

Analytiikkapäivät 13.9.2011 Kokkolassa

# Hiukkasten päästömääräykset ja mittausmenetelmät puun pienpoltossa

Terhi Kaivosoja

Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratorio



ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO

# Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratorio

## Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratorio

- FT Jorma Jokiniemi, laboratorion johtaja
- Anita Kajander, projektisihteeri
- Jaana Hirvensalo-Kivinen, projektikoordinaattori
- Pentti Willman, laboratorioinsinööri

## Nanohiukkaset

- FT Anna Lähde
- FM Jarno Ruusunen
- FM Mirella Miettinen
- FM Tiina Torvela
- FM Tommi Karhunen
- FM Mika Ihalainen

## Aerosolimallinnus

- FM Tarmo Koponen

## Polttoprosessien pienhiukkaset

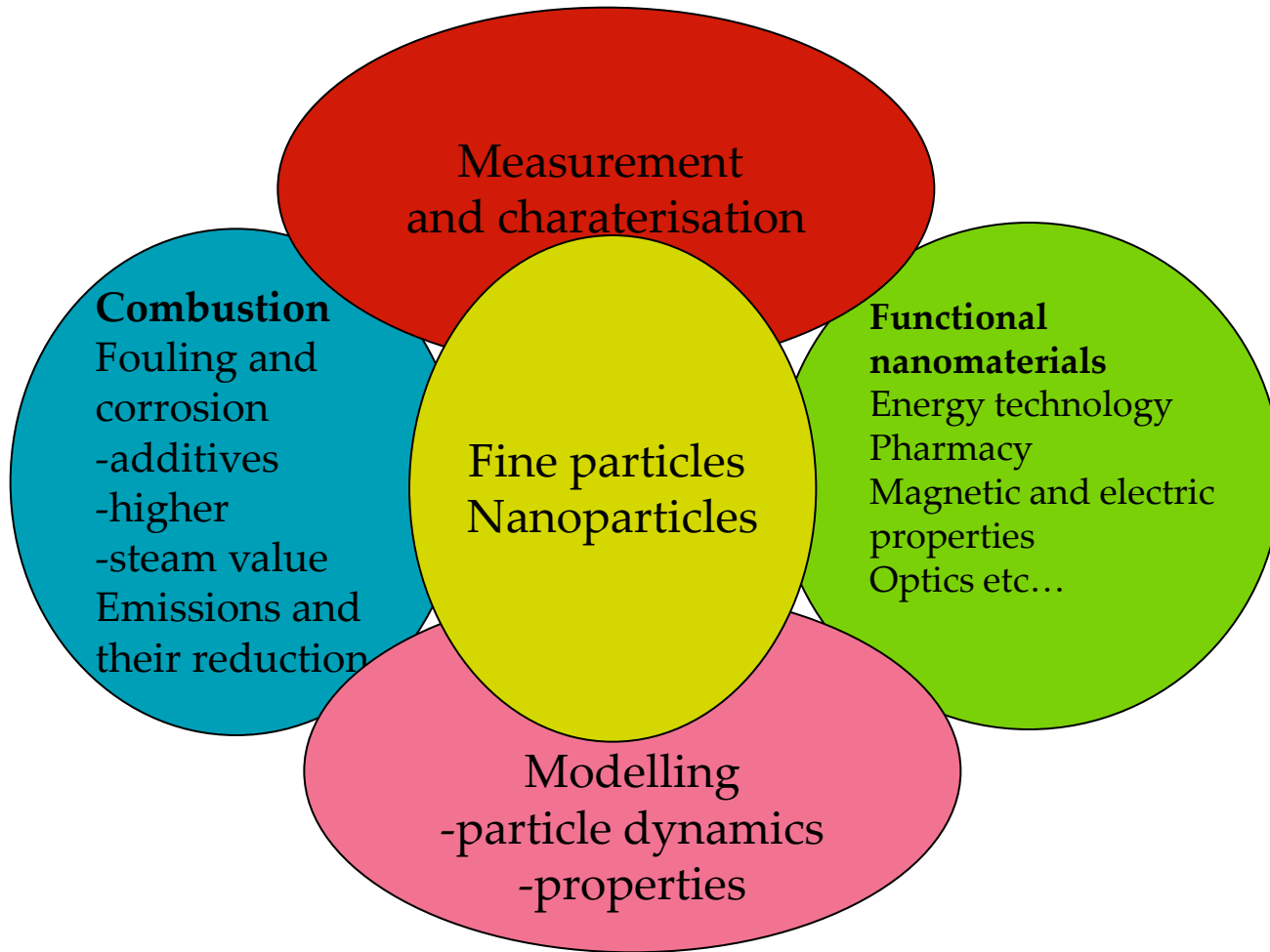
- FT Jarkko Tissari
- FT, DI Olli Sippula
- FM Heikki Lamberg
- FM Jani Leskinen
- FM Kari Kuuspallo
- DI Tapio Kettunen
- FM Annika Hukkanen
- FM Terhi Kaivosoja
- Fil. yo. Ilpo Nuutinen

Perustettu 2005, jolloin Jorma Jokiniemi nimitettiin pienhiukkastekniikan professoriksi (50 % ymp.tiede, 50 % VTT Päästöjen hallinta)



---

# Tutkimusstrategia 2009 – 2013



---

# Sisältö

- Pienpolton päästömääräykset
- Miksi hiukkasia mitataan (taustaa)
- Hiukkasten mittaaminen
  - Hiukkasten näytteenotto
  - Näytteen laimennus
  - Hiukkasten mittaus- ja analyysitekniikat
- Yhteenveto

---

# EU:n ilmasto- ja energiapaketti

EU:n yhteiset tavoitteet ja velvoitteet vuoteen 2020 mennessä:

- vähentää kasvihuonekaasupäästöjä 20 prosenttia vuoden 1990 tasosta (30 prosenttia, jos muut maat sitoutuvat vastaaviin velvoitteisiin kv. tasolla)
- lisätä energiatehokkuutta 20 prosenttia
- kasvattaa uusiutuvien energialähteiden osuus 20 prosenttiin energiankulutuksesta vuoteen 2020 mennessä ja liikenteen biopolttonesteiden osuutta vastaavasti vähintään 10 prosenttiin

---

# EU:n ilmasto- ja energiapaketti

- Tavoitteena on nostaa uusiutuvan energian osuus vuoteen 2020 mennessä 38 %:iin komission Suomelle esittämän velvoitteen mukaisesti
  - Velvoite on haastava ja sen saavuttaminen on mahdollista vain, jos energian loppukulutuksen kasvu saadaan taittumaan.
- Velvoitteen täyttäminen edellyttää puuperäisen energian, jätepolttoaineiden, lämpöpumppujen, biokaasun ja tuulienergian käytön voimakasta lisäämistä

---

# Pienpolton päästömääräykset

- Suomessa ei päästörajoja pienpolton päästöille. Terveysviranomaiset voivat rajoittaa polttamista STTV:n ohjeen perusteella.
- Ympäristöministeriön asetusta D8 valmisteltiin 2006-2008, mutta sitä ei pantu täytäntöön tulevien EU-määräysten vuoksi.
- Tällä hetkellä päästörajat vaihtelevat eri maissa ja jopa osavaltioittain. Etenkin hiukkasten mittaustekniikat ovat erilaisia eri maissa tai kansallisissa määräyksissä ei välttämättä ole kerrottu, miten hiukkasia mitattava.



---

# Päästömääräysten valmistelu

- Päästömääräykset ovat merkittävästi tiukkenemassa Euroopassa lähivuosina. Tämä tulee asettamaan merkittäviä haasteita tulisijojen polttotekniikan ja päästöjen puhdistustekniikan kehittämiseksi.
- Päästömääräyksiä on tulossa niin kansallisesti kuin kansainvälisesti.
  1. EcoDesign direktiivin kautta
  2. UNECE:n kautta
  3. Rakennustuotteiden CE-merkinnän kautta



---

# Päästömääräysten valmistelu, taustaa

## 1. EcoDesign direktiivi:

- DIRECTIVE 2009/125/EC asettaa vaatimukset energiaan liittyviin tuotteisiin. Tavoitteena energiatehokkuuden parantaminen ja tuotteiden ympäristövaikutusten vähentäminen niiden elinkaaren aikana. Toteutettu jo mm. televisioiden ja lamppujen osalta.
- EuP-directive (EuP = energy using products)
- Lot 15 työryhmä on EuP:n alla. Lot 15 = **Solid Fuel Small Combustion Installations.**

## 2. UNECE (United Nations Economic Commission for Europe)

- →**Convention on Long-range Transboundary Air Pollution**
  - →Working Group on Strategies and Review (WGSR)
    - →the Expert Group on Techno-economic Issues (EGTEI)
      - » →**Subgroup on Small Combustion Installations (SCI)**

---

# Päästömääräykset: CE-merkintä

3. Tehdasvalmisteisille tulisijoille on tulossa CE-merkintävaatimus 1.1.2012, joka käytännössä edellyttää, että laitteiden on alitettava EN- testausstandardeissa asetetut vaatimukset.
- Tällä hetkellä valmiina ovat standardit kotitalousliesille (EN 12815), takkasydämille (EN 13229), kamiinoille (EN 13240), varaaville tulisijoille (EN 15250) ja puupellettikamiinoille (EN 14785). Lisäksi valmisteilla on standardi prEN 15821 jatkuvalämmitteisille saunan kiukaille.
  - Tulkintojen helpottamiseksi vaatimukset eri tulisijatyypeille on koottu kansallisiksi soveltamisstandardeiksi eli NAS:ksi. Tulisijoja koskeva NAS on lausuntovaiheessa.

---

# Päästömääräykset: Lot 15, EGTEI

- EU:ssa on ollut käynnissä EuP Lot 15 työryhmän työ, joka perustuu direktiivin 2009/125/EC (ns. EcoDesign direktiivi) täytäntöönpanoon. Työryhmä on ehdottanut pienpolttolaitteiden pölypäästöille raja-arvoja, jotka ovat ensimmäisessä vaiheessa 50-200 mg/nm<sup>3</sup> (red. 13 % O<sub>2</sub>) ja toisessa vaiheessa (neljän vuoden siirtymäaika) 20-40 mg/nm<sup>3</sup>.
- UNECE on valmistellut ilmansaasteiden kaukokulkeumasopimuksen tiimoilta pölypäästön raja-arvoja myös pienpolttolaitteille (uudet laitteet). Raja-arvot noudattelevat pitkälle EuP-Lot 15 työryhmän ehdottamia vaatimuksia.
- Keskustelua on ollut myös vanhoille laitteille asetettavista vaatimuksista. Mm. Saksassa pölypäästön raja-arvo vanhoille laitteille on 150 mg/nm<sup>3</sup>. Jos laite ei täytä raja-arvoa, laite on uusittava tietyn ajan kuluessa.

---

# Vapaaehtoinen päästöjen rajoittaminen

- Joutsenmerkki eli Pohjoismainen ympäristömerkki voidaan myöntää tulisijalle, jossa poltetaan kiinteää biopolttoainetta. Tällaisia ovat kamiinat, uunit, varaavat uunit, takkasydämet ja saunankiukaat.
  - Joutsenmerkin kriteerejä ollaan tiukentamassa. Uusitut kriteerit ovat lausuntovaiheessa.
- Allergiamerkki
  - Allergiamerkin saamisen edellytyksenä on hakemus ja tulisijan ominaisuuksien selvitys, josta ilmenee tarkat puolueettomat tutkimustulokset ja tiedot teknisistä ominaisuuksista, materiaalitiedot, käyttöohjeet ja esitteet. Liitteeksi tulee laittaa kaikki tuotteisiin liittyvät kopiot sertifikaateista ja tutkimustuloksista. Tulisijojen tulee alittaa CO-, OGC- ja hiukkaspäästöille sekä hyötysuhteelle asetetut rajat.

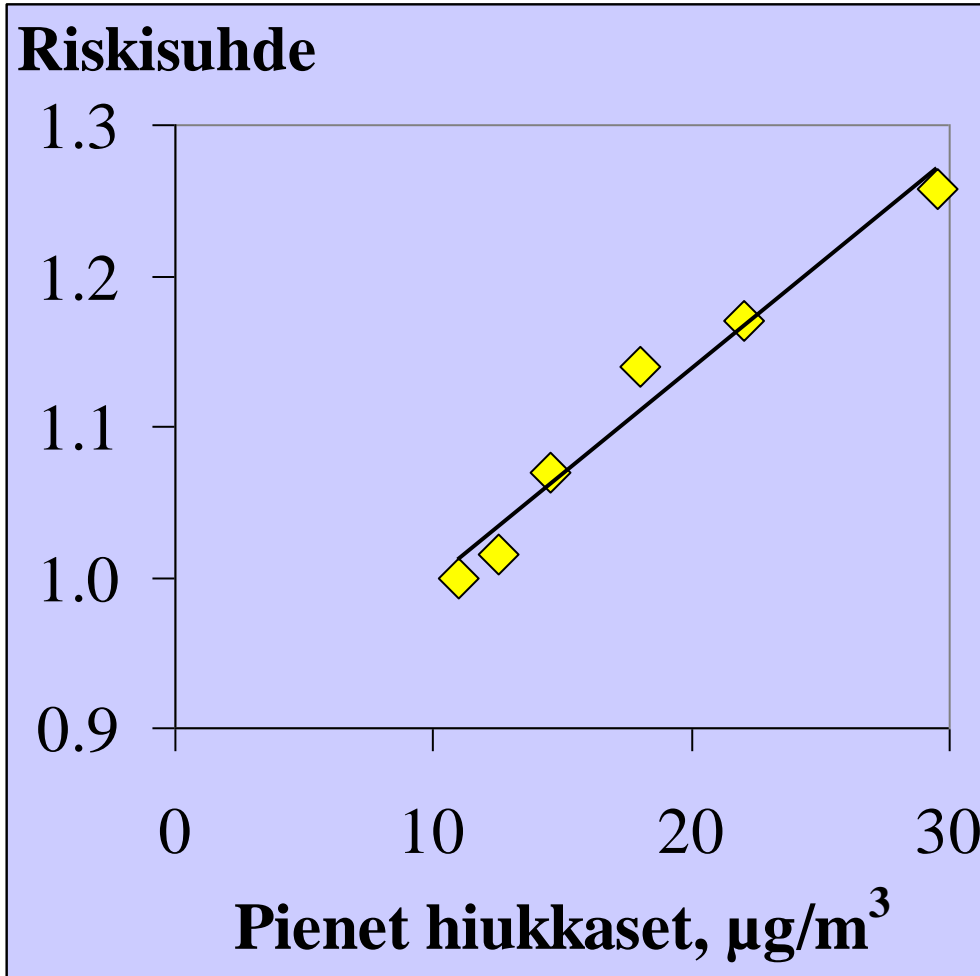
---

# Pienhiukkaset ja terveys: tärkeimpiä havaintoja

- Pienhiukkaset ovat tärkeämpiä kuin karkeat hengitettävät hiukkaset (2.5-10  $\mu\text{m}$ ).
- Minimipitoisuutta, jolla terveysvaikutuksia ei esiinny, ei ole voitu määrittää.
- Ultrapienillä hiukkasilla (alle 0.1  $\mu\text{m}$ ) on omat erilliset vaikutuksensa.
- Pienhiukkaset lisäävät hengityselinsairauksia ja sydän- ja verisuonitauteja ja lyhentävät elinikää.



# Kuuden kaupungin tutkimus



- Pitkäaikaisilla pienhiukkaspitoisuuksilla ja terveysvaikutuksilla selkeä yhteys!

Dockery DW, Pope CA III, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, Ferris BG, Speizer FA. An association between air pollution and mortality in six US cities. *N Engl J Med* 1993;**329**:1753-1759.



---

# Pienhiukkasten terveysvaikutukset

- ▶ Pienhiukkaset on todettu suurimmaksi yksittäiseksi sairauksia aiheuttavaksi ympäristötekijäksi



---

# Pienhiukkasten ilmastovaikutukset

- Pienhiukkaset pääasiassa sirottavat auringonvaloa (*viilentävä vaikutus*)
- "Musta" hiili eli noki absorboi auringonsäteilyä ja *lämmittää* ilmakehää.
- Pienhiukkaset aiheuttavat tiheämpien pilvien muodostumista, heijastaa auringonvaloa (*viilentävä, epäsuora vaikutus*)
- Lisäksi
  - Epätäydellinen palaminen tuottaa **metaania** ja typpipitoisten polttoaineiden poltto **ilokaasua**, jotka ovat kasvihuonekaasuja (*lämmittävä vaikutus*).





---

# Näytteenoton vaikutus aerosoliin

- Näytteenotto voi muuttaa mitattavan aerosolin tilaa:
  - Lämpötila (kaasu-hiukkastasapaino)
  - Paine
  - Koostumus
  - Pitoisuus
- Näytteenotolla voidaan haluta:
  - Normalisoida mittaustilanne ja pysäyttää näytteen muuntuminen
  - Muuntaa näyte mittalaitteilla sopivaksi
  - Matkia luonnossa tapahtuvaa ilmiötä (esim. ulkoilmalaimeneminen, ikääntyminen)
  - Tutkia näytteen ominaisuuksia

---

# Erilaisia menetelmiä

- Mittaus suoraan kuumasta kaasusta
  - EPA 5H, EN, DIN...useita standardoituja menetelmiä
- Mittaus laimennetusta kaasusta, laimennusmenetelmät
  - EPA 5G /NS 3058-2 (Huuvatunneli, standardi)
  - WG5 Draft (parannettu Huuva-tunneli)
  - Osavirtalaimennustunnelit (autopuolella yleisiä)
  - Minilaimennustunneli
  - Ejektorilaimentimet
  - Huokoisenputken laimentimet
  - Pyörivä kiekko-laimennin
  - Reikäputkilaimennin
  - Eri laimennusmenetelmien yhdistelmät



---

# Laimentava näytteenotto

- Käytetään, kun näytteessä korkeat pitoisuudet hiukkasia/höyryjä ja/tai korkea lämpötila
- Tavoitteet
  - Pysäyttää kemialliset ja fysikaaliset prosessit näytteessä (quenching)  
-> näyte edustaa (jollakin tavalla) näytteenotto-olosuhteita
  - Alentaa näytteen lämpötila ja pitoisuus mittalaitteille sopivaksi (esim. savukaasussa hiukkaspitoisuudet 107-109 kpl/cm<sup>3</sup>)
  - Stabiloida näyte (ei lämpötila eikä pitoisuusgradientteja)
  - Päästötutkimuksessa tavoitteena voi olla simuloida ulkoilmalaimennusta

---

# Millaisia hiukkasten ominaisuuksia halutaan mitata ja miksi?

- Testataan läpäisevätkö polttolaitteet päästövaatimukset
  - Hiukkasten massa
- Kehitetään parempia polttolaitteita
- Arvioidaan hiukkasten vaikutusta ilmanlaatuun ja ilmastoon
  - Hiukkasten massa, koko, lukumäärä, koostumus, optiset ominaisuudet
- Arvioidaan hiukkasten terveysvaikutuksia
  - Massa, koko, lukumäärä
  - Koostumus, toksisuus
  - Ihmis- ja eläinkokeiden vasteet
  - Epidemiologia

---

# Hiukkasten mittaaminen

Näytteen perusteella pystyttävä määrittämään luotettavasti:

- Pitoisuus
  - Massa, lukumäärä, pinta-ala jne.
- Hiukkaskoko
- Hiukkasten muoto
- Koostumus
  - alkuaineosuudet
  - kemiallinen koostumus

# PAH-analytiikka

- Ympäristötieteen laitoksella on usean vuoden kokemus biomassan palamisprosesseissa syntyvien polysyklisten aromaattisten hiilivety (PAH) –yhdisteiden analytiikasta.
- PAH yhdisteet muodostuvat epätäydellisen palamisen johdosta, ja muodostavat merkittävän ilmanlaatuhaitan, sillä osa yhdisteistä on todettu ihmiselle karsinogeenisiksi.
- Tutkimme PAH yhdisteiden pitoisuuksia erilaisista päästölähteistä sekä kaasua hiukkasfaasissa. Analysoimme 30 ja 16 yhdisteen joukkoa käyttämällä kaasukromatografia ja massaselektiivistä detektoria (Agilent Technologies: 6890N GC-5973 INERT MSD). Näyte kvantitoidaan sisäisen standardin menetelmällä.



Naftaleeni*	Bentso[b]fluoranteeni*
Asenaftyleeni*	Bentso[k]fluoranteeni*
Asenafteneeni*	Bentso[j]fluoranteeni
Fluoreeni*	Bentso[e]pyreeni
Fenantreeni*	Bentso[a]pyreeni*
Antraseeni*	Peryleeni
1-Metyylifenantreeni	Indeno[1,2,3-cd]pyreeni*
Fluoranteeni*	Dibentso[a,h]antraseeni*
Pyreeni*	Bentso[g,h,i]peryleeni*
Bentso[c]fenantreeni	Antantreeni
Bentso[a]antraseeni*	Dibentso[a,l]pyreeni
Syklopenta[c,d]pyreeni	Dibentso[a,e]pyreeni
Trifenyleeni	Koroneeni
Kryseeni*	Dibentso[a,i]pyreeni
5-Metyyliryseeni	Dibentso[a,h]pyreeni

Analyysin 30 ja 16\* PAH yhdistettä

---

# PCDD/F analytiikka

- Polyklooratut dibentsodioksiinit ja –furaanit ovat ympäristömyrkkyyä, joita löytyy tyypillisesti maaperästä sekä ilmakehästä.
- PCDD/F –yhdisteitä muodostuu tyypillisesti palamis-prosesseissa, joissa klooria on läsnä, esimerkiksi jätteenpoltossa.
- Ilmanäytteistä analysoimme PCDD/F –yhdisteitä ja niiden prekursoreita (kloorifenolit, klooribentseenit ja polyklooratut bifenyylit) sekä kaasu- että hiukkasfaasista käyttäen korkean resoluution massaspektrometriä (HR-MS).

---

# Yhteenveto

- Suomessa ei päästörajoja pienpolton päästöille
- Asetuksia valmisteilla
- Ongelmana hiukkasmittausmenetelmä
  - Useita standardeja, mutta ei pienpoltolle
  
- Lisäksi:
  - Hiukkasmassa ei kerro hiukkasten haitallisuudesta (PUPO)



---

# Yhteenveto

- Näytteenottomenetelmän valinta
  - Pienpolton päästöjä mitattaessa laimentava näytteenotto
    - Isot hiukkaset häviävät, mutta puoli haihtuvat yhdisteet saadaan kerättyä
- Hiukkasten mittaaminen
  - On-line/Off-line
  - Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet (Lukumäärä, massa, koko, muoto, alkuaineosuudet, PAH-osuudet jne.)

# *Kiitos!*

**Yhteystiedot:**

Terhi Kaivosoja

FM, Tutkija

Pienhiukkas- ja aerosolitekniiikan laboratorio,

Ympäristötieteen laitos, Itä-Suomen yliopisto

Terhi.Kaivosoja@uef.fi

+358 40 355 3456



ITÄ-SUOMEN  
YLIOPISTO

*www.uef.fi*