

Toivo J. Kuokkanen, Jani Närhi, Jaakko Saukkoriipi, Sauli Vuoti,
Pekka Vähöja, Risto Lauhanen ja Reetta Kolppanen

Metsäkoneiden hydraulikkaöljyjen bio- hajoavuus maaperässä sekä niiden eräitä raskasmetallipitoisuuksia ja fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia

Kuokkanen, T.J., Närhi, J., Saukkoriipi, J., Vuoti, S., Vähöja, P., Lauhanen, R. & Kolppanen, R. 2003. Metsäkoneiden hydraulikkaöljyjen biohajoavuus maaperässä sekä niiden eräitä raskasmetallipitoisuuksia ja fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia. *Metsätieteen aikakauskirja* 3/2003: 291–299.

Tutkimuksessa selvitettiin erilaisten metsäkoneissa käytettävien hydraulikkaöljyjen biohajoavuutta suomalaisessa maaperässä, koneista öljyihin mahdollisesti kertyneitä raskasmetalleja sekä eräitä käytännön kannalta kiinnostavia öljyjen fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia kuten energiasisältöä, happolukua, vesipitoisuutta ja viskositeettia. Hydraulikkajärjestelmässä mukana olevalla liuennella, emulgoituneella tai liukenemattomalla vedellä sekä öljyn kohonneella happoluvulla voidaan niiden ilmetessä katsoa olevan yhteyttä metsäkoneiden tiivistevuotoihin.

Biohydraulikkaöljyjen todettiin biohajoavan maassa vuoden mittausjakson aikana nopeammin kuin perinteisten mineraaliöljypohjaisten hydraulikkaöljyjen. Kaikki käytetyt öljyt biohajosivat hieman hitaammin kuin käyttämättömät, mikä saattaa johtua öljyjen jonkinasteisesta hajoamisesta (esim. metallien katalysoima hapettuminen) metsäkoneiden hydraulikkajärjestelmissä tai kevyiden, nopeammin biohajoavien öljyjakeiden haihtumisesta. Tutkittujen öljyjen lämpöarvot olivat kapealla välillä 39–46 MJ/kg, eikä öljyjen käytöllä havaittu olevan tähän merkittävää vaikutusta. Kaikissa tutkitut metallipitoisuudet olivat erittäin pieniä (Fe < 2 mg/l, muut < 1 mg/l), tosin käytetyissä bioöljyissä esiintyi raskasmetalleja hieman enemmän kuin käyttämättömissä. Bioöljyjen vesipitoisuudet ja happoluvut kohosivat käytön myötä, mutta nyt mitatuilla happopitoisuuksilla (happoluku < 2 mg/g) ei ole käytännön merkitystä. Tutkittujen käytettyjen öljyjen viskositeetikäyttäytyminen muistutti vastaavien puhtaiden öljyjen käyttäytymistä. Kirjallisuuskatsauksen perusteella bioöljyjen epätäydellisissä hajoamisreaktioissa voi muodostua erilaisia luonnolle haitallisia yhdisteitä (karboksyylihappoja, alkoholeja, formaldehydiä ja metaania).

Asiasanat: biohajoavat hydraulikkaöljyt, metsäkoneet, ympäristövaikutukset

Yhteystiedot: *Kuokkanen, Närhi, Saukkoriipi, Vuoti ja Vähöja*, Oulun yliopisto, kemian laitos, PL 3000, 90014 Oulu; *Lauhanen*, Metsäntutkimuslaitos, Parkanon tutkimusasema, Kaironientie 54, 39700 Parkano ja *Seamk*, Metsäalan yksikkö, Tuomarnientie 55, 63700 Ähtäri; *Kolppanen*, Metsäntutkimuslaitos, Kannuksen tutkimusasema, PL 44, 69101 Kannus
Hyväksytty 25.6.2003

I Johdanto

Hakkuukoneissa ja kuormatraktoreissa käytettävien öljyjen ympäristövaikutukset ovat herättäneet viime vuosina lisääntyntä keskustelua. Bioöljyjen aiheuttamia ongelmia metsäkoneissa on tiedostettu ja raportoitu (mm. Lauhanen 1997, Rajamäki ym. 1997, Davner 1998). Bioöljyjen käytön lisääntymisen myötä myös niiden luontoon joutumisen todennäköisyys on kasvanut. Tämän vuoksi metsäkoneissa käytettävien biohajoavien öljyjen mahdollisista haitallisista ympäristövaikutuksista on keskusteltu osana pohjavesien ja muun ympäristön suojelua. Tietämämme mukaan näitä asioita ei ole kuitenkaan maassamme aiemmin tutkittu ja raportoitu. Teräketjuöljyjen osalta Lauhanen ym. (1998 ja 2000) ovat todenneet kasviöljypohjaisten öljyjen (mäntyöljy, rypsiöljy) biohajoavan maaperässä perinteisiä mineraaliöljyjä nopeammin. Biohajoavuudella kuvataan sitä, kuinka suuri osa öljyistä hajoaa vaarattomiksi aineiksi tietyssä ajassa ennalta määritetyissä olosuhteissa.

Metsäkoneissa käytettävät öljyt ovat mineraaliöljypohjaisia tai niistä kemiallisten prosessien avulla syntetisoituja tai kasviöljypohjaisia öljyjä tai niistä syntetisoituja estereitä (Lämsä 1995). Mineraaliöljyt koostuvat mm. alifaattisista tai aromaattisista hiilivedyistä. Yksirenkaiset yhdisteet ovat bentseenejä ja kaksirenkaiset naftaleeneja (Alexander 1977, Lämsä 1995). Salminen ym. (2001) ovat tutkineet äskettäin naftaleenin, toluenin ja oktakosaanin biohajoamista.

Esterijohdannainen syntetisoidaan rasvahaposta ja alkoholista. Kyseisessä reaktiossa muodostuu myös vettä, kuten reaktioyhtälöesimerkki 1 osoittaa (Alexander 1977):



Kemiallisen rakenteensa vuoksi bioöljyt biohajoavat nopeammin kuin mineraaliöljypohjaiset öljyt (Alexander 1977, Lämsä 1995). Aikaisemmissa kenttäkokeissa näin on havaittu moottorisahan eri teräketjuöljyjen tapauksessa (Lauhanen ym. 1998 ja 2000). Mineraaliöljykin on siis ”biohajoava yhdiste”, joka biohajoaa aikanaan, mikäli öljyllä ei ole tuhottu maaperän bakteeri- ja muuta mikrobitoimintaa (Nevala 1995). Esimerkiksi entisessä Neuvosto-

liitossa öljyntuotantoalueen vuoto näkyi suoekosysteemissä vielä 30 vuoden kuluttua onnettomuudesta. Suolla kasvoi vain tupasvillaa mustien öljyläikkien keskellä (Bleuten ym. 1998).

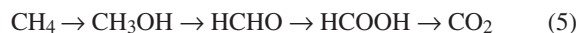
Esterit R'COOR hajoavat maaperän vedessä ensin rasvahapoksi ja alkoholiksi (Kiviniemi 1998). Alkoholeista ROH ja karboksyylihapoista R'COOH muodostuu useamman välivaiheen kautta metaania CH₄ ja hiilidioksidia CO₂ reaktioyhtälöiden 2 ja 3 mukaisesti. Karboksyylihapon hajoaminen on varmennettu radioaktiivisen hiili-isotoopin ¹⁴C avulla.



Metaani reagoi edelleen hapen kanssa vedeksi ja hiilidioksidiksi:



Öljyn hajoaminen metaaniksi on siis keskeinen biohajoamisen osaprosessi (Alexander 1977, Salminen ym. 2001). Toisaalta metaanista voi muodostua ensin metanolia, sitten formaldehydiä, tästä edelleen happoa ja lopuksi hiilidioksidia reaktiosarjan 5 mukaisesti (Alexander 1977).



Mineraaliöljyn biohajoavuusasteeksi määritettiin laboratorio-olosuhteissa 26 prosenttia alkuperäisestä määrästä 86 päivän mittausjakson aikana (Salminen ym. 2001). Dieselöljyn hiilivedyt nonaanista heksakosaaniin hävisivät maasta 90 päivän aikana laboratorio-oloissa (Palmroth ym. 2001). Torjunta-aineiden hiilirenkaasta mikrobit voivat muodostaa myös naftaleeneja. Kaksirenkaisista yhdisteistä eräät mikrobit voivat muodostaa nelirenkaisia dimeerejä (Alexander 1977). Hapettomassa maassa rengasyhdisteet säilyvät pitkään (Alexander 1977, Bleuten ym. 1998). Käytännössä rengasyhdiste tarvitsee happea hajotakseen maassa. Myös typen, rikin ja kloorin yhdisteet voivat osallistua maan hiilivetyjen hajoamisprosesseihin. Toisaalta niitä voi olla esimerkiksi maahan kulkeutuneissa torjunta-aineissa (Alexander 1977). Maassa tapahtuu siis

useita hiiliyhdisteiden kiertoon liittyviä kemiallisia reaktioita. Toisaalta on muistettava, että öljy ei ole kemiallisesti yksiselitteinen käsite, vaan siinä on lukematon määrä erilaisia hiilivetyjä ja muita hiilen yhdisteitä (Alexander 1977).

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää metsäkoneissa käytettävien sekä uusien että käytettyjen hydraulikkaöljyjen biohajoavuutta maaperässä. Lisäksi tavoitteena oli selvittää öljyihin koneista mahdollisesti kertyneitä raskasmetalleja. Tavoitteena oli myös määrittää eräitä öljyjen käyttökelpoisuuden kannalta tärkeitä fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia kuten palamislämpöjä (lämpöarvo), vesipitoisuuksia, happolukuja ja viskositeettejä. Tavoitteen ei ollut tehdä öljyjen vertailututkimusta.

2 Aineisto ja menetelmät

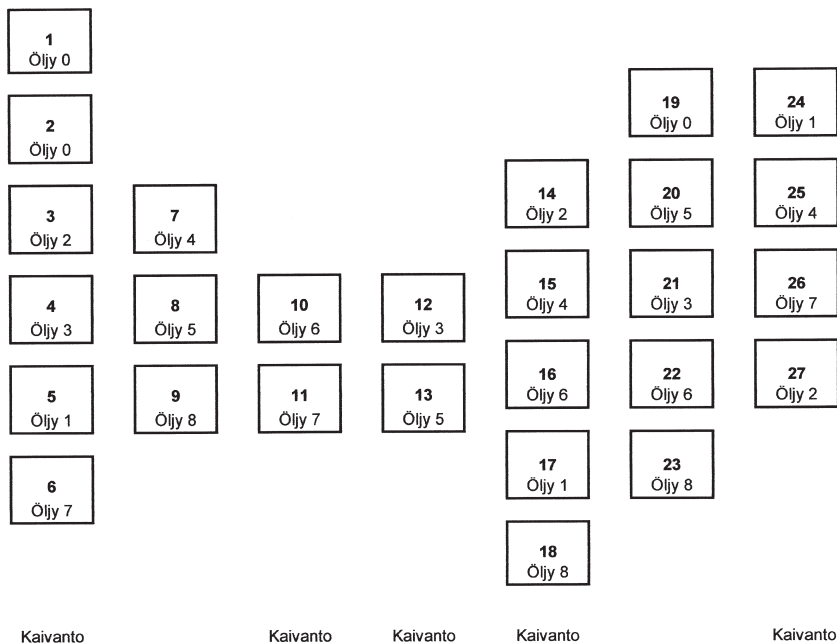
Koejärjestely toteutettiin maanomistajan (Kannuksen kaupunki) ja alueellisen ympäristökeskuksen luvalla Kannuksen kaatopaikan metsityskokeella kesäkuusta 2000 kesäkuuhun 2001 (kuva 1). Mu-

kana oli 10 hydraulikkaöljyä sekä yksi biohajoava teräketjuöljy (taulukko 1). Hydraulikkaöljyistä yksi edusti käytettyä ja vastaavaa käyttämätöntä mineraaliöljypohjaista tuotetta. Kaikki muut olivat bioöljyjä. Käytetyt öljymäärät olivat öljytön vertailu sekä hydraulikkaöljyletkun katkeamisen vaikutusta jäljittävä taso 32 t/ha eli 3,2 litraa neliometriä kohti. Kustakin öljykäsittelystä oli kolme toistoa.

Maanäytteet otettiin 20 cm:n syvyydestä kokeen alussa, sitten viikon ja kahden viikon kuluttua kokeen perustamisesta sekä sen jälkeen kuukauden välein talvikautta lukuun ottamatta.

Öljypitoisuudet, joiden avulla voitiin seurata öljyjen biohajoavuutta, määritettiin Oulun yliopiston kemian laitoksella vesianalyysistandardista SFS-3010 kehitellyllä FTIR-menetelmällä Bruker IFS 66 -laitteistoa käyttäen (Sarpola ja Kuokkanen 1991). Menetelmässä öljyt uutetaan hiilitetrakloridiin (CCl_4) ja IR-absorptioiden summa aaltoluvuilla 2960 ja 2925 cm^{-1} mitataan.

Öljynäytteiden 1–11 lämpöarvot määritettiin vähintään kaksoismäärittäisinä pommikalorimetrillä sekä Oulun yliopiston kemian laitoksella (Gallenkamp CB-370) että Kannuksen Metsäntutkimus-



Kuva 1. Kaatopaikan metsityskokeen koekartta.

Taulukko 1. Tutkimuksessa käytettyjen metsäkoneiden hydraulikkaöljyjen luokittelu sekä niiden ominaispalamislämmöt, vesipitoisuudet ja happoluvut.

Näytteen numero ^{a)}	Biohajoava/mineraaliöljy	Uusi/käytetty	Ominaispalamislämpö (MJ/kg) ^{b)}	Vesipitoisuus (mg/l)	Happoluku (mg/g) ^{c)}
1	Biohajoava 1	Käytetty 1 n. 1000 h Valmet ajokone	40,4	520	0,45
2	Biohajoava 1	Käytetty 2 n. 1000 h Ponsse hakkuukone	39,9	406	0,42
3	Biohajoava 1	Uusi	40,0	361	0,22
4	Mineraaliöljy	Käytetty 3175 h Valmet hakkuukone	45,4	115	0,45
5	Mineraaliöljy	Uusi	46,3	111	0,60
6	Biohajoava 2	Käytetty 500 h Timberjack hakkuukone	40,5	400	0,60
7	Biohajoava 2	Uusi	40,4	267	0,47
8	Biohajoava	Uusi teräketjuöljy	40,3	505	17,2
9	Biohajoava 3	Uusi	40,0	357	1,56
10	Biohajoava 4	Uusi	39,7	379	0,57
11	Biohajoava 5	Uusi	39,5	375	1,90

^{a)} Näytteet 1–3 Nesteen, 4–7 TB:n, 8 Ekopinen sekä 9–11 Shellin tuotteita. Kyseessä ei ole öljyjen vertailukoe eikä markkinatutkimus.

^{b)} Oulun yliopiston kemian laitoksella ja Kannuksen Metlalla mitattujen arvojen keskiarvo

^{c)} Potentiometrisen (pH) ja indikaattorimäärityksen (fenoliftaleiini) keskiarvo

asemalla (Leco AC-300) bentsoehappoa kalibrointiaineena käyttäen. Interkalibrointi osoitti tulosten olevan hyvin sopusoinnussa keskenään, joten taulukossa 1 esitetyt arvot ovat näiden kahdessa eri paikassa mitattujen arvojen keskiarvoja.

Öljyjen raskasmetallipitoisuudet määritettiin Philips PU 7000 ICP-OES -laitteistoa käyttäen menetelmällä, joka on Oulun yliopiston kemian laitoksella kehitetty prof. Paavo Perämäen johdolla (Kuokkanen ym. 1998 ja Kuokkanen ym. 2001). Kyseessä on ns. suora menetelmä, joka perustuu öljyjen laimentamiseen kerosiinilla (1/10-laimennus), jolloin erityistä näyttematriisin hajotusta ei tarvita.

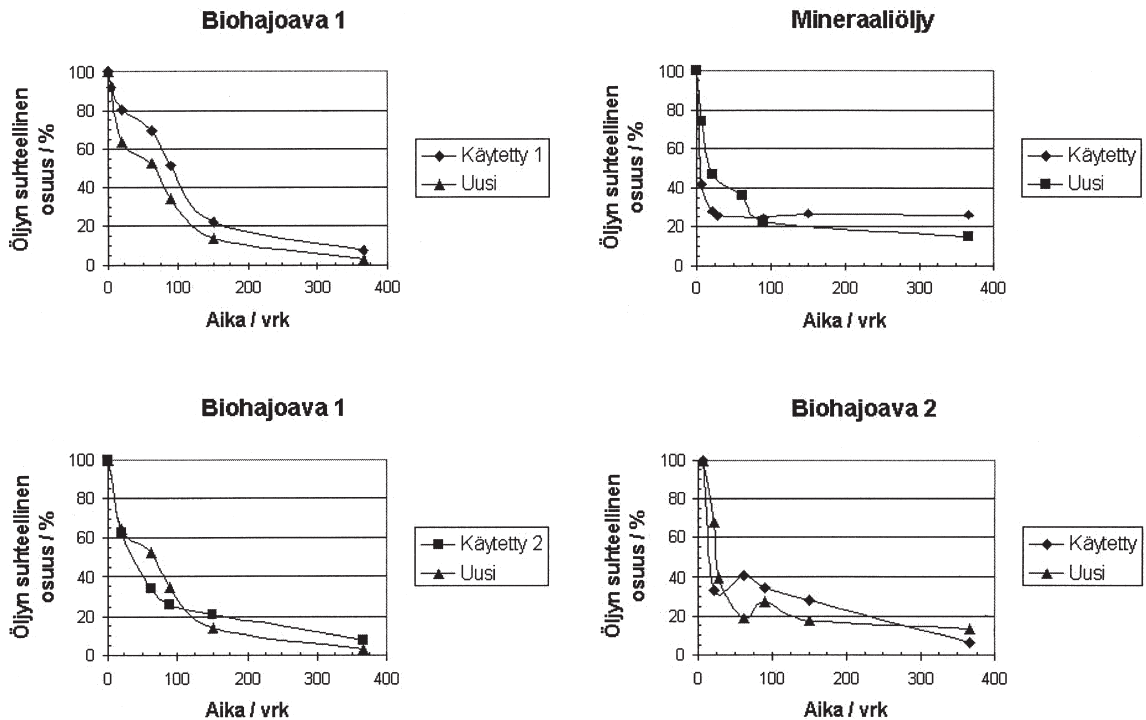
Öljyjen happolukujen määrittämisessä sovellettiin eurooppalaista standardia (EN 12634:1998), jossa liuotinseoksena käytetään dimetyylisulfoksidin DMSO (1 osa), 2-propanolin (8 osaa) ja toluenin (7 osaa) seosta. Määritykset suoritettiin sekä potentiometrisesti (pH-mittaus) että tavanomaisena happo-emästitrauksena fenoliftaleiinia indikaattorina käyttäen. Happoluku lasketaan emäskulutuksesta yhtälön 6 avulla:

$$\text{happoluku} = \frac{V_{\text{KOH}} \times c_{\text{KOH}} \times M_{\text{KOH}} \times 1000}{m_{\text{näyte}}} \text{ (mg/g)} \quad (6)$$

missä V_{KOH} (dm³) = KOH-liuoksen (konsentraatio = c_{KOH}) kulutus ekvivalenttikohdassa, M = kaliumhydroksidin moolimassa (g/mol), $m_{\text{näyte}}$ = näytteen massa (g).

Öljyjen vesipitoisuudet määritettiin kaksoismäärityksinä Karl Fischerin menetelmällä Mettler Toledo DL36 KF Coulometer -automaattititraattoria käyttäen. Suljetussa laitteistossa vesi (kosteus) reagoi jodin (I₂) ja rikkidioksidin (SO₂) kanssa metanolin ja emäksen läsnäollessa. Coulometrisessa Karl Fischerin menetelmässä jodi valmistetaan elektrolyytisesti jodidista (I⁻).

Öljyjen dynaamiset viskositeetit yksikössä (cP) eli senttipoise määritettiin standardisoidulla ASTM-D-2983-menetelmällä viidessä eri lämpötilassa Brookfieldin rotaatioviskosimetriä ja sopivaa spindeliä ja pyörimisnopeutta käyttäen termostoimalla mittausysteemi ensin haluttuun lämpötilaan.



Kuva 2. Tutkimuksessa käytettyjen metsäkoneiden hydraulikkaöljyjen biohajoavuus maaperässä.

3 Tulokset

3.1 Öljyjen biohajoavuus maaperässä

Vuoden mittausjakson aikana bioöljyjen havaittiin häviävän nopeammin kuin mineraaliöljyjen (kuva 2). Valmet hakkuukoneessa ollut mineraaliöljy biohajosi kaikkein hitaimmin. Mineraaliöljystä oli vuoden kuluttua jäljellä noin 24 %.

Yhtä bioöljyä lukuun ottamatta uusi käyttämätön öljy biohajosi hieman nopeammin kuin vastaava käytetty öljy. Tulos antoi viitteitä siitä, että jonkinasteista biohajoamista oli tapahtunut jo koneen hydraulikkajärjestelmässä. Korkealla lämpötilalla on täten varmaan oma vaikutuksensa. Johtopäätös koskee sekä bioöljyjä että mineraaliöljyjä. Käytetyn öljyn osalta koneiden välillä oli eroja biohajoavuudessa.

3.2 Öljyjen lämpöarvot (ominaispalamlämmöt, MJ/kg)

Palamislämpökokeet osoittivat, että kaikki tutkitut öljyt paloivat erinomaisesti, joten käytetyt öljyt soveltuvat tämän perusteella hyvin myös lämpöenergian tuottamiseen. Tulokset osoittavat, että kaikkien tässä työssä tutkittujen öljyjen lämpöarvot ovat kapealla välillä 39–46 MJ/kg, joten niiden käyttö ja pieni vesipitoisuus (taulukko 1) eivät ole vaikuttaneet merkittävästi energiasisältöön. Merkittävän vesipitoisuuden voidaan olettaa pienentävän olennaisesti palamislämpöä.

3.3 Öljyjen raskasmetallipitoisuudet

Saadut tulokset (taulukko 2) antoivat vain lieviä viitteitä raskasmetallien kertymisestä biohydraulikkaöljyihin. Aikaisemmissa tutkimuksissa on havaittu selkeästi suurempia metallipitoisuusarvoja (Kuok-

Taulukko 2. Tutkittujen metsäkoneiden hydraulikkaöljyjen raskasmetallipitoisuudet ICP-OES:llä määritettynä, määrittämissärajana 0,1 mg/l (ks. näytteet taulukossa 1).

Näyte	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	V (mg/l)	Fe (mg/l)
Näyte 1	<0,1	<0,1	0,43 ± 0,01	<0,1	0,21 ± 0,04	<0,1	1,86 ± 0,01
Näyte 2	<0,1	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,02	<0,1	0,15 ± 0,04	<0,1	1,71 ± 0,03
Näyte 3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Näyte 4	<0,1	0,27 ± 0,01	0,35 ± 0,01	<0,1	0,22 ± 0,06	<0,1	1,09 ± 0,02
Näyte 5	<0,1	0,13 ± 0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Näyte 6	<0,1	<0,1	0,48 ± 0,01	<0,1	0,34 ± 0,19	<0,1	1,43 ± 0,01
Näyte 7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Näyte 8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Näyte 9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Näyte 10	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Näyte 11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

kanen ym. 1998, Kuokkanen ym. 2001 ja Vähäoja ym. 2002). Kuitenkin esimerkiksi käytetyllä bioöljyllä 1 näytteissä nro 1 ja 2 rautapitoisuudet olivat 1,71 ja 1,86 mg/l, kun sama käyttämättömän öljyn (näyte nro 3) vertailuarvo oli alle 0,1 mg/l. Kaikkien käytettyjen hydraulikkaöljyjen, sekä bio- että mineraaliöljyjen, rautapitoisuudet olivat yli 1 mg/l, ollen korkeampia kuin uusien öljyjen vertailuarvo, joka oli kaikille tutkituille öljyille alle 0,1 mg/l.

Kaikki tutkitut käytetyt öljyt sisälsivät hieman myös kromia, kun taas uusissa öljyissä ei kromia havaittu (arvo alle 0,1 mg/l). Myös kaikkien öljyjen kupari- ja lyijypitoisuudet kohosivat hieman käytön myötä, mutta eri öljyjen välillä ei ollut selviä eroja. Vanadiini- ja nikkelpitoisuudet jäivät kaikissa tutkituissa tapauksissa määrittämissärajana 0,1 mg/l alapuolelle.

3.4 Happoluvut

Kaikki mitatut happoluvut olivat hyvin pieniä (taulukko 1). Käytetyillä hydraulikkaöljyillä happoluvut olivat hieman suurempia kuin vastaavilla käytämättömillä tuotteilla. Esimerkiksi ensimmäisen öljyn (näytteet 1 ja 2) tapauksessa käytetyn öljyn määritetty happoluku 0,40–0,43 mg/g oli vain kaksinkertainen vastaavan uuden öljyn (näyte 3) happolukuun 0,22 mg/g verrattuna. Vertailun vuoksi todettakoon, että uuden teräketjuöljynä käytettävän, mäntyöljystä valmistetun esterin (kts. tasapainoreaktio 1) happoluvuksi määritettiin 17,2 mg/g.

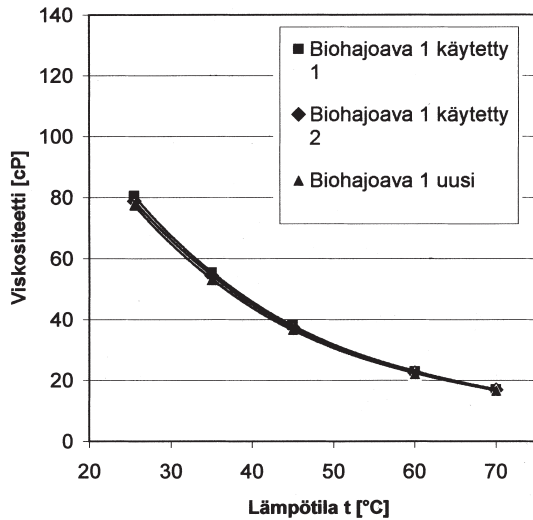
Tuorevoitelussa voidaan hyväksyä korkeampia happolukuja kuin ”kestovoitelussa”.

3.5 Vesipitoisuudet

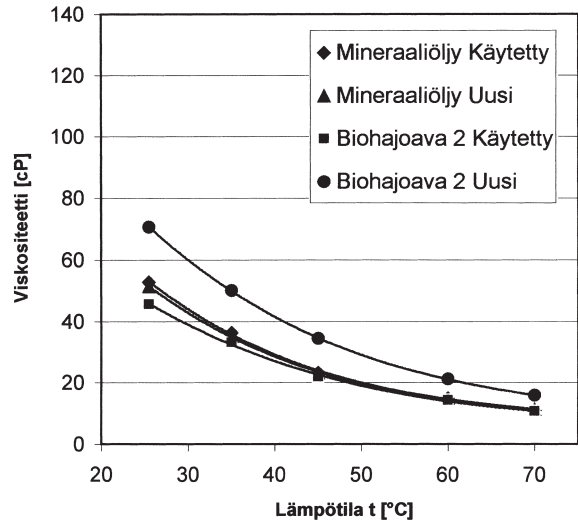
Öljyjen vesipitoisuusarvot (taulukko 1) osoittavat, että mineraalipohjaisen hydraulikkaöljyn, sekä uuden (näyte 5) että käytetyn (näyte 4), vesipitoisuudet ovat selvästi pienemmät kuin kaikkien biohydraulikkaöljyjen arvot. Lisäksi kaikkien käytettyjen öljyjen vesipitoisuudet ovat suuremmat kuin vastaavien uusien (vrt. näyte 3, uusi: 361 mg/l ja näyte 1, vanha: 520 mg/l). Reaktioyhdistelmä 1 ja olosuhteet huomioiden on oletettavaa, että metsäkoneiden hydraulikkaöljyjen vesipitoisuudet kasvavat öljyn käyttöä jatkua. Esimerkiksi hydraulikkajärjestelmään kerääntyvä kondenssivesi voi kasvattaa öljyjen vesipitoisuutta aiheuttaen tätä kautta mahdollisesti niiden käytölle omat rajoituksensa.

3.6 Viskositeetit

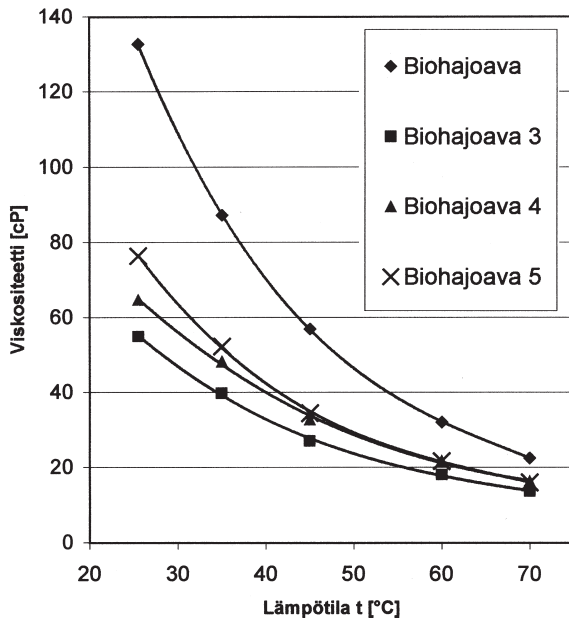
Kuvissa 3–5 on esitetty tässä tutkimuksessa käytettyjen öljyjen viskositeetit lämpötilan funktiona. Kuvat osoittavat, että kaikkien tutkittujen öljyjen viskositeetit pienenevät selkeästi ja säännöllisesti, noudattaen asymptoottista käyttäytymistä. Tässä tutkittujen käytettyjen öljyjen viskositeettimuutokset eivät olennaisesti poikkea vastaavien uusien öljyjen



Kuva 3. Tutkimuksessa käytettyjen öljyjen 1–3 (kts. taulukko 1) dynaamiset viskositeetit.



Kuva 4. Tutkimuksessa käytettyjen öljyjen 4–7 (kts. taulukko 1) dynaamiset viskositeetit.



Kuva 5. Tutkimuksessa käytettyjen öljyjen 8–11 (kts. taulukko 1) dynaamiset viskositeetit.

viskositeettikäyttäytymisestä. On oletettavaa, että mikäli öljyjen koostumuksessa tapahtuu käyttöiän kasvaessa olennaisia muutoksia, sen vaikutus näkyy selkeästi erityisesti korkeissa lämpötiloissa, joissa myös öljyjen käyttöominaisuudet ratkaisevasti huononevat.

4 Tulosten tarkastelu

Vastaavia tuloksia ei ole Suomen olosuhteissa aikaisemmin esitetty, eikä näin ollen vertailukohtia tuloksille voida esittää. Tuloksia ei myöskään tule tarkastella öljyjen myynnin ja markkinoinnin kannalta. Biohajoavat hydraulikkaöljyt hajosivat maaperässä mineraaliöljyä nopeammin vuoden tarkastelujakson aikana. Tuloksissa ilmeni kuitenkin luonnonolojen aiheuttamaa vaihtelua. Öljyn imeytyminen maaperään todennäköisesti vaihteli samankin koeruudun sisällä maaperän ominaisuuksien pienvaihtelun myötä. Toisaalta maanäytettä ei voitu ottaa kuin kerran samasta näytteenottopaikasta. Biohajoamistulokset ovat kuitenkin samansuuntaisia kuin aikaisemmin on havaittu teräketjuöljyillä (Lauhanen ym. 1998 ja 2000).

Käytettyjen öljyjen hitaampi biohajoaminen vastaaviin uusiin verrattuna saattaa johtua öljyjen jonkinasteisesta hajoamisesta tai etenkin kevyempien, nopeammin biohajoavien öljyjakeiden haihtumisesta kuumassa hydraulikkajärjestelmässä, joten käytettyjen öljyjen biohajoaminen maaperässä mahdollisen öljyvahingon seurauksena tapahtuukin hieman hitaammin kuin uusia öljyjä käyttäen on mallinnettu. Tulos saattaa toisaalta kytkeytyä myös bioöljyjen metsäkoneissa aiheuttamiin hydraulikkakomponenttien vaurioihin. Syiden selvittelyssä, joita tällä hetkellä voidaan vain arvailla, on tarkoitus tulevaisuudessa määrittää vauriotilanteissa öljyjen metalli-, kiintoaine- ja vesipitoisuuksia ja happolukuja sekä muita fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia kuten pintajännitys, tiheys, sähkönjohtavuus ja jähmettymispiste.

Eri öljyjen biohajoaminen ei tapahdu luonnossa täydellisesti ihanteellisissa olosuhteissa, jolloin tuotteina olisivat vain hiilidioksidi ja vesi aerobisissa olosuhteissa ja lisäksi vielä metaani anaerobisissa olosuhteissa. Tästä johtuen syvälinen biohajoavuustuotteiden analyysi ja menetelmäkehittäminen on jatkossa tarpeen tehdä perusteellisesti omana tutkimushankkeenaan. Tämän tutkimuksen yhteydessä tehty kirjallisuuskatsaus antoi kuitenkin viitteitä bioöljyjen biohajoamisen yhteydessä mahdollisesti syntyvistä luonnolle haitallisista orgaanisista hajoamistuotteista (karboksyylihappoja, alkoholeja, formaldehydiä ja metaania).

Palamislämpöjen kohdalla havaittiin, että käytettyjen hydraulikkaöljyjen lämpöarvot ovat samansuuruisia kuin vastaavien uusien. Tulos on erittäin mielenkiintoinen ja se osoittaa sopusoinnussa tutkimusryhmän muiden, toistaiseksi julkaisemattomien tutkimusten kanssa, että käytetyt ongelmajätteiksi luokiteltavat metsäkoneöljyt ovat polttoaineina yhtä arvokkaita kuin vastaavat uudet öljyt tai kevyt polttoöljy.

Lievästi kohonneet rautapitoisuudet käytetyissä bioöljyissä ilmensivät sitä mahdollisuutta, että todennäköisesti kulumisen seurauksena varsinkin bioöljyyn oli kertynyt hydraulikkajärjestelmästä rautaa. Mistä lähteestä lievästi kohonneet rautapitoisuudet sitten olivat peräisin, jäi avoimeksi. Öljyjen raskasmetallipitoisuuksien analysointi eri koneissa, eri öljyillä ja etenkin eri käyttötuntimäärillä aina öljynvaihtoon asti tarvitsee oman tutki-

muksensa, jolloin käytön vaikutukset tulevat selvemmin näkyviin.

Käytettyjen bioöljyjen happoluviissa havaittiin pientä kohoamista, mikä osoittaa bioöljyn hydrolysoituneen reaktioyhtälön 1 käänteisreaktiolla vastaavaksi karboksyylihapoksi ja vedeksi. Happon voi syövyttää hydraulikkajärjestelmää ja toisaalta vesi voi vaurioittaa hydraulikkajärjestelmää varsinkin pakkasella. Tässä tutkimuksessa havaituilla kohonneilla happolukuarvoilla ei kuitenkaan ole käytännön merkitystä.

Kiitokset

Kirjoittajat haluavat esittää parhaimmat kiitokset Koneyrittäjien liitolle, Stora Enso Oy:lle, Timberjack Finland Oy:lle, Metsähallitukselle sekä Metlalle hankkeen taloudellisesta tukemisesta. Kiitokset myös Ekopinen Hannu Kokolle ja Shellin Jukka Hasuselle. Koneyrittäjien liiton toimialapäällikkö ja varatoimitusjohtaja Simo Jaakkolalle erityiskiitokset hänen aktiivisesta osallistumisestaan tutkimuksen seurantaan. Prof. Paavo Perämäkeä ja hänen johtamaansa Oulun yliopiston Hivenainelaboratoriota kiitämme ICP-OES analytiikasta. Seinäjoen ammattikorkeakoulun metsäalan yksikölle (Tuomarniemi) kiitokset kirjoitustyön infrastruktuurista käsikirjoituksen viimeistelyn aikana.

Kirjallisuus

- Alexander, M. 1977. Transformation of hydrocarbons. Julkaisussa: Introduction to soil microbiology. Second edition. Wiley and Sons, Inc. s. 203–222.
- Bleuten, W., Wiersma, E., Lapshina, E., Shinkarenko, V. & Ivens, W. 1998. Natural remediation processes in peat bog ecosystems after oil spills in West-Siberia. Julkaisussa: Sopo, R. (toim.). Proceedings of the International Peat Symposium 'The Spirit of Peatlands – 30 Years of the International Peat Society', Jyväskylä, Finland, 7–9 September, 1998. s. 41–42.
- Davner, L. 1998. Vegoljorna på väg ut? Skogen 8: 50–51.
- Kuokkanen, T., Välimäki, I., Perämäki, P. & Illikainen,

- M. 1998. Combustion of waste oils. Determination of heavy metals in used lubricating oils by ICP-AES for finding of indicator metals. *Kemian Päivät*, November 3–5, 1998, poster ja tiivistelmä 2P1.7.
- , Perämäki, P., Välimäki, I. & Rönkkömäki, H. 2001. Determination of heavy metals in waste lubricating oils by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 81, 2001: 89–100.
- Lauhanen, R. 1997. Biohajoavista hydraulikkaöljyistä saatava korvaus. *Koneyrittäjä* 6: 42–43.
- , Kuokkanen, T., Lehtinen, M., Kolppanen, R. & Sarpola, S. 1998. Metsätyössä käytettävien öljyjen ympäristövaikutukset. *Teho* 4, 1998: 32–34.
- , Kolppanen, R., Takalo, S., Kuokkanen, T., Kola, H. & Välimäki, I. 2000. Effect of biodegradable oils on forest environment and forest machines. *International Scientific Conference on Forest and Wood Technology vs. Environment*, Brno, Czech Republic, November 20–22, 2000. s. 203–206.
- Lämsä, M. 1995. Environmentally friendly products based on vegetable oils. Helsinki University of Technology, Technical Biochemistry Report 2. 86 s.
- Nevala, K. 1995. Öljyllä saastuneen maan puhdistaminen mikrobiologisella menetelmällä. Fysikaalisen kemian pro gradu -tutkielma. Oulun yliopisto, kemian laitos. Moniste. 72 s.
- Palmroth, M., Pichtel, J., Puhakka, J. & Tuhkanen, T. 2001. Enhanced phytomediation of diesel fuel contaminated soil. *Julkaisussa: Lehtonen, T., Salminen, J-P. & Pihlaja, K. (toim.). Proceedings Fifth Finnish Conference of Environmental Sciences, Turku, May 18–19, 2001. s. 46–49.*
- Rajamäki, J., Kariniemi, A. & Ojala, T. 1997. Biohajoavien öljyjen käyttö metsäkoneissa ja puutavara-autoissa. *Metsätehon raportti* 27. 16 s. + liitteet.
- Salminen, J.M., Tuomi, P.M. & Jörgensen, K.S. 2001. Evidence for natural attenuation of petroleum hydrocarbons in boreal soil. *Julkaisussa: Lehtonen, T., Salminen, J-P. & Pihlaja, K. (toim.). Proceedings Fifth Finnish Conference of Environmental Sciences, Turku, May 18–19, 2001. s. 38–41.*
- Sarpola, S. & Kuokkanen, T. 1991. Haihtumattoman öljyn ja rasvan kokonaispitoisuuden määrittäminen infrapunaspektrometrisesti maa- ja vesinäytteistä. Oulun yliopiston ongelmajätehuolto. *Tutkimusraportti*. 6 s.
- Vähöja, P., Kuokkanen, T., Perämäki, P. & Lahdelma, S. 2002. Determination of constitution and properties of certain lubricants in diagnosis of machine condition. *Kemian Päivät*, November 12–14, 2002, poster ja tiivistelmä 4P2.

15 viitettä