

**PUUN PIENPOLTOSSA SYNTYVIEN HAIHTUVIEN  
ORGAANISTEN YHDISTEIDEN MUUTUNTA  
ILMAKEHÄSSÄ**

Anni Hartikainen  
Pro gradu -tutkielma  
Ympäristötiede  
Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos  
Marraskuu 2015

ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta

Ympäristötiede

Anni Hartikainen: Puun pienpoltossa syntyvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden muutunta ilmakehässä

(Atmospheric transformation of volatile organic compounds released from small-scale wood combustion)

Pro gradu -tutkielma 58 sivua, 2 liitettä (9 sivua)

Tutkielman ohjaajat: Olli Sippula (FT, DI)

Pasi Yli-Pirilä (FM)

Marraskuu 2015

---

avainsanat: pienpoltto, palaminen, VOC, savukaasu, ilmakehäreaktio

## TIIVISTELMÄ

Puusta saatavalla energialla katetaan suuri osa Suomen energiantuotannosta. Puun pienpolton päästöt ovat erityisen suuret, sillä palamisen olosuhteet ovat vaihtelevia ja palaminen epätäydellistä. Puun palamisessa syntyy useita haitallisia päästöjä, kuten hiukkasia, typen oksideja ja haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC). VOC:ien pitoisuus ilmakehässä on suhteellisen pieni, mutta niiden rooli sen reaktioissa on merkittävä. Ne muun muassa osallistuvat alailmakehän otsonin ja sekundäärisen orgaanisen aerosolin (SOA) muodostukseen.

Tässä tutkimuksessa tarkasteltiin puun pienpoltossa syntyvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden muutuntaa ilmakehää vastaavissa olosuhteissa. Modernissa varaavassa tulisijassa kuusen poltosta muodostunutta savukaasua laimennettiin ja ikäännytetettiin muutuntakammiossa, jossa sitä altistettiin otsonille ja UV-säteilylle. Lisäksi tarkasteltiin ulkoilmassa öisin muodostuvan typpihapokkeen vaikutusta VOC:eihin. Otsonialtistus vastasi öisin tapahtuvan pimeäikäännytyksen olosuhteita ja UV-säteily päivisin tapahtuvaa valokemiallista ikäännytmistä. Tapahtuvaa muutosta seurattiin jatkuvatoimisesti protoninsiirtoreaktioon perustuvalla lentoaikamassaspektrometrillä.

Savukaasusta oli erotettavissa yli 200 yhdistettä. Suuri osa VOC-pitoisuudesta koostui hapettuneista orgaanisista yhdisteistä. Toisen olennaisen ryhmän muodostivat tyydyttymättömät hiilivedyt. Vain osa yhdisteistä pystyttiin tunnistamaan.

VOC-pitoisuuksissa tapahtui huomattavia muutoksia sekä otsoni- että UV-altistuksen aikana. Otsonialtistus odotetusti vähensi kaksoissidoksellisten yhdisteiden pitoisuuksia. Valokemiallinen ikäännytyks laski useimpien yhdisteiden määrää. Typeä sisältävien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksien havaittiin nousevan etenkin pimeäikäännytyksen aikana. Typpihapokkeen tai samanaikaisesti tehdyn propeenin lisäys aiheutti huomattavan muutoksen VOC-yhdisteiden koostumuksessa. Muutoksilla voi olla merkitystä päästön terveys- ja ympäristövaikutuksiin. Tutkimus tukee aiempaa ymmärrystä siitä, että ikäännytyminen aiheuttaa merkittävää muutosta VOC-yhdisteiden koostumuksessa.

## **ESIPUHE**

Ilmakehässä tapahtuu jatkuvasti muutoksia, joita ei voi paljain silmin havaita. Hetki sitten ympäristössä ollut yhdiste voi olla nyt jo hajonnut tai muuttanut muotoa. Puun pienpoltto on Suomessa hyvin yleistä, joten sen päästössä tapahtuvien muutosten tutkiminen on mielekästä niin terveys- kuin ilmastovaikutusten kannalta. Kiitos Itä-Suomen yliopiston Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunnalle apurahasta, jonka turvin olen pystynyt keskittymään aiheeseen perehtymiseen ja pro gradu -työn tekemiseen.

Kiitos ohjaajalleni Olli Sippulalle, jonka kanssa työskentely on ollut antoisaa ja jolta saamani neuvot ja motivointi korvaamattomia. Kiitos myös toiselle ohjaajalleni Pasi Yli-Pirilälle ja työni tarkastajalle Jarkko Tissarille.

Kämpikseni Katariina, opiskelutoverini ja muut minua opintojeni aikana tukeneet ja piristäneet ansaitsevat isot kiitokset, sillä ilman heitä ei työn valmistuminen olisi onnistunut. Erityiskiitos perheelleni, johon voin aina luottaa.

## LYHENTEET

AVOC	Ihmisperäiset (antropogeeniset) haihtuvat orgaaniset yhdisteet, <i>Anthropogenic Volatile Organic Compounds</i>
BVOC	Kasvillisuudesta peräisin olevat (biogeeniset) haihtuvat orgaaniset yhdisteet, <i>Biogenic Volatile Organic Compounds</i>
cps	Varausta sekunnissa, <i>counts per second</i>
GC/MS	Kaasukromatografi-massaspektrometri, <i>Gas Chromatography–Mass Spectrometry</i>
DR	Laimennuskerroin, <i>dilution ratio</i>
HONO	Typpihapoke
FTIR	Fourier-muunnos-infrapunaspektrometri, <i>Fourier transform infrared spectrometer</i>
IARC	Kansainvälinen syöpätutkimuskeskus, <i>International Agency for Research on Cancer</i>
IPCC	Hallitustenvälinen ilmastonmuutospaneeli, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
m/z	varautuneen ionin massa
NMHC	Hiilivedyt, metaania lukuunottamatta, <i>non-methane hydrocarbons</i>
NO	Typpimonoksidi
NO <sub>2</sub>	Typpidioksidi
NO <sub>3</sub> ·	Nitraattiradikaali
NO <sub>x</sub>	Typhen oksidit, <i>NO+NO<sub>2</sub></i>
O <sub>3</sub>	Otsoni
OA	Orgaaniset aerosolihiukkaset, <i>Organic Aerosol</i>
OH·	Hydroksyyli-radikaali
ONMHC	Hapettuneet hiilivedyt metaania lukuunottamatta, <i>Oxygenated Non-methane Hydrocarbons</i>
OOA	Hapettuneet orgaaniset aerosolihiukkaset <i>Oxygenated Organic Aerosol</i>
OVOC	Hapettuneet haihtuvat orgaaniset yhdisteet, <i>Oxygenated Volatile Organic Compounds</i>
SOA	Sekundääriset orgaaniset aerosolihiukkaset, <i>Secondary Organic Aerosol</i>
PAH	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt, <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
PIT-MS	Protoninsiirtoreaktioon perustuva ioniansa-massaspektrometri, <i>Proton-Transfer-Reaction Ion Trap Mass Spectrometer</i>
POA	Primääriset orgaaniset aerosolihiukkaset, <i>Primary Organic Aerosol</i>
PTR-TOF-MS	Protoninsiirtoreaktioon perustuva lentoaikamassaspektrometri, <i>Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer</i>
VOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet, <i>Volatile Organic Compounds</i>

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	7
2. KIRJALLISUUSKATSAUS	8
2.1. PUUN PIENPOLTON PÄÄSTÖT	8
2.1.1. Puun pienpolton päästöjen syntyminen	8
2.1.2. Puun pienpolton päästöjen vaikutus ympäristöön	9
2.1.3. Ikääntymisen palamisen päästössä aiheuttamat muutokset	11
2.2. ILMAKEHÄN ORGAANISET YHDISTEET	12
2.2.1. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ilmakehässä	12
2.2.2. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden reaktiot ilmakehässä	15
2.2.2.1. Hydroksyyliiradikaalin reaktiot	17
2.2.2.2. Otsonin reaktiot	19
2.2.2.3. Nitraattiradikaalin reaktiot	21
2.2.2.4. Fotolyysin aiheuttamat muutokset	21
2.2.3. Orgaaninen aerosoli ilmakehässä	22
2.2.4. Sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuminen	23
3. TAVOITTEET	27
4. MENETELMÄT	28
4.1. POLTTOLAITE JA SEN KÄYTTÖ	28
4.2. KÄYTETTY MITTALAITTEISTO	29
4.2.1. Mittausjärjestelmä	29
4.2.1. Protoninsiirtoreaktioon perustuva massaspektrometri	30
4.2.2. Kaasuanalysointorit	31
4.3. KAMMIOKOKEET	31
4.4. AINEISTON KÄSITTELY	33
5. TULOKSET	36
5.1. TUOREEN SAVUKAASUN SISÄLTÄMÄT HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET	36
5.2. SAVUKAASUN HAIHTUVIEN ORGAANISTEN YHDISTEIDEN KÄYTÄYTYMINEN IKÄÄNTYMISEN AIKANA	40
5.2.1. Otsonin vaikutus savukaasun koostumukseen	40

5.2.2. UV-säteilyaltistuksen vaikutus savukaasun orgaanisiin yhdisteisiin	43
5.2.3. Typpihapokelisäyksen vaikutus savukaasun koostumukseen	45
6. TULOSTEN TARKASTELU	47
6.1. TUOREEN SAVUKAASUN SISÄLTÄMÄT HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET	47
6.2. PÄÄSTÖN HAIHTUVIEN ORGAANISTEN YHDISTEIDEN MUUTUNTA KAMMIOSSA	48
7. YHTEENVETO	51
LÄHTEET	53
LIITTEET	

LIITE 1 FTIR-monikomponenttikaasuanalysointilla mitatut kaasut

LIITE 2 PTR-TOF-MS:n massaspektreistä havaitut ionit

## 1. JOHDANTO

Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi uusiutuvan energian osuutta energiantuotannosta on pyritty lisäämään. Euroopan unionin tasolla pyritään saamaan 20 % kokonaisenergian tuotannosta uusiutuvista energianlähteistä vuonna 2020. Suomen maakohtainen, sitova tavoite on 38 % (Euroopan parlamentti 2009). Suomessa on lisätty erityisesti puun käyttöä, ja vuonna 2013 puusta saatiin noin neljännes Suomen energiasta (Suomen virallinen tilasto 2013). Myös puun pienpoltto, eli esimerkiksi kotitalouksien tai maatilojen lämmitys puuenergialla, on yleistynyt viime vuosina (Suomen ympäristökeskus 2015). Vuonna 2014 sillä tuotettiin noin 17 TWh energiaa, mikä vastasi 5 % kokonaisenergiantuotannosta (Luonnonvarakeskus 2015).

Puun pienpoltossa syntyy huomattavia määriä terveydelle ja ympäristölle haitallisia ilmansaasteita, kuten pienhiukkasia ja haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Noin puolet Suomen pienhiukkasista on peräisin puun pienpoltosta (Suomen ympäristökeskus 2015). Pienpolton päästöjen hallintaa vaikeuttavat muun muassa vaihtelevat käyttötavat ja palamisolosuhteet sekä useat lähteet. Yhdisteet pääsevät leviämään ympäristöönsä matalalla korkeudella, mikä lisää pienpolton merkitystä etenkin tiiviisti asutuilla alueilla.

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) ovat laaja ja monipuolinen joukko yhdisteitä, joilla voi olla sekä ilmasto- että terveysvaikutuksia. Osa yhdisteistä on esimerkiksi hengitysteitä ärsyttäviä tai karsinogeenisia. Ne ovat osallisina ilmastoa lämmittävän alailmakehän otsonin ja sekundääristen orgaanisten aerosolihiukkasten (SOA) muodostumiseen. Ilmakehässä on kymmeniä tuhansia orgaanisia yhdisteitä, joista vain osa on pystytty tunnistamaan.

Ilmakehässä tapahtuvat prosessit muuttavat VOC:eja nopeasti. Yhdisteet voivat muodostaa uusia reaktiotuotteita esimerkiksi hapettumisen tai säteilyn seurauksena. VOC:eissa tapahtuvia muutoksia ja niiden merkitystä esimerkiksi terveysvaikutuksiin ei toistaiseksi tunneta kattavasti, mutta ikääntymisen on huomattu lisäävän merkittävästi sekä moottoriajoneuvojen (Nordin 2015) että puun pienpolton (Ortega ym. 2013) päästöjen muodostaman SOA:n määrää.

Tässä tutkimuksessa selvitetään puun poltosta syntyvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden muuttumista ilmakehäreaktioiden vuoksi. Tutkimuksessa tarkastellaan sekä öisin tapahtuvan pimeäikäntymisen että säteilyn aiheuttaman valokemiallisen ikääntymisen seurauksia. Lisäksi tutkitaan ilmakehässä öisin muodostuvan typpihapokkeen vaikutusta yhdisteiden ikääntymisessä.

## **2. KIRJALLISUUSKATSAUS**

### **2.1. PUUN PIENPOLTON PÄÄSTÖT**

#### **2.1.1. Puun pienpolton päästöjen syntyminen**

Puun palamisprosessin ensimmäisessä vaiheessa polttoaineen lämpötila nousee ja siinä oleva vesi höyrystyy. Kun lämpötila on noussut tarpeeksi korkeaksi, kuivan puun haihtuvat orgaaniset aineet alkavat pyrolysoitua ja kaasuuntua. Näiden kaasujen reagoidessa palamisilman hapen kanssa vapautuu energiaa, ja lämpötila nousee entisestään. Lopuksi jäljelle jäänyt, haihtumaton jäännöshiili palaa. Puupanoksen palaessa käynnissä ovat usein samanaikaisesti kaikki vaiheet, joiden loputtua polttoaineesta on jäljellä enää tuhkaa ja mahdollisesti jäännöshiiltä. (Raiko ym. 2002)

Palamisessa syntyvien päästöjen määrä riippuu muun muassa lämpötilasta, palamisilman koostumuksesta ja määrästä, ilman sekoittumisesta palamistilassa sekä polttoaineen ominaisuuksista. Puun panospoltossa olosuhteet ovat vaikeasti hallittavissa, sillä ne vaihtelevat polttolaitteiden, käyttäjien ja polttoaineen mukana. Tämän vuoksi tapahtuva palaminen on epätäydellistä ja syntyvä päästö sisältää hiilidioksidin ja vesihöyryn lisäksi määriä epätäydellisen palamisen tuotteina syntyviä kaasumaisia sekä hiukkasmaisia päästöjä. Näitä ovat muun muassa häkä, haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) sekä alkuainehiilestä (noki) ja orgaanisista aineista koostuvat pienhiukkaset. (Tissari 2008)

Puun palamisen eri vaiheissa syntyvien päästöjen koostumus vaihtelee. Panospoltossa on havaittu, että eniten orgaanista aerosolia ja kaasumaisia yhdisteitä syntyy heti uuden panoksen lisäyksen jälkeen, kun lisätty polttoaine kaasuuntuu (Reda ym. 2015, Nuutinen ym. 2014). Suurin osa häkäpäästöstä muodostuu palamisen loppuvaiheessa, hiiltojäännöksen palaessa, kun hiili ei hapetu hiilidioksidiksi asti (Raiko ym. 2002).

Hiukkaspäästöt voidaan jakaa primäärisiin, heti syntyviin päästöihin, ja sekundääriseen päästöön, joka muodostuu savukaasussa ilmakehäreaktioiden seurauksena. Päästö sisältää tuhansia jatkuvasti reagoivia yhdisteitä, joiden täydellinen karakterisointi on hyvin haastavaa. Esimerkiksi Warneke ym. (2011) tutkivat biomassan palamisessa syntyvää kaasupäästöä kolmella mittalaitteella (protoninsiirtoreaktioon perustuvalla massaspektrometrillä (PTR-MS), PTR-ioniansa-massaspektrometrillä (PIT-MS) ja kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC/MS)), mutta pystyivät tunnistamaan vain 50–75 % hiukkasmassan sisällöstä biomassan



palaessa kasassa kammion sisällä. Tunnistettavuus riippui polttoaineesta ja palamisen vaiheesta.

Puun pienpoltossa muodostuu suurempi VOC-määrä kuin öljyn tai hiilen poltossa, sillä polttopuun koostumus on vaihtelevaa ja palaminen epätäydellistä (Koppman ym. 2005). Pienpolton on arvioitu tuottavan noin 6 % maailman VOC-päästöistä (IPCC 2001). Suurin osa, 70–80 %, biomassan poltossa syntyvistä orgaanisista yhdisteistä on hapettuneita haihtuvia yhdisteitä (*oxygenated VOC*, OVOC) (Christian ym. 2004). Yleisimpiä puun poltossa syntyviä VOC:eja ovat karbonyylit ja muut puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet, kuten aldehydit, dikarbonyylit ja fenolit (Shauer ym. 2001).

Viimeaikaisissa tutkimuksissa on havaittu, että puupanoksen koko vaikuttaa päästön koostumukseen ja ikääntymisen aiheuttamaan muutokseen. Esimerkiksi ison panoksen käyttäminen tulisijassa tuottaa runsaasti polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä (PAH) jotka ovat sekä terveydelle haitallisia että tehokkaita sekundääristen orgaanisten aerosolihiukkasten (SOA) muodostajia (Bruns ym. 2015). Korkeassa lämpötilassa monet muut yhdisteet hajoavat, ja kun lämpötila on yli 700 °C, PAH-yhdisteet muodostavat ison osan pysyvistä yhdisteistä. Puun pienpolton aikana syntyvän savukaasun PAH-pitoisuuden on havaittu olevan suurin silloin, kun palaminen on nopeaa ja ilmaa huonosti saatavilla (Eriksson ym. 2014). Näin ollen PAH-yhdisteiden muodostuminen poikkeaa merkittävästi muista tyypillisistä orgaanista yhdisteistä, joita muodostuu eniten matalassa lämpötilassa polttoaineen lisäysvaiheessa.

Päästöihin voi vaikuttaa polttolaitteistoa kehittämällä; niiden syntyä voidaan vähentää esimerkiksi tehostamalla palamisilman sekoittumista. Modernissa varaavassa tulisijassa sekoitusta on tehostettu lisäämällä toisioilmaa palamistilaan. Tekniikkaa parantamalla pienhiukkas- ja kaasupäästöjä on saatu pienennettyä huomattavasti. (Nuutinen ym. 2014, Reda ym. 2015)

### **2.1.2. Puun pienpolton päästöjen vaikutus ympäristöön**

Pienhiukkasten on arvioitu aiheuttavan Euroopan alueella noin 300 000 ennenaikaista kuolemaa vuosittain. Puun pienpolton lisäksi pienhiukkaspäästöjä syntyy erityisesti muusta energian tuotannosta ja liikenteestä. Suomessa puun polton ja liikenteen synnyttämien pienhiukkasten on arvioitu aiheuttavan vuosittain noin 1000 ennenaikaista kuolemaa

(Ahtoniemi ym. 2010). Biomassan polton päästöjen on luokiteltu olevan mahdollisesti karsinogeenisia (IARC 2013).

Puun pienpoltossa muodostuva savukaasu sisältää monia terveydelle haitallisia kaasuja, kuten otsonia, häkää ja typen oksideja. Myös monien VOC:ien tiedetään olevan terveydelle haitallisia: ne voivat olla esimerkiksi ärsyttäviä, mutageenisia, hermostolle myrkyllisiä tai karsinogeenisia. Yksittäisten yhdisteiden terveysvaikutukset tunnetaan vain joidenkin VOC:ien osalta, mutta haitallisiksi arvioituja palamisessa syntyviä yhdisteitä on kuitenkin tällä hetkellä satoja (IARC 2013). VOC-yhdisteet voivat myös siirtyä hiukkasfaasiin uusina orgaanisina hiukkasina tai absorboitumalla olemassa olevaan aerosoliin. Tämä voi lisätä niiden haitallisia terveysvaikutuksia: esimerkiksi hiukkasfaasin PAH-yhdisteet on havaittu erityisen haitallisiksi, ja niiden massapitoisuuden vaikuttavan aiheutuvaan terveyshaittaan enemmän kuin kokonaishiukkasmassa (Lamberg ym. 2011).

Puun palamisen VOC-päästöistä yleisimpien, formaldehydin ja asetaldehydin, tiedetään olevan myrkyllisiä ja karsinogeenisia (IARC 2013). Formaldehydi ja asetaldehydi muodostavat noin 75 % kaikista puun palamisessa syntyvistä karbonyyleista, joista monet muutkin ovat terveydelle haitallisia (Reda ym. 2015). Lisäksi ne ovat tärkeitä tekijöitä ilmakehäprosessissa, sillä ne osallistuvat hapettajien, kuten otsonin, muodostumiseen. Muita haitallisia, biomassan palamisessa syntyviä yhdisteitä ovat esimerkiksi bentseeni ja butadieeni (IARC 2013).

Puun pienpoltossa syntyvien hiukkasten tiedetään muun muassa heikentävän keuhkojen toimintaa, lisäävän infektioherkkyyttä ja keuhkosityöpäriskiä. Hiukkasen aiheuttama haitta elimistössä riippuu hiukkasten koosta, vesiliukoisuudesta, rakenteesta ja koostumuksesta. Veteen liukenemattomat hiukkaset pysyvät elimistössä ja aiheuttavat pitkäaikaista kuormitusta. Pienikokoiset hiukkaset pääsevät kulkeutumaan elimistössä syvälle. Pinta-alan ja tilavuuden välisen suhteen on havaittu olevan merkittävä hiukkaset terveysvaikutusten kannalta, ja pienten hiukkasten vaikuttavat terveyteen haitallisemmin. (Bølling ym. 2009)

Palamisessa syntyvien kasvihuonekaasujen, kuten hiilidioksidin ja metaanin, lisäksi primääriset tai sekundäärisesti VOC:eista syntyneet pienhiukkaset vaikuttavat ilmaston säteilypakotteeseen. Hiukkaset voivat absorboida säteilyä, mikä lämmittää ilmakehää. Hiukkaset voivat myös viilentää ilmastoa sirottamalla säteilyä tai toimimalla pilvien tiivistymisytimenä. (IPCC 2007). Epätäydellisen palamisen hiukaspäästöt sisältävät usein runsaasti nokea (Tissari 2008), jolla on ilmakehää lämmittävä vaikutus.

### 2.1.3. Ikääntymisen palamisen päästössä aiheuttamat muutokset

VOC-pitoisuus muuttuu ilmakehäreaktioiden aikana. Reagoivia yhdisteitä ovat esimerkiksi terpeenit ja aromaattiset yhdisteet (Ortega ym. 2013). VOC:ien reaktiot ovat riippuvaisia hapettavien radikaalien ja typen oksidien ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ;  $\text{NO}_x$ ) määrästä. VOC:ejä voi myös muodostua ikääntymisen seurauksena. Tyypillisesti lisääntyviä yhdisteitä ovat esimerkiksi hiilivedyistä muodostuvat karbonyyliyhdisteet (Atkinson ja Arey 2003). Ikääntymisen eri yhdisteissä aiheuttamia muutoksia tarkastellaan tarkemmin kappaleessa 2.2.2.

Aerosolihiukkasten sisältämien PAH:jen määrän on huomattu vähenevän aerosolin pimeäikäntymisen aikana otsonin aiheuttaman hajoamisen seurauksena. Pimeäreaktioissa otsonista ja typpidioksidista ( $\text{NO}_2$ ) voi syntyä nitraattiradikaaleja, jotka muuttavat PAH:jä mutageenisiksi nitro-PAH:ksi. PAH:t myös voivat reagoida hiukkasten pinnoilla ja muodostaa hapettuneita, reaktiivisia tuotteita. Keuhkosolujen altistuskokeissa pimeäikäntymisen on havaittu lisäävän pienhiukkasten genotoksisuutta, mutta vähentävän solukuoleman määrää (Nordin 2015). Toisaalta valohapettumisen on huomattu kasvattavan aerosolihiukkasten PAH:jen pitoisuutta, etenkin hapettuneiden PAH:jen osalta (Bruns ym. 2015).

Puun pienpoltosta syntyvän orgaanisen aerosolin määrän on havaittu kasvavan ikääntymisen myötä. Yhdisteet synnyttävät SOA:ia huomattavia määriä, joskin vähemmän kuin mitä on mitattu keskimääräisestä kaupunki-ilman päästöstä. SOA-määrän kasvua vähentävät hiukkasten haihtuminen savukaasun laimenemisen takia ja alkuperäisille, primäärisille orgaanisille aerosolihiukkasille (POA) tapahtuvat heterogeeniset, haihtuvuutta lisäävät reaktiot (Ortega ym. 2013). Myös  $\text{NO}_x$ -pitoisuus vaikuttaa huomattavasti ikääntymisreaktioiden lopputulokseen, sillä sen saatavuus ratkaisee VOC:ien reaktiotuotteiden lopullisen jakauman (Hallquist ym. 2009). Palamisen ja ympäristön olosuhteiden vaihtelun vuoksi ikääntymisen hiukkasmassassa aiheuttama muutos on vaihdellut mittausten välillä pienestä tai jopa negatiivisesta muutoksesta huomattavaan orgaanisten aerosolihiukkasten (OA) pitoisuuden kasvuun (Ortega ym. 2013).

Vain osa puun palaessa syntyvästä SOA:sta on selitettävissä aromaattisten yhdisteiden ja muiden tunnettujen lähtöaineiden reaktioilla. Grieshop ym. (2009) pystyivät selittämään olemassa olevilla SOA-muodostumismalleilla vain noin 20 % SOA-päästöistä, joita syntyi eri lehti- ja havupuiden palamisen kytemis- tai liekkivaiheessa. Päästön tunnistamattomat VOC:t sisältävätkin merkittävän osan SOA:n muodostukseen osallistuvista lähtöaineista. Tällaisia voivat olla esimerkiksi isot aromaattiset yhdisteet, joiden haihtuvuus laskee nopeasti

muutaman hapetusvaiheen aikana (Warneke ym. 2011). Lisäksi orgaaniset hapot, jotka muodostavat ison osan SOA:sta, ovat vaikeasti mitattavissa (Veres 2010).

Muutunnan seurauksena muodostuneet aerosolihiukkaset on aiempaa hapettuneempia. Hapettuminen on nopeinta ikääntymisen ensimmäisinä tunteina, joiden aikana tapahtuvat ensimmäiset hapetusaskeleet ja suurin osa fragmentoitumisesta. Ikääntyminen lisää aerosolihiukkaspäästön funktionaalisuutta, kuten karbonyyli- sekä karboksyyli-ryhmien määrää (Haddad 2013). Vain pieni osa alkuperäisistä, primäärisistä orgaanisista aerosolihiukkasista (POA) säilyy samanlaisena. 12 erilaisen biomassan palamisen päästöjä mitanneet Hennigan ym. (2011) arvioivat, että ikääntymisen jälkeen keskimäärin vain 17 % POA:sta oli reagoimatonta. Tulisijassa poltetun panoksen koon on havaittu vaikuttavan siihen, paljonko ikääntymisen aikana muodostuu SOA:ia: Bruns ym. (2015) mittauksissa ison puupanoksen palamisen hiukkasmassapäästö kasvoi ikääntyessään kolminkertaiseksi, mutta pienemmällä panoksella muutos oli vain 1,7-kertainen.

Ikääntymisen seurauksena tapahtuvat muutokset esimerkiksi hiukkasen pinnan rakenteessa ja hygroskooppisuudessa vaikuttavat sen aiheuttamaan säteilypakotteeseen ja toimimiseen pilvien tiivistymisytimenä. Biomassan palamisessa syntyvien hiukkasten ikääntymisen on huomattu olevan merkittävä ilmastovaikutusten kannalta. Esimerkiksi Vakkari ym. (2014) havaitsivat metsäpalossa syntyvien hiukkasten muuttuvan ilmakehässä nopeasti aiempaa heijastavimmiksi, samalla kun niiden kyky toimia pilvien tiivistymisytimenä kasvoi.

## **2.2. ILMAKEHÄN ORGAANISET YHDISTEET**

### **2.2.1. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ilmakehässä**

Ilmakehä pitää sisällään lukemattoman määrän orgaanisia yhdisteitä. Goldstein ja Galbally (2007) mukaan ilmakehästä on löydetty yli 10 000 orgaanista yhdistettä, jotka ovat yhä vain pieni osa todellisesta yhdistemäärästä. Pienistä pitoisuuksista huolimatta näillä yhdisteillä on merkittävä rooli ilmakehän toiminnassa. Jakautuminen hiukkas- ja kaasufaasin välille riippuu muun muassa yhdisteen höyrynpaineesta, liukoisuudesta ja kaasuseoksen koostumuksesta (Koppman 2008).

Yleisin haihtuva hiilivety on metaani, jonka pitoisuus ilmakehässä on 1.8 ppm (parts per million,  $10^{-6}$ ) (Koppman 2008). Tämän lisäksi ilmasta löytyy pieniä määriä muita kaasumaisia hiilivetyjä (*non-methane hydrocarbon*, NMHC) ja hapettuneita hiilivetyjä (*oxygenated non-methane hydrocarbon*, ONMHC). Nämä haihtuvat orgaaniset yhdisteet

(*volatile organic compound*, VOC) ovat yhdisteitä, jotka ovat ympäristön olosuhteissa kaasumaisina. Varsinaisia määritelmiä on käytössä useita. Euroopan unioni määrittelee VOC:t yhdisteiksi, joiden kiehuminen normaalipaineessa alkaa alle 250 °C lämpötilassa (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2004/42/EY).

Suurin osa ilmakehän VOC:eista on peräisin kasvillisuudesta. Näiden biogeenisten VOC:ien (BVOC) on arvioitu muodostavan 90 % koko ilmakehän VOC:eista. BVOC-päästöt riippuvat muun muassa kasvillisuuden lajista, kasvukauden vaiheesta, valon määrästä ja ympäristön kosteudesta. (Koppman 2008), Maailmanlaajuisesti selvästi yleisin BVOC on isopreeni, jonka pitoisuus ilmakehässä on enintään muutamia ppb:itä (parts per billion,  $10^{-9}$ ) (Carlton ym. 2009).

Suomessa yleisimpiä BVOC:eja ovat bisykliset monoterpeenit:  $\alpha$ - ja  $\beta$ -pineeni sekä  $\Delta^3$ -kareeni (Tarvainen 2008). BVOC-pitoisuudet voivat talvisin olla hyvin matalia, sillä silloin kasvillisuus on vähäistä ja lehtipuiden päästöt pienimpiä (Hakola ym. 2012). Monoterpeenipäästö riippuu vahvasti lämpötilasta, ja kylmä ilma vähentää niiden muodostumista talvisin. Suomessa kasvillisuuden isopreenipäästö on suhteellisen pieni (Tarvainen 2008). Isopreenipäästöä rajoittaa se, että sitä emittoituu vain valoisana aikana (Hakola ym. 2012).

Vaikka BVOC:t muodostavat suurimman osan maailmanlaajuisesta VOC-määrästä, voivat ihmisen toiminnasta aiheutuneet VOC-päästöt (*antropogeeninen VOC*, AVOC) olla paikallisesti tai hetkellisesti merkittävimässä osassa (Atkinson ja Arey 2003). Suomessa BVOC:eja on arvioitu olevan vuositasolla noin kaksi kertaa enemmän kuin ihmisen aiheuttamia VOC:eja (Tarvainen 2008), mutta talvisin antropogeenisten päästöjen osuus kasvaa (Patokoski ym. 2014). Suomessa ihmisperäisiä VOC-päästöjä tilastoitiin vuonna 2013 95 Gg, joista noin 53 % oli peräisin energiantuotannosta, 20 % liikenteestä ja 26 % teollisuusprosesseista ja liuotinten käytöstä (Suomen ympäristökeskus 2015).

Suomen VOC-pitoisuus on matalimmillaan keväisin, jolloin valokemialliset reaktiot tehostuvat mutta kasvillisuuden päästöt ovat yhä vähäisiä. (Hellén ym. 2012). Talvella pitoisuudet ovat korkeat, sillä valokemiallinen muutunta on vähäistä. Myös ilman sekoittuminen on talvisin hitaampaa kuin muulloin, joten pitoisuudet laimenevat hitaammin (Patokoski ym. 2014). Talvipitoisuuksia kasvattavat myös autojen kylmäkäynnistysten päästöt ja puun pienpoltto (Hellen ym. 2012).

Helsingin VOC-pitoisuudet ovat olleet korkeammat kuin asuinalueella (Järvenpää, Hellén ym. 2006) tai maaseudulla (Hyytiälä, Patokoski ym. 2014). Eri päästölähteiden merkitys vaihtelee alueittain. Esimerkiksi liikenne on Helsingissä merkittävämpi lähde kuin asuinalueilla (Patokoski ym. 2014). Pohjoismaissa puun poltto asuinalueilla aiheuttaa huomattavia päästöjä: esimerkiksi Järvenpäässä (2004-2005) se muodosti 10 % kokonaispitoisuudesta (Hellén ym. 2006). Sen on huomattu olevan yksi tärkeimmistä VOC-lähteistä myös Helsingissä (Hellén ym. 2012).

Eri lähteiden VOC-päästöt ovat koostumukseltaan erilaisia (taulukko 1). Esimerkiksi liikenteen päästössä aromaattiset yhdisteet muodostavat suurimman yhdisteryhmän, ja myös alkaanit ovat yleisiä. Puun polton VOC-päästössä puolestaan suurimmassa osassa ovat alkeenit ja karbonyylit (Hellén ym. 2006). Myös perinteisillä biogeenisillä VOC:eilla on antropogeenisiä lähteitä: esimerkiksi liikenteestä syntyy isopreeniä ja monoterpeeniä, joiden pitoisuuksista suurin osa voi talvisin olla peräisin ihmisen toiminnasta (Hellén ym. 2012).

Taulukko 1. Joidenkin päästölähteiden VOC-päästön koostumus (Hellén ym. 2006).

Lähde	Alkaanit	Alkeenit	Alkyynit	Aromaattiset hiilivedyt	Biogeeniset hiilivedyt	Halogenoidut hiilivedyt	Karbonyylit
Liikenne	28,3 %	12,1 %	4,1 %	36,2 %	0,2 %	0,0 %	11,4 %
Puun poltto	9,9 %	31,9 %	18,1 %	10,0 %	0,1 %	0,4 %	28,6 %
Biogeeniset	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %
Kaukokulkeuma, talvi	53,8 %	2,5 %	2,7 %	4,8 %	0,0 %	28,9 %	3,5 %
Kaukokulkeuma touko- ja syyskuu	38,4 %	5,7 %	3,1 %	6,3 %	0,2 %	34,7 %	7,1 %

Pitkäikäiset yhdisteet pystyvät kulkeutumaan kauas, joten niiden pitoisuudet ehtivät tasautumaan ilmakehässä. Suomessa paikalliset VOC-päästöt ovat usein pieniä ja pitoisuudet matalia, joten kaukokulkeuman suhteellinen osuus on huomattava. Nämä päästöt aiheuttavat kaikkialla samankaltaista altistusta. Tällaisia pitkäikäisiä yhdisteitä ovat esimerkiksi osa alkaaneista ja alkyyneistä, joiden pitoisuuksista suurin osa voi Suomessa johtua kaukokulkeumasta (Hellén ym. 2006). Hyytiälässä 2007 mitatuista hapettuneista VOC:eista suurin osa oli kulkeutunut Länsi-Venäjältä ja Itä-Euroopasta. Kulkeutuneiden aromaattisten yhdisteiden määrä oli liikenteen päästöjen paikallisesti aiheuttamaa VOC-pitoisuutta vastaava (Patokoski ym. 2014).

Yhdisteiden sekoittuminen riippuu ilmakehän eri osien sekoittumisnopeudesta. Maan pinnan läheisessä, noin 0,5–2 km korkeuteen jatkuvassa rajakerroksessa VOC:eja sekoittava turbulenssi johtuu pinnanmuodoista, lämpötilaerojen aiheuttamasta nosteesta ja tuulista (Seinfeld ja Pandis 2006). Rajakerroksesta yhdisteet voivat liikkua ylempään troposfääriin noin 1–2 päivässä. Pohjoisen tai eteläisen pallonpuoliskon kiertämiseen kuluu kahdesta viikosta noin kuukauteen. Pallonpuoliskojen väliseen siirtymiseen menee noin vuosi, sillä päiväntasaajalla sijaitseva pasaatituulten kohtausvyöhyke rajoittaa liikkumista. Stratosfääriin siirtymiseen kuluu 4–6 vuotta. Näiden rajojen yli pääsevät vain yhdisteet, joiden elinikä on näitä sekoitusaikoja pidempi. (Koppman 2008)

Kaikkia ilmakehän sisältämiä VOC:eja ei vielä tunneta. Tuntemattomien yhdisteiden yhteisvaikutus esimerkiksi otsonin tai sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuksessa voi olla huomattava, mutta niitä ei toistaiseksi ole otettu huomioon ilmakehämalleissa (Park ym. 2013).

### **2.2.2. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden reaktiot ilmakehässä**

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet reagoivat ilmakehässä sekä kaasua että hiukkasfaasin yhdisteiden kanssa. Nämä reaktiot jatkuvat kunnes yhdisteet ovat joko muuttuneet inertiksi hiilidioksidiksi, depositoituneet pinnoille tai muuntuneet hiukkasiksi (Atkison ja Arey 2003). Ikääntyminen muuttaa päästön koostumusta, kun olemassa olevien ja hajoamisessa syntyvien yhdisteiden pitoisuudet muuttuvat (Goldstein ja Galbally 2007).

Yhdisteen elinikään ilmakehässä (taulukko 2) vaikuttavat sen kemiallinen rakenne, siihen kohdistuvan säteilyn tehokkuus sekä ilmassa olevien hajottavien yhdisteiden pitoisuus. Tärkein muutoksia aiheuttava yhdiste on hydroksyyli-radikaali ( $\text{OH}\cdot$ ). Sen lisäksi otsoni ( $\text{O}_3$ ) ja nitraattiradikaali ( $\text{NO}_3\cdot$ ) ikäännyttävät VOC:eja (Seinfeld ja Pandis 2006). Yhdisteet myös osallistuvat otsonin tuotantoon. Alkuperäisesti hyvin haihtuvan yhdisteen haihtuvuus voi heiketä ikääntymisprosessin aikana. Ikääntymistuotteet muodostavat lisää orgaanisia hiukkasia, ja olemassa olevien hiukkasten koostumus ja käyttäytyminen muuttuvat. Orgaanisten aerosolihiukkasten ikääntymistä käsitellään tarkemmin luvussa 2.2.4.

Pienetkin erot rakenteessa voivat vaikuttaa yhdisteen ilmakehäreaktioissa syntyvien hapetustuotteiden jatkoreaktioihin, sekundääristen orgaanisten aerosolihiukkasten (SOA) muodostukseen ja kaasuhiukkasjakautumiseen. Kuitenkin vain yksinkertaisimpien yhdisteiden ja joidenkin isompien yhdisteiden, kuten isopreenin ja aromaattisten yhdisteiden,

hajoamisessa tapahtuvia reaktioita on tutkittu tarkemmin. Useimpien VOC:ien reaktioita ei tunneta, vaan niiden ikääntymisen tarkastelussa on turvauduttava tunnettujen yhdisteiden reaktioketjuihin. (Hallquist ym. 2009)

Taulukko 2. Esimerkkejä eri yhdisteryhmistä ja niiden elinikää eri reaktioiden suhteen (Atkinson 2000).

Yhdisteryhmä	Yhdiste	Elinikä, eri reaktioiden osalta				
		$OH\bullet$	$NO_3\bullet$	$O_3$	$h\nu$	
Alkaanit	Propaani	10 pv	n. 7 v	> 4500 v		
	Butaani	4,7 pv	2,8 v	> 4500 v		
Alkeenit	Eteeni	1,4 pv	225 pv	10 pv		
	Propeeni	5,3 h	4,9 pv	1,6 pv		
Aromaattiset	Bentseeni	9,4 pv	>4 v	>4,5 v		
	Tolueni	1,9 pv	1,9 v	>4,5 v		
	m-ksyleeni	5,9 h	200 pv	>4,5 v		
	1,2,4-trimetyyliibentseeni	4,3 h	26 pv	>4,5 v		
Alkoholit	Metanoli	12 pv	1 v			
Aldehydit	Formaldehydi	1,2 pv	80 pv	>4,5 v	4 h	
	Asetaldehydi	8,8 h	17 pv	>4,5 v	6 pv	
	Butanaali	5,9 h				
	Bentsaldehydi	11 h	18 pv			
	Metakryyialdehydi	4,1 h	11 pv	15 pv	n. 1pv	
Ketonit	Metyylietyyliketoni	10 pv			4 pv	
	Metyylivinyyliketoni	6,8 h	>385 pv	3,6 pv	n. 2 pv	
	Asetoni	53 pv	>11 v		60 pv	
Biogeeniset	Isopreeni	1,4 h	50 min	1,3 pv		
	Terpeenit	$\alpha$ -pineeni	2,6 h	5 min	4,6 h	
		Limonene	50 min	3 min	2,0 h	

VOC:t voivat poistua ilmakehästä myös märkädepositiona sateen mukana tai kuivadepositiona pinnoille tai hiukkasiin. Deposition merkitys tunnetaan huonosti, mutta sen on arvioitu poistavan noin 9–20 % ilmaan siirtyvistä VOC:eista (Goldstein ja Galbally 2007). Kuivadeposition merkitys on hapetusreaktioita pienempi, mutta niiden huomioitta jättäminen vähentää mallien tarkkuutta. Meksikossa deposition huomioon ottaminen aiheutti alle 5 % vähennyksen malleissa arvioituun SOA:n tuotantoon (Hodzic ym. 2013). Euroopassa etenkin BVOC:ien depositio voi olla merkittävä ja aiheuttaa jopa 30 % vähennyksen SOA:n määrässä. AVOC:t kulkeutuvat rajakerroksen sisällä, ja niiden depositions aiheuttamaksi



häviöksi arvioitiin vain noin 4–7 % muutoin mallinnetusta SOA:sta. Deposition merkitys on suurempi öisin (Bessagnet ym. 2010).

### 2.2.2.1. Hydroksyyliiradikaalin reaktiot

Hydroksyyliiradikaalit (OH-radikaalit) ovat ilmakehän pääasiallisia hapettajia ja reagoivat lähes kaikkien orgaanisten yhdisteiden kanssa. OH-radikaalipitoisuuteen vaikuttavat esimerkiksi NO<sub>x</sub>-, CO-, hiilivety-, otsoni-, ja vesipitoisuudet sekä UV-säteilyn voimakkuus. (Atkinson 2000). OH-radikaaleja syntyy ensisijaisesti kun ilmakehän otsonin fotolyysissä syntyneet, virittyneet happiatomit reagoivat vesimolekyylien kanssa. (Seinfeld ja Pandis 2006)



Hydroksyyliiradikaalit reagoivat sekä VOC:ien että NO<sub>x</sub>:n kanssa. Kun NO<sub>x</sub>-pitoisuus on korkea, radikaalit kuluvat reaktioissa sen kanssa. Korkea VOC/NO<sub>x</sub>-suhde johtaa VOC:ien hapettumiseen ja usein uuden OH-radikaalin syntyyn. Esimerkiksi VOC:ien hajotusreaktioissa usein syntyvät hydroperoksyyliradikaalit reagoivat herkästi typpimonoksidin kanssa, jolloin muodostuu typpidioksidia ja OH-radikaaleja. (Seinfeld ja Pandis 2006)

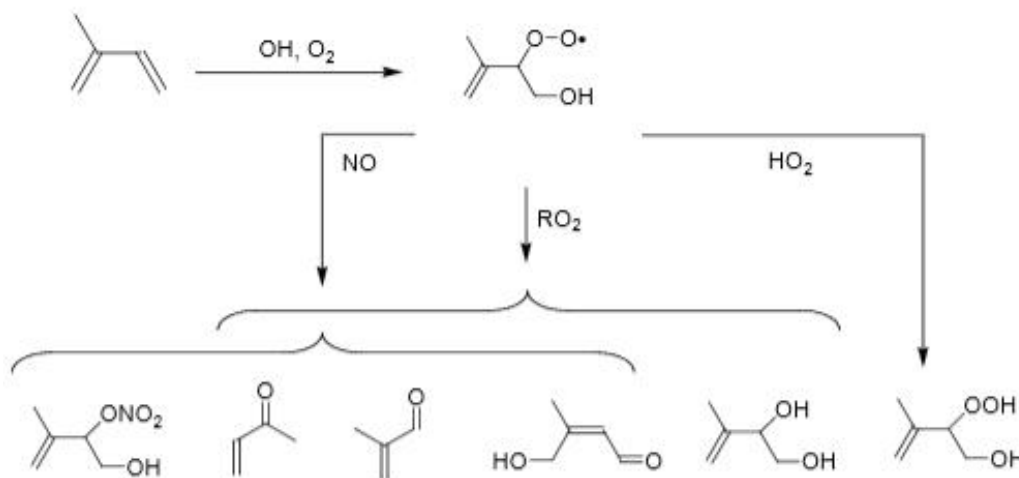
Öisin typpidioksidista ja vedestä muodostuu typpihapoketta (HONO), joka fotolysoituu päivän alkaessa. Tuotteina ovat typpimonoksidi (NO) ja hydroksyyliiradikaali (Seinfeld ja Pandis 2006). Kaupungeissa HONO:n hajoaminen voi olla merkittävin OH-lähde (IPCC 2007). OH-radikaaleja syntyy myös karbonyylien fotolyysissä ja alkeenien otsonolyysissä (Monks 2005).

OH-radikaalien tuotanto riippuu olennaisesti säteilystä, joten sen pitoisuudet ovat korkeimmat kesällä päivien aikana ja vastaavasti pienimmät talviöisin (Koppman 2008). OH-pitoisuudet ovat korkeimmat tropiikissa, sillä siellä säteilyn tulokulma on pienin, ilmankosteus korkein ja stratosfäärin otsonikerros ohuimmillaan (Lelieveld ym. 2004).

Hydroksyyliiradikaalit voivat aiheuttaa VOC:ssä kahdenlaisia muutoksia: vetyatomin abstraktion (3) tai hydroksyyliiryhmän addition kaksoissidokseen (kuva 1).

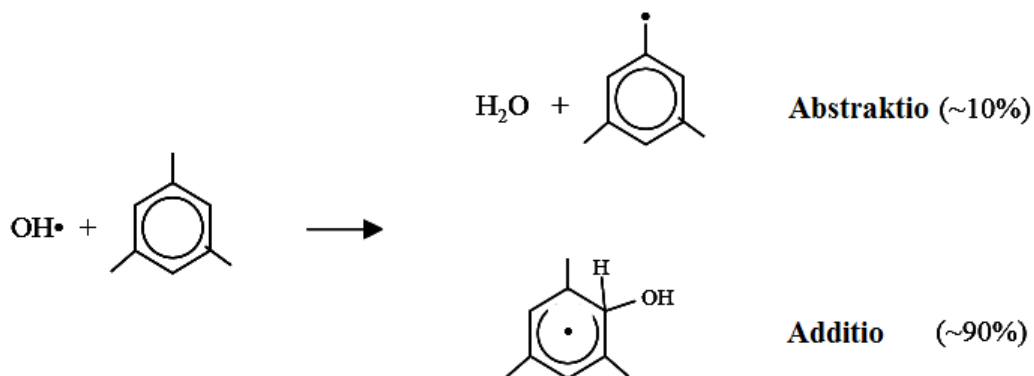


Irrotusreaktiossa yhdisteestä irtoaa yleensä yhdisteessä heikoiten sidoksissa oleva vety.



Kuva 1. Isopreenin ja OH-radikaalin additioreaktio hapen läsnä ollessa. Tuloksena voi olla kahdeksaa erilaista hydroksiperoksidiradikaalia (Carlton ym. 2009).

Additioreaktio on pääväylä monien kaksoissidoksellisten yhdisteiden, kuten isopreenin, ikääntymisessä. 90 % hydroksyyliiradikaalien ja aromaattisen yhdisteiden reaktioista on additioreaktioita (kuva 2). Lopuissa 10 % tapahtuu vedyn abstraktio ja jatkoreaktioiden lopputuloksena on pääasiassa aromaattisia aldehydejä ja HO<sub>2</sub>:ta (Dusek 2000).



Kuva 2. Aromaattisen yhdisteen ja hydroksyyliiradikaalin reaktiossa tapahtuvat additio ja abstraktio (Dusek 2000).

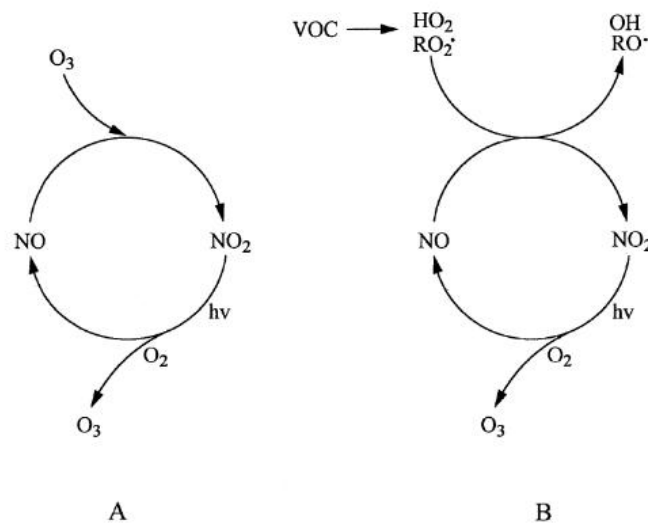
Additio voi tapahtua jokaiseen kaksoissidokseen, joten esimerkiksi isopreenillä on neljä hiiltä joihin OH-radikaali voi liittyä ja näin ollen myös useita mahdollisia reaktiotuotteita (kuva 1). Myös aromaattisilla yhdisteillä vaihtoehtoisia paikkoja on useita, ja yleisin reaktiokohta on metyyli substituentin viereinen hiili (orto-asema). Reaktion synnyttämä radikaali voi

fragmentoitua tai synnyttää jatkoreaktioissa uusia tuotteita. Esimerkiksi toluenin OH-reaktioista syntyviä tuotteita ovat glyoksaali ja metyyliiglyoksaali. (Andino ym. 1996)

OH-radikaalin ja VOC:n reaktioissa syntyvien reaktiivisten tuotteiden jatkoreaktiot voivat tapahtua hyvin nopeasti. Muodostuvien peroksidiradikaalien ( $\text{ROO}\cdot$ ) ja alkoksidiradikaalien ( $\text{RO}\cdot$ ) jatkoreaktiot ja koko ikääntymisketjun lopputuotteet ovat vahvasti riippuvaisia  $\text{NO}_x/\text{HO}_2$ -suhteesta. Korkeassa  $\text{NO}_x$ -pitoisuudessa  $\text{ROO}\cdot$  muodostaa joko  $\text{RO}\cdot$ :ta tai orgaanisia nitraatteja ja peroksinitraatteja, kuten PAN-yhdisteitä. Alkoksidiradikaalin reaktioissa syntyy karbonyylejä ja hydroksykarbonyylejä. Matalassa  $\text{NO}_x$ -pitoisuudessa reaktiot muiden radikaalien kanssa korostuvat, ja tuotteita ovat hydroperoksidit, karbonyylit, hydroksykarbonyylit ja alkoholit. (Hallquist ym. 2009)

### 2.2.2.2. Otsonin reaktiot

Suurin osa troposfäärin otsonista on muodostunut  $\text{NO}_x$ :n ja VOC:ien valokemiallisista reaktioista (kuva 3). Pitoisuudet ovat suuria etenkin alueilla, joilla ihmisten toiminta on lisännyt VOC- ja  $\text{NO}_x$ -päästöjä. Säteilyn määrä vaikuttaa otsonin muodostumiseen, ja sen pitoisuudet ovat suurimpia kesäisin (Lelieveld ym. 2000).



Kuva 3. Otsonin muodostuminen ilmakehässä (A) ilman VOC:eja ja (B) VOC:ien kanssa (Atkinson 2000).

Yksittäisen VOC:n osallistuminen otsoninmuodostukseen riippuu siitä, kuinka nopeasti se reagoi hydroksyyli- ja peroksidiradikaalien kanssa: eniten vaikutusta on nopeasti reagoivilla alkeeneilla ja

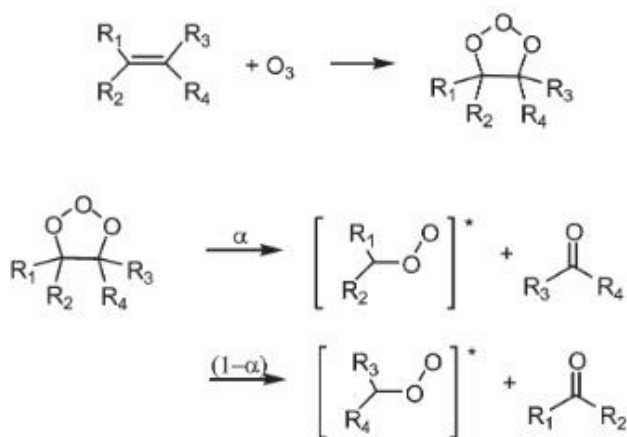
aldehydeillä. Reaktion aloittamasta radikaalien kierrosta syntyy NO<sub>2</sub>:ta, joka fotolysoituu nopeasti otsoniksi. (Atkinson ym. 2000)



Osa otsonista on kulkeutunut stratosfääristä, jossa sijaitsee 90 % kaikesta ilmakehän otsonista. Kulkeutumisen merkitys on suuri etenkin silloin, kun valokemia on hidastunut, esimerkiksi talvisin. Osa otsonista on muodostunut myös muiden reittien kautta, kuten salamoinnin ja maankäytön seurauksena. (Lelieveld ym. 2000)

OH-radikaalit reagoivat sekä VOC:ien että NO<sub>x</sub>:n kanssa, ja otsonin määrä riippuu näiden suhteesta. Kun NO<sub>x</sub>-pitoisuus on korkea, tuotanto on riippuvainen VOC:n määrästä, ja vastaavasti matalassa NO<sub>x</sub>-pitoisuudessa NO<sub>x</sub>:n nousu lisää myös O<sub>3</sub>-määrää (Seinfeld ja Pandis 2006).

Otsoni reagoi vain alkeeniin, dieeniin ja kaksoissidoksen sisältävien hapettuneiden hiilivetyjen kanssa, sillä se reagoi VOC:iin kaksoissidosten kanssa. Alkeeniin otsonolyysissä (kuva 4) muodostuu nopeasti hajoavan otsonidi-väliaineen kautta karbonyyleja ja ilman puhdistajina tunnettuja Criegeen radikaaleja (*Criegee intermediate*, CI). Otsonin additio aromaattiseen yhdisteeseen voi tapahtua minkä tahansa kaksoissidoksen päähän. (Seinfeld ja Pandis 2006)



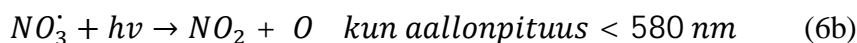
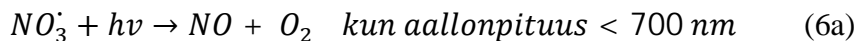
Kuva 4. Alkeeniin reaktio otsonin kanssa. Reaktio voi seurata kahta reaktioväylää, joiden kautta syntyy kahdenlaisia karbonyyleja ja Criegeen radikaaleja (mukailtu Monks 2005).

### 2.2.2.3. Nitraattiradikaalin reaktiot

Nitraattiradikaali syntyy, kun typpidioksidi hapettuu reaktiossa otsonin kanssa.



$NO_3$  fotolysoituu nopeasti, noin viidessä sekunnissa.

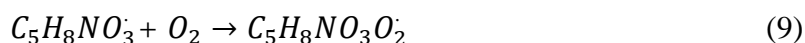


$NO_3$  myös reagoi nopeasti NO:n kanssa tuottaen  $NO_2$ :ta.



(Vrekoussis ym. 2004, Seinfeld ja Pandis 2006)

Nitraattiradikaalin aiheuttamat reaktiot vastaavat hydroksyyli-radikaalireaktioita: alkaaneille tapahtuu vedyn abstraktio, ja kaksoissidoksellisille yhdisteille  $NO_3$ :n additio. Esimerkiksi alkeeneista syntyy reaktiossa nitroksialkyyliradikaaleja ( $RONO_2$ ), jotka jatkavat reagointia NO:n, otsonin,  $HO_x$ :n ja  $NO_3$ :n kanssa. Ilmakehän oloissa pääosassa on jatkoreaktio hapen kanssa, jolloin syntyy nitro-oksialkyyliperoksidiradikaaleja ( $RONO_3O_2$ ). (Atkinson ja Arey 2003)  $NO_3$ :n additio tapahtuu esimerkiksi isopreeniin, jolloin muodostuu nitro-oksialkyyliperoksidiradikaali (Zhao ja Zhang 2007):



$NO_3$ :n aiheuttamat muutokset ovat vielä huonosti tunnettuja. (Hallquist ym. 2009). Sen tiedetään kuitenkin esimerkiksi liittyvän furaaneihin (Zhang ym. 2008). Se myös hajottaa tehokkaasti ilmakehässä esimerkiksi aromaattisista yhdisteistä syntyviä fenoleita, vaikka useimmat VOC:t reagoivat  $NO_3$ :n kanssa hitaammin kuin OH-radikaalin.  $NO_3$ :n merkitys hapettajana korostuu öisin, kun fotolyysiä ei tapahdu (Atkinson ja Arey 2003).

### 2.2.2.4. Fotolyysin aiheuttamat muutokset

Säteilyn aiheuttaman fotolyysin kautta hajoavat suoraan vain jotkut hapettuneet orgaaniset yhdisteet. Stratosfäärin happi ja otsoni ovat absorboineet valosta alle 290 nm aallonpituudet ennen säteilyn pääsyä troposfääriin, joten fotolyysin kautta hajotakseen yhdisteen on absorboitava tätä pidempiä aallonpituuksia (Atkinson ja Arey 2003).

Fotolysoituvia yhdisteitä löytyy aldehydeistä, ketoneista, orgaanisista peroksiedeista ja orgaanisista nitraateista. Aldehydeistä formaldehydi hajoaa pääasiallisesti fotolyysin kautta, jolloin muodostuu OH-radikaaleja. Loput aldehydit reagoivat pääasiassa hydroksyyliiradikaalin kanssa. Ketoneista asetoni ja 2-butanoni hajoavat yhtä tehokkaasti fotolyysin kuin hydroksyyliiradikaalin kanssa. Muille ketoneille radikaalireaktiot ovat merkittävämpiä hajottajia. (Seinfeld ja Pandis 2006)

Fotolyysi on tärkeä jatkoreaktio monille muiden reaktioväylien kautta syntyneille hapettuneille yhdisteille, kuten isopreenin hajotustuotteista syntyneille karbonyylinitraateille (Müller ym. 2014). Säteilyn merkitys muun muassa NO<sub>3</sub>:n hajotuksessa ja hydroksyyliiradikaalien syntyprosessissa tekee siitä olennaisen osan ilmakehän kemiaa.

### **2.2.3. Orgaaninen aerosoli ilmakehässä**

Ilmakehän orgaaniset aerosolihiukkaset (OA) koostuvat primäärisistä orgaanisista aerosolihiukkasista (POA), jotka ovat peräisin suoraan päästölähteestä, ja sekundäärisistä orgaanisista aerosolihiukkasista (SOA), joita syntyy ilmakehässä kemiallisten reaktioiden ja kaasu-hiukkasmuuntuman kautta. Euroopan kaupunkialueilla orgaaninen aines muodostaa 22–25 % PM<sub>2,5</sub>:stä (Putaud ym. 2010), mutta trooppisissa OA:n osuus voi olla jopa 90 % kaikesta hiukkasmaisesta aerosolista (Kanakidou ym. 2005). Orgaanisen aineksen koostumusta ei tunneta täysin, ja tuntemattoman, useita yhdisteistä koostuvan osan merkitys voi olla tärkeä (Goldstein ja Galbally 2007, Park ym. 2013).

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ikääntyminen ilmakehässä sekä synnyttää uusia hiukkasia että kasvattaa ja muuttaa olemassa olevaa aerosolia. Yhdisteen jakautuminen hiukkas- ja kaasufaasin välillä riippuu höyrynpaineesta: mitä korkeampi höyrynpaine on, sitä suurempi osa yhdisteestä on kaasufaasissa. Kuitenkin myös höyrynpaineeltaan matalammat yhdisteet jakautuvat osaksi kaasu-, osaksi hiukkasfaasiin. Muutokset höyrynpaineessa johtavat yhdisteen haihtumiseen tai tiivistymiseen hiukkasfaasiin ja pinnoille. (Seinfeld ja Pandis 2006)

Ikääntyminen vaikuttaa myös POA:iin. OA koostuu yleensä osittain haihtuvista yhdisteistä, ja päästön laimentuessa hiukkasfaasin puolihaihtuvat yhdisteet voivat haihtua. Nämä haihtuneet yhdisteet jatkavat ikääntymistä ilmakehässä, ja voivat lopulta tuottaa SOA:a enemmän kuin mitä yhdisteiden alkuperäinen hiukkasmassa oli. (Robinson ym. 2007)

Orgaaniset yhdisteet voivat reagoida myös hiukkasten pinnoilla tai sisällä. Pintareaktioissa hiukkasten hygroskooppisuus yleensä kasvaa (Jimenez ym. 2009). Reaktioissa voi syntyä uusia reaktiivisia ryhmiä, kuten terveydelle haitallista reaktiivisia happiyhdisteitä (*reactive oxygen species*, ROS) (Shen ym. 2013). Hiukkasfaasin sisällä reagoivista ja puolihaihtuvista yhdisteistä syntyy yhdisteitä, jotka voivat olla joko hapettuneita ja entistä pysyvämpiä, tai aiempaa haihtuvampia, jolloin ne voivat siirtyä kaasufaasiin. Ilmakehän oloissa suurin osa POA:sta haihtuu ikääntymisen aikana (Robinson ym. 2007).

Ikääntymisen merkitys aerosolin koostumukseen riippuu esimerkiksi vuodenaajasta ja päästölähteistä. Kesällä SOA:n on huomattu dominoivan ympäristön OA-pitoisuutta (Robinson ym. 2007). Talvella valokemiallisia ikääntymisreaktioita tapahtuu vähemmän, mikä vähentää myös SOA:n suhteellista osuutta päästöistä (Koppman 2008). SOA:n määrä on usein aliarvioitu, ja sen todellinen määrä ilmakehässä voi olla huomattavasti mallien antamia pitoisuuksia suurempi (Zhang ym. 2007, Volkamer ym. 2006). Hapettuneet orgaaniset aerosolihiukkaset (*oxygenated organic aerosol*, OOA) ovat suurimmaksi osaksi sekundääristä. Sen osuus kasvaa siirryttäessä kauemmas päästölähteistä: kaupunkialueella OOA:n osuudeksi on mitattu 65 %, päästölähteistä kauempana sijaitsevalla maaseudulla 95 % (Zhang ym. 2007).

Orgaaninen aerosoli muuttuu jatkuvasti hapettuneemmaksi ja vähemmän haihtuvaksi. Hapettuneisuuden kasvaessa myös aerosolin hygroskooppisuus kasvaa. Kosteutta imevät hiukkaset kasvavat nopeammin ja heijastavat enemmän säteilyä sekä toimivat useammin pilven tiivistymisytimenä (Jimenez ym. 2009). Toisaalta SOA:n muodostuminen voi lisätä mustan hiilen absorptiokykyä (Volkamer ym. 2006). Ikääntyneet aerosolihiukkaset on myös alkuperäistä POA:a tiheämpää (Hallquist ym. 2009).

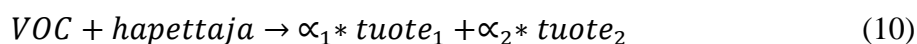
#### **2.2.4. Sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuminen**

Periaatteessa kaikilla VOC:eilla on kyky osallistua SOA-muodostukseen. Aerosolihiukkasten muodostamiseksi VOC:ien pitää kuitenkin synnyttää nopeasti tuotteita, joiden höyrynpaineet ovat riittävän matalia ja joiden pitoisuudet nousevat riittävän korkeiksi (Seinfeld ja Pandis 2006). Suurin osa VOC:eista on kuitenkin SOA-muodostajina tehottomia (Hallquist ym. 2009). Esimerkiksi pienimpien yhdisteiden, kuten lyhyiden alkaanien ja alkeenien, kohdalla muodostusta ei käytännössä tapahdu ollenkaan, sillä reaktioiden lopputuotteet ovat hyvin haihtuvia (Seinfeld ja Pandis 2006).

VOC:ien valokemialliset reaktiot tuottavat tyypillisesti useita lopputuotteita, joista osa voi jatkaa reagoimista kaasuna osan tiivistyessä madaltuneen höyrynpaineen vuoksi (Seinfeld ja Pandis 2006). Hapettuminen vähentää yhdisteen haihtuvuutta, jos siihen yhdistyy reaktiossa polaarinen ryhmä, kuten hydroksyyli- tai karbonyyliryhmä (Goldstein ja Galbally 2007). Haihtuvuus voi myös kasvaa, jos yhdisteessä katkeaa hiili-hiili-sidos. Hiiliketjun katkeaminen tapahtuu esimerkiksi epäsyklisten ja eksosyklisten alkeiden otsonolyysissä (Kroll ja Seinfeld 2008).

Jos lähtöaineita on tarpeeksi, tuotteiden pitoisuudet voivat ylittää kyllästyspisteen ja yhdisteet tiivistyvät suoraan hiukkasfaasiin. Tuotteet voivat tuottaa SOA:a myös reagoimalla olemassa olevan OA:n kanssa, jolloin syntyvien aerosolihiukkasten määrä riippuu olemassa olevan OA:n massapitoisuudesta ja yhdisteiden höyrynpaineesta. POA:n merkitystä SOA:n syntyyn lisää orgaanisten yhdisteiden taipumus liueta orgaanisiin hiukkasiin. Liukoisten yhdisteiden jakautuminen riippuu myös ilmankosteudesta. (Seinfeld ja Pandis 2006)

VOC:ien SOA-tuottoa voidaan pelkistetyesti arvioida esimerkiksi 2p-mallilla (*two product model*, Odum ym. 1996), jossa yhdisteestä oletetaan reaktiossa syntyvän kahta päätuotetta.



Reaktiossa syntyvän SOA:n määrä riippuu näiden reaktiotuotteiden haihtuvuudesta ja olemassa olevasta hiukkasmassasta ( $M_0$ ). Yhdisteen SOA-tuoton osuus ( $Y$ ) kertoo, paljonko orgaanisen aineen reagoanut osa (ROG, *reactive organic gas*) aiheuttaa lisäystä SOA-massaan. Tuottoon vaikuttavat tuotteiden stoikiometriset kertoimet ( $\alpha_1$  ja  $\alpha_2$ ), jotka kertovat syntyneiden yhdisteiden osuuden reaktiotuotteissa. Tuotteiden jakautumiskertoimet ( $K_1$  ja  $K_2$ ) kertovat niiden jakautumisesta kaasu- ja hiukkasfaasin välillä.

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta ROG} = M_0 \left( \frac{\alpha_1 K_1}{1 + K_1 M_0} + \frac{\alpha_2 K_2}{1 + K_2 M_0} \right) \quad (11)$$

Joitakin tunnettuja lähtöaineita ja niiden SOA-muodostukseen liittyviä parametreja on esitetty taulukossa 3. Mittauksista saadut parametrit vaihtelevat, sillä todellisuudessa yhdisteiden ilmakehäreaktioihin ja SOA:n muodostukseen vaikuttavat hiukkasmassapitoisuuden lisäksi myös muun muassa lämpötila ja muun päästön koostumus.

SOA-muodostukseen vaikuttaa esimerkiksi ilman  $\text{NO}_x$ -pitoisuus. Aromaattiset yhdisteet tuottavat enemmän SOA:a, jos ne syntyvät kauempana  $\text{NO}_x$ -lähteistä tai ovat tarpeeksi pitkäikäisiä kulkeutuakseen alueelle, jossa  $\text{NO}_x$ -pitoisuus on alhainen (Henze ym. 2008).



Tämä lisää esimerkiksi biomassan polton merkitystä lähteenä ja pitkäikäisen bentseenin merkitystä lähtöaineena. Suurin osa NO<sub>x</sub>:sta on peräisin liikenteestä ja teollisuudesta, jotka ovat myös merkittäviä AVOC-lähteitä (IPCC 2007).

Taulukko 3. Tunnettuja SOA-lähtöaineita ja niille esitettyjä SOA-muodostusparametrejä.

Yhdiste		$\alpha_1$	$K_1$	$\alpha_2$	$K_2$	lähde
Isopreeni	matala NO <sub>x</sub>	0,28	0,0044	0,032	0,93	Carlton ym. 2009
	korkea NO <sub>x</sub>	0,154	0,002			
$\alpha$ -pineeni		0,038	0,171	0,326	0,004	Dusek 2000
$\beta$ -pineeni		0,13	0,044	0,406	0,0049	Dusek 2000
Bentseeni	matala NO <sub>x</sub>	0,37				Ng ym. 2007
	korkea NO <sub>x</sub>	0,072	3,315	0,888	0,009	
Tolueneeni	matala NO <sub>x</sub>	0,36				Ng ym. 2007
	korkea NO <sub>x</sub>	0,058	0,43	0,113	0,047	
m-ksyleeni	matala NO <sub>x</sub>	0,3				Ng ym. 2007
	korkea NO <sub>x</sub>	0,031	0,761	0,09	0,029	

Vain osa SOA:sta on selitettävissä tunnetuilla lähtöaineilla. Robinson ym. (2007) mittasivat dieselpakokaasun muodostamaa SOA:a, josta vain 15 % oli peräisin tunnetuista lähtöaineista. Tästä määrästä 90 % oli peräisin kevyistä aromaattisista yhdisteistä. Myös tunnettujen lähtöaineiden SOA-muodostuspotentiaalia ja pitoisuuksia ilmakehässä on voitu aliarvioida: esimerkiksi ASOA:n määrä lienee todellisuudessa selvästi mittauksiin perustuvia arvioita korkeampi (Volkamer ym. 2006). Esimerkiksi puun pienpolton päästöjen arviointi on vaikeaa useiden hajalähteiden ja erilaisten käyttötapojen vuoksi (Hellén ym. 2006).

Perinteisiä antropogeenisiä lähtöaineita ovat aromaattiset yhdisteet, kuten bentseeni, tolueneeni ja ksyleeni. Vaikka aromaattiset yhdisteet ovat parhaiten tunnettuja lähtöaineita, ei niiden kaikkia vaikutustapoja tunneta, ja todellinen vaikutus lienee arvioitua suurempi (Henze ym. 2008). Vain noin puolet aromaattisten yhdisteiden häviöstä pystytään selittämään malleilla, ja hajoamisreaktiossa syntyvien yhdisteiden hapetusreaktiot ovat yhä tuntemattomia (Hallquist 2009).

Biogeenisten ja antropogeenisten lähtöaineiden osuutta orgaanisessa aerosolissa voidaan mitata radiohiili-äänmäärityksen avulla. Kasviperäisen hiilen osuus SOA:sta (ilman puunpolton päästöjä) on fossiilisen hiilen osuutta suurempi jopa kaupunkialueilla (Kroll 2008). Noin 90 % maailman SOA:sta on peräisin BVOC:eista, kuten SOA:a tehokkaasti tuottavista monoterpeeneistä (Henze ym. 2008). Isopreenin korkea pitoisuus ilmakehässä

tekee siitä merkittävän SOA-lähtöaineen, vaikka sen tuottosuhte on pieni (Carlton ym. 2009). Sen on arvioitu tuottavan jopa puolet maailman SOA:sta (Seinfeld ja Pandis 2006). Isopreenin merkitys oli kuitenkin pitkään huomioimatta, sillä isopreenin ensimmäiset hapetustuotteet eivät muodosta suoraan SOA:a (Henze ja Seinfeld 2006).

Paikallisesti AVOC:ien osuus aerosolihiukkasten muodostuksessa voi olla BVOC:eja isompi. Euroopassa AVOC:t ovat tärkeitä talvisin, mutta kesällä BVOC:ien merkitys kasvaa. Antropogeenisten lähteiden merkitystä SOA-muodostuksessa lisää se, että ne tehostavat BVOC:ien SOA-tuotantoa (Volkamer ym 2006). Myös BSOA:n haihtuvuus heikkenee ja elinikä kasvaa, jos ilmassa on myös ASOA:a (Emanuelsson ym. 2013).

### 3. TAVOITTEET

Pro Gradu –työn tavoitteena on selvittää puun pienpoltossa syntyvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden muutunutta sekä valokemiallisen ikääntymisen että pimeäikäntymisen aikana.

Tutkimuksessa päästön ikääntymistä arvioidaan olosuhteiltaan hallittavissa olevan muutuntakammion avulla. Kammiossa tapahtuvat muutokset mitataan jatkuvatoimisella, protoninsiirtoreaktioon perustuvalla mittalaitteella (PTR-TOF-MS), joka mahdollistaa haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksissa tapahtuvien muutosten seuraamisen ikääntymisen aikana.

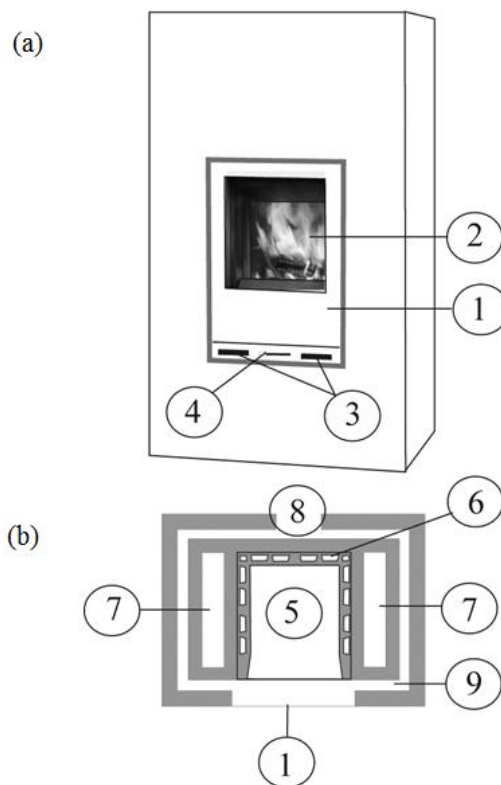
Tutkimuksen tavoitteena on

- 1) selvittää puun palamisessa muodostuvan haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästön koostumusta *protoninsiirtoreaktioon perustuvalla mittalaitteella muutuntakammioista kerätyn datan avulla*
- 2) tarkastella päästön käyttäytymistä pimeäikäntymisen aikana *analysoimalla pimeään muutuntakammioon lisätyn otsonin vaikutusta haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksiin*
- 3) tarkastella päästön käyttäytymistä valokemiallisen ikääntymisen aikana *analysoimalla alailmakehän UV-A säteily-spektriä vastaavan säteilyn vaikutusta haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksiin*
- 4) tarkastella ilmakehässä öisin muodostuvan typpihapokkeen merkitystä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ikääntymisessä *analysoimalla UV-säteilyaltistusta edeltävän typpihapokelisyksen vaikutusta haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksien muutoksiin.*

## 4. MENETELMÄT

### 4.1. POLTTOLAITE JA SEN KÄYTTÖ

Kokeissa käytetty polttolaite on moderni, vuolukivinen varaava takka (malli HIISI, Tulikivi Oyj). Takassa (kuva 5) on pystysuora, suljettu tulipesä, jonka etuoovessa on kaksoislasi-ikkuna. Savukaasu kulkee tulipesästä ylempään palamistilaan, josta se kulkee kahden sivukanavan läpi alas hormiin, joka alkaa takan pohjaosasta. Palamisilman syöttö tulipesään on kaksivaiheinen. Primääri-ilma tulee tulipesän alaosaan panoksen alta arinan kautta. Sekundääri-ilmaa tulee palavan panoksen yläpuolelle tulipesän seinämissä olevista raoista. Ilmansyötön vaiheistaminen vähentää hään ja orgaanisten yhdisteiden päästöä huomattavasti verrattuna perinteiseen varaavaan takkaan, jossa ilmaa tulee palamistilaan vain arinan kautta (Nuutinen ym. 2014).



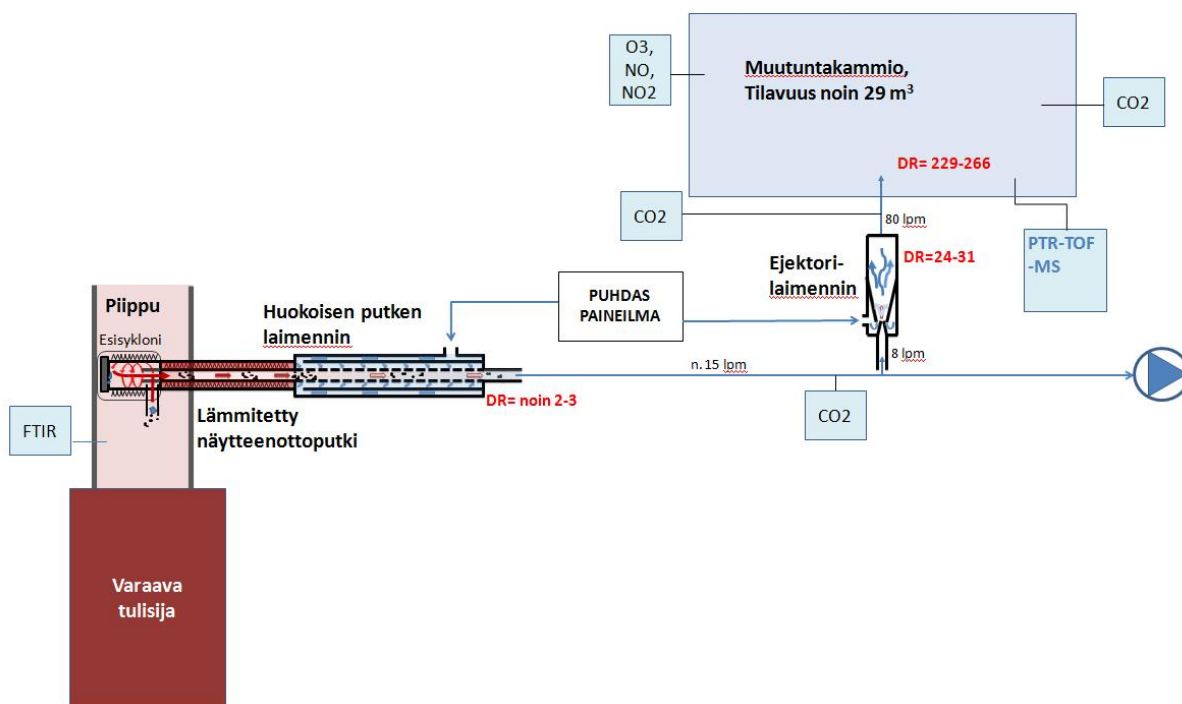
Kuva 5. Kaavio tutkimuksessa käytetystä tulisijasta. (a): 1. Ovi; 2. Kaksoislasi-ikkuna; 3. Ilman tuloväylät; 4. Ilmansäätö (b) 5. Tulipesä (primääri-ilma alapuolelta rakoarinan kautta); 6. Keraamiset sekundääri-ilman tulopaneelit; 7. Savukaasun sivukanavat; 8. Savuhormi; 9. Eristys (Reda ym. 2015).

Jokainen polttokoe sisälsi yhden kuusiklapipanosen polton takassa. Varsinainen panos koostui kymmenestä klapistä (n. 0,23 kg per klapi), jotka ladottiin vakaasuoraan. Panos sytytettiin päältä sytytyspanoksen avulla, joka sisälsi noin 150 grammaa puutikkuja ja lastuja. Käytössä oli kaksi eri sytytystapaa. Nopeassa sytytyksessä sytytyspanos koostui suhteellisen pienistä puutikuista ja lastuista, jolloin niiden suuremman pinta-alan vuoksi sekä sytytyspanos että varsinainen panos syttyivät nopeammin. Hitaassa sytytyksessä sytykkeet olivat kooltaan suurempia, jolloin syttyminen käynnistyi hitaammin.

## **4.2. KÄYTETTY MITTALAITTEISTO**

### **4.2.1. Mittausjärjestelmä**

Käytetty koeasetelma on esitetty kuvassa 6. Mittausjärjestelmä sisälsi modernin varaavan tulisijan, laimentavan savukaasun näytteenottimen, ja useita mittalaitteita, joista vain osan tuloksia hyödynnettiin tässä tutkimuksessa. Tulisijassa palamisessa muodostunut savukaasu kulki savupiippuun, josta otettiin osavirta lämmitetyllä näytteenottoputkella. Näyte esilaimennettiin puhtaalla huoneenlämpöisellä ilmalla ennen sen syöttämistä muutuntakammioon, joka oli esitäytetty puhtaalla ilmalla. Laimennus tehtiin kaksivaiheisesti. Ensimmäisessä vaiheessa näyte laimennettiin huokaisen putken laimentimessa, ja toisessa vaiheessa ejektorilaimentimessa (Dekati, DI-1000). Näytteenoton laimennussuhde vaihteli välillä 24 – 31 ja kammion kokonaislaimennussuhde välillä 229 – 266 (taulukko 4). Näytteen syöttämisen jälkeen kammion lämpötila oli  $18 \pm 2$  °C ja suhteellinen kosteus  $60 \pm 3$  %. Kammion lämpötila pidettiin vakiona jäähdyttämällä sitä ilmastointilaitteella.



Kuva 6. Mittausjärjestelmä. DR: *dilution ratio*, laimennuskerroin; PTR-TOF-MS: *proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer*, protoninsiirtoreaktion perustuva lentoaikamassaspektrometri; FTIR: *Fourier transform infrared spectrometer*, Fouriermuunnos-infrapunaspektrometri.

#### 4.2.1. Protoninsiirtoreaktion perustuva massaspektrometri

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksissa tapahtuvia muutoksia mitattiin jatkuvatoimisella protoninsiirtoreaktion perustuvalla lentoaikamassaspektrometrillä (*proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer*, PTR-TOF-MS). Mittalaitteella on mahdollista mitata samanaikaisesti useita eri VOC-yhdisteitä hyvin pieninä pitoisuuksina (<0,1 ppb) nopealla aikaresoluutiolla. PTR-TOF-MS:ia varten näytettä ei tarvitse valmistella ennen mittausta, joten sen avulla on mahdollista tehdä jatkuvatoimisia mittauksia, joissa ajan suhteen tapahtuvat muutokset ovat mitattavassa.

PTR:n toiminta perustuu yhdisteiden protonointiin  $H_3O^+$ :n avulla. VOC-yhdisteet, joiden protoniaffiniteetti on suurempi kuin veden, vastaanottavat reaktiossa (12) ylimääräisen protonin.



Protoninsiirtoreaktio on pehmeä kemiallinen ionisointimenetelmä, jossa mitattavien yhdisteiden fragmentoituminen on huomattavasti vähäisempää kuin esimerkiksi elektroni-

ionisaatioissa. Tämä antaa mahdollisuuden muun muassa määrittää mitattavien VOC-yhdisteiden tarkat molekyylipainot, joista voidaan päätellä yhdisteiden alkuainekoostumusta. Reaktiossa syntyneiden ionien massa määritetään niiden lentoaikaan perustuvalla lentoaikamassaspektrometrillä (*time-of-flight mass spectrometer*, TOF-MS). Tulokseksi saadusta massaspektristä voidaan määrittää yksittäisten ionien pitoisuus ja mahdollinen kemiallinen koostumus, mutta tutkittavaa yhdistettä ei pystytä aina yksilöidysti tunnistamaan.

#### 4.2.2. Kaasuanalysointorit

Raakakaasujen koostumus mitattiin tuoreesta, käsittelemättömästä savukaasusta jatkuvatoimisesti FTIR-monikomponenttikaasuanalysointorilla (Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia, *Fourier transform infrared spectroscopy*. Gaset). Mitattuja kaasuja olivat CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, COS, NH<sub>3</sub>, HCl, HCN, HF ja 28 palamisessa tyypillisesti syntyvää haihtuvaa orgaanista yhdistettä (liite 1). Tässä tutkimuksessa näiden kaasujen pitoisuuksia käytettiin kammion olosuhteiden määrittämiseen, mutta niitä ei muutoin tarkasteltu.

Näytteenottolinjan ja kammion hiilidioksidipitoisuudet mitattiin infrapunavalon absorptioon perustuvilla CO<sub>2</sub>-mittauslaitteilla (Sensorex 0–3 %, Vaisala Carbocap 0–5000 ppm ja Vaisala GMP 0–1000 ppm). Lisäksi kammioista mitattiin NO ja NO<sub>2</sub> -pitoisuudet kemiluminenssiin perustuvalla analysointorilla (Thermo 42i-TL) ja O<sub>3</sub> pitoisuus fotometriaan perustuvalla analysointorilla (Thermo 49i).

#### 4.3. KAMMIOKOKEET

Käytetty muutuntakammio on teflonseinäinen, ultraviolettilampuilla varustettu kokoontaittuva pussi. UV-valojen (Sylvania F40 W/350 BL) keskiaallonpituus on 350 nm, mikä vastaa alailmakehän UV-A-säteilyä. UV-säteilyn maksimi-irradianssi on 29,7 Wm<sup>-2</sup>. Tämä on lähellä esimerkiksi irradianssia Kuopiossa aurinkoisena kesäkuun päivänä. Kammion sisäinen paine on kontrolloitavissa liikkuvan yläkehäksen avulla. Jatkuva ylipaine estää näytteen kontaminoitumista ja laimentumista. Seinähäviöt ovat pitkäkestoiseen monituntiseen mittaukseen riittävän pieniä. Tähän vaikuttaa tilavuudeltaan 29 m<sup>3</sup> olevan kammion pieni pinta-tilavuussuhde. Lisäksi kammiossa ei ole sekoittavia tuulettimia, jotka lisääisivät virtauksia ja häviöitä. (Leskinen ym. 2015)

Kammio tyhjennettiin ennen jokaista mittausta. Tyhjennyksen jälkeen kammio puhdistettiin täyttämällä se puhdistetulla ilmalla (Model 737-250, Aasco Instruments Inc., USA).

Kammion huuhtelu jatkui yön yli. Puhdistuksen jälkeen osa kammioista täytettiin puhtaalla, kostutetulla ilmalla (suhteellinen kosteus 60 %, lämpötila 20 °C).

Näytteensyötön jälkeen näytteen annettiin sekoittua ja stabiloitua 45 minuutin ajan. Sen jälkeen kammioon syötettiin yhdeksänkertaisesti deuteroitua butanolia (butanoli-d9), joka toimii merkkiaineena hydroksyyliiradikaalialtistuksen määrittämiseksi (Barmet ym. 2012). Seuraavaksi kammioon syötettiin otsonia, jotta kaikki typpimonoksidi hapettuisi typpidioksidiksi. Otsonilisäyksen jälkeen joko aloitettiin pimeäikäännytys (kokeet FastO3UV, Slow3UV ja FastO3UV-HONO) tai valokemiallinen ikäännytys (kokeet UV1 ja UV2).

**Taulukko 4.** Työssä tehdyt muutuntakokeet ja koeolosuhteet mittauksen aikana. Ikääntymiskokeiden tyypit: Pim.: pimeäikäännytys, VK:valokemiallinen ikäännytys.

Koe	FastO3UV	SlowO3UV	FastO3UV-HONO	UV1	UV2
Päivämäärä	3.2.2015	4.2.2015	5.2.2015	6.2.2015	9.2.2015
Ikääntymiskokeen tyyppi	Pim. ja VK	Pim. ja VK	Pim. ja VK	VK	VK
Puunpanoksen sytytys	nopea	hidas	nopea	nopea	hidas
Näytteen syöttö alkaa	9:05	8:40	8:35	8:35	8:40
Näytteen syöttö loppuu	9:40	9:15	9:10	9:10	9:15
Näytteenottolinjan laimennussuhde	24,11	26,17	27,74	31,72	24,86
Kostean savukaasun CO <sub>2</sub> (%)	4,62	4,08	4,25	4,51	4,05
Kammion CO <sub>2</sub> (ppm)	564	552	545	545	551
Puhtaan ilman CO <sub>2</sub> (ppm)	387	387	374	377	376
Kammion laimennussuhde	259	245	246	266	229
VOC/NO <sub>x</sub> näytteessä (FTIR)	3,076	4,922	4,014	2,70	4,825
HONO:n ja propeenin syöttö	ei	ei	kyllä*	ei	ei
O <sub>3</sub> -syöttö alkaa	10:25	10:00	9:55	9:55	10:00
O <sub>3</sub> -syöttö loppuu	10:37	10:12	10:04	10:09	10:05
O <sub>3</sub> -pitoisuus otsonolyysin alussa	~40 ppb	~40 ppb	~40 ppb	~0 ppb	~0 ppb
UV-valot päälle	14:37	14:12	14:40	10:15	10:15
UV-valot pois	17:37	17:12	17:40	14:15	14:15
OH <sup>•</sup> -altistus	5,00E+10	6,20E+10	2,86E+10	5,05E+10	6,61E+10
Valokemiallinen ikä (pv)	0,58	0,71	0,33	0,58	0,77

\*HONO-lisäyksen jälkeen kammioon lisättiin propeenaa, jolloin VOC/NO<sub>x</sub>-suhde kammiossa nousi 6:1

Kokeissa FastO3UV, Slow3UV ja FastO3UV-HONO otsonipitoisuus säädettiin noin 40 ppb. Otsonolyysireaktioiden annettiin tapahtua neljän tunnin ajan, minkä jälkeen UV-valot laitettiin päälle ja valokemiallinen ikäännytys jatkui kolme tuntia. UV1- ja UV2-kokeissa UV-valot sytytettiin heti, kun kaikki typpimonoksidi oli hapettunut. Niissä valokemiallinen ikäännytys jatkui neljä tuntia.



FastO3UV-HONO-mittauksessa kammioon lisättiin typpihapoketta otsonolyysin jälkeen. Käytetyn säteilyn spektrin säteilyalueella typpidioksidin fotolyysi ja hydroksidiradikaalin muodostuminen typpihapokkeesta ovat mahdollisia. Tarkoituksena oli lisätä OH-radikaalien pitoisuutta valokemiallisen ikääntymisen aikana. Butanoli-d9-kulutuksen perusteella näin ei kuitenkaan tapahtunut. Lisäksi kammioon lisättiin propeenaa heti HONO-lisäyksen jälkeen, jotta VOC:NO<sub>x</sub>-suhde olisi aiempaa vastaava, noin 6:1.

#### 4.4. AINEISTON KÄSITTELY

Näytteenoton sekä kammion laimennussuhde laskettiin laimentamattoman ja laimennetun savukaasun hiilidioksidipitoisuuksien erojen perusteella seuraavasti:

$$\text{Laimennussuhde (DR)} = \frac{CO_2(\text{laimentamaton}) - CO_2(\text{tausta})}{CO_2(\text{laimennettu}) - CO_2(\text{tausta})} \quad (13)$$

Näytteen VOC:NO<sub>x</sub> suhde laskettiin jakamalla FTIR-mittauksessa mitattujen 28 VOC-yhdisteen pitoisuuksien summa (liite 1) typen oksidien (NO+NO<sub>2</sub>) pitoisuuksien summalla.

OH-radikaalin pitoisuus kammiossa kokeen aikana laskettiin butanoli-d9-pitoisuuden muutosten pohjalta Barmet ym. (2012) mukaisesti:

$$\ln(A_t) = -k \cdot [OH] \cdot t + \ln(A_0) \quad (14)$$

Missä A<sub>0</sub> on butanoli-d9:n pitoisuus (cm<sub>3</sub><sup>-1</sup>) ikääntymisen alussa ja A<sub>t</sub> mittaushetkellä. [OH] on OH-radikaalipitoisuus kammiossa (cm<sub>3</sub><sup>-1</sup>), k butanoli-d9:n reaktiokertoimen OH-radikaalin kanssa (3,4\*10<sup>-12</sup> cm<sub>3</sub>/s<sup>-1</sup>) ja t ikääntymisen alusta kulunut aika (s).

Ln(A<sub>t</sub>):ssa tapahtuvan muutoksen suuruus ajan kulun suhteen antaa OH-radikaalipitoisuuden kulmakertoimen (kk), jota käyttämällä saadaan laskettua OH-radikaalipitoisuus ikääntymisen aikana.

$$[OH] = -\frac{kk}{k} \quad (15)$$

Kammiossa oleva OH-radikaaliannos (OH<sub>annos</sub>, cm<sub>3</sub><sup>-1</sup>s) riippuu mittauksessa kuluneesta ajasta (t<sub>i</sub>).

$$OH_{annos} = [OH] \cdot t_i \quad (16)$$

Mittauksissa muuntuville yhdisteille saadaan ilmakehässä tapahtuvaa muutunutta vastaava valokemiallinen ikä vertaamalla  $\text{OH}_{\text{annos}}$ :ta ilmakehän keskimääräiseen OH-pitoisuuteen ( $1 \cdot 10^6 \text{ cm}_3^{-1}$ ,  $\text{OH}_{\text{ilma}}$ ):

$$\text{valokemiallinen ikä} = \frac{\text{OH}_{\text{annos}}}{\text{OH}_{\text{ilma}}} \quad (17)$$

PTR-TOF-MS:llä saatu massaspektri analysoitiin data-analysointiohjelmalla (PTR-MS-Viewer Version 3.1., IONICON). Saatu spektri kalibroitiin kahden tunnetun yhdisteen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ :n  $^{18}\text{O}$ -isotooppi ( $m/z$  21,0226) ja NO ( $m/z$  29,998)) massojen avulla. Ionien varaukset kullakin ajanhetkellä mitattiin varauksina sekunnissa (*cps*, *counts per second*). Varauksista saatiin data-analysointiohjelman avulla kunkin massavarauksen aiheuttamien ionien pitoisuus. Pitoisuuksien laskeminen perustuu tunnettuun primääri-ionin pitoisuuteen. Koska  $\text{H}_3\text{O}^+$ :n pitoisuus itsessään on liian iso mitattavaksi, primääri-ionina käytettiin  $\text{H}_3\text{O}^+$ :n  $^{18}\text{O}$ -isotooppia, jonka pitoisuus on 0,2 %  $\text{H}_3\text{O}^+$ :n pitoisuudesta. Ionien pitoisuus saadaan vertaamalla niiden TOF-MS:ssä aiheuttamaa varausta primääri-ionin pitoisuuden aiheuttamaan varaukseen.  $\text{H}_3\text{O}^+$ :n ja sen  $^{18}\text{O}$ -isotooppin pitoisuuksien välisen eron korjaamiseksi asetettiin tarkasteltavan primääri-ionin määrän kertoimeksi 500.

Spektrit jaoteltiin sekä nominaalimassoihin ( $m/z$   $n \pm 0,5$ ) että korkean massaresoluution ansiosta huomattavissa oleviin, selvästi taustapitoisuudesta poikkeaviin yksittäisiin ioneihin. Erotelluista yhdisteistä valittiin tarkasteltavaksi ne, joiden pitoisuudet laimennetussa kaasussa nousivat yli 0,1 ppb. Mitattavan yhdisteen alkuperäinen molekyyli massa on PTR-TOF-MS:ssä havaittavaa, varautuneen ionin massaa ( $m/z$ ) vedyn molekyyli massan verran pienempi, sillä yhdisteeseen liittyy PTR-TOF-MS:ssä ylimääräinen vetyatomi. Yhdisteen alkuperäinen molekyyli massa on siis mitattu  $m/z - 1$ , ellei sille ole tapahtunut fragmentaatiota.

Yhdisteiden tunnistaminen tapahtui aiemman kirjallisuuden (esim. Brill ym. 2014, Blake ym. 2009, Christian ym. 2004, Reda ym. 2015, Shauer ym. 2001 ja Veres ym. 2010) ja NIST-tietokannan (NIST Chemistry WebBook) perusteella. PTR:llä saadaan ionien pitoisuuksista aikaresoluutioltaan tarkkoja aikasarjoja, joita tarkastelemalla analysoitiin muutosten määrää ikääntymisen eri vaiheissa.

Yhdisteiden keskimääräiset pitoisuudet näytteessä ennen ikääntymisen aloitusta laskettiin jokaiselle mittaukselle. Alkupitoisuutta laskettaessa tarkasteltava aika oli otsonin lisäystä edeltävät 30 minuuttia. Pimeäikäntymisen jälkeisen pitoisuuden keskiarvo laskettiin kokeille FastO3UV, SlowO3UV, FastO3UV-HONO kunkin kokeen pimeäikäännytyksen neljännessä

tunnista. Valokemiallisen ikääntymisen jälkeinen pitoisuuden keskiarvo laskettiin jokaiselle mittaukselle: UV1 ja UV2-mittauksissa keskiarvo laskettiin neljännestä ja kokeille FastO3UV, SlowO3UV, FastO3UV-HONO kolmannesta lamppujen sytytyksen jälkeisestä tunnista. HONO- ja propeeni-altistuksen jälkeisille pitoisuuksille laskettiin keskiarvo FastO3UV-HONO-mittauksen UV-mittauksen kolmannesta tunnista.

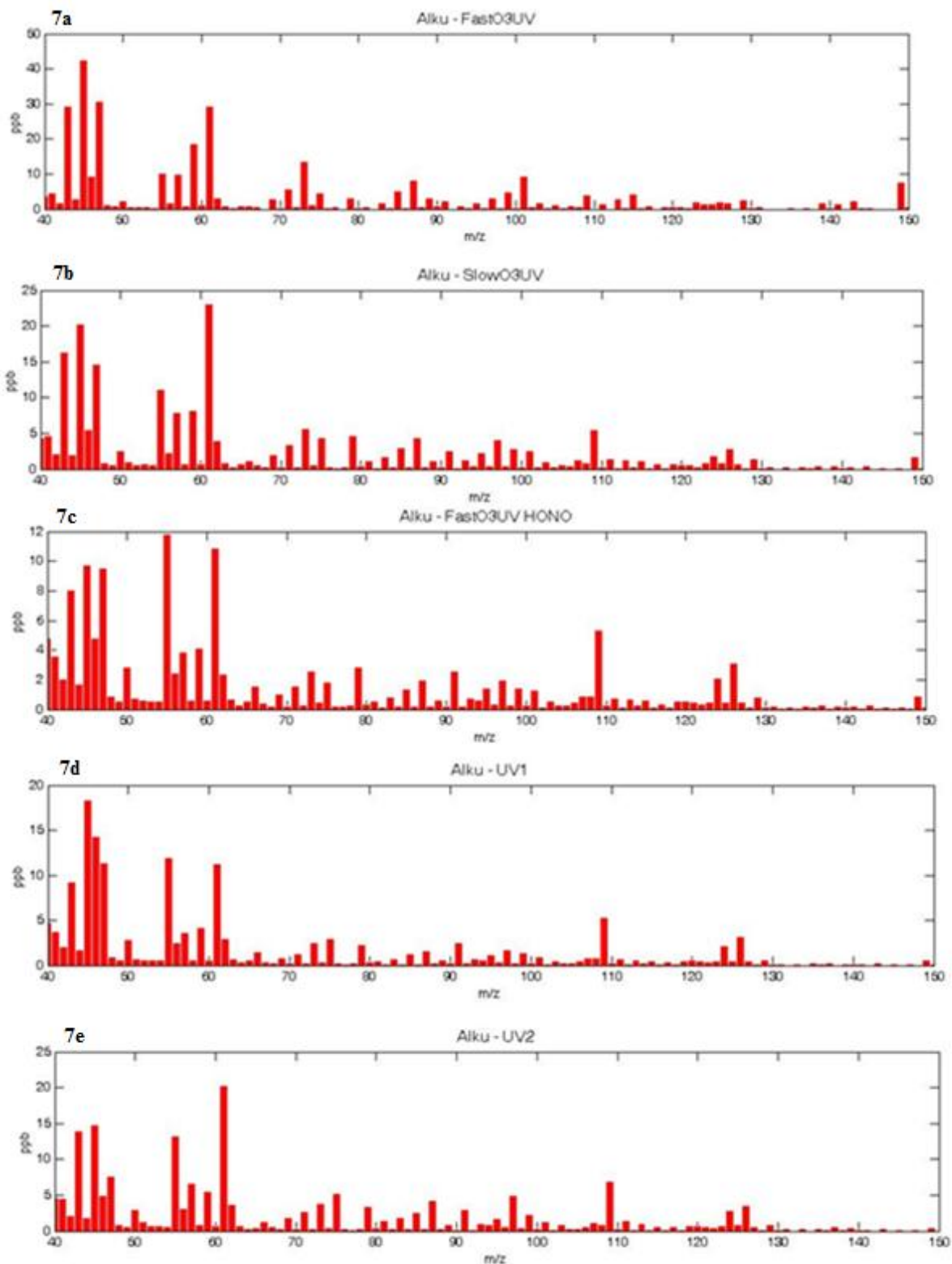
## 5. TULOKSET

### 5.1. TUOREEN SAVUKAASUN SISÄLTÄMÄT HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET

Savukaasun sisältämiä orgaanisia yhdisteitä tarkasteltiin nominaalimassoina yksikkömassaresoluutiolla ( $m/z \text{ N} \pm 0,5$ ) ja massaspektrin yksittäisten massavarausten muodostamien piikkien perusteella. Yksikkömassojen  $m/z$  40-150 pitoisuudet kammiossa eri mittausten alkutilanteessa on esitetty kuvissa 7a-e. Väliltä  $m/z$  30-300 oli erotettavissa 204 yksittäistä massavarauspaiikkia, joiden pituus oli yli 0,1 ppb (liite 2). Ensimmäisenä tehdyn FastO3UV-mittauksen alkupitoisuudet sisälsivät jonkin verran epäpuhtauksia. Syntyvissä VOC-pitoisuuksissa oli eroja eri mittausten välillä, mutta suurimpia pitoisuuksia oli kaikissa samoilla yksikkömassoilla:  $m/z$  43, 45, 47, 55, 57, 59 ja 61. Nämä massat saattoivat koostua yhdestä yhdisteestä, kuten  $m/z$  45 (asetaldehydi) ja  $m/z$  47 (muurahaishappo) tai useammasta yksittäisestä yhdisteestä: esimerkiksi  $m/z$  55 sisältää sekä butadieenia että butyynia, ja lähinnä akroleiinista koostuva  $m/z$  57 myös buteenia ja heksyyliasetaattifragmentteja.






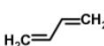
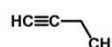





Massaan  $m/z$  59 sisältyvät yhdisteet, joiden molekyylikaava on  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-\text{H}^+$ . Tätä vastaavat muun muassa asetonin ja metyyliivinyylieetterin (MVE). Mahdollisia yhdisteitä ovat myös esimerkiksi propanaali ja glyoksaali. Massaspektristä selvästi erottuvaan massaan  $m/z$  109 sisältyvät kresolit ja bentsokinoni, mutta nominaalimassaa dominoi tuntematon yhdiste ( $m/z$  108,96). Muista yli  $m/z$  100 yhdisteistä erottuvat  $m/z$  124 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2-\text{H}^+$ , nitrobentseeni), sekä tunnistamaton yhdiste  $m/z$  126. Yhdisteiden tunnistaminen vaikeutuu massan kasvaessa, jolloin myös mahdollisten molekyyliarakenteiden määrä kasvaa. Tunnistettuja pitoisuuksiltaan suuria tai ikääntymisen vaikutuksesta muuttuvia yhdisteitä on esitetty taulukossa 5.

Osa yhdisteistä fragmentoituu PTR:ssä, jolloin ne eivät ole havaittavissa  $\text{R}-\text{H}^+$ -ioneina. Fragmentoituminen vaikuttaa etenkin korkeaan pitoisuuteen massassa  $m/z$  43, joka pitää sisällään propeenin ( $\text{C}_3\text{H}_6-\text{H}^+$ ) lisäksi monien yhdisteiden, kuten heksyyliasetaatin (kokonaisena  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2-\text{H}^+$ ,  $m/z$  145), fragmentteja.


















Kuvat 7a-e: Tuoreen savukaasun sisältämät orgaaniset yhdisteet yksikkömassaresoluutiolla. ( $m/z$   $n \pm 0.5$ ). Kuva 7a: FastO<sub>3</sub>UV: nopea sytytys, altistus otsonille ja UV-säteilylle. Kuva 7b: SlowO<sub>3</sub>UV: hidras sytytys, sekä O<sub>3</sub> että UV-altistus. Kuva 7c: FastO<sub>3</sub>UV: nopea sytytys, O<sub>3</sub> ja UV-altistus sekä HONO-lisäys. Kuva 7d: UV1: nopea sytytys, vain UV-altistus. Kuva 7e: UV2: hidras sytytys, vain UV-altistus.

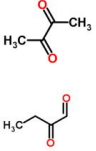
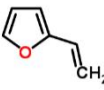

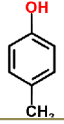
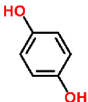
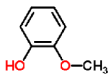
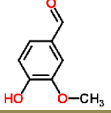
Taulukko 5. Palamisessa syntyvien yhdisteiden alkupitoisuudet kammiassa sekä yhdisteiden pitoisuuksien suhteellinen muutos ikääntymisen aikana.<sup>a</sup>

m/z	YHDISTE	Alku <sub>ka</sub> ppb	Suhteellinen muutos				
			$\Delta C_{O_3}$	$\Delta C_{UV}$	Yht.	HONO	
31,02	CH <sub>2</sub> O-H <sup>+</sup> Formaldehydi		8,08	-0,03	0,13	0,10	82,03
41,04	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -H <sup>+</sup> Propadieeni	$H_2C=C=CH_2$	1,99	-0,11	-0,37	-0,38	121,90
43,02	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> Fragmentti, esim. heksyyliasetaatista		7,67	-0,09	0,10	0,10	63,78
43,05	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -H <sup>+</sup> Propeeni	$H_2C=CH-CH_3$	1,11	-0,14	-0,55	-0,50	327,42
45,03	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-H <sup>+</sup> Asetaldehydi		14,81	-0,08	-0,16	-0,12	343,16
47,01	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Muurahaishappo		6,99	-0,04	0,40	0,90	65,98
47,02	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O-H <sup>+</sup> Nitrosoamiini		1,36	-0,07	-0,43	-0,22	-1,00
55,04	Butadieeni		11,37	-0,05	-0,01	-0,09	0,10
	Butyyni						
57,03	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O-H <sup>+</sup> Akroleiini		3,48	-0,06	-0,44	-0,37	15,88
57,07	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -H <sup>+</sup> Buteeni, (heksyyli)asetaatii- fragmentti		0,78	-0,22	-0,40	-0,41	2,25
59,05	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O-H <sup>+</sup> Asetoni ja MVE. Myös propanaali tai glyoksaali		5,18	-0,13	0,05	0,08	25,07
61,03	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Etikkahappo Glykolialdehydi		15,93	-0,07	0,12	0,13	9,13
							

Taulukko 5 – jatkuu

m/z	YHDISTE	Alku <sub>ka</sub> ppb	Suhteellinen muutos				
			$\Delta C_{O_3}$	$\Delta C_{UV}$	Yht.	HONO	
62,02	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Metyylinitriitti		2,87	-0,05	-0,03	-0,09	1,13
69,03	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O-H <sup>+</sup> Furaani		0,69	-0,51	-0,53	-0,61	0,16
69,07	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> -H <sup>+</sup> Isopreeni		0,27	-0,39	-0,43	-0,52	0,57
	Syklopenteeni						
71,05	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O-H <sup>+</sup> Metyylivinyyli- ketoni		1,61	-0,15	-0,58	-0,51	-0,29
	Metakryyaldehydi						
73,03	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Akryylihapo		2,16	-0,06	-0,14	-0,13	8,04
	Vinylylformiaatti						
73,06	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O-H <sup>+</sup> Butanaali		0,76	-0,26	-0,06	0,03	0,39
	Isobutyryaldehydi						
75,04	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Propionihappo		3,44	-0,11	-0,02	-0,14	97,86
79,05	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -H <sup>+</sup> Bentseeni		3,17	-0,07	-0,04	-0,10	0,15
81,03	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O-H <sup>+</sup> 2,4-syklo- pentadieeni-1-oni		0,50	-0,86	-0,39	-0,86	0,18
83,05	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O-H <sup>+</sup> Metyylifuraani		0,81	-0,41	-0,61	-0,70	-0,26
85,03	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Furanoni		1,05	-0,03	-0,40	-0,33	-0,13

Taulukko 5 – jatkuu

m/z	YHDISTE	Alku <sub>ka</sub> ppb	Suhteellinen muutos			
			$\Delta C_{O_3}$	$\Delta C_{UV}$	Yht.	HONO
87,04	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Diasetyyli 2-oksobutanaali	 2,18	-0,14	-0,18	-0,22	0,69
95,05	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O-H <sup>+</sup> 2-vinyylifuraani	 1,57	-0,72	-0,08	-0,57	0,71
97,03	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Furfuraali	 2,05	-0,13	-0,60	-0,58	-0,42
109,06	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O-H <sup>+</sup> Kresolit	 0,35	-0,88	-0,49	-0,87	-0,13
111,04	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Hydrokinoni	 0,62	-0,41	-0,45	-0,60	-0,14
125,06	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Guajakoli	 0,25	-0,65	-0,43	-0,73	-0,03
137,06	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> -H <sup>+</sup> Monoterpeenit	0,40	-0,45	-0,34	-0,57	0,29
153,06	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> -H <sup>+</sup> esim. Vanilliini	 0,21	-0,64	-0,30	-0,66	0,31

<sup>a</sup> Alkupitoisuuksien keskiarvo (Alku<sub>ka</sub>): mittausten SlowO3UV, FastO3UV-HONO, UV1 ja UV2 tuoreesta savukaasusta, altistuksen alkua edeltävästä 30 minuutista. O<sub>3</sub>- ja UV-altistuksen aiheuttamat muutokset ( $\Delta C_{O_3}$ ,  $\Delta C_{UV}$ ) laskettiin vertaamalla SlowO3UV-mittausten alkupitoisuutta ja altistusvaiheiden (O<sub>3</sub> ja UV) neljättä tuntia. Yhteismuutos ("Yht"): UV1- ja UV2-mittausten suhteellinen muutos, joka on saatu vertaamalla mittausten alkupitoisuuksien keskiarvoa UV-säteily altistuksen neljännen tunnin keskiarvopitoisuuteen. HONO: UV-altistuksen aiheuttama muutos HONO-lisäyksen jälkeen, saatu vertaamalla FastO3UV-HONO-mittauksen HONO-lisäyksen jälkeen alkanutta UV-altistuksen neljättä tuntia alkuperäiseen pitoisuuteen.

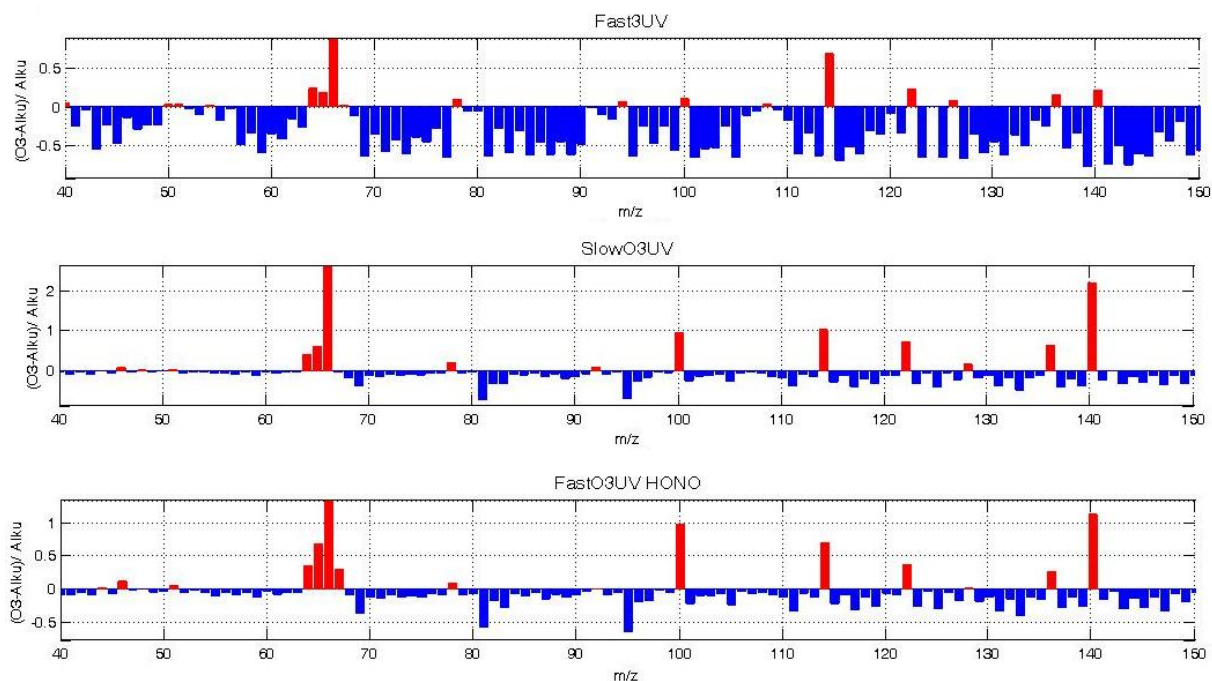
## 5.2. SAVUKAASUN HAIHTUVIEN ORGAANISTEN YHDISTEIDEN KÄYTÄYTYMINEN IKÄÄNTYMISEN AIKANA

### 5.2.1. Otsonin vaikutus savukaasun koostumukseen

Otsonialtistus vähentää useimpien nominaalimassojen pitoisuutta (kuva 8). Kammioon lisättiin butanoli-d<sub>9</sub>:ää OH-altistuksen ja valokemiallisen iän määrittämiseksi, joten sen

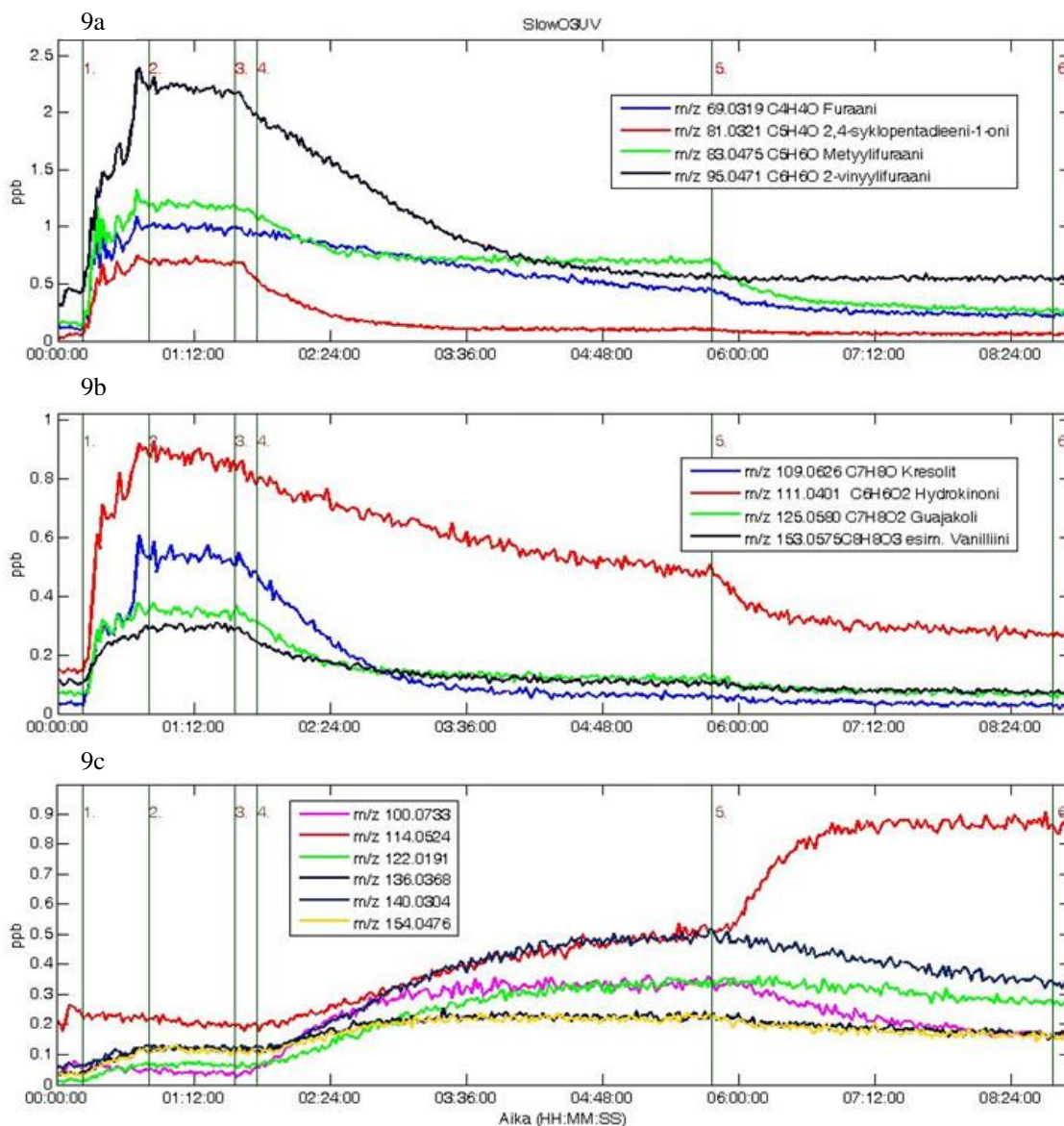


dehydratoitunutta fragmenttia vastaava  $m/z$  66 intensiteetti kasvoi syöttövaiheessa huomattavasti. Lisäys vaikuttaa myös sen läheisen  $m/z$  65 kasvuun. FastO3UV-mittauksen alkupitoisuuksiin vaikuttaneet epäpuhtaudet näkyvät yhdistepitoisuuksien muutosten suuruudessa, kun epätavallisen korkeat alkupitoisuudet laskivat suhteessa enemmän.



Kuva 8: Otsonin aiheuttama muutos savukaasun yksikkömassaspektrissä. Massalukua vastaavien yhdisteiden pitoisuudet kasvavat, kun suhde on yli 0 (punaiset palkit), ja laskevat kun suhde on alle 0 (siniset palkit). Butanoli-d9:n lisäys näkyy  $m/z$  66 pitoisuuden suuressa muutoksessa, joka ylittää asteikon.

Otsonin aiheuttama muutos tapahtui yleensä heti lisäyksen jälkeen, ja pitoisuus tasaantui mittausajan aikana. Eniten vähenevät yhdisteet olivat rakenteeltaan syklisiä. Joissain tapauksissa, kuten 2-vinyylifuraani ( $m/z$  95,05), laskua tapahtui tasaisesti koko otsonialtistuksen ajan. Myös nominaalimassaa  $m/z$  69 dominoiva furaani ( $m/z$  69,03), metyyylifuraani ( $m/z$  83,05) ja 2,4-syklopentadieeni-1-oni ( $m/z$  81,03), olivat alttiita reagoimaan otsonin kanssa (kuva 9a). Otsonin vaikutuksen vuoksi vähenevät myös muun muassa aromaattiset kresolit ( $m/z$  109,06), hydrokinoni ( $m/z$  111,04), guajakoli ( $m/z$  125,06) ja vanilliini ( $m/z$  153,06) (kuva 9b).



Kuva 9a-c: Otsionaltistuksen vaikutuksesta muuttuvia yhdisteitä.

1. Näytteensyöttö alkaa. 2. Näytteensyöttö loppuu. 3: O<sub>3</sub>-syöttö alkaa. 4: O<sub>3</sub>-syöttö loppuu. 5: UV-valot päälle. 6: UV-valot pois päältä.

Otsionaltistuksen aikana lisääntyviä yhdisteitä olivat lähinnä tyypeä sisältävät orgaaniset yhdisteet, jotka näkyvät massoissa  $m/z$  100, 114, 122, 136, 140 ja 154 (kuvat 8 ja 9c). Nämä yhdisteet olivat usein alussa pitoisuudeltaan vähäisiä, mutta otsonin vaikutuksesta jopa moninkertaistuivat (taulukko 6).  $M/z$  114 lukuun ottamatta pitoisuudet lähtivät laskuun UV-altistuksen alettua, eivätkä kasvaneet samanaikaisen otsoni- ja UV-altistuksen aikana (mittaukset UV1 ja UV2) yhtä paljoa kuin pelkässä pimeäikäännytyksessä.

Taulukko 6. Kammiossa muuttuvien tyyppiä sisältävien orgaanisten yhdisteiden alkupitoisuudet sekä suhteellinen muutos ikääntymisen aikana.<sup>a</sup>

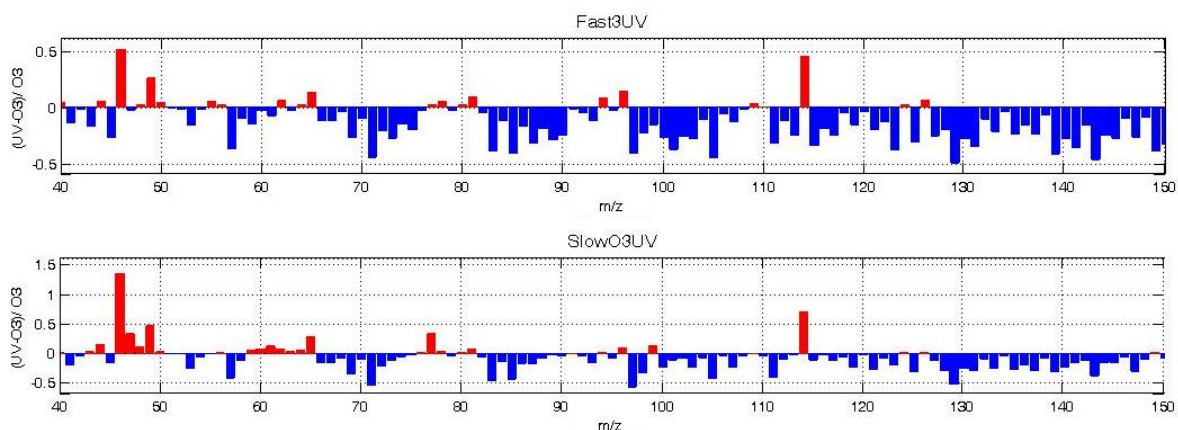
m/z	Mahdollinen yhdiste	Alku <sub>ka</sub> ppb	Suhteellinen muutos			
			$\Delta C_{O_3}$	$\Delta C_{UV}$	Yht.	HONO
100,07	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO-H <sup>+</sup>	0,06	7,73	-0,47	3,02	-0,45
114,05	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> Etyylisyanoasetatti, glutarimide	0,18	1,40	0,80	3,87	2,09
122,02	Tunnistamaton	0,06	3,96	-0,15	1,19	47,04
136,04	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> -H <sup>+</sup>	0,11	0,90	-0,23	-0,09	0,25
140,03	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> -H <sup>+</sup>	0,12	2,96	-0,26	0,07	-0,05
154,05	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> -H <sup>+</sup>	0,11	0,96	-0,24	-0,20	0,09

<sup>a</sup> Alkupitoisuuksien keskiarvo (Alkuka): mittausten SlowO3UV, FastO3UV-HONO, UV1 ja UV2 tuoreesta savukaasusta, altistuksen alkua edeltävästä 30 minuutista. O<sub>3</sub>- ja UV-altistuksen aiheuttamat muutokset ( $\Delta C_{O_3}$ ,  $\Delta C_{UV}$ ) laskettiin vertaamalla SlowO3UV-mittauksen alkupitoisuutta ja altistusvaiheiden (O<sub>3,slow</sub> ja UV<sub>slow</sub>) neljättä tunnista. Yhteismuutos ("Yht"): UV1- ja UV2-mittausten suhteellinen muutos, joka on laskettu vertaamalla mittausten alkupitoisuuksien keskiarvoa UV-säteilyaltistuksen neljännen tunnin keskiarvopitoisuuteen. HONO: UV-altistuksen aiheuttama muutos HONO-lisäyksen jälkeen ("HONO") on saatu vertaamalla FastO3UV-HONO-mittauksen HONO-lisäyksen jälkeen alkanutta UV-altistuksen neljättä tuntia alkuperäiseen pitoisuuteen.

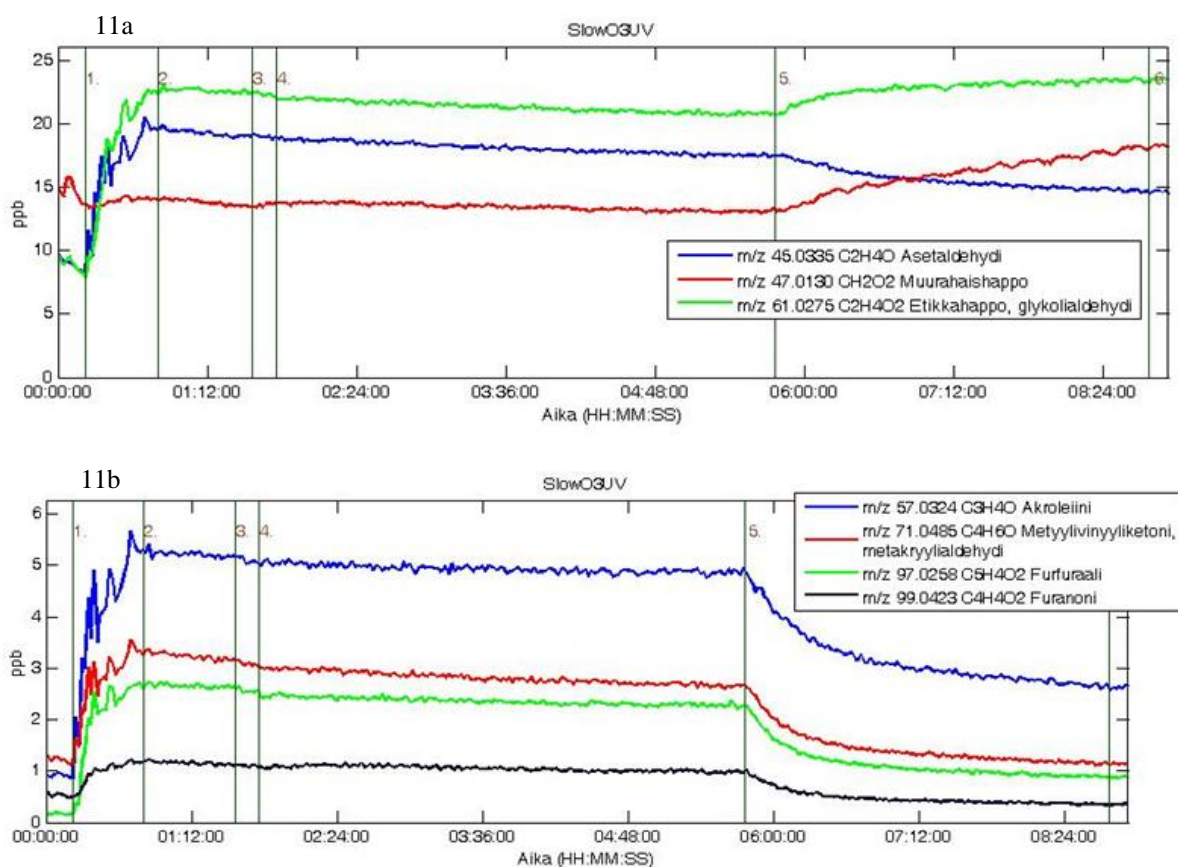
### 5.2.2. UV-säteilyaltistuksen vaikutus savukaasun orgaanisiin yhdisteisiin

UV-säteily saa aikaan selkeämmän laskun VOC:ien pitoisuudessa kuin otsonialtistus (kuva 10). Säteilyn aiheuttamat valokemialliset reaktiot hajottavat sekä hiilivetyjä, kuten propadieenia, propeenaa ja monoterpeenejä, että joitakin hapettuneita yhdisteitä, kuten akroleiinia ja butanonia. Syntyvät OH-radikaalit reagoivat nopeasti ja saavat yhdisteet hapettumaan pidemmälle. Syntyneiden reaktiotuotteiden höyrynpaine voi myös laskea niin, että ne siirtyvät kaasufaasista hiukkasfaasiin, osallistuen näin sekundääristen orgaanisten aerosolihiukkasten muodostumiseen.

UV-säteilyaltistuksen aikana tapahtuvat typpidioksidin valokemialliset reaktiot synnyttävät otsonia. Säteilyn aiheuttama otsonolyysin jatkuminen saa monet jo O<sub>3</sub>-altistuksen aikana vähentyneet yhdisteet jatkamaan vähenemistään, vaikka pitoisuus olisi ehtinyt tasaantua pimeäikäntymisen aikana.



Kuva 10. Pelkän UV-säteilyn aiheuttama muutos savukaasun orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksissa otsonialtistuksen aikaisiin pitoisuuksiin verrattuna.

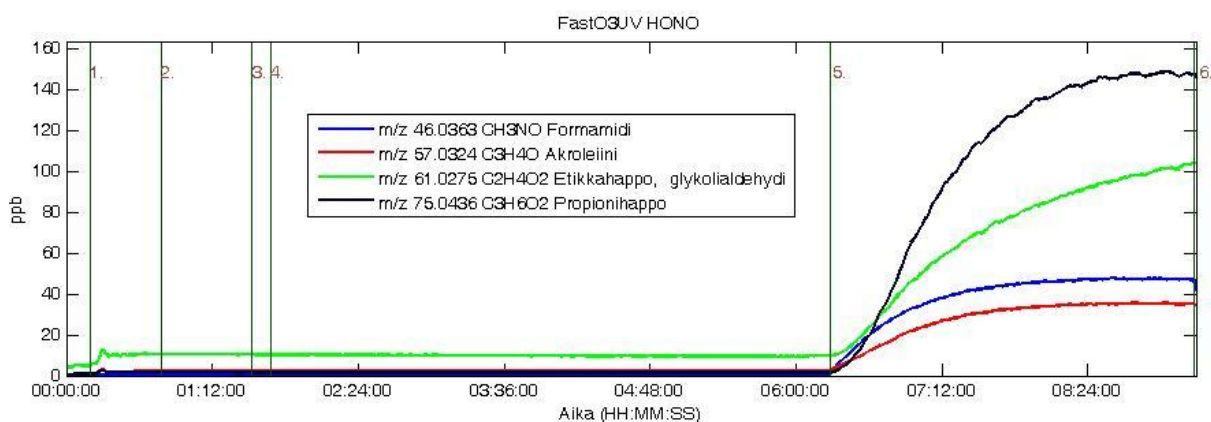


Kuva 11a-b. UV-säteilyn vaikutuksesta muuttuvia yhdisteitä SlowO<sub>3</sub>UV-mittauksessa. 1. Näytteensyöttö alkaa. 2. Näytteensyöttö loppuu. 3: O<sub>3</sub>-syöttö alkaa. 4: O<sub>3</sub>-syöttö loppuu. 5: UV-valot päälle. 6: UV-valot pois päältä.

Absoluuttisesti suurimpia muutoksia tapahtuu pienille hapoille, muurahais- ja etikkahapolle, joiden pitoisuudet olivat myös ikääntymättömässä savukaasussa korkeat. Muurahaishapon pitoisuus kasvaa koko UV-säteilyaltistuksen ajan, etikkahapon etenkin altistuksen alussa. Kolmas yksinkertainen kasvava yhdiste on glykolihappo ( $m/z$  77). Huomattavaa nousua tapahtuu myös typpiyhdisteelle  $m/z$  114 ( $C_5H_7NO_2$ ). Pitoisuudeltaan korkea asetraldehydi vähenee (kuva 11a). UV-säteilyn vaikutus alkaa useimpien yhdisteiden tapauksessa heti, ja pitoisuus tasaantuu jonkin ajan kuluttua (kuva 11b).

### 5.2.3. Typpihapokelisyksen vaikutus savukaasun koostumukseen

Yhdisteet käyttäytyivät selvästi eri tavalla, kun kammioon lisättiin typpihapoketta (HONO) ennen UV-säteilyaltistuksen alkua (mittaus FastO3UV-HONO). HONO hajoaa säteilyn ansiosta orgaanisia yhdisteitä hapettavaksi OH-radikaaliksi ja typpimonoksidiksi, jonka pitoisuus nousee selvästi HONO-lisäyksen jälkeen. Samanaikaisesti lisättiin propeenaa, jotta VOC/NO<sub>x</sub>-suhde vastaisi noin HONO-lisäystä edeltävää suhdetta. VOC/NO<sub>x</sub>-suhde on otsoninmuodostuksessa tärkeä. Myös otsonipitoisuus kasvaa UV-säteilyn aikana NO<sub>x</sub>-pitoisuuden noustessa.



Kuva 12. HONO-lisäyksen aiheuttama kasvu yhdisteiden pitoisuuksissa.

HONO-lisäyksen oli tarkoitus nostaa kammion OH-pitoisuutta ja lisätä butanoli-d9:n kulutusta. Mittauksessa kulutus ei kuitenkaan lisääntynyt, vaan butanoli-d9:n pitoisuuden väheneminen oli hitaampaa kuin muissa mittauksissa. Tämän muutoksen perusteella määritetty savukaasun valokemiallinen ikä oli FastO3UV-HONO-mittauksessa pienempi kuin muissa mittauksissa.

HONO-lisäys vaikutti lähes kaikkien yhdisteiden ikääntymiseen. Osa yhdisteistä, esimerkiksi isosyaanihappo ja asetoniiriili, kasvavat moninkertaisesti heti HONO- ja propeenilisäyksen

jälkeen, ennen UV-valojen sytytystä. Molempien yhdisteiden pitoisuus jatkaa kasvamista myös ikääntymisen ajan. Etenkin joidenkin karbonyyliyhdisteiden pitoisuus nousee lisäysten seuraksena. Esimerkkejä karboksyylihappojen ja karbonyylien tyypillisestä muodostumisesta HONO-lisäyksen jälkeen on esitetty kuvassa 12.

Joidenkin yhdisteiden kuluminen väheni, kun kammioon lisättiin HONO:a. Esimerkiksi metyyliivinyyliketonin ( $m/z$  71), metyylifuraanin ( $m/z$  83), tolueenin ( $m/z$  93) ja hydrokinonin ( $m/z$  111) pitoisuudet eivät laskeneet yhtä paljon kuin ilman lisäystä. Muutamaan yhdisteeseen, kuten typpiyhdisteeseen  $m/z$  100 ja furfuraaliin ( $m/z$  97), lisäys ei vaikuttanut, vaan muutosta tapahtui kuten pelkän UV-säteilyaltistuksen kanssa.



## 6. TULOSTEN TARKASTELU

### 6.1. TUOREEN SAVUKAASUN SISÄLTÄMÄT HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET

Suuri osa tuoreen savukaasun VOC:eista koostui hapettuneista orgaanisista yhdisteistä, jotka ovat muodostaneet ison osan päästöä myös aiemmissa tutkimuksissa (Shauer ym. 2001, Christian ym. 2004). Reda ym. (2015) arvioivat kuusen polton karbonyylipäästön koostuvan suurimmaksi osaksi formaldehydistä, jonka pitoisuutta ei voitu PTR-mittauksella luotettavasti mitata, ja asetaldehydistä, jonka pitoisuus oli tässäkin tutkimuksessa selvästi hapettuneiden VOC:ien korkein. Päästö sisälsi myös huomattavia määriä tyydyttymättömiä hiilivetyjä, kuten bentseeniä ja butadieeniä. Nämä yhdisteet ovat sekä terveydelle haitallisia (IARC 2013) että ilmakehässä herkästi reagoivia (Atkinson 2000).

Tuoreen savukaasun VOC-pitoisuudet olivat korkeimmat, kun sytytys oli tapahtunut hitaasti (kuvat 7b ja 7e). Tulos vastaa aiempia huomioita siitä, että palamisesta syntyvien VOC:ien määrä on suurempi silloin, kun palaminen on kytevää ja hidasta (Tissari 2008). Tässä tutkimuksessa esimerkiksi asetaldehydinin ja etikkahapon pitoisuudet olivat hitaassa sytytyksessä jopa yli kaksinkertaisia verrattuna nopeaan sytytykseen. Havainto vahvistaa aiempaa käsitystä siitä, että käyttötavalla (kuten sytytyksellä) voi olla merkittävä vaikutus muodostuviin päästöihin. Yleisesti ottaen pienpolton palamisen olosuhteet ovat hyvin vaihtelevia, mikä asettaa rajoituksia yksittäisten mittaustulosten yleistettävyydelle. Tässä työssä saadut tulokset antavat kuitenkin lisäymmärrystä päästöistä ja niiden muutunnasta ilmakehässä.

Tutkimuksessa mitattiin vain ensimmäisestä panoksesta syntyviä päästöjä. Kirjallisuuden perusteella varaavilla tulisijoilla ensimmäisen panoksen päästö eroaa muista panoksista, joiden aloituslämpötila on jo korkea ja palaminen tehokkaampaa (esim. Tissari 2008). Esimerkiksi karbonyylipäästöjen on aiemmin huomattu moninkertaistuvan, kun puut syttyvät kylmässä. Asetaldehydinin ja butanaalin päästön on huomattu olevan korkeimmillaan ensimmäisen tunnin aikana (Reda ym. 2015). Muutokset alkuperäisissä VOC-pitoisuuksissa vaikuttavat myös ikääntymisprosessiin. Tulokset eivät siis välttämättä kuvaa sitä, miten useamman panoksen kestäneen palamisen päästö ikääntyy.

PTR-TOF-MS:n tulosten tarkastelussa on otettava huomioon yhdisteiden tunnistamisen haasteet. Tässä tutkimuksessa esimerkiksi formaldehydin pitoisuus havaittiin korkeaksi, mutta

pitoisuuden luotettava määrittäminen PTR-mittauksen pohjalta on vaikeaa. Nähtävissä on myös korkea pitoisuus massassa  $m/z$  59,05, joka on jo aiemmin huomattu tärkeäksi päästökomponentiksi biomassan palamisessa (esim. Brillu ym. 2014). Sama  $m/z$  sisältää sekä metyyliivinyyliketonin että asetonin, joiden erottelu tällä mittalaitteistolla on mahdotonta. Samassa piikissä näkyvien yhdisteiden vaikutukset ilmakehässä voivat kuitenkin poiketa selvästi.

## **6.2. PÄÄSTÖN HAIHTUVIEN ORGAANISTEN YHDISTEIDEN MUUTUNTA KAMMIOSSA**

Pimeäikäntymisen aikana yhdisteet reagoivat vain lisätyn otsonin ja muodostuvan  $\text{NO}_3$ :n kanssa. Kuten aiemman kirjallisuuden (esim. Atkinson ja Arey 2003, Seinfeld & Pandis 2006) perusteella oli odotettavissa, otsonialistuksen aikana kaksoissidoksellisten yhdisteiden väheneminen oli huomattavaa. Otsonolyysi vähensi huomattavasti etenkin furaanien ja hapettuneiden aromaattisten yhdisteiden määrää.

UV-säteilyn vaikutus VOC-yhdisteiden reaktioihin oli merkittävä. Useimpien yhdisteiden pitoisuus laski valokemiallisen ikääntymisen aikana, ja sen vaikutus alkoi näkyä heti altistuksen alettua. UV-säteilyn tiedetään vaikuttavan myös typen oksidien kemiaan. Se hajottaa typpidioksidia ja lisää otsonituotantoa. Säteilyn aikana tapahtuu sekä fotolyysiä, otsonolyysiä että hydroksyyliiradikaalireaktioita. Tällä koeasetelmalla ei päästy tarpeeksi pitkiin ikääntymisaikoihin, jotta havaittaisiin kaikki VOC:eissa ilmakehän oloissa tapahtuvat muutokset.

Harvoja pääsääntöisesti fotolyysin kautta hajoavia yhdisteitä on asetonin, jonka massavaraus ( $m/z$  59,05) kuitenkin kasvoi nimenomaan säteilyaltistuksen aikana. Se ja muut samassa massavarauksessa olevat yhdisteet voivat olla reaktiotuotteita muiden, isompien yhdisteiden hapetusreaktioista. Asetonin elinikä on hajoamisesta huolimatta niin pitkä, että nopea muodostuminen voi saada aikaan loppupitoisuuden kasvun. Myös muurahaishapon, joka oli yksi yleisimmistä savukaasun VOC:eista jo alkutilanteessa, pitoisuus kasvaa selvästi ikääntymisreaktioiden seurauksena.

Typpiyhdisteiden pitoisuudet nousivat otsoni-ikäntymisen aikana. Kasvu voi johtua  $\text{NO}_3$ :n additiosta yhdisteisiin pimeäikäntymisen aikana, sillä typpiyhdisteiden määrä ei kasvanut samalla tavalla valokemiallisen ikääntymisen aikana. Helposti fotolysoituvan, typen oksideista muodostuvan  $\text{NO}_3$ :n tiedetään osallistuvan hapetukseen reagoimalla esimerkiksi



furaanien ja fenoleiden kanssa. Orgaanisten typpiyhdisteiden määrä kasvoi hieman myös HONO-lisäyksen seurauksena, joten NO<sub>3</sub>:n lisäksi muillakin hapettajilla tai korkealla NO<sub>x</sub>-pitoisuudella on merkitystä niiden muodostumisessa.

Säteily aiheuttaa otsonin pitoisuudessa uutta kasvua, jolloin otsonialtistuksen aikana alkaneet muutokset voivat jatkua. Monien yhdisteiden, kuten propeenin ja akroleiinin, pitoisuudet alkoivat kuitenkin muuttua vasta säteilyn alettua. Tästä voidaan päätellä, että näiden yhdisteiden hajoaminen johtuu pääsääntöisesti OH-radikaalireaktioista, lähtöaineiden vähenemisestä tai fotolyysistä, jonka merkitys lienee kuitenkin useimpien yhdisteiden kohdalla hyvin pieni (Atkinson ja Arey, 2003).

HONO:n lisäys muutuntakammioon aiheutti huomattavia muutoksia suuressa osassa yhdisteiden käyttäytymistä. HONO hajoaa UV-säteilyaltistuksessa nopeasti OH- ja NO-radikaaleiksi. Kammioon lisättiin HONO:n rinnalla myös propeenin, jonka otsonolyyysissä muodostuu hydroksyyli-radikaaleja. Butanoli-d9:n määrityksen perusteella savukaasun OH-radikaalipitoisuus ja savukaasun valokemiallinen ikä eivät kuitenkaan HONO- ja propeenilisäysten seurauksena kasvaneet, vaan päinvastoin: ikääntyminen hidastui. Tälle ei pystytty määrittämään tarkkaa syytä, mutta odotetusta poikkeava muutos korostaa ilmakehän VOC/NO<sub>x</sub>-kemian monimutkaisuutta.

Propeenin lisääminen aiheutti sen hajoamistuotteiden, kuten formaldehydin ja asetdehydin, pitoisuuksissa huomattavaa kasvua. HONO-lisäys nosti merkittävästi useimpien yhdisteiden pitoisuuksia säteilyaltistuksen aikana. Tämän perusteella HONO:n kertyminen ilmakehään yön aikana voi olla merkittävä hapettava tekijä säteilyn alkaessa.

VOC-yhdisteiden hapettumisen tiedetään synnyttävän reaktiotuotteita, joilla on aiempaa alhaisempi höyrynpaine ja jotka siirtyvät kaasufaasista hiukkasfaasiin, joko kondensoitumalla olemassa olevien hiukkasten pinnoille, kammion seinämille tai nukleoitumalla uusiksi hiukkasiksi (Seinfeld ja Pandis 2006). Tässä mittauksessa yleisesti yhdisteiden määrä pienenee ikääntymisen myötä, joten ne todennäköisesti poistuvat kaasufaasista uusiksi hiukkasiksi tai pinnoille.

Otsoni-ikäntymisen aikana hajoavat aromaattiset yhdisteet ovat tunnettuja SOA:n lähtöaineita (Henze ym. 2008). Tämän tutkimuksen pohjalta myös pimeäikäntymisen aiheuttama sekundäärinen aerosolintuotanto voi olla merkittävää, vaikka suurin osa muutoksista tapahtui säteilyaltistuksen aikana. Mittauksissa havaittujen yhdisteiden vaikutusta

SOA:n muodostukseen on kuitenkin vaikea arvioida luotettavasti ilman hiukkasfaasimittauksia. Yksittäisten monoterpeenien SOA-tuotto vaihtelee, mutta niiden pitoisuuksia ei saada PTR:llä eroteltua. Monoterpeenien yhteispitoisuus tutkimuksessa oli alhainen, mutta koska siinä tapahtui vähenemistä sekä otsoni- että säteilyaltistuksen vaikutuksesta, voidaan monoterpeenien ikääntymisen arvioida muodostaneen SOA:a.

Ennen kammioon kulkeutumista savukaasua oli laimennettu niin, että savukaasun POA-pitoisuus oli alkuperäistä päästöä pienempi. Ulkoilmassa pitoisuudet ovat kuitenkin kammion hiukkaspitoisuutta matalammat. Alkuperäisellä hiukkasmäärällä on selvä vaikutus SOA:n muodostukseen (Odum ym. 1996), joten tutkimuksessa havaittu VOC:ien muutos saattaisi tuottaa SOA:a tehokkaammin ilmakehässä kuin mittauskammiossa. Toisaalta kammiossa oleva savukaasu ei enää laimene. Tämä voi vaikuttaa myös mittauksessa läsnä olevan orgaanisen aerosolin käyttäytymiseen. Suuremmassa laimennussuhteessa POA haihtuu tehokkaammin ja sitä kautta vaikuttaa enemmän ilmakehän kaasujen muutuntaan ja SOA-tuotantoon (Robinson ym. 2007). Joidenkin orgaanisten yhdisteiden on huomattu pysyvän kammiokokeissa hiukkasfaasissa, vaikka ne ilmakehässä haihtuisivat (Rudich ym. 2007).

VOC:ien tuottaman SOA:n määrä riippuu huomattavasti  $\text{NO}_x$ :sta (Henze ym. 2008). Tässä tutkimuksessa esimerkiksi bentseenin pitoisuuden lasku oli vähäistä, ja sen vaikutus SOA-lähtöaineena oli todennäköisesti pieni. Vaikutus saattaisi kuitenkin olla erilainen ulkoilmassa, jossa päästön  $\text{NO}_x$ -pitoisuus laimenee sen kulkeutuessa kauemmas päästölähteestä. Lisäksi lämpötila vaikuttaa yhdisteiden haihtuvuuteen (Henze ym. 2008). Kammion lämpötila oli ikääntymisen aikana noin 18 °C. Suomessa suurin osa puun pienpoltosta tapahtuu, kun ulkoilman lämpötilan on selvästi matalampi, jolloin useammat yhdisteet siirtyvät hiukkasfaasiin. Nämä erot koejärjestelyn ja todellisen ympäristön välillä vaikeuttavat tässä tutkimuksessa saatujen tulosten soveltamista ilmakehässä tapahtuvien muutosten arviointiin.

## 7. YHTEENVETO

Pienpoltossa syntyvä kaasupäästö sisältää sekä aiempien että tämän tutkimuksen havaintojen perusteella suuren määrän orgaanisia yhdisteitä, joista vain osa oli tunnistettavissa. Tutkimuksessa savukaasusta havaittiin noin kaksisataa massaltaan erilaista ionia, joten savukaasun VOC:ien määrä voi olla vielä isompi. Tunnistettujen yhdisteiden reaktioväylät ovat vielä suurimmaksi osaksi tuntemattomia. Ilmakehässä tapahtuvat reaktiot ovat samanaikaisia ja jatkuvia, joten muutosten kokonaismäärän on arviointi haastavaa.

Tässä työssä havaittiin, että suurin osa yhdisteistä väheni ikääntymisen seurauksena. Sekä pimeäikäännytys että UV-säteilylle altistaminen aiheuttivat selviä muutoksia tutkitussa savukaasupäästöissä. Tämän perusteella voidaan päätellä, että puun pienpolton päästöissä tapahtuu merkittävää muutuntaa myös yöaikaan ja talvisin. Muista VOC:eista poiketen orgaanisten tyyppiyhdisteiden pitoisuus kasvoi pimeäikäänntymisen aikana selvästi. Vastaavasta ilmiöstä ei kirjallisuuden perusteella löydetty aiempia havaintoja, ja sen merkityksen selvittämiseksi syntyvät yhdisteet tulisi pyrkiä tunnistamaan.

Monet pienpoltossa syntyvät VOC:t ovat tunnettuja SOA:n lähtöaineita. Tässä tutkimuksessa nähtiin esimerkiksi aromaattisten yhdisteiden ja monoterpeenien pitoisuuksien pienenemistä sekä pimeä- että valoikäänntymisen seurauksena, joten pienpoltolla voi olla merkitystä SOA:n muodostumisessa vuorokaudenajasta riippumatta. SOA:n tuotto riippuu olemassa olevasta aerosolista, joten tarkempi SOA:n tuoton arviointi vaatisi lisätietoa päästön hiukkasmääristä ja muutuntakammiossa tapahtuvasta aerosolimäärän muutoksesta.

PTR-TOF-MS mahdollistaa VOC-yhdisteiden tarkkailun lähes reaaliaikaisesti ja korkealla herkkyydellä, joten se soveltuu erityisen hyvin ilmakehässä tapahtuvien kemiallisten reaktioiden seuraamiseen. Eri yhdisteiden tunnistaminen on kuitenkin mahdotonta, mikäli niiden massat ovat samat. Esimerkiksi SOA:n lähtöaineina tunnettujen monoterpeenien erottelu vaatii PTR:llä saatavan informaation lisäksi toisten mittalaitteiden tuloksia.

Pienpolttoa tapahtuu vaihtelevissa olosuhteissa ja hyvin monenlaisissa polttolaitteissa, ja myös sen päästöt ovat vaihtelevia. Lisäksi tässä työssä tutkittiin vain ensimmäisen klapipanoksen päästöä, joka poikkeaa myöhempien panosten päästöstä. Nämä erot on syytä huomioida tuloksia arvioitaessa. Erot VOC- ja SOA-päästöjen muodostumisessa eri tilanteiden välillä ovat tärkeitä jatkotutkimuksen kohteita. Myös eri päästövähennysmenetelmien vaikutuksia päästöihin tulisi tarkastella. Esimerkiksi

polttotekniikkaa kehittämällä voidaan vähentää VOC-yhdisteiden päästöjä ja myös SOA:n muodostusta. Primääripäästön sisältö vaikuttaa myös ilmakehässä tapahtuviin muutoksiin: esimerkiksi primäärisen hiukkaspäästön absorptiokyky ja sisältämät puolihaihtuvat yhdisteet lisäävät myös SOA:n tuotantoa.

Puun energiakäyttöä suositaan sen uusiutuvuuden ja saatavuuden vuoksi. Suomessa puun pienpoltto on lisääntynyt viime vuosina, ja kasvava trendi jatkunee myös tulevaisuudessa. Tässä tutkimuksessa tehdyissä kokeissa havaittiin, että puun pienpoltossa muodostuu huomattava määrä VOC-päästöjä. Syntyviin yhdisteisiin kuului muun muassa terveydelle haitallisia karbonyyliyhdisteitä. VOC-päästön huomattiin olevan hyvin reaktiivisia ulkoilmaolosuhteissa, ja se todennäköisesti toimii lähtöaineena sekundääriselle orgaaniselle aerosolille. Puun pienkäytön lisäämistä tulisikin tarkastella myös VOC-päästöjen aiheuttamien mahdollisten ilmanlaatuongelmien ja terveyshaittojen kannalta.

## LÄHTEET

Ahtoniemi P., Tainio M., Tuomisto J., Karvosenoja N., Kupiainen K., Porvari P., Karppinen A., Kangas L., Kukkonen J. 2010. Health Risks from Nearby Sources of Fine Particulate Matter: Domestic Wood Combustion and Road Traffic (PILTTI) [Pienhiukkasten lähipäästöjen terveystriskit: puun pienpoltto ja tieliikenne (PILTTI)]. National Institute for Health and Welfare (THL), Raportti 3/2010.

Andino J. M., Smith J. N., Flagan R. C., Goddard W. A. ja Seinfeld J. H. 1996. Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Aromatics: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry*. vol. 100, s. 10967–10980.

Atkinson R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment*, vol. 34, s. 2063–2101.

Atkinson R. ja Arey J. 2003. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.*, vol. 103, s. 4605–4638.

Barnet P., Dommen J., DeCarlo P. F., Tritscher T., Praplan A. P., Platt S. M., Prévôt A. S. H., Donahue N. M. ja Baltensperger U. 2012. OH clock determination by proton transfer reaction mass spectrometry at an environmental chamber. *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 5, s. 647–656.

Bessagnet B., Seigneur C., Menut L. 2010. Impact of dry deposition of semi-volatile organic compounds on secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment*, vol. 44, s. 1781–1787.

Brilli F., Gioli B., Ciccioli P. ja Zona D. 2014. Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometric (PTR-TOFMS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions. *Atmospheric Environment* vol. 97 s. 54–67.

Blake R. S., Monks P.S., ja Ellis A.M. 2009. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.* 2009, 109, 861–896.

Bruns E. A., Krapf M., Orasche J., Huang Y., Zimmermann R., Drinovec L., Moznick G., El-Haddad I., Slowik J.G., Dommen J., Baltensperger U. ja Prévôt A.S.H. 2015. Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, s. 2825–2841.

Bølling A., Pagels J., Yttri K., Barregard L., Sallsten G., Schwarze P. E., Boman C. 2009. Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties. *Review. Particle and Fibre Toxicology* 2009, 6:29. 20 s.

Carlton A. G., Wiedinmyer C., ja Kroll J. H. 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4987–5005.

Christian T. J., Kleiss B., Yokelson R. J., Holzinger R., Crutzen P. J., Hao W. M., Shirai T. ja Blake D. R. 2004. Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 2. First intercomparison of open-path FTIR, PTR-MS, and GC-MS/FID/ECD. *Journal of Geophysical Research*, vol. 109, Article D02311. 12 s.

Dusek U. 2000. Secondary Organic Aerosol – Formation Mechanisms and Source Contributions in Europe. Interim Report. International Institute for Applied Systems Analysis. (<http://www.iiasa.ac.at/~rains/reports/IR0066.pdf>)

Emanuelsson E. U., Hallquist M., Kristensen K., Glasius M., Bohn B., Fuchs H., Kammer B., Kiendler-Scharr A., Nehr S., Rubach F., Tillmann R., Wahner A., Wu H.-C., ja Mentel Th. F. 2013. Formation of anthropogenic secondary organic aerosol (SOA) and its influence on biogenic SOA properties. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, s. 2837–2855

A. C. Eriksson, Nordin E. Z., Nyström R., Pettersson E., Swietlicki E., Bergvall C., Westerholm R., Boman C. ja Pagels J. H. 2014. Particulate PAH Emissions from Residential Biomass Combustion: Time-Resolved Analysis with Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* vol. 48, s. 7143–7150

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2004/42/EY, annettu 21 päivänä huhtikuuta 2004, orgaanisten liuottimien käytöstä tietyissä maaleissa ja lakoissa sekä ajoneuvojen korjausmaalaustuotteissa aiheutuvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjen rajoittamisesta ja direktiivin 1999/13/EY muuttamisesta. (<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32004L0042>)

Goldstein A. H. ja Galbally I. E. 2007 Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 41, March 2007. s. 1514–1521.

Grieshop A. P., Logue J. M., Donahue N. M. ja Robinson A. L. 2009. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, s. 1263–1277.

Haddad I., Marchand N., D'Anna B. ja Jaffrezo J. L. 2013. Functional group composition of organic aerosol from combustion emissions and secondary processes at two contrasted urban environments. *Atmospheric Environment* vol. 75, s. 308–320.

Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein A. H., Hamilton J. F., ym. 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, s. 5155–5236.

Hakola H., Hellén H., Hemmilä M., Rinne J., ja Kulmala M. 2012. In situ measurements of volatile organic compounds in a boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, s. 11665–11678.

Hellén H., Hakola H., Pirjola L., Laurila T., ja Pystynen K.-H. 2006. Ambient Air Concentrations, Source Profiles, and Source Apportionment of 71 Different C2-C10 Volatile Organic Compounds in Urban and Residential Areas of Finland. *Environmental Science & Technology* 2006, 40, s. 103–108.

Hellén H., Tykkä T. ja Hakola H. 2012. Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. *Atmospheric Environment*. vol. 59, s. 59–66.

Hennigan C. J., Miracolo M. A., G. J. Engelhart, May A. A., Presto A. A., Lee T., Sullivan A. P., McMeeking G. R., Coe H., Wold C. E., Hao W.-M., Gilman J. B., Kuster W. C., de Gouw J., Schichtel B. A., Collett J. L. Jr., Kreidenweis S. M. ja Robinson A. L. 2011. Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass

burning emissions in an environmental chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, s. 7669–7686.

Henze D. K. ja Seinfeld J. H. 2006. Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation. *Geophysical Research Letters*, vol. 33, Article L09812. 4 s.

Henze D. K., Seinfeld J. H., Ng N. L., Kroll J. H., Fu T.-M., Jacob D. J., ja Heald C.L. 2008. Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, s. 2405–2421.

Hodzic A., Madronich S., Aumont B., Lee-Taylor J., Karl T., Camredon M. ja Mouchel-Vallon C. 2013. Limited influence of dry deposition of semivolatile organic vapors on secondary organic aerosol formation in the urban plume. *Geophysical Research Letters*, vol. 40, s. 3302–3307.

International Agency for Research on Cancer (IARC) [Toim. Straif, K, Cohen, A. ja Samet, J.] 2013. *Air Pollution and Cancer*. IARC Scientific Publication No. 161.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [Toim. Ehhalt D., Prather M., Dentener F., Derwent R., Dlugokencky E., Holland E., Isaksen I., Katima J., Kirchhoff V., Matson P., Midgley P., Wang M.]. 2001. *Observed Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases*. Teoksessa *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Toim. Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson]. Cambridge University Press, Cambridge, Yhdistyneet kuningaskunnat ja New York, NY, USA, 881pp.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2007. *Fourth Assessment Report: Climate Change 2007. The Physical Science Basis*. Chapter 7: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 90 s. Cambridge Univer, UK.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H ym. 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, vol. 326, s. 1525–1529.

Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., Facchini M. C., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C. J., ym. 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, s. 1053–1123.

Koppman R., von Czapiewski K. ja Reid J. S. 2005. A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol 5, s. 10455–10516.

Koppman, R. (toim.) 2008 *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Wiley, Chichester, GBR. 522 s. Saatavilla: ProQuest ebrary.

Kroll J. H. ja Seinfeld J. H. 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. Review. *Atmospheric Environment*, vol. 42, s. 3593–3624.

Lamberg H., Nuutinen K., Tissari J., Ruusunen J., Yli-Pirilä P., Sippula O., Tapanainen M., Jalava P., Makkonen U., Teinilä K., Saarnio K., Hillamo R., Hirvonen M.-R., Jokiniemi J. 2011. Physicochemical characterization of fine particles from small-scale wood combustion. *Atmospheric Environment*, vol. 45, s. 7635-7643.

Lelieveld J., Dentener F. J., Peters W. ja Krol M. C. 2004. On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, s. 2337–2344.

Leskinen, A., Yli-Pirilä, P., Kuuspallo, K., Sippula, O., Jalava, P., Hirvonen, M.-., Jokiniemi, J., Virtanen, A., Komppula, M. & Lehtinen, K.E.J. (2015), "Characterization and testing of a new environmental chamber", *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 8, no. 6, s. 2267–2278.

Luonnonvarakeskus. (2015). Puun energiakäyttö 2014. Kiinteiden puupolttoaineiden käyttö lämpö- ja voimalaitoksissa vuonna 2014 edellisvuoden tasolla – metsähakkeen käyttö supistui 6 prosenttia. Tilastojulkistus 8.5.2015.

Monks P. S. 2005. Gas-phase radical chemistry in the troposphere. Tutorial Review. *Chemical Society Reviews*. vol. 34, s. 376–395.

Müller J.-F., Peeters J., ja Stavrou T. 2014. Fast photolysis of carbonyl nitrates from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, s. 2497–2508.

Ng N. L., Kroll J. H., Chan A. W. H., Chhabra P. S., Flagan R. C. ja Seinfeld J. H. 2007. Secondary organic aerosol formation from aromatics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, s. 3909–3922.

NIST Chemistry WebBook. Standard Reference Database Number 69. [Toim. P.J. Linstrom ja W.G. Mallard] National Institute of Standards and Technology.

NIST Chemistry WebBook [Toim. P.J. Linstrom and W.G. Mallard], NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.

Nordin E. 2015. Characteristics of fresh and aged carbonaceous aerosol from anthropogenic combustion sources. Väitöskirja. Lund University, Faculty of Engineering, Department of Design Sciences. 75 s.

Nuutinen K., J. Jokiniemi J., Sippula O., Lamberg H., Sutinen J., Horttanainen P. ja Tissari J. 2014. Effect of air staging on fine particle, dust and gaseous emissions from masonry heater. *Biomass and Bioenergy*, vol. 67, s. 167–178.

Odum J. R., Hoffman T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C. ja Seinfeld J. H. 1996. Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science & Technology* vol. 30, s. 2580–2585.

Ortega A. M., Day D. A., Cubison M. J., Brune W. H., Bon D., de Gouw J. A. ja Jimenez J. L. 2013. Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, s. 11551–11571.



Park J.-H., Goldstein A. H., Timkovsky J., Fares S., Weber R., Karlik J. ja Holzinger R. 2013. Active Atmosphere-Ecosystem Exchange of the Vast Majority of Detected Volatile Organic Compounds. *Science*, vol. 341. s. 643–647.

Patokoski J., Ruuskanen T. M., Hellén H., Taipale R., Grönholm T., Kajos M. K., Petäjä T., Hakola H., Kulmala M., ja Rinne J. 2014. Winter to spring transition and diurnal variation of VOCs in Finland at an urban background site and a rural site. *Boreal Environment Research*, vol. 19. s. 79–103.

Putaud J.-P., Van Dingenen R., Alastuey A., Bauer H., Birmili W., Cyrys J., Flentje H., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., ym. 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, vol. 44, s. 1308–1320.

Raiko R., Saastamoinen J., Hupa M., Kurki-Suonio I. *Poltto ja palaminen*. 2002. Jyväskylä, Gummerus Kirjapaino Oy. 2. painos. 750 s.

Reda A. A., Czech H., Schnelle-Kreis J., Sippula O., Orasche J., Weggler B., Abbaszade G., Arteaga-Salas J. M., Kortelainen, M. Tissari J., Jokiniemi J., Streibel T., ja R. Zimmermann. 2015. Analysis of Gas-Phase Carbonyl Compounds in Emissions from Modern Wood Combustion Appliances: Influence of Wood Type and Combustion Appliance. *Energy Fuels*, vol 29, s. 3897–3907.

Robinson A. L., Donahue N. M., Shrivastava M. K., Weitkamp E. A., Sage A. M., Grieshop A. P., Lane T. E., Pierce J. R. ja Pandis S. N. 2007. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science*, vol. 315, s. 1259–1262.

Rudich Y., Donahue N. M. ja Mentel T. F. 2007. Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies. *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, s. 321–352.

Seinfeld J.H. ja Pandis S.N. 2006. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 2. Painos. 1232 s.

Shauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R. ja Simoneit B.R.T. 2001. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub> Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science & Technology*, vol. 35, s. 1716–1728.

Shen X., Zhao Y, Chen Z. ja Huang D. 2013 Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, vol. 68, s. 297–314.

Suomen virallinen tilasto (SVT): *Energian hankinta ja kulutus* [verkkojulkaisu]. ISSN=1799-795X. 2013. Helsinki: Tilastokeskus [viitattu: 8.11.2015]. Saantitapa: [http://www.stat.fi/til/ehk/2013/ehk\\_2013\\_2014-12-10\\_tie\\_001\\_fi.html](http://www.stat.fi/til/ehk/2013/ehk_2013_2014-12-10_tie_001_fi.html)

Suomen ympäristökeskus. 2015. Päästöjen jakautuminen Suomessa sektoreittain vuonna 2013. Tilasto. Saatavilla <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B8E67E4CD-E63A-4FD8-82FF-43853844A487%7D/111482> (8.11.2015)

Suomen ympäristökeskus [Suoheimo P., Grönroos J., Karvosenoja N., Petäjä J., Saarinen K., Savolahti M. ja Silvo K.]. 2015. Päästökattodirektiiviehdotuksen ja keskisuurten

polttolaitosten direktiiviehdotuksen toimeenpanon vaikutukset Suomessa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 6/2015. 78 s.

Tarvainen V. 2008 Development of biogenic VOC emission inventories for the boreal forest. Väitöskirja. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatu. Contributions No. 72, FMI-CONT-72. ISBN 978-951-697-667-2 (pdf) 137s.

Tissari, J. 2008. Fine Particle Emissions from Residential Wood Combustion. Väitöskirja. Kuopion yliopiston julkaisuja C. Luonnontieteet ja ympäristötieteet 237. 63 s.

Vakkari V., Kerminen V.-M., Beukes J. P., Tiitta P., van Zyl P. G., Josipovic M., Venter A. D., Jaars K., Worsnow D. R., Kulmala M., ja Laakso L. 2014. Rapid changes in biomass burning aerosols by atmospheric oxidation. *Geophysical Research Letters*, Vol 41, s. 2644–2651.

Warneke C., Roberts J.M., Veres P., Gilman J., Kuster W.C., Burling I., Yokelson R. ja de Gouw J.A. 2011. VOC identification and inter-comparison from laboratory biomass burning using PTR-MS and PIT-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 303, s. 6–14.

Veres P., M. Roberts J. M., Burling I. R., Warneke C., de Gouw J. ja Yokelson R. J. 2010. Measurements of gas-phase inorganic and organic acids from biomass fires by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry. *Journal of geophysical research*, vol. 115, issue D23, 15 s.

Volkamer R. Jimenez J. L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Dara Salcedo D., Molina L. T., Worsnop D. R., ja Molina M. J. 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, Vol 33, Article L17811, 4 s.

Vrekoussis M., Kanakidou M., Mihalopoulos N., Crutzen P. J., Lelieveld J., Perner D., Berresheim H., Baboukas E. 2004. Role of the NO<sub>3</sub> radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, s. 169–182.

Zhang Q., Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Allan J. D., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M. R., Takami A., Middlebrook A. M., Sun Y. L., Dzepina K., ym. 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophysical Research Letters*, vol. 34, Article L13801, 6 s.

Zhang W., Wang T., Du B., Mu L. ja Feng C. 2008. Mechanism for the gas-phase reaction between NO<sub>3</sub> and furan: A theoretical study. *Chemical Physics Letters*, vol. 455, Issues 4–6, s. 164–168.

Zhao J., Zhang R. 2007. A theoretical investigation of nitrooxyalkyl peroxy radicals from NO<sub>3</sub>-initiated oxidation of isoprene. *Atmospheric Environment*, vol. 42, s. 5849–5858.

## **LIITTEET**

LIITE 1 FTIR-monikomponenttikaasuanalysointorilla mitatut kaasut

LIITE 2 PTR-TOF-MS:n massaspektreistä havaitut ionit

## LIITE 1 FTIR-monikomponenttikaasuanalysointorilla mitatut kaasut

APP-153 Calibrations		1/1/2005		Range 1	Unit	Range 2	Unit
Gas	Formula	CAS					
1 Water vapour	H2O	7732-18-5		30	%		
2 Carbon dioxide	CO2	124-38-9		25	%		
3 Carbon monoxide	CO	630-08-0		5000	ppm	2	%
4 Nitrous oxide	N2O	10024-97-2		200	ppm		
5 Nitrogen monoxide	NO	10102-43-9		1000	ppm		
6 Nitrogen dioxide	NO2	10102-44-0		200	ppm		
7 Sulphur dioxide	SO2	7446-09-5		1000	ppm		
8 Carbonyl sulfide	COS	463-58-1		100	ppm		
9 Ammonia	NH3	7664-41-7		500	ppm		
10 Hydrogen chloride	HCl	7647-01-0		200	ppm		
11 Hydrogen cyanide	HCN	74-90-8		100	ppm		
12 Hydrogen fluoride	HF	7664-39-3		100	ppm		
13 Methane	CH4	74-82-8		1000	ppm		
14 Ethane	C2H6	74-84-0		200	ppm		
15 Propane	C3H8	74-98-6		200	ppm		
16 Butane	C4H10	106-97-8		200	ppm		
17 Pentane	C5H12	109-66-0		200	ppm		
18 Hexane	C6H14	110-54-3		200	ppm		
19 Heptane	C7H16	142-82-5		200	ppm		
20 Octane	C8H18	111-65-9		200	ppm		
21 Acetylene	C2H2	74-86-2		200	ppm		
22 Ethylene	C2H4	74-85-1		200	ppm		
23 Propene	C3H6	115-07-1		200	ppm		
24 1,3-Butadiene	C4H6	106-99-0		200	ppm		
25 Benzene	C6H6	71-43-2		200	ppm		
26 Toluene	C7H8	108-88-3		200	ppm		
27 m-Xylene	C8H10	108-38-3		200	ppm		
28 o-Xylene	C8H10	95-47-6		200	ppm		
29 p-Xylene	C8H10	106-42-3		200	ppm		
30 1,2,3-Trimethylbenzene	C9H12	526-73-8		200	ppm		
31 1,2,4-Trimethylbenzene	C9H12	95-63-6		200	ppm		
32 1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene)	C9H12	108-67-8		200	ppm		
33 Formic acid	CH2O	64-18-6		200	ppm		
34 Acetic acid	C2H4O2	64-19-7		200	ppm		
35 Formaldehyde	CH2O	50-00-0		200	ppm		
36 Acetaldehyde	C2H4O	75-07-0		200	ppm		
37 Methanol	CH3OH	67-56-1		500	ppm		
38 Ethanol	C2H5OH	64-17-5		500	ppm		
39 Propanol	C3H7OH	71-23-8		500	ppm		
40 Methyl tertiary butyl ether (MTBE,tert-Butyl methyl ether)	C5H12O	1634-04-4		200	ppm		

**LIITE 2 PTR-TOF-MS:lla havaitut ionit**

Massaspektristä erotettujen (<0,1 ppb) ionit ja niiden pitoisuudet (ppb) kunkin mittauksen eri altistusvaiheissa.

<sup>1</sup>keskiarvo kammion tuoreesta savukaasusta, altistuksen alkua edeltävästä 30 minuutista; <sup>2</sup> pitoisuuden keskiarvo otsonialtistuksen neljännen tunnin aikana; <sup>3</sup> pitoisuuden keskiarvo UV-säteilyaltistuksen kolmannen tunnin aikana; <sup>4</sup> pitoisuuden keskiarvo UV-säteilyaltistuksen neljännen tunnin aikana.

	FastO3UV			SlowO3UV			FastO3UV-HONO			UV1		UV2	
	ALKU <sup>1</sup>	O3 <sup>2</sup>	UV <sup>3</sup>	ALKU <sup>1</sup>	O3 <sup>2</sup>	UV <sup>3</sup>	ALKU <sup>1</sup>	O3 <sup>2</sup>	UV <sup>3</sup>	ALKU <sup>1</sup>	UV <sup>4</sup>	ALKU <sup>1</sup>	UV <sup>4</sup>
m/z_31.0181	12.28	8.86	8.61	10.21	9.86	11.19	7.01	7.29	565.64	6.94	7.26	8.16	9.45
m/z_30.9954	2.37	2.03	1.93	2.08	2.05	2.07				1.82	1.77	1.69	1.65
m/z_31.9883	3585.83	3617.30	3638.57	3737.52	3690.84	3687.42	3833.56	3741.46	3626.83	3800.07	3773.25	3842.81	3789.47
m/z_33.0335	6.79	8.18	8.22	17.29	19.70	19.40	8.17	11.11	78.98	7.39	9.43	26.67	28.26
m/z_32.9935	2.66	2.74	2.77	3.08	3.08	3.06	2.98	2.94	4.36	2.86	2.87	3.25	3.18
m/z_33.9936	11.68	11.92	12.08	15.39	15.20	15.15	11.96	11.51	11.19	11.99	11.78	12.17	11.74
m/z_34.0291	0.86	0.79	0.74				0.41	0.37	0.56	0.31	0.29	0.32	0.34
m/z_34.0377								0.13	0.80		0.12	0.31	0.32
m/z_35.0374	0.27	0.28	0.28	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.51	0.34	0.32	0.42	0.42
m/z_36.0204	0.66	0.71	0.76	0.83	0.86	0.88	0.63	0.61	0.60	0.64	0.63	0.71	0.69
m/z_36.0446												0.12	0.12
m/z_37.0245 (H2O) <sub>3</sub>	5642.24	5945.08	6006.57	5499.09	5848.36	5850.20	5290.04	5629.44	5839.69	5142.78	5374.51	4312.24	4583.71
m/z_38.0340	11.97	12.11	12.36	13.01	12.57	12.57	13.44	12.54	12.52	13.23	12.54	13.01	12.31
m/z_39.0330	30.45	30.15	30.57	32.40	31.19	30.99	32.80	40.76	40.69	32.39	30.85	32.17	30.44
m/z_40.0364	0.33	0.34	0.35	0.39	0.38	0.37	0.51	1.29	1.30	0.51	0.47	0.51	0.47
m/z_41.0386	2.79	1.59	1.10	2.65	2.35	1.47	1.40	153.67	152.05	1.56	1.02	2.35	1.39
m/z_42.0441	0.36	0.32	0.30	0.47	0.48	0.46	0.17	11.58	11.42	0.40	0.40	0.28	0.23
m/z_42.0094	0.30	0.24	0.21	0.33	0.31	0.27	0.21	0.88	1.70	0.20	0.18	0.38	0.38

m/z_43.0169	20.60	8.76	7.78	11.19	10.11	11.16	5.35	16.14	312.62	5.69	6.17	9.26	10.42
m/z_43.0531	2.62	1.08	0.57	1.48	1.27	0.58	0.82	271.53	241.94	1.05	0.56	1.21	0.58
m/z_44.0186	1.62	1.08	1.26	0.96	0.88	1.18	0.52	0.90	8.55	0.65	0.96	0.76	1.20
m/z_44.0573	0.15	0.20	0.17	0.10	0.21	0.17		9.00	8.81		0.18		0.19
m/z_45.0335	41.04	21.25	15.74	19.15	17.57	14.86	8.88	8.40	2805.27	17.33	13.92	13.87	13.17
m/z_45.9915	5.56	4.87	8.43	3.30	3.60	10.60	2.84	4.58	613.41	10.99	12.45	3.00	9.36
m/z_46.0363	1.51	1.10	1.08	0.94	0.87	0.94	0.38	0.37	47.19	0.67	0.77	0.54	0.74
m/z_46.0701		0.17	0.16		0.19	0.18		0.18	0.29		0.18		0.18
m/z_47.0130	29.14	20.19	20.08	13.69	13.11	17.55	8.72	8.54	463.98	10.43	14.17	4.20	9.88
m/z_47.0236												1.59	1.29
m/z_47.9968							0.13	0.45	3.88	0.16	0.14		
m/z_48.0154	0.71	0.43	0.40	0.47	0.49	0.57	0.19	0.45	5.44	0.28	0.29	0.28	0.28
m/z_49.0251	0.39	0.20	0.19	0.16	0.15	0.19	0.20	0.20	9.94				0.19
m/z_49.0579			0.18			0.21					0.17		0.11
m/z_49.9998	1.94	1.99	2.05	2.20	2.21	2.23	2.41	2.32	2.49	2.41	2.38	2.14	2.05
m/z_51.0426	0.15	0.19	0.20	0.44	0.48	0.48	0.22	0.28	1.95	0.21	0.25	0.78	0.77
m/z_51.0072	0.15	0.13	0.13	0.14	0.14	0.13	0.11	0.11	0.23	0.11	0.10	0.14	0.14
m/z_51.9403	0.33	0.31	0.30	0.34	0.31	0.31	0.34	0.33	0.48	0.36	0.33	0.47	0.45
m/z_53.0017	0.16	0.13	0.12	0.12	0.13	0.11		0.20	0.21			0.10	
m/z_53.0379	0.17	0.14		0.27	0.25		0.12	0.12		0.11		0.24	
m/z_53.9376			0.10	0.11	0.11	0.11	0.13	0.13	0.14	0.13	0.12	0.17	0.17
m/z_54.0337				0.12	0.12							0.12	
m/z_55.0386	9.56	7.83	8.28	10.54	10.01	9.93	11.14	10.35	10.97	11.25	10.37	12.54	11.16
m/z_55.9337	1.10	1.24	1.30	1.75	1.67	1.70	1.69	1.64	1.67	1.74	1.60	2.71	2.68
m/z_57.0324	5.30	3.01	1.87	5.20	4.87	2.74	2.26	2.15	35.12	2.16	1.41	4.47	2.76
m/z_57.0685	2.91	0.98	0.64	1.13	0.87	0.52	0.71	0.65	1.88	0.62	0.43	0.68	0.33
m/z_58.0366	0.41	0.20	0.15	0.27	0.25	0.18	0.12	0.13	1.68	0.12	0.11	0.22	0.17
m/z_57.9336							0.14	0.14	0.16	0.16	0.14	0.22	0.19
m/z_59.0489	18.11	7.15	6.26	7.78	6.72	7.11	3.83	4.14	86.77	3.85	3.87	5.23	6.03



m/z_75.0436	4.53	2.37	1.93	4.21	3.72	3.65	1.70	1.47	146.19	2.84	2.25	5.00	4.62
m/z_75.9445												0.17	0.15
m/z_76.0471	0.17			0.14	0.13	0.12	0.14	0.13	5.43				
m/z_77.0210	0.66	0.16	0.17						4.53				
m/z_77.0518									0.69				
m/z_78.0346	0.11	0.13	0.12	0.16	0.21	0.18	0.10	0.14	0.33			0.13	0.12
m/z_79.0531	3.04	2.86	2.78	4.56	4.26	4.07	2.71	2.48	2.85	2.11	1.91	3.31	2.95
m/z_80.0563	0.28	0.25	0.26	0.38	0.37	0.37	0.25	0.23	0.26	0.20	0.20	0.30	0.29
m/z_81.0320	0.30			0.69			0.31			0.24		0.76	
m/z_81.0682	0.31			0.25								0.35	
m/z_82.0385	0.12			0.16								0.17	
m/z_83.0131	0.24	0.11		0.21	0.18	0.14			0.15			0.19	0.11
m/z_83.0475	0.95	0.38	0.19	1.18	0.70	0.28	0.47	0.30	0.22	0.37	0.14	1.22	0.27
m/z_83.0832	0.54	0.13		0.15	0.10			0.14	0.10			0.21	
m/z_85.0267	1.86	0.86	0.53	1.54	1.50	0.89	0.67	0.65	0.56	0.64	0.44	1.37	0.90
m/z_85.0633	2.36	0.66	0.37	0.95	0.71	0.31	0.41	0.32	0.24	0.30	0.17	0.75	0.28
m/z_86.0266	0.16			0.10									
m/z_87.0421	4.83	2.10	1.52	3.18	2.73	2.23	1.36	1.15	1.94	1.13	0.93	3.36	2.45
m/z_87.0794	2.21	0.45	0.28	0.31	0.22	0.18	0.14	0.10	0.15			0.15	0.15
m/z_88.0418	0.30	0.16	0.12	0.19	0.17	0.15	0.10		0.16			0.19	0.15
m/z_88.9504	0.21	0.15	0.14	0.16	0.14	0.14	0.15	0.14	0.17	0.14	0.13	0.16	0.16
m/z_89.0232	1.61	0.55	0.36	0.41	0.31	0.30	0.20	0.16	0.52	0.17	0.16	0.18	0.22
m/z_89.0586	1.04	0.30	0.22	0.42	0.32	0.32	0.19	0.15	0.40	0.16	0.17	0.41	0.43
m/z_90.0170	0.52	0.20	0.13	0.21	0.17	0.16			0.23				
m/z_90.9459	2.31	2.29	2.28	2.47	2.27	2.28	1.93	1.85	1.88	1.89	1.69	2.21	2.20
m/z_91.0380									0.51				
m/z_93.0684	0.45	0.40	0.33	0.77	0.70	0.54	0.39	0.35	0.33	0.32	0.24	0.61	0.41
m/z_93.0369	0.28	0.22	0.19	0.28	0.25	0.22	0.18	0.16	0.19	0.21	0.18	0.21	0.18
m/z_93.0101									0.42				



m/z_93.9532	0.10	0.15	0.19	0.25	0.28	0.30	0.36	0.36	0.38	0.40	0.36	0.56	0.49
m/z_95.0471	1.20	0.35	0.34	2.20	0.58	0.54	1.31	0.42	0.71	1.04	0.56	1.68	0.56
m/z_95.9491				0.11	0.12	0.13	0.15	0.15	0.15	0.17	0.15	0.23	0.20
m/z_96.0219												0.10	
m/z_96.0491	0.10			0.13								0.10	
m/z_97.0252	1.48	0.88	0.50	2.64	2.28	0.92	1.17	0.98	0.57	1.09	0.54	3.50	1.21
m/z_97.0634	0.58	0.20		0.48	0.31		0.21	0.14		0.16		0.53	
m/z_98.0275	0.14			0.20	0.19	0.10	0.11	0.11		0.11		0.27	0.13
m/z_99.0047	1.18	0.81	0.98	1.07	1.14	2.00	0.61	0.62	1.31	0.67	1.02	0.85	2.02
m/z_99.0417	2.29	0.79	0.40	1.14	0.99	0.37	0.49	0.43	0.31	0.41	0.21	0.98	0.37
m/z_99.0793	0.97	0.21	0.14	0.19	0.12							0.12	
m/z_100.0098						0.13				0.11			0.13
m/z_100.0414	0.23	0.17	0.12	0.12	0.16	0.10		0.11	0.12			0.10	
m/z_100.0733		0.25	0.14		0.33	0.18		0.33	0.18		0.24		0.27
m/z_101.0209	3.96	1.59	1.07	1.15	0.84	0.91	0.59	0.43	1.31	0.43	0.47	0.38	0.63
m/z_101.0583	2.93	0.75	0.45	0.91	0.66	0.40	0.40	0.31	0.49	0.30	0.22	0.69	0.41
m/z_101.0947	0.97	0.20	0.12						0.12				
m/z_102.0202	0.26	0.12							0.12				
m/z_102.9436	0.19	0.15	0.13	0.15	0.13	0.13	0.13	0.13	0.16	0.13	0.12	0.16	0.15
m/z_103.0375	0.96	0.41	0.27	0.63	0.55	0.38	0.27	0.25	0.77	0.26	0.20	0.55	0.38
m/z_104.0316	0.14			0.12	0.11				1.21			0.12	
m/z_103.9480	0.12								0.14			0.12	0.12
m/z_105.0669	0.12			0.27	0.18		0.13			0.12		0.23	
m/z_105.0324	0.88	0.22	0.13	0.17	0.11	0.10			0.21				
m/z_105.9319	0.29	0.30	0.30	0.32	0.30	0.30	0.34	0.33	0.34	0.33	0.30	0.41	0.42
m/z_106.9595	0.19	0.21	0.21	0.26	0.25	0.25	0.27	0.26	0.27	0.27	0.25	0.34	0.33
m/z_107.0471	0.36	0.34	0.28	0.57	0.57	0.40	0.31	0.29	0.31	0.26	0.22	0.39	0.31
m/z_107.0840	0.12			0.20	0.18							0.18	
m/z_107.9488	0.51	0.56	0.57	0.61	0.58	0.57	0.62	0.60	0.61	0.59	0.53	0.65	0.65

m/z_108.9554	2.72	3.03	3.20	3.62	3.43	3.49	4.05	3.88	3.88	4.08	3.65	5.05	4.94
m/z_109.0258	0.41	0.28	0.25	0.47	0.37	0.34	0.27	0.22	0.31	0.23	0.19	0.36	0.26
m/z_109.0630	0.29			0.53			0.24			0.17		0.46	
m/z_109.0997	0.11			0.12	0.12	0.12							
m/z_109.9542			0.11				0.15	0.14	0.15	0.15	0.13	0.19	0.18
m/z_110.9557				0.10								0.13	
m/z_111.0408	0.77	0.29	0.18	0.87	0.50	0.28	0.40	0.23	0.20	0.36	0.17	0.87	0.26
m/z_111.0792	0.37			0.20	0.12							0.21	
m/z_113.0212	0.87	0.44	0.39	0.55	0.52	0.63	0.27	0.25	0.50	0.27	0.33	0.36	0.60
m/z_113.0575	1.06	0.26	0.15	0.40	0.28	0.14	0.19	0.14	0.16	0.15		0.39	0.15
m/z_113.0950	0.60	0.12											
m/z_114.0524	0.31	0.58	0.86	0.20	0.49	0.87	0.20	0.44	1.23	0.18	0.75	0.15	0.84
m/z_115.0390	1.66	0.51	0.33	0.46	0.33	0.29	0.17	0.13	0.25	0.13	0.13	0.18	0.20
m/z_115.0727	1.62	0.37	0.24	0.32	0.21	0.17	0.16	0.11	0.20	0.12	0.10	0.17	0.15
m/z_115.0104							0.15	0.12	0.38	0.16	0.13	0.12	0.13
m/z_116.0367	0.34	0.13		0.11					0.13				
m/z_117.0533	0.43	0.13		0.42	0.22	0.17	0.18		0.22	0.16		0.37	0.22
m/z_118.9398	0.29	0.24	0.22	0.24	0.20	0.19	0.22	0.21	0.23	0.23	0.21	0.30	0.29
m/z_119.0442	0.17			0.24			0.14			0.10		0.18	
m/z_120.0254									2.23				
m/z_119.9476	0.51	0.46	0.44	0.54	0.47	0.45	0.41	0.39	0.52	0.52	0.46	0.66	0.62
m/z_120.9515	0.18	0.16	0.15	0.17	0.15	0.15	0.17	0.16	0.17	0.17	0.16	0.21	0.20
m/z_121.0627	0.14	0.14		0.27	0.24	0.14	0.14	0.12		0.14	0.10	0.23	0.13
m/z_121.0308	0.19								0.14				
m/z_122.0049	0.10	0.20	0.15		0.33	0.28		0.14	6.67				0.15
m/z_121.9504	0.17	0.17	0.17	0.18	0.19	0.19	0.16	0.16	0.83	0.20	0.19	0.26	0.27
m/z_123.0420	1.40	0.47	0.30	0.87	0.58	0.47	0.46	0.33	0.71	0.39	0.29	0.36	0.30
m/z_123.0766												0.17	
m/z_123.9425	1.16	1.28	1.33	1.83	1.72	1.76	2.00	1.92	2.06	2.08	1.90	2.30	2.26

m/z_124.9467	0.10			0.11	0.10	0.10	0.12	0.11	0.13	0.12		0.13	0.12
m/z_125.0199	0.39	0.14		0.25	0.15		0.12		0.12	0.12		0.22	
m/z_125.0584	0.35			0.34	0.12		0.14			0.12		0.39	
m/z_125.9584	1.92	2.14	2.28	2.74	2.61	2.66	3.01	2.88	2.92	3.05	2.65	3.47	3.35
m/z_127.0353	0.56	0.17	0.12	0.22	0.17	0.15	0.11		0.14			0.16	0.15
m/z_126.9605	0.15	0.12	0.12	0.15	0.14	0.14	0.16	0.15	0.16	0.17	0.14	0.20	0.19
m/z_127.0734	0.58	0.12		0.15								0.12	
m/z_128.0403	0.23	0.14	0.10										
m/z_129.0663	2.55	0.99	0.50	1.40	1.12	0.52	0.74	0.59	0.53	0.59	0.30	0.90	0.44
m/z_130.0675	0.31	0.15		0.18	0.15	0.10	0.11		0.15			0.12	
m/z_131.0634	0.56	0.17	0.10	0.32	0.18	0.11	0.17	0.10	0.15	0.15		0.27	0.12
m/z_133.0603	0.21			0.26	0.11		0.15		0.11	0.13		0.24	
m/z_135.0387	0.11			0.13	0.12							0.12	
m/z_136.0368		0.11		0.12	0.23	0.17	0.10	0.15	0.18	0.10		0.12	0.12
m/z_137.0580	0.43	0.18	0.13	0.47	0.26	0.17	0.25	0.16	0.21	0.24	0.13	0.63	0.19
m/z_138.0577												0.11	
m/z_139.0326	0.37	0.10		0.12								0.11	
m/z_139.0748	0.36			0.14								0.17	
m/z_139.1096	0.87	0.15											
m/z_140.0304		0.24	0.17	0.12	0.49	0.36	0.13	0.32	0.31	0.12	0.11	0.12	0.15
m/z_141.9507	0.21								0.10				
m/z_143.0816	0.63	0.17		0.25	0.16		0.13			0.11		0.24	0.14
m/z_143.0357				0.11									
m/z_143.1085	0.55	0.11											
m/z_143.1388	0.72	0.14											
m/z_145.0492	0.37	0.11		0.16					0.10			0.13	
m/z_147.0407	0.18			0.20	0.11		0.12			0.11		0.18	
m/z_149.0209	7.53	2.75	1.76	1.69	1.12	1.15	0.81	0.63	1.30	0.56	0.66	0.44	0.67
m/z_150.0215	0.71	0.28	0.19	0.19	0.17	0.15	0.11	0.10	0.20				

m/z_151.0366	0.30	0.12		0.18	0.14		0.11		0.10			0.18	
m/z_153.0575	0.51	0.11		0.29	0.11		0.15			0.13		0.29	
m/z_154.0476	0.12	0.10		0.11	0.22	0.16	0.11	0.14	0.15			0.12	
m/z_155.0804	0.81	0.20	0.14	0.21	0.15	0.12	0.13		0.14	0.11		0.15	0.10
m/z_157.1138	1.40	0.29	0.16	0.26	0.15		0.16	0.10	0.14	0.13		0.15	
m/z_159.0417	0.47	0.12		0.13									
m/z_161.0590	0.10			0.10								0.11	
m/z_163.0383	0.11											0.10	
m/z_167.0846	0.23			0.11					0.28				
m/z_169.0607	0.34	0.12		0.17	0.12		0.13			0.11		0.13	
m/z_171.0944	0.54	0.12		0.11									
m/z_185.0805	0.22								0.12				