteenkäsittelijää ja Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra-kaasukromatografiamassaspektrometriä. Näytteiden valmistustekniikkaan ja detektorin valintaan päädyttiin aikaisemman tutkimuksen mukaan, joka kertoo headspacen olevan nopea ja sopiva suuremmille näytesarjoille. Tässä tekniikassa ei myöskään tarvitse liuottimia. Massaspektrometri on taas sopiva identifioimaan suuria määriä niin sanotusti tuntemattomia yhdisteitä.

[23.] Vaikka tiedetään lähtökohtaisesti, mitä bitumi yleisesti sisältää, haluttiin työssä käyttää massaspektrometriä ja pitää bitumi ”tuntemattomana” näytteenä ja tutkia sitä täysin ilman ennakkoluuloja. Headspace valikoitui käyttöön työssä juuri nopeutensa ja liuotinvapauden takia. Taulukossa 2 on esiteltynä laitteessa käytetyt parametrit.

Taulukko 2 GC-MS-laitteiston parametrit

GC-MS	Kolonne	Kantaja- kaasu	Näytteen- käsittelijä	Massa- spekt- rometri	Uunioh- jelma
GCMS- QP2010 Ultra	Zebtron ZB-5MSi (30,0 m x 1 µm x 0.25 mm)	Helium (1,74 ml/min)	Shimadzu HS-20 head- space	Ioniläh- teen lämpö- tila 200 °C	40–300 °C gradientti 20 °C/min. 300 °C hold time 5 min.

Massaspektrometrin massavaraussuhteen (m/z) alaraja asetettiin 45 m/z :aan, jotta mukaan ei tulisi ilman hiilidioksidia, jonka m/z on 44. Ilman hiilidioksidin piikki olisi kohtalaisen suuri ja voisi mahdollisesti haitata muiden yhdisteiden tunnistusta. Ylärajaksi asetettiin taas 500 m/z , koska sitä suuremman m/z -arvon omaavat yhdisteet eivät irtoaisi vain 150 °C:n lämpötilassa näytteestä. Näytteet lämmitettiin 150°C:seen, annettiin tasoittua lämmityksessä 5 min, jonka jälkeen näytteestä muodostunut kaasu injektointiin automaattisesti näytteenkäsittelijän toimesta kaasukromatografiin. Näytteesiirtolinja lämmitettiin 200 °C:seen. Tämä varmistaa, että kaasu ei karkaa mihinkään siirron aikana. Kaasukromatografissa näytteen yhdisteet eroteltiin kiehumispisteen perusteella nostamalla

lämpötilaa 20 °C per minuutti 40 °C:sta 300 °C:seen. Kokonaisajoaika oli 19 min.

6 Tutkitut yhdisteet näytteistä

Tässä työssä tutkitaan viittä erilaista bitumia. Bitumit ovat tulleet eri paikoista ja niiden laadut ovat erilaisia. Bitumit ovat nimetty kirjaimilla A, B, C, D ja E. Bitumi A:n tunkeumaluokka on 160/220, bitumi B:n 100/150, bitumi C:n 160/220 (eri alkuperä kuin bitumi A), bitumi D:n 100/150 (eri alkuperä kuin bitumi B) ja bitumi E:n tunkeumaluokka on 70/100. Mitä suurempi tunkeumaluokka bitumilla on, sitä pehmeämpää bitumi on, eli sitä syvemmälle tunkeumatutkimuksissa käytetty neula 100 g:n painolla uppoaa bitumiin 25 °C:een lämpötilassa. Tunkeumaluokan 160/220 bitumi on siis paljon pehmeämpää kuin tunkeumaluokan 70/100 bitumi. Numerot tunkeumaluokassa tarkoittavat kuinka monta millimetriä neula uppoaa bitumiin, mutta se ilmoitetaan yksikkönä 1/10 mm. Esimerkiksi bitumiluokassa 70/100 neula uppoaa näytteeseen siis 7–10 mm. [23.]

Bitumien tutkimiseen käytettiin massaspektrometriä ja headspace-näytteenotto-tekniikkaa. Massaspektrometri antaa tutkitun näytteen yhdisteille SI-arvon, eli massaspektrometri etsii vastaavuutta valitusta hakukirjastosta. Mitä suurempi SI-arvo, sitä suurempi varmuus yhdisteen tunnistuksesta. SI-arvon ollessa 90–95 on tunnistus tyydyttävä ja kun SI-arvo on yli 95 on kyseessä varma tunnistus yhdisteestä. Hakukirjastona käytettiin National Institute of Standards and Technology eli NIST:n 11-kirjastoa. NIST 11-kirjasto on vuoden 2011 versio NIST:in massaspektrometritietokannasta ja se sisältää 243 893 spektriä 212 961 eri yhdisteestä [25, s.9]. Kaikkien yhdisteiden nimet ovat International Union of Pure and Applied Chemistry, eli IUPAC muodossa englanniksi. Näytteistä tunnistetut yhdisteet eroteltuna SI-arvon >95 omaaviin yhdisteisiin ja SI-arvon 90–95 omaaviin yhdisteisiin löytyy kokonaisuudessaan liitteestä 1. Taulukossa 3 on esillä kaikki näytteistä tunnistetut yhdisteet SI-arvoilla 100–90. Taulukon 3 näytteet ovat aakkosjärjestyksessä.

Taulukko 3 Näytteistä tunnistetut yhdisteet. Musta pallo ruudussa tarkoittaa, että näytteestä löytyi kyseistä yhdistettä.

Yhdisteen nimi IUPAC-muodossa englanniksi	A	B	C	D	E
1-butene 2,3-dimethyl			•		
1-decene	•	•	•	•	•
1-dodecene		•	•	•	•
1-heptanol			•		
1-heptene		•			•
1-heptene 2-methyl	•	•		•	•
1-hexanol 2-ethyl	•	•			
1-nonene		•			•
1-octanol 2-butyl	•	•		•	
1-octanol 3,7-dimethyl		•			
1-octene	•	•	•	•	•
1-octene 2-methyl		•			
1-pentene	•	•	•	•	•
1-pentene 2-methyl	•	•	•	•	•
1-propene 2-methyl	•	•	•	•	•
1-tridecene				•	
1-undecene	•			•	
2-methyl-1-nonene		•		•	
2-octene				•	
2-propanamine 2-methyl		•			•
2-pyrrolidinone 1-methyl		•			
3-penten-2-one (E)		•			
9-octadeconic acid methyl ester	•				
Acetic acid	•		•	•	

Yhdisteen nimi IUPAC-muodossa englanniksi	A	B	C	D	E
Benzene 1,2,3-trimethyl	•	•	•	•	•
Benzene 1-ethyl-2,4-dimethyl					•
Benzene 1-ethyl-3-methyl	•				•
Benzene 1-methyl-3-1-methylethyl	•				
Benzene 2-ethyl-1,3-dimethyl		•			
Butane 2-methyl	•	•		•	•
Cyclohexane		•	•	•	•
Cyclohexane 1,1,3-trimethyl		•			•
Cyclohexane 1,1,4-trimethyl			•		
Cyclohexane 1-ethyl-2,3-dimethyl	•				
Cyclohexane 2-propenyl	•				
Cyclohexane ethyl			•	•	
Cyclohexane methyl	•	•	•	•	•
Cyclopentane		•	•		•
Cyclopentane 1,2-dimethyl	•			•	
Cyclopentane 1-methyl-2-(2-propenyl)		•			
Cyclopentane ethyl		•	•	•	•
Cyclopentane methyl	•	•	•		•
Cyclopentane propyl				•	
Cyclopentene 1-methyl		•			
Cyclopentene 3-methyl				•	
Cyclopentene 4-methyl	•				
Cyclopropane			•		
Cyclopropane 1,2-dimethyl		•			
Cyclopropane 1-methyl-2-octyl				•	
Cyclopropane 1-methyl-2-pentyl	•				
Cyclopropane nonyl		•			•

Yhdisteen nimi IUPAC-muodossa englanniksi	A	B	C	D	E
Decane	•	•	•	•	•
Decane 2-methyl		•	•	•	•
Decane 3,7-dimethyl	•				
Decane 4-methyl		•	•	•	
Decane 5-methyl	•			•	•
Dichloroacetic acid decyl ester	•		•		
Dodecane	•		•	•	
Dodecane 2,6,11-trimethyl		•	•		•
Dodecane 2,7,10-trimethyl	•			•	•
Ethanol	•	•	•	•	•
Heneicosane				•	
Heptadecane			•		
Heptane	•	•	•	•	•
Heptane 2,3,4-trimethyl	•		•		
Heptane 2,3-dimethyl		•	•	•	•
Heptane 2,4-dimethyl	•				
Heptane 2,5-dimethyl		•			
Heptane 2-methyl	•	•	•	•	•
Heptane 3-ethyl-2-methyl					•
Hexadecane	•	•	•	•	•
Hexadecanoic acid 15-methyl ester	•				
Hexane		•			•
Hexane 2,3,4-trimethyl	•			•	
Hexane 2-methyl	•	•			•
Hexane 3-methyl	•	•	•	•	•
n-hexane	•		•	•	
Nonane	•	•	•	•	•

Yhdisteen nimi IUPAC-muodossa englanniksi	A	B	C	D	E
Nonane 2,6-dimethyl	•	•			
Nonane 3-methyl		•	•	•	•
Nonane 4,5-dimethyl		•			
Nonane 4-methyl		•			•
Octacosane	•				
Octadecane	•			•	•
Octane		•	•	•	•
Octane 2,3,7-trimethyl	•				
Octane 2,5-dimethyl				•	
Octane 2,6-dimethyl		•			•
Octane 3,6-dimethyl	•		•	•	
Octane 4,5-dipropyl	•		•	•	
o-Cymene			•		
o-Xylene	•	•	•	•	•
p-Cymene				•	
Pentadecane	•	•	•	•	•
Pentadecane 2,6,10-trimethyl			•		•
Pentane 2-methyl	•				
Pentane 3-methyl	•	•	•	•	•
Propanedioic acid		•			
p-Xylene		•	•		•
Tetradecane	•	•		•	•
Thiophene 2-methyl	•	•			
Toluene	•	•	•	•	•
Tridecane	•	•	•	•	•
Undecane	•	•	•	•	•
Undecane 2,6-dimethyl		•	•	•	•

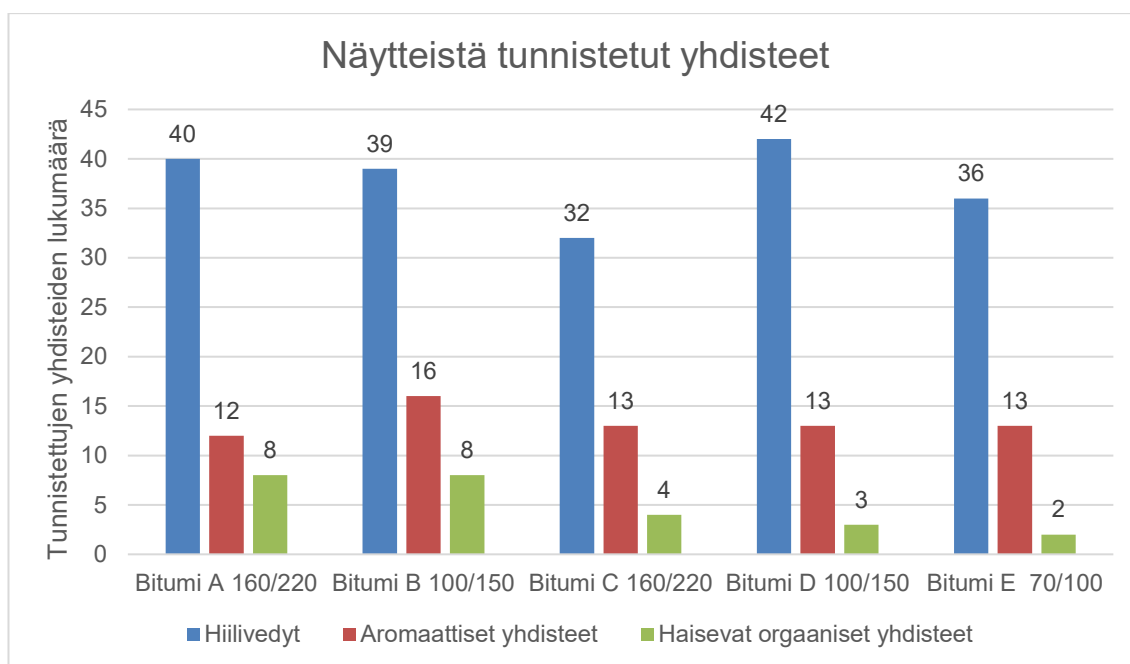
Yhdisteen nimi IUPAC-muodossa englanniksi	A	B	C	D	E
Undecane 3,8-dimethyl	•				

Kuten taulukosta 3 huomaa, joitain yhdisteitä löytyi kaikista näytteistä, mutta joitakin yhdisteitä oli vain yhdessä tai muutamassa näytteessä.

7 Tulokset

7.1 Bitumityyppien vertailua

Kuvassa 4 on esiteltyinä näytteiden tunnistetut yhdisteet jaettuna kolmeen eri luokkaan kaaviomuodossa. Hiilivedyillä tarkoitetaan yhdisteitä, jotka sisältävät ainoastaan hiiltä ja vetyä, esimerkiksi metaani on hiilivety. Aromaatit omaavat yhden tai useamman rengasrakenteen, esimerkki aromaattisesta yhdisteestä on bentseeni. Haiseviin orgaanisiin yhdisteisiin on laskettu mukaan karboksyylihapot ja kaikki muut orgaaniset yhdisteet, joiden tiedetään aiheuttavan jonkinlaista hajua.



Kuva 4 Bituminäytteiden tunnistetut yhdisteet luokittain

Kuten kuvasta 4 näkee, hiilivedyt, kuten butaani ja pentaani, ovat selvästi isoin yhdisteryhmä kaikissa näytteissä. Bitumeissa A ja B on mukana paljon enemmän orgaanisia yhdisteitä kuin muissa näytteissä. Aromaattisia yhdisteitä on näytteissä lähes samat määrät, mutta bitumissa B niitä oli kuitenkin hieman enemmän. Bitumista B löytyi hieman enemmän metyyliyhdisteitä aromaattisille yhdisteille, esimerkiksi sykloheksaanin osalta näytteestä löytyi sykloheksaani, sykloheksaani metyyli ja sykloheksaani trimetyyli. Tämän takia bitumissa B on eniten aromaattisia yhdisteitä.

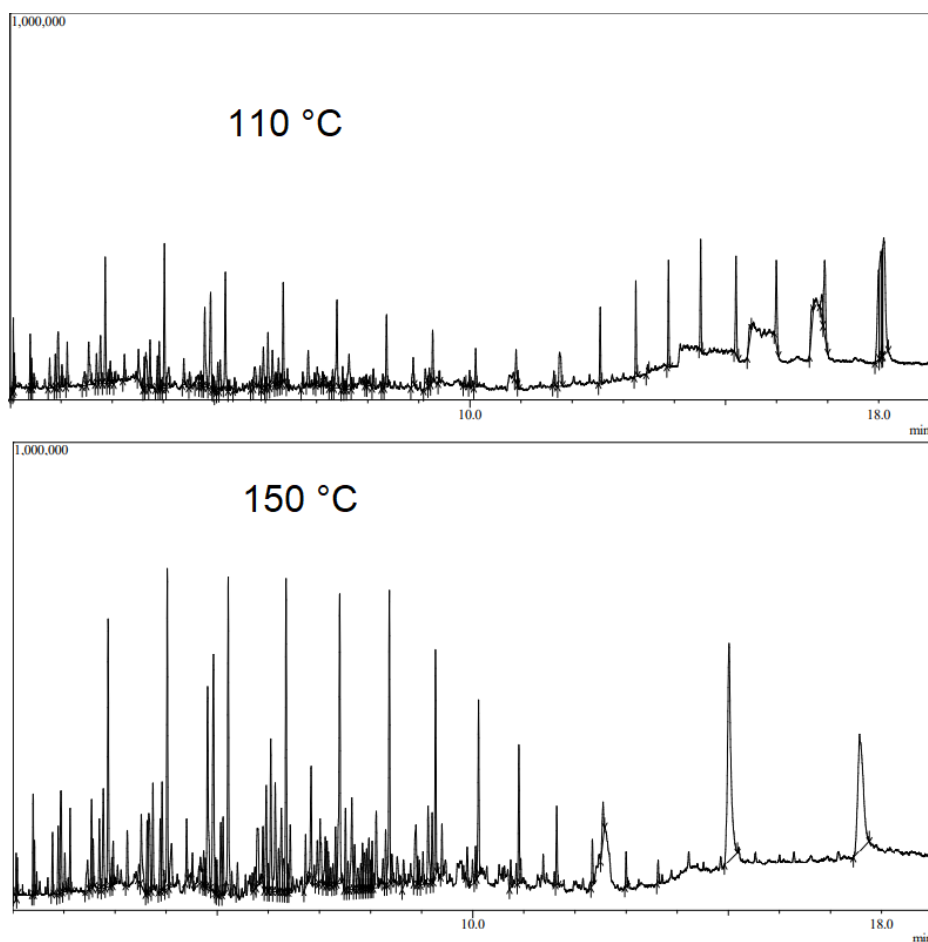
Bitumi A ja B ovat lähtöisin samasta paikasta, ja niistä tunnistettiin molemmista tiofeenimetyyliyhdistettä, joka on rikkiä sisältävä yhdiste. Rikki on yleinen ja pistävä hajuhaitta. Se tunnistettiin molemmissa näytteissä SI-arvon 90–95 kohdilla, joten tunnistus ei ole täysin varma, mutta kuitenkin tyydyttävällä varmuudella voi sanoa, että kyseistä yhdistettä on näissä näytteissä.

Bitumeista A, B, C ja D löytyi etikkahappoa. Pehmeimmistä bitumeista, eli A:sta ja C:stä löytyi etikkahapon lisäksi myös sen kloorattua johdannaista, eli dikloorietikkahappoa. Molemmilla etikkahappoyhdisteellä on pistävä haju. Bitumista A

löytyi myös kahta muuta karboksyylihappoa, joiden tiedetään aiheuttavan hajuhaittaa: palmitiinihappoa ja steariinihappoa. Bitumista B löytyi N-metyylipyrrolidonia eli amidia, joka haisee hieman kalamaiselta sekä 2-propaaniamiinia, jolla on ammoniakkimainen haju ja 3-penten-2-oni-nimistä orgaanista yhdistettä, joka haisee hedelmäiseltä. Bitumista E löytyi myös ammoniakkin hajusta 2-propaaniamiinia. Bitumista E ei löytynyt yhtään karboksyylihappoa. Kaikista bitumeista löytyi kuitenkin hajuja tuottavia hiilivetyjä, kuten heksaani, heptaani ja heksadekaani. Kaikki näytteet sisälsivät etanolia. Näytteistä löytyi myös erilaisia aromaattisia yhdisteitä, kuten o- ja p-ksyleeniä, syklopropania, syklopentaania, sykloheksaania, bentseeniä ja tolueeniä, joilla on hieman makeampi haju, mutta aiheuttavat kuitenkin hajua.

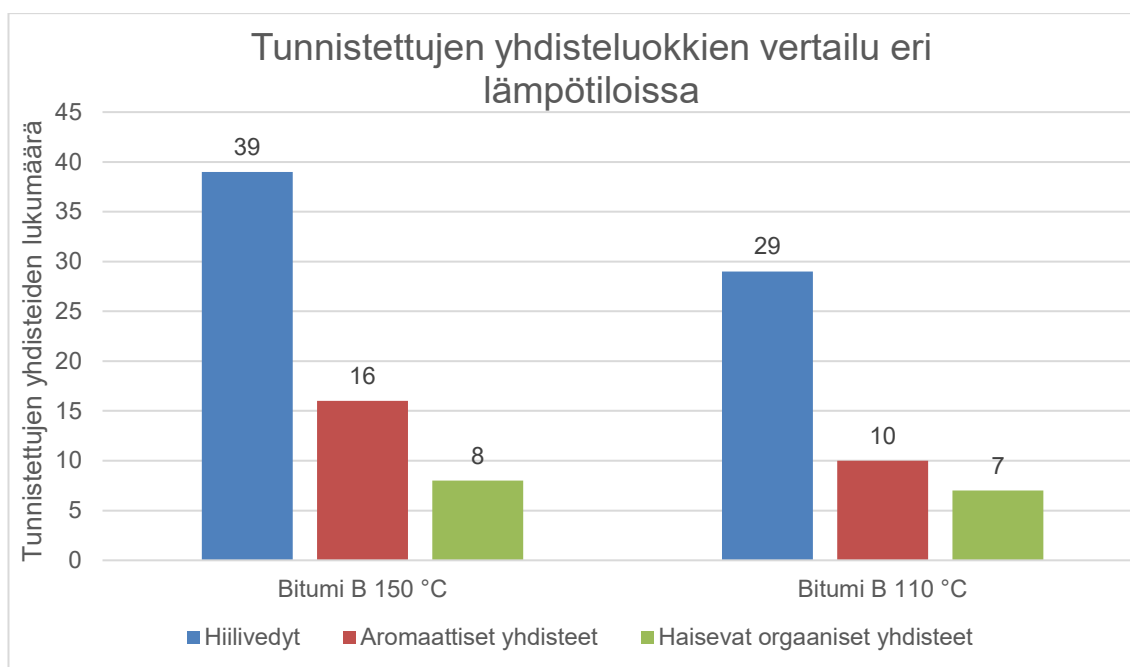
7.2 Lämpötilan vaikutus tuloksiin

Bitumi B:tä testattiin normaalilla testilämpötilalla (150 °C) ja alhaisemmalla lämpötilalla (110 °C), jotta voitaisiin verrata silmämääräisesti, kuinka paljon lämpötilan lasku vaikuttaa näytteen pitoisuuksiin eli kromatogrammissa näkyviin piikkeihin. Näytteet ajettiin täysin samoilla parametreillä (samat parametrit kuin taulukossa 2) lukuun ottamatta lämpötilan laskua. Molempiin näytepulloihin punnittiin 1,21 g bitumia. Kuvassa 5 on esiteltynä vertailu näytteistä. Intensiteetti, eli kuvassa 5 näkyvän kromatogrammin y-akseli asetettiin molemmissa näytteissä miljoonaan. Intensiteetti kertoo yhdisteen pitoisuudesta. Mitä isompi piikki, sitä isompi on yhdisteen pitoisuus.



Kuva 5 Lämpötilan vaikutus näytteen pitoisuuksiin

Kuten kuvasta 5 näkee, laskemalla lämpötilaa piikit pienenevät huomattavasti, eli yhdisteiden pitoisuudet ovat vähentyneet. Pitoisuuksien vähentyessä myös hajuhaitta vähenee, koska ilmoille ei pääse yhtä paljon hajua aiheuttavia yhdisteitä. Kuvassa 6 on näkyvillä molemmista lämpötiloista löydetyt yhdisteet ryhmittäin kaaviomuodossa.



Kuva 6 Lämpötilan vaikutus tunnistettuihin yhdisteluokkiin

Vertailtaessa bitumi B:n 150 °C ja 110 °C:een tuloksia huomataan, että pisin hiilivety matalammassa lämpötilassa on tridekaani. Tridekaani on 13-hiilinen alkaani, kun taas korkeammassa lämpötilassa löytyi pidempiä hiilivetyjä, joista pisin oli 16-hiilinen heksadekaani. Tämä käy järkeen, sillä pidemmällä hiilivedyillä on korkeampi kiehumispiste, joten ne eivät höyrysty näytteestä matalammassa 110 °C:een lämpötilassa. Muilta osin löydetyt yhdisteet olivat hyvin samanlaisia, mutta pitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä, kuten kuvasta 5 nähdään. Kuvasta 6 näkee, että jokaisesta yhdisteluokasta tunnistettujen yhdisteiden määrä laskee. Ero muissa yhdisteluokissa, eli aromaattisissa yhdisteissä ja haisevissa orgaanisissa yhdisteissä 110 °C:een näytteestä ei tunnustusalueelta löytynyt ollenkaan näitä yhdisteitä: bentseeni, propaanidihappo, N-metyylipyrrolidoni eikä 3-penten-2-oni-nimistä yhdistettä. Korkeammassa lämpötilassa (150 °C) löytyi bentseeniä kolmessa eri muodossa ja myös kaikkia muita edellä mainittuja yhdisteitä. Matalammassa lämpötilassa näytteestä tunnistettiin kuitenkin dikloorietikkahappoa, jota ei löytynyt korkeammassa lämpötilassa.

8 Yhteenveto ja johtopäätökset

Asfalttiteollisuuden hajut ovat iso ongelma kaikkialla maailmassa. Ratkaisuja löytyy monilta yrityksiltä, jotka lupaavat poistaa suuria määriä, jopa melkein kaikki hajut. Tuotteista ei ole kuitenkaan julkista tutkimusdataa tai ulkopuolisten tekemää tutkimusta saatavilla.

Matalalämpöasfaltti vähensi aikaisempien tutkimusten mukaan päästöjä 20–40 %. Tämän myötä hajuhaitta vähenisi myös [15]. Testattujen bitumien lämpötilavertailusta kuvassa 5 myös huomaa, kuinka suuri ero yhdisteiden pitoisuuksilla oikeasti on, kun lämpötilaa laskee. Matalalämpöasfaltin yleistyminen ja käyttö vähentäisi niin päästöjä kuin hajuja. Pitää kuitenkin huomioida Suomessa sääolosuhteet. Kylmissä olosuhteissa asfalttimassa, joka on jo valmiiksi hieman viileämpää kuin normaalisti, voi jämähtää. Päälystyskohteessa työ voi hidastua kohteen vaativuuden takia, jos se esimerkiksi vaatii paljon käsityötä. Massan jäähtyessä liikaa sitä ei saa välttämättä enää tiivistettyä kunnolla.

Ligniinin tutkimista asfalttiteollisuudessa on tehty viime vuosina paljon, ja tulokset ovat kohtalaisen lupaavia. Ligniinin käyttö vaatii kuitenkin lisää testejä ja tuloksia oikeilla teillä ja erityisesti kylmissä olosuhteissa ennen kuin sitä voi suosittelaa jatkuvaan käyttöön ja massatuotantoon. Pitäisi saada myös oikeanlaista ligniiniä, sillä rikkipitoinen ligniini aiheuttaa varmasti myös omanlaisia hajuhaittoja. Kraftligniini, joka sisältää rikkiä, on tällä hetkellä ylivoimaisesti yleisin tapa valmistaa ligniiniä. Rikkivapaiden valmistustapojen, kuten organosolvin tai soodaligniinin, pitäisi yleistyä todella paljon nopealla aikavälillä, jos halutaan saada ligniini suureen käyttöön asfalttiteollisuudessa. Pitäisi löytää myös oikea sekoitussuhde bitumin kanssa, jotta ligniinasfaltista saataisiin päälystyskohteissa hyvin työstettävää ja tiivistyvää. Ligniinibitumin kovettuminen voi olla ongelma, jos sekoitussuhde ei ole oikea. Ligniinasfaltin uusiokäytöstä pitää myös tehdä tutkimuksia, sillä asfaltin uusiokäyttö on koko ajan kasvavassa roolissa.

Tutkituista bitumeista löytyi paljon hajuja aiheuttavia yhdisteitä, mutta bitumien välillä oli myös hieman eroja. Joissain bitumeissa oli esimerkiksi paljon

enemmän ikäviä hajuja tuottavia orgaanisia yhdisteitä kuin toisissa. Rikkipitoinen yhdiste bitumeissa A ja B sekä amiiniyhdiste bitumeissa B ja E olivat mielenkiintoisia löydöksiä, sillä niitä ei löytynyt muista näytteistä. Orgaanisten yhdisteiden eriävät määrät olivat myös kiinnostavia. Suurilta osin bitumien yhdisteet olivat kuitenkin samanlaisia keskenään sisältäen paljon hiilivetyjä eri muodoissa. Jatkotutkimuksena voisi tutkia lämpötilan vaikutusta vielä enemmän ja erilaisissa lämpötiloissa. Olisiko jo 10 °C:een laskemisella minkälainen vaikutus?

Työ onnistui kohtalaisesti. Massaspektrometrillä ei saatu tarpeeksi paljon luotettavasti tunnistettuja yhdisteitä, jotta olisi voinut tehdä kunnollista vertailuja bitumien välillä. Bitumin rakenne on erittäin monimutkainen, joten sen tutkiminen vain yhdellä menetelmällä vaikuttaa todella hankalalta, jos ei mahdottomalta. Massaspektrometritunnistuksen rinnalla voisi tehdä näytteistä tunnistuksia muilla detektoreilla. Esimerkiksi FDP eli liekkifotometrinen detektori on erittäin tarkka rikkiyhdisteiden tunnistamisessa ja NPD eli typpifosforidetektori on todella tarkka typpi- ja fosforiyhdisteiden tunnistamisessa. Bitumin tarkkaa rakennetta ei vielääkään tunneta monien vuosien tutkimisen jälkeen, joten monen eri menetelmän tulokset olisi hyvä kerätä yhteen ja tulkita saatuja tuloksia yhdessä parhaimman tunnistuksen saamiseksi. Myös kolonnilla on vaikutusta tuloksiin. Matalalla kiehuvat orgaaniset yhdisteet ja raskaammat PAH-yhdisteet, eli polysykliset aromaattiset hiilivedyt hyötyisivät erilaisista kolonneista ja yhdisteiden erottelu parantuisi. [23] Uudempi hakukirjasto voisi mahdollisesti auttaa tunnistamaan yhdisteitä tarkemmin ja/tai enemmän. Vaikka NIST-kirjastot ovatkin luotettavia, on vuoden 2023 kirjastossa noin 394 000 spektriä 347 100 eri yhdisteestä, verrattuna työssä käytettyyn vuoden 2011 versioon, jossa on 243 893 spektriä 212 961 eri yhdisteestä.

Tiedon löytäminen aiheesta osoittautui yllättävän hankalaksi, sillä kenelläkään ei ole tällä hetkellä oikeasti toimivaa ja varmaa ratkaisua hajuongelmiin. Matalalämpöasfaltin yleistyminen ja joissain määrin myös ligniini osoittautuivat lupaaviksi vaihtoehdoiksi, mutta kumpikaan näistä ei pysty kokonaan poistamaan asfalttiteollisuuden hajuhaittoja, ainoastaan vähentämään niitä. Ligniini tarvitsee

myös vielä paljon lisää tutkimista ja testausta oikeassa käytössä ennen kuin sitä voisi ottaa kunnolla käyttöön. Haastattelussa Peabin asiantuntijoiden kanssa tuli puheeksi, kuinka ei ole täysin varmaa, mistä hajuhaitat oikeasti johtuvat, joten hyviä jatkotutkimusaiheita olisi esimerkiksi tutkiminen asfalttirouheen bitumin mahdollisesta palamisesta lämmitysrummussa. [23.] Hajuhaittojen alkuperän tutkiminen olisi erittäin tärkeä jatkotutkimus, syntyvätkö hajut bitumihuuruista, asfalttiaseman pakokaasupäästöistä tai esimerkiksi lämmityksen aiheuttamasta mahdollisesta palamisesta vai jostain muusta.

Lähteet

1. Asfalttieto.fi. Verkkoaineisto. <<https://asfalttieto.fi/tietoa-asfaltista/asfaltin-koostumus-ja-ainesosat/>> Luettu 5.10.2023.
2. Yleisimmät asfalttityypit. Verkkoaineisto. Peab Oy <<https://peabasfalt.fi/asfalttituotteet/yleisimmat-asfalttityypit/>> Luettu 5.10.2023.
3. Raaka-aineet. Verkkoaineisto. Pank Ry <<https://www.pank.fi/wp-content/uploads/2021/01/c2-raaka-aineet.pdf>> Luettu 13.11.2023.
4. Väisänen, Henri. 2014. Kierrätysasfaltin tekninen hyödyntäminen. Insinööriyö. Lahden ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
5. Tamminen, Tarja & Tamminen, Ari. 2012. Hajujen leviämismallinnus VE Sulkavuori. Verkkoaineisto. <https://www.ymparisto.fi/sites/default/files/documents/Sulkavuorill_LiiteraportitOsa4.pdf> Luettu 21.11.2023
6. What your nose knows. Verkkoaineisto. News in health. <<https://newsinhealth.nih.gov/2016/08/what-your-nose-knows.>> Päivitetty 2016. Luettu 22.11.2023.
7. Why odors get worse as weather warms. Verkkoaineisto. Ecosorb. <<https://ecosorbindustrial.com/why-odors-smell-worse-warm-weather/>> Päivitetty 16.5.2019. Luettu 22.11.2023.
8. Enrico Davoli, Giancarlo Bianchi, Anna Bonura & Marzio Invernizzi. 2021. Odor Emissions Factors for Bitumen-Related Production Sites. Verkkoaineisto. <<https://www.mdpi.com/2076-3417/11/8/3700.>>
9. Wet Scrubber. Verkkoaineisto. Lybover <<https://www.lybover.be/en/products/wet-scrubber/>> Luettu 26.10.2023.
10. “And the winner is...” New Initiatives and innovations shared at safety awards. Verkkoaineisto. Mineral products association. <<https://mineralproducts.org/News-CEO-Blog/2023/release03.aspx>> Päivitetty 19.1.2023. Luettu 26.10.2023.
11. Butler, Mike. 2021. X-VOCs eliminates VOCs and odor at asphalt plants. Verkkoaineisto. Blue Smoke Control. <<https://bluesmokecontrol.com/x-vocs-eliminates-vocs-and-odor-at-asphalt-plants/>> 1.4.2021. Luettu 26.10.2023.
12. Asphalt and paving odor control solutions. Verkkoaineisto. Benzaco Scientific. <<https://benzaco.com/asphalt-and-paving/>> Luettu 26.10.2023.

13. Asphalt odor control. Verkkoaineisto. Ecosorb. <<https://ecosorbindustrial.com/industries/asphalt/>> Luettu 26.10.2023.
14. Odor suppressants and eliminators with various applications. Verkkoaineisto. Asphalt Solutions. <<https://asphaltsolutions.com/products/>> Luettu 26.10.2023.
15. Koistinen, Aki. 2021. Matalalämpöasfaltin raaka-aineiden ja valmistustekniikan vaikutus asfalttipäällysteen ominaisuuksiin. Diplomityö. Tampereen yliopisto. Trepo-tietokanta.
16. Hui Yao; Yiran Wang; Junfu Liu; Mei Xu; Pengrui Ma; Jie Ji & Zhanping You. 2022. Review on Applications of Lignin in Pavement Engineering: A Recent Survey. Verkkoaineisto. <<https://frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2021.803524/full>>
17. Elena Gaudenzi; Fabrizio Cardone; Xiaohu Lu & Francesco Canestrari. 2023. The use of lignin for sustainable asphalt pavements: A literature review. Verkkoaineisto. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061822034298#b0400>>
18. Lineo by Stora Enso. Verkkoaineisto. Stora Enso. <<https://www.storaenso.com/en/products/lignin/lineo>> Luettu 15.11.2023.
19. Peab continues its journey towards climate-improved asphalt with Stora Enso's lignin. Verkkoaineisto. Stora Enso. <<https://www.storaenso.com/en/newsroom/news/2021/5/peab-continues-its-journey-towards-climate-improved-asphalt-with-stora-enso-lignin>> Päivitetty 4.5.2021. Luettu 15.11.2023.
20. Stora Enso and Peab Asphalt test wood-based binder in asphalt. Verkkoaineisto. Paper Advance <<https://paperadvance.com/bioeconomy/biomaterials/stora-enso-and-peab-asfalt-test-wood-based-binder-in-asphalt.html>> Päivitetty 7.9.2022. Luettu 15.11.2023.
21. The bitumen industry. 2015. Verkkoaineisto. Asphalt institute & Eurobitume. <https://www.eurobitume.eu/public_downloads/General/The%20Bitumen%20Industry%203rd%20edition.pdf> Luettu 16.11.2023.
22. Fuel Quality. Verkkoaineisto. Euroopan Komissio. <https://climate.ec.europa.eu/eu-action/transport/fuel-quality_en> Luettu 17.11.2023.
23. Paavilainen, Arto. Fleet manager. Peab Industri Oy & Räsänen, Maiju. Environment, health and safety manager. Peab Industri Oy. Haastattelu. 28.11.2023.

24. Zachary Deller, Subashani Maniam & Filippo Giustozzi. 2022. Sample Preparation and Analytical Methods for Identifying Organic Compounds in Bituminous Emissions. Verkkoaineisto. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9416622/>>. Luettu 13.11.2023.
25. Finnilä, Ella. 2019. Asfalttipäällysteiden suunnittelu. Opinnäytetyö. Saimaan ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
26. NIST Standard Reference Database 1A. 2011. Verkkoaineisto. <<https://www.nist.gov/system/files/documents/srd/NIST1a11Ver2-0Man.pdf>> Luettu 14.11.2023.

Näytteistä tunnistetut yhdisteet

Bitumi A:n kaikki yli 95 SI-arvon omaavat yhdisteet ovat 1-PROPENE 2-METHYL, BUTANE 2-METHYL, 1-PENTENE, PENTANE 3-METHYL, 1-PENTENE 2-METHYL, N-HEXANE, CYCLOHEXANE METHYL, NONANE, o-XYLENE, DECANE, NONANE 2,6-DIMETHYL, BENZENE 1-ETHYL-3-METHYL, TRIDECANE, UNDECANE 2,6-DIMETHYL, TRIDECANE, PENTADECANE, HEXADECANE, ETHANOL.

Bitumi A:n kaikki 90-95 SI-arvon omaavat yhdisteet ovat PENTANE 2-METHYL, ACETIC ACID, CYCLOPENTANE METHYL, CYCLOPENTENE 4-METHYL, HEXANE 2-METHYL, HEXANE 3-METHYL, CYCLOPENTANE 1,2-DIMETHYL, HEPTANE, HEPTANE 2-METHYL, TOLUENE, THIOPHENE 2-METHYL, 1-HEPTENE 2-METHYL, 1-OCTENE, HEPTANE 2,4-DIMETHYL, CYCLOHEXANE 2-PROPENYL, CYCLOHEXANE 1-ETHYL-2,3-DIMETHYL, HEXANE 2,3,4-TRIMETHYL, CYCLOPROPANE 1-METHYL-2-PENTYL, OCTANE 3,6-DIMETHYL, OCTANE 4,5-DIPROPYL, HEPTANE 2,3,4-TRIMETHYL, OCTANE 2,3,7-TRIMETHYL, 1-DECENE, BENZENE 1,2,3-TRIMETHYL, 1-OCTANOL 2-BUTYL, 1-HEXANOL 2-ETHYL, DECANE 5-METHYL, 1-UNDECENE, UNDECANE, BENZENE 1-METHYL-3-1 METHYLETHYL, DICHLOROACETIC ACID DECYL ESTER, DODECANE 2,7,10-TRIMETHYL, DECANE 3,7-DIMETHYL, DODECANE, UNDECANE 3,8-DIMETHYL, DODECANE 2,7,10-TRIMETHYL, TETRADECANE , HEXADECANOIC ACID 15-METHYL ESTER, OCTACOSANE, OCTADECANE, 9-OCTADECENOIC ACID METHYL ESTER.

Bitumi B:n kaikki yli 95 SI-arvon omaavat yhdisteet ovat 1-PROPENE 2-METHYL, BUTANE 2-METHYL, CYCLOPROPANE 1,2-DIMETHYL, 1-PENTENE, PENTANE 3-METHYL, 1-PENTENE 2-METHYL, HEXANE, CYCLOPENTANE METHYL, HEXANE 3-METHYL, 1-HEPTENE, HEPTANE, HEPTANE 2-METHYL, 1-OCTENE, OCTANE, NONANE, o-XYLENE, OCTANE 2,6-DIMETHYL, NONANE 4-METHYL, NONANE 3-METHYL, DECANE, CYCLOPROPANE NONYL, UNDECANE, UNDECANE 2,6-DIMETHYL, TRIDECANE, PENTADECANE, HEXADECANE.

Bitumi B:n kaikki 90–95 SI-arvon omaavat yhdisteet ovat ETHANOL, 2-PROPANAMINE 2-METHYL, CYCLOPENTANE, PROPANEDIOIC ACID, 3-PENTEN-2-ONE (E), CYCLOPENTENE 1-METHYL, HEXANE 2-METHYL, CYCLOHEXANE, CYCLOHEXANE METHYL, CYCLOPENTANE ETHYL, TOLUENE, THIOPHENE 2-METHYL, 1-HEPTENE 2-METHYL, CYCLOPENTANE 1-METHYL-2-(2-PROPENYL), CYCLOHEXANE 1,1,3-TRIMETHYL, HEPTANE 2,3-DIMETHYL, NONANE 4,5-DIMETHYL, HEPTANE 2,5-DIMETHYL, P-XYLENE, 1-OCTENE 2-METHYL, 1-NONENE, 1-OCTANOL 3,7-DIMETHYL, 2-METHYL-1-NONENE, 1-DECENE, BENZENE 1,2,3-TRIMETHYL, 1-OCTANOL 2-BUTYL, NONANE 2,6-DIMETHYL, 1-HEXANOL 2-ETHYL, 2-PYRROLIDINONE 1-METHYL, DECANE 4-METHYL, DECANE 2-METHYL, BENZENE 2-ETHYL-1,3-DIMETHYL, 1-DODECENE, DODECANE 2,6,11-TRIMETHYL, TETRADECANE.

Bitumi B:n matalalämpötestissä löydetyt yhdisteet yli 95 SI-arvolla ovat ETHANOL, 1-PROPENE 2-METHYL, 1-BUTENE, BUTANE 2-METHYL, 1-PENTENE, 1-PENTENE 2-METHYL, N-HEXANE, 1-HEPTENE, HEPTANE, CYCLOHEXANE METHYL, HEPTANE 2-METHYL, 1-OCTENE, OCTANE, NONANE, O-XYLENE, NONANE 3-METHYL, DECANE, UNDECANE, TRIDECANE.

Bitumi B:n matalalämpötestissä löydetyt yhdisteet 90–95 SI-arvolla ovat 2-PROPANAMINE 2-METHYL, CYCLOPENTANE, 1-PROPENE 2-METHYL, PENTANE 3-METHYL, ETHANONE 1-CYCLOPROPYL, CYCLOPENTANE METHYL, CYCLOPENTENE 1-METHYL, HEXANE 2-METHYL, CYCLOHEXANE, HEXANE 3-METHYL, TOLUENE, 1-HEPTENE 2-METHYL, 2-OCTENE, 1-HEPTENE 2,6-DIMETHYL, HEPTANE 2,3-DIMETHYL, 1-HEPTANOL 2-PROPYL, 1-DECENE 2-METHYL, 1-NONENE, HEPTANE 3-ETHYL-2-METHYL, THIOPHENE 2-METHYL, 1-OCTANOL 3,7-DIMETHYL, NONANE 4-METHYL, CYCLOPROPANE 1-HEPTYL-2-METHYL, 1-OCTANOL 2-BUTYL, CYCLOPROPANE NONYL, DICHLOROACETIC ACID DECYL ESTER, UNDECANE 2,6-DIMETHYL.

Bitumi C:n yli 95 SI-arvon omaavat yhdisteet ovat ETHANOL, 1-PROPENE 2-METHYL, 1-PENTENE 2-METHYL, N-HEXANE, CYCLOHEXANE METHYL, HEPTANE 2-METHYL, NONANE, o-XYLENE, DECANE, UNDECANE, DODECANE, TRIDECANE, PENTADECANE, HEXADECANE.

Bitumi C:n SI-arvon 90–95 omaavat yhdisteet ovat 1-PENTENE, ACETIC ACID, PENTANE 3-METHYL, 1-BUTENE 2,3-DIMETHYL, CYCLOPENTANE, CYCLOPENTANE METHYL, CYCLOHEXANE, HEXANE 3-METHYL, 1-HEPTANOL, HEPTANE, CYCLOPENTANE ETHYL, TOLUENE, 1-OCTENE, OCTANE, CYCLOHEXANE ETHYL, CYCLOHEXANE 1,1,4-TRIMETHYL, HEPTANE 2,3-DIMETHYL, HEPTANE 2,3,4-TRIMETHYL, p-XYLENE, CYCLOPROPANE, OCTANE 3,6-DIMETHYL, OCTANE 4,5-DIPROPYL, NONANE 3-METHYL, 1-DECENE, DECANE 4-METHYL, BENZENE 1,2,3-TRIMETHYL, 1-DODECENE, o-CYMENE, DICHLOROACETIC ACID DECYL ESTER, UNDECANE 2,6-DIMETHYL, DECANE 2-METHYL, DODECANE 2,6,11-TRIMETHYL, PENTADECANE 2,6,10-TRIMETHYL, HEPTADECANE.

Bitumi D:n yli 95 SI-arvon omaavat yhdisteet ovat ETHANOL, 1-PROPENE 2-METHYL, PENTANE 3-METHYL, 1-PENTENE 2-METHYL, N-HEXANE, CYCLOHEXANE METHYL, HEPTANE 2-METHYL, NONANE, o-XYLENE, OCTANE 3,6-DIMETHYL, DECANE, UNDECANE, DODECANE, TRIDECANE, PENTADECANE, HEXADECANE.

Bitumi D:n SI-arvon 90–95 omaavat yhdisteet ovat BUTANE 2-METHYL, 1-PENTENE, ACETIC ACID, CYCLOPENTENE 3-METHYL, HEXANE 2-METHYL, CYCLOPENTANE METHYL, HEXANE 3-METHYL, CYCLOPENTANE 1,2-DIMETHYL, HEPTANE, CYCLOPENTANE ETHYL, TOLUENE, 1-HEPTENE 2-METHYL, 1-OCTENE, OCTANE, 2-OCTENE, CYCLOPENTANE PROPYL, CYCLOHEXANE ETHYL, CYCLOHEXANE, HEPTANE 2,3-DIMETHYL, HEXANE 2,3,4-TRIMETHYL, CYCLOPROPANE 1-METHYL-2-OCTYL, OCTANE 4,5-DIPROPYL, OCTANE 2,5-DIMETHYL, NONANE 3-METHYL, 2-METHYL-1-NO-NENE, 1-DECENE, BENZENE 1,2,3-TRIMETHYL, 1-OCTANOL 2-BUTYL, DECANE 4-METHYL, DECANE 5-METHYL, 1-UNDECENE, p-CYMENE, 1-

DODECENE, UNDECANE 2,6-DIMETHYL, DECANE 2-METHYL, 1-TRIDECENE, DODECANE 2,7,10-TRIMETHYL, DECANE 3,6-DIMETHYL, PENTADECANE 2,6,10-TRIMETHYL, HENEICOSANE, TETRADECANE, OCTADECANE.

Bitumi E:n kaikki yli 95 SI-arvon omaavat yhdisteet ovat 1-PROPENE 2-METHYL, BUTANE 2-METHYL, HEXANE, 1-PENTENE 2-METHYL, PENTANE 3-METHYL, HEPTANE, HEPTANE 2-METHYL, 1-OCTENE, NONANE, OXYLENE, OCTANE 2,6-DIMETHYL, DECANE, UNDECANE, TRIDECANE, TETRADECANE, PENTADECANE, HEXADECANE.

Bitumi E:n kaikki SI-arvon 90–95 omaavat yhdisteet ovat ETHANOL, 2-PROPANAMINE 2-METHYL, CYCLOPENTANE, 1-PENTENE, CYCLOPENTANE METHYL, HEXANE 2-METHYL, CYCLOHEXANE, HEXANE 3-METHYL, 1-HEPTENE, CYCLOHEXANE METHYL, CYCLOPENTANE ETHYL, TOLUENE, 1-HEPTENE 2-METHYL, OCTANE, CYCLOHEXANE 1,1,3-TRIMETHYL, HEPTANE 2,3-DIMETHYL, P-XYLENE, 1-NONENE, HEPTANE 3-ETHYL-2-METHYL, NONANE 4-METHYL, NONANE 3-METHYL, 1-DECENE, BENZENE 1,2,3-TRIMETHYL, BENZENE 1-ETHYL-3-METHYL, DECANE 5-METHYL, CYCLOPROPANE NONYL, BENZENE 1-ETHYL-2,4-DIMETHYL, 1-DODECENE, UNDECANE 2,6-DIMETHYL, DECANE 2-METHYL, DODECANE 2,6,11-TRIMETHYL, PENTADECANE 2,6,10-TRIMETHYL, DODECANE 2,7,10-TRIMETHYL, OCTADECANE