



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**NIINA KUITTINEN  
POLTTOAINEEN VAIKUTUS LAIVAMOOTTORIN  
PIENHIUKKASPÄÄSTÖN FYSIKAALISIIN JA  
KEMIALLISIIN OMINAISUUKSIIN**

Diplomityö

Tarkastajat: Dos. Topi Rönkkö ja  
Prof. Risto Raiko  
Tarkastajat ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden tiedekunnan  
tiedekuntaneuvoston kokouksessa  
3.2.2016

# TIIVISTELMÄ

**NIINA KUITTINEN:** Polttoaineen vaikutus laivamoottorin pienhiukkaspäästön fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 87 sivua, 4 liitesivua

Kesäkuu 2016

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

Pääaine: Voimalaitos- ja polttotekniikka

Tarkastajat: Dos. Topi Rönkkö ja Prof. Risto Raiko

Ohjaaja: TkT Panu Karjalainen

Avainsanat: pienhiukkaspäästöt, laivamoottori, päästökertoimet, hygroskooppisuus

Laivojen dieselmootorit muodostavat merkittävän hiukkaspäästöjen lähteen. Syntyvien pienhiukkasten on osoitettu huonontavan ilmanlaatua rannikkoalueilla ja mustaa hiiltä sisältävät hiukkaset voivat aiheuttaa paikallista lämpenemistä arktisella alueella. MARPOL-sopimus rajoittaa laivojen kaasumaisia päästöjä ja myös mustan hiilen päästöjen rajoittamista harkitaan. Rajoitukset vaativat laivanomistajia käyttämään vähärikkisempiä polttoaineita tai savukaasun puhdistusmenetelmiä.

Tässä diplomityössä tutkittiin polttoaineen vaikutusta laivamoottorin päästöhiukkasten lukumäärään ja ominaisuuksiin. Mittaukset tehtiin laivakäyttöön suunnitellulla 1,6 MW dieselmootorilla laboratorio-olosuhteissa. Tutkitut polttoaineet olivat raskas ja keskiraskas polttoöljy, meridiesel sekä vähärikkinen meridieselin ja kasviöljyn seos. Työssä määritettiin syntyvien hiukkasten koko ja lukumäärä sekä hiukkasmoodikohtaiset päästökertoimet kullekin polttoaineelle. Lisäksi tutkittiin hiukkasten haihtuvuutta, hygroskooppisuutta sekä kemiallista koostumusta. Työssä kuvattun mittauskampanjan pääasiallisena tarkoituksena oli mustan hiilen mittausmenetelmien arviointi osana SEA-EFFECTS BC -projektia ja tulokset mitattujen hiukkasten lukumäärästä ja ominaisuuksista voivat auttaa selittämään eroja mittausmenetelmien välillä. Lisäksi ne antavat viitteitä laivamoottorien päästöhiukkasten lukumäärästä ja käyttäytymisestä ilmakehässä.

Laivamoottorista syntyvien hiukkaspitoisuuksien havaittiin olevan korkeimmillaan ultrapienille, alle 100 nm hiukkasille. Tutkitusta polttoaineesta riippuen lukumääräkokojakauksissa nähtiin 2–3 hiukkasmoodia ja haihtuvuustarkastelu osoitti, että minkään moodin hiukkaset eivät ole kokonaan haihtuvia 265 °C lämpötilassa. Määritetyt kokonaishiukkaspäästökertoimet vaihtelivat välillä  $1,16\text{--}4,32 \times 10^{15}$  #/kWh. Hygroskooppisuusmittausten perusteella sekä kuorma että käytetty polttoaine vaikuttavat tutkittujen hiukkasten taipumukseen kasvaa kosteissa olosuhteissa.

## ABSTRACT

**NIINA KUITTINEN:** The effect of fuel on the physical and chemical characteristics of particle emissions from marine engine

Tampere University of Technology

Master's thesis, 87 pages, 4 Appendix pages

June 2016

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Technology

Major: Power Plant and Combustion Technology

Examiners: Doc. Topi Rönkkö and Prof. Risto Raiko

Supervisor: Dr. Panu Karjalainen

Keywords: fine particle emissions, marine diesel engine, emission factors, hygroscopicity

Marine diesel engines constitute a significant source of particulate emissions. The fine particles from ships have been shown to impair air quality in coastal regions and particles containing black carbon could enhance local warming in the Arctic. MARPOL convention sets limits for the gaseous emissions from ships, and limit for black carbon is anticipated. Regulations demand ship owners to switch to alternative fuels with lower sulphur content or to introduce abatement technologies.

The aim of this thesis was to study the effect of fuel on the number and characteristics of particles emitted from ship engine. Measurements were carried out with 1.6 MW marine diesel engine operated in laboratory conditions. The fuels tested were heavy and intermediate fuel oil, marine diesel oil and a blend of marine diesel oil and vegetable oil. Particle size and number were measured and modal particle emission factors calculated for each of the tested fuels. Volatility, hygroscopicity and chemical composition of the particles were also studied. The main aim of the campaign part of the project SEA-EFFECTS BC, was to evaluate measurement methods for black carbon. The number and particle characteristics presented here could partly explain differences in BC measurement methods as well as estimate the real world emissions from ships.

Highest number concentrations were measured for ultrafine particles under 100 nm in size. The number size distributions observed were bi- or trimodal depending on the fuel in question. The particles seem to include considerable amount of volatile condensates but none of the observed particle modes did fully evaporate in 265 °C. The total number emission factors determined in this study range from 1.16 to  $4.32 \times 10^{15}$  #/kWh. The hygroscopicity measurements indicate that both fuel and the engine load influence the aptitude of the particles to grow in humid conditions.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa fysiikan laitoksen aerosolifysiikan laboratorion päästöryhmässä. Työ on tehty osana Shipping emissions in the Arctic – Black Carbon (SEA-EFFECTS BC) -hanketta, jonka ensimmäisessä osassa tutkittiin polttoaineen vaikutusta laivamoottorin päästöhiukkasiin sekä mustan hiilen mittausten menetelmiin. Diplomityö on osa mittauskampanjaa, joka toteutettiin yhteistyössä VTT:n ja Ilmatieteen laitoksen kanssa. VTT:ltä haluan kiittää Päivi Aakko-Saksaa työni kommentoimisesta ja muita mittauksissa mukana olleita henkilöitä yhteistyöstä ja järjestelyistä mittauskampanjan aikana. Ilmatieteenlaitosta haluan kiittää hyvästä yhteistyöstä ja mahdollisuudesta SP-AMS-mittaustulosten käyttöön. Suuri kiitos kuuluu myös hankkeen rahoittajille, joita ovat Tekesin lisäksi Wärtsilä, Pegasor, Spectral Engines, Gasmot, VG-Shipping, HaminaKotka Satama Oy, Oiltanking Finland Oy sekä Kine Robotics.

Diplomityöhön liittyvät mittaukset toteutettiin ryhmätyönä ja tahdon kiittää kaikkia mittauksiin osallistuneita tai tulosten käsittelyssä opastaneita työtovereitani. Erityisesti haluan kiittää ohjaajaani tekniikan tohtori Panu Karjalaista neuvoista ja keskusteluista diplomityöprosessin aikana. Dosentti Topi Rönkköä haluan kiittää mielenkiintoisesta diplomityön aiheesta sekä työni tarkastamisesta ja professori Risto Raikoa työni tarkastamisesta. Diplomi-insinööri Fanni Mylläriä kiitän mittausavusta sekä hygroskooppisuusmittauksiin liittyvästä ohjauksesta, lisäksi kiitos kuuluu diplomi-insinööri Pauli Simoselle ja diplomi-insinööri Hugo Wihersaarelle mittausavusta sekä perehdytyksestä päästömittauksiin ja datankäsittelyyn.

Lopuksi haluan kiittää perhettäni tuesta ja kannustuksesta koko opintopolkuni aikana. Ystävilleni kuuluu kiitos kaikista opintoihin liittyvistä ja liittymättömistä muistoista opiskeluvuosien varrelta!

Tampereella 25.5.2016,

Niina Kuittinen

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Laivaliikenteen ilmakehäpäästöt . . . . .	3
2.1 Laivamoottorit ja polttoaineet . . . . .	4
2.2 Kaasumaiset päästöt . . . . .	6
2.3 Hiukkaspäästöt . . . . .	7
2.4 Pienhiukkasten terveysvaikutukset . . . . .	9
2.5 Pienhiukkasten ilmastovaikutukset . . . . .	10
2.6 Päästöjen rajoittaminen . . . . .	12
3. Laivamoottorin päästöhiukkasten kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet .	15
3.1 Palaminen ja pakokaasun hiukkasten muodostuminen . . . . .	15
3.2 Hiukkaskokojakauma . . . . .	19
3.3 Hiukkasten kemiallinen koostumus . . . . .	22
3.4 Hiukkasten haihtuvuus . . . . .	24
3.5 Hiukkasten hygroskooppisuus . . . . .	25
4. Mittausmenetelmät . . . . .	29
4.1 Testimoottori ja polttoaineet . . . . .	29
4.2 Näytteenotto ja näytteen laimentaminen . . . . .	32
4.3 Mittausjärjestely . . . . .	34
4.4 Näytteenkäsittely . . . . .	35
4.4.1 Läpivirtauskammio . . . . .	36
4.4.2 Termodenuuderin ja Catalytic Stripper . . . . .	36
4.5 Mittalaitteet . . . . .	37
4.5.1 CPC . . . . .	37
4.5.2 DMA ja SMPS . . . . .	39
4.5.3 TUT-HTDMA . . . . .	41

4.5.4	Aerosolimassaspektrometri . . . . .	43
4.5.5	Muut hiukkasmittalaitteet . . . . .	44
4.5.6	Kaasujen mittaus . . . . .	46
4.6	Tulosten käsittely . . . . .	47
4.6.1	Hiukcashäviöt . . . . .	48
4.6.2	Laimennuskertoimen määrittäminen . . . . .	50
4.6.3	Kokojakaumasovitteet . . . . .	51
4.6.4	Kasvukertoimet . . . . .	52
4.6.5	Päästökertoimien määrittäminen . . . . .	53
5.	Tulosten tarkastelu . . . . .	55
5.1	Hiukkaslukumäärä ja kokojakaumat . . . . .	55
5.2	Hiukkasten haihtuvuus . . . . .	58
5.3	Hiukkas moodikohtaiset päästökertoimet . . . . .	64
5.4	Hiukkasten hygroskooppisuus ja kasvukertoimet . . . . .	68
5.4.1	Polttoaineen rikki pitoisuuden vaikutus kasvukertoimiin . . . . .	71
5.4.2	Vertailu hiukkasten kemialliseen analyysiin . . . . .	72
5.5	Virhelähteet . . . . .	73
6.	Yhteenveto . . . . .	77
	Lähteet . . . . .	79
	Liite A. Polttoaineiden alkuaineanalyysin tulokset	
	Liite B. Sovitteet RH-sensoreille	
	Liite C. Päästökertoimien laskennassa käytetyt arvot	
	Liite D. Kokojakaumiin tehdyt moodisovitteet	

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$d_p, D_p$	Hiukkasen halkaisija (nm, $\mu\text{m}$ , m)
$D_d$	TUT-HTDMA:lla mitattu kuivahiukkaskoko (nm)
$C_c$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
$C$	Konsentraatio (ppm)
$CMD$	Hiukkaskokojakauman lukumäärämediaanihalkaisija (nm)
$D$	Hiukkasen diffuusiokerroin ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$EF$	Päästökerroin ( $\#/k\text{Wh}$ , $\#/kg_{pa}$ , $g/k\text{Wh}$ , $g/kg_{pa}$ )
$k_b$	Boltzmannin vakio ( $1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
$M$	Moolimassa (g/mol)
$m\%$	Prosenttia massasta
$N$	Hiukkasten lukumäärä yksikkötilavuudessa ( $\#/cm^3$ )
$L$	Siirtolinjan pituus (m)
$p$	Paine (Pa)
$R$	Yleinen kaasuvakio (8,314 J/molK)
$Re$	Reynoldsin luku
$Q$	Tilavuusvirtaus siirtolinjassa ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$Sh$	Sherwoodin luku
$T$	Lämpötila (K)
$RH$	Suhteellinen kosteus (%)
$\sigma_g$	Hiukkaskokojakauman geometrinen keskihajonta
$\eta$	Ilman dynaaminen viskositeetti ( $1,81 \times 10^{-5}$ Pas)
$\eta_{diff}$	Diffuusiohäviöt huomioiva kuljetustehokkuus näytelinjassa
AE33	Etalometri (Magee Scientific, malli Aethalometer AE33)
AE42	Etalometri (Magee Scientific, malli Aethalometer AE42)
BC	Musta hiili (engl. Black Carbon)
CPC	Kondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
CS	Katalyyttinen erotin (engl. Catalytic Stripper)
DR	Laimennuskerroin tai -suhde (engl. Dilution Ratio)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Differential Mobility Analyzer)
EC	Alkuainehiili (engl. Elementary Carbon)

EEPS	Moottorin pakokaasun hiukkaskokoluokittelija (engl. Engine Exhaust Particle Sizer)
ELPI+	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor)
HC	Hiilivety
HFO	Raskas polttoöljy (engl. Heavy Fuel Oil)
IFO	Keskiraskas polttoöljy (engl. Intermediate Fuel Oil)
MAAP	Monikulma-absorptiofotometri (engl. Multi-Angle Absorption Photometer)
MDO	Meridiesel (engl. Marine Diesel Oil)
MGO	Meriliikenteen kaasuoöljy (engl. Marine Gas Oil)
MFC	Massavirtasäädin (engl. Mass Flow Controller)
OC	Orgaaninen hiili (engl. Organic Carbon)
PAM	Potentiaalinen aerosolimassa (engl. Potential Aerosol Mass)
PDR	Primäärilaimennuskerroin (engl. Primary Dilution Ratio)
PM <sub>10</sub>	Alle 10 $\mu\text{m}$ hiukkasten massapitoisuus
PM <sub>2,5</sub>	Alle 2,5 $\mu\text{m}$ hiukkasten massapitoisuus
PPS-M	PPS-M-sensori (engl. Pegasor Particle Sensor)
PTD	Huokoinen putki -laimennin (engl. Porous Tube Diluter)
SCR	Selektiivinen pelkistyskatalysaattori (engl. Selective Catalytic Reduction)
SMPS	Pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)
SP-AMS	Aerosolimassaspektrometri (engl. Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer)
TD	Termodenuuderit (engl. Thermodenuder)
TSAR	TSAR-läpivirtausreaktori (engl. TUT Secondary Aerosol Reactor)
TUT-HTDMA	Hygroskooppisuustandemliikkuvuusanalyysaattori (engl. TUT Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer)



# 1. JOHDANTO

Dieselmootoreilla on useita etuja perinteisiin ottomootoreihin nähden – alempi polttoaineenkulutus, korkeampi moottoriteho sekä alemmat hiilimonoksidi- ja hiilivety päästöt ovat syitä, joiden vuoksi raskaan liikenteen ajoneuvot sekä laivat käyttävät lähes yksinomaan dieselmootoreita. Dieselmoottorit ovat kuitenkin merkittävä hiukkaspäästöjen lähde, ja toisin kuin tieliikenteessä, laivaliikenteen hiukkaspäästöjä ei vielä ole suoraan säännelty (Ushakov *et al.* 2013). Laivaliikenteen polttoaineet ovat myös perinteisesti olleet huonolaatuisia tieliikenteen polttoaineisiin nähden ja raskas polttoöljy on meriliikenteessä yleinen polttoaine (Kasper *et al.* 2007). Vuonna 2012 voimaan astunut MARPOL-sopimuksen liite VI rajoittaa laivaliikenteen kaasumaisia SO<sub>2</sub> ja NO<sub>x</sub>-päästöjä. Rajoitusten myötä alusten tulee joko käyttää päästöjä vähennysteknologioita tai siirtyä käyttämään vähärikkisempiä polttoaineita erityisesti satama-alueilla sekä erityispäästöalueilla. Rajoitusten myötä myös muut polttoainevaihtoehdot ovat yleistymässä laivamootoreissa, eivätkä niiden vaikutukset hiukkaspäästöihin ole vielä hyvin tunnettuja. (Anderson *et al.* 2015)

Pienhiukkasten on osoitettu olevan osallisina useisiin terveyshaittoihin, kuten keuhko- ja verisuonitauteihin. Laivaliikenteestä syntyvien hiukkaspäästöjen on arvioitu aiheuttavan maailmanlaajuisesti noin 60 000 ennen aikaista kuolemaa vuosittain. (Corbett ja Koehler 2003) Terveysvaikutusten lisäksi pienhiukkaset vaikuttavat ilmaston lämpenemiseen ja ottavat osaa ilmankemian fysikaalisiin ja kemiallisiin prosesseihin. Laivaliikenteestä syntyvien pienhiukkasten aiheuttaman säteilypakotteen arvioidaan olevan negatiivinen, mutta erityisesti mustaa hiiltä sisältävät hiukkaset voivat aiheuttaa myös paikallista lämpenemistä. Ilmiöllä on merkitystä erityisesti arktisella alueella, jossa laivaliikenteen on ennustettu lisääntyvän jäätiköiden sulamisen seurauksena avautuvien merireittien myötä. (Quinn *et al.* 2011)

Tämä diplomityö on tehty osana SEA-EFFECTS BC -hanketta (Shipping emissions in the Arctic – Black Carbon), jonka tavoitteena on arvioida olemassa olevia menetelmiä mustan hiilen mittaamisen sekä kehittää uusia vaihtoehtoja reaaliai-

kaiseen mittaukseen. Diplomityö on osa hankkeeseen kuuluvaa mittauskampanjaa, jossa tutkitaan hiukkaspäästöjä 1,6 MW kokoluokkaa edustavasta laivamoottorista laboratorio-olosuhteissa. Tässä diplomityössä keskitytään arvioimaan mittauskampanjan aikana tutkittujen polttoaineiden vaikutusta syntyvien hiukkasten lukumäärään ja ominaisuuksiin. Yhtenä SEA-EFFECTS BC -hankkeen päämäärinä on arvioida menetelmiä mustan hiilen mittaamiseen ja vertailla mittalaitteiden eroja. Tiedot hiukkasten ominaisuuksista, kuten kokojakaumasta, lukumäärästä ja koostumuksesta selittävät osaltaan eroja mittausmenetelmien välillä. Hiukkasten ominaisuuksien tunteminen auttaa myös arvioimaan laivamoottorin päästöhiukkasten terveysvaikutuksia sekä käyttäytymistä ilmakehässä.

## 2. LAIVALIIKENTEEN ILMAKEHÄPÄÄSTÖT

Kansainvälinen laivaliikenne koostuu lähes 90 000 aluksesta ja vastasi vuonna 2015 noin 80 %:sta kansainvälisen kaupan kuljetuksista. (UNCTAD 2015) Vaikka laiva-rahdin on osoitettu olevan polttoaineenkulutukseltaan yksi tehokkaimmista tavoista tavaroiden ja raaka-aineiden kuljettamiseen, muodostaa se merkittävän globaalin päästölähteen (Corbett ja Koehler 2003). Maailmanlaajuisesti laivaliikenne kuluttaa vain noin viidenneksen tieliikenteessä käytetystä polttoainemäärästä, mutta sen tuottamien hiukkaspäästöjen arvioidaan olevan 80 % tieliikenteen hiukkaspäästöistä ( $PM_{10}$ ) ja rikkidioksidipäästöjen lähes kolminkertaiset (Eyring *et al.* 2005). Ilmiötä selittävät osaltaan laivaliikenteen polttoaineet, jotka ovat yleisesti tie- ja lentoliikenteen polttoaineita heikkolaatuisempia (Kasper *et al.* 2007). Vuonna 2012 voimaan astunut MARPOL-yleissopimuksen liite VI rajoittaa laivaliikenteen polttoaineiden rikkipitoisuutta asteittain, mutta pitoisuusrajat säilyvät korkeina tieliikenteeseen nähden (EEA 2013).

Euroopassa laivaliikenteen aiheuttamien päästöjen osuus on keskimäärin pienempi kuin muista lähteistä. Andersson *et al.* (2009) arvioivat laivaliikenteen olevan osallinen keskimäärin 8 %:iin  $PM_{2,5}$ -, 16.5 %:iin  $NO_x$ - ja 11 %:iin  $SO_2$  -päästöaltistuksesta, kun huomioidaan väestöntiheys eri alueilla. Laivaliikenteen terveysvaikutukset korostuvat yleisesti rannikkoalueilla, sillä 70 % laivojen päästöistä syntyy lähempänä kuin 400 km päässä rantaviivasta (Corbett *et al.* 2007).

Laivaliikenteen päästöt vaikuttavat ilmaston lämpenemiseen suoraan ja epäsuoraan mekanismein. Laivaliikenteen synnyttämien päästöjen kokonaisvaikutusta ei vielä tarkasti tunneta, mutta aiheutuva nettosäteilypakote arvioidaan negatiiviseksi (Eyring *et al.* 2005; Lauer *et al.* 2007). Laivaliikenteen savukaasujen sisältämä musta hiili voi kuitenkin aiheuttaa paikallista lämpenemistä erityisesti arktisella alueella (Quinn *et al.* 2011). Jotta laivaliikenteen ilmastovaikutuksia voitaisiin mallintaa tarkemmin, tarvitaan lisätietoa hiukkasten ominaisuuksista, kuten koostumuksesta, kokojakamasta sekä hiukkasten vaikutuksesta pilvien muodostumiseen. (Eyring *et al.* 2009)

## 2.1 Laivamoottorit ja polttoaineet

Suurissa merialuksissa on lähes aina useampia moottoreita, joista osa on päämoottoreita (engl. main engines) ja osa apukäyttöön tarkoitettuja moottoreita (engl. auxiliary engines). Laivoissa käytetään sekä kaksi- että nelitahtisia moottoreita. Hitaita kaksitahtisia propulsiomoottoreita käytetään lähinnä suurten rahtialusten päämoottoreina. Keskinopeita (engl. medium-speed) nelitahtimoottoreita käytetään pää- ja apumoottoreina sekä voimantuotannossa generaattorien kanssa. (Kampichler *et al.* 2010) Kaikista laivaliikenteen moottoreista kaksitahtisia vuonna 2003 oli 27 000 ja nelitahtisia 84 000 moottoria, joiden yhteen lasketut tehot olivat 164 000 ja 109 000 MW. (Corbett ja Koehler 2003) Tässä työssä keskitytään käsittelemään erityisesti keskinopeuksisia nelitahtimoottoreita.

Laivoissa, joissa moottoreita on useita, käytettävien moottorien yhdistelmä ja kuormat valitaan ajotarkoituksen mukaan laivan liikkua avomerellä tai satamassa. Laivan ajotavan määräävät ainakin aluksen käyttötarkoitus, vaadittava ajonopeus sekä polttoaineen kulutuksen optimoiminen. Myös vallitsevat sääolosuhteet voivat vaikuttaa merkittävästi moottorien kuormitukseen (Jayaram *et al.* 2011). Laivaliikenteelle on tyypillistä, että apumoottorit pidetään käynnissä myös ankkurissa olon aikana. Öljytankkerit ja matkustaja-alukset voivat pitää myös päämoottorinsa käynnissä satamassa olon aikana, mikäli moottorit toimivat tehollisina esimerkiksi pumpuille tai ilmanvaihdolle. (Kasper *et al.* 2007; EEA 2013) Laivakannalle on moottoreiden koon ja lukumäärän vaihdellissa tunnusomaista, että polttoaineen kulutus ja vastaavat päästöt jakautuvat hyvin epätasaisesti alusten kesken. Esimerkiksi vuonna 2001 431 suurinta tankkerialusta (14.5 % kaikista tutkituista aluksista) vastasivat yli 50 % polttoaineenkulutuksesta. (Eyring *et al.* 2005)

Laivojen yleisesti käyttämiä polttoaineita ovat raskas polttoöljy (engl. Heavy Fuel Oil, HFO), meridiesel (engl. Marine Diesel Oil, MDO), kaasuöljy (engl. Marine Gas Oil, MGO), keskiraskas polttoöljy (engl. Intermediate Fuel Oil, IFO) ja myös viimeaikoina yleistynyt nesteytetty maakaasu (engl. Liquefied Natural Gas, LNG). Nykyaikaisessa öljynjalostusprosessissa raakaöljy tislataan ensin ilmakehän paineessa ja tislaujakeet erotetaan kolumnin pohjalle jäävästä pohjaöljystä, joka tislataan uudelleen tyhjiökolumnissa. Pohjaöljyn tislauksprosessista saatavat jakeet johdetaan katalyyttiseen krakkausyksikköön (engl. Fluidized Bed Catalytic Cracking). Krakkauksessa öljyn hiilivetyketjut pilkkoutuvat lyhyemmiksi, jolloin voidaan lisätä arvokkaampien jakeiden osuutta. Krakkauksen jälkeen kevyemmät jakeet erotetaan

edelleen tislaamalla. Erotetuista jakeista käytetään termiä kevyt kaasuöljy (engl. Light Cycle Oil, LCO) ja raskas kaasuöljy (engl. Heavy Cycle Oil, HCO). Katalyytin kulumisesta johtuen HCO sisältää jonkin verran piitä ja alumiinia. Kevyen kaasuöljyn viskositeetti 50 °C lämpötilassa on luokkaa 2,5 mm<sup>2</sup>/s, kun se raskaalle kaasuöljylle on noin 130 mm<sup>2</sup>/s. HCO sekoitetaan tyhjiökolumnissa erottuneeseen pohjaöljyyn, joka on kulkenut erillisen lämpökrakkausyksikön läpi. Tästä seoksesta käytetään nimeä jäännösöljy (engl. residual fuel oil). MDO ja MGO, joista käytetään myös yhteisnimitystä kevyet polttoöljyt, ovat tislauksessa erotettujen jakeiden seoksia, kun taas raskas polttoöljy HFO on jäännösöljyn ja ohenteena käytetyn tisleen seos. Raskaan polttoöljyn lyhenteen HFO edessä voidaan käyttää etuliitettä HS merkkinä korkeasta rikkipitoisuudesta (engl. High Sulfur Heavy Fuel Oil, HS HFO) (Vermeire 2012)

Raskas polttoöljy sisältää tyypillisesti suuria määriä epäpuhtauksia, kuten vettä, rikkiä, tuhkaa, vanadiinia, natriumia, alumiinia, silikaattia, asfalteeneja sekä tuhkaa (Turunen 2002; Kasper *et al.* 2007). Raskas polttoöljy on kevyitä öljyjä edullisempaa, mutta vaatii useita lisälaitteita polttoaineen lämmittämiseen sekä laadun parantamiseen. Esimerkiksi raskaat polttoöljyt, joiden viskositeetti vähemmän kuin 700 mm<sup>2</sup>/s (50 °C) täytyy lämmittää 150 °C:een, jotta niiden viskositeetti alenee moottorin ruiskutuksen vaatimalle tasolle. Lisäksi raskaasta polttoöljystä tulee separoida vesi sekä hiukkasmaiset epäpuhtaudet. Raskaasta polttoöljyä käytetään lähinnä yksinomaan laivojen päämoottoreissa sekä voimalaitoksissa. Myös apumoottoreita voidaan suunnitella käymään raskaalla polttoöljyllä, silloin kun halutaan vain yhtä polttoainetta käytävä laiva. (Sinha *et al.* 2003; Kampichler *et al.* 2010)

Kaasuöljy MGO sekä meridiesel MDO on valmistettu öljynjalostusprosessissa saattavien jakeiden, kerosiinin, kevyen kaasuöljyn (LCO) sekä raskaan kaasuöljyn (HCO), seoksista. MGO sisältää noin 60 m-% aromaattisia yhdisteitä ja sen rikkipitoisuus on tyypillisesti luokkaa <0,10–1,50 m-%. MDO voi sisältää suuremman osuuden kevyttä kaasuöljyä kuin MGO ja syttymisherkkydestä kertova setaani-indeksi on MDO:lle alhaisempi. Kansainvälisesti sen rikkipitoisuudet ovat yleensä luokkaa 0,3–2,0 m-%. Keskiraskas polttoöljy IFO valmistetaan tislauksprosessin ensimmäisessä vaiheessa syntyvästä jäännösöljystä sekä kevyestä ja raskaasta kaasuöljystä. Keskiraskas polttoöljy sisältää korkean pitoisuuden parafiinisiä yhdisteitä, jotka parantavat sen syttymisominaisuuksia. (Vermeire 2012)

Viime vuosina biodieselin käyttö on yleistynyt tieliikenteessä ja sitä on esitetty käy-

tettäväksi myös meriliikenteessä erityisesti uusiutuvuutensa sekä alhaisen rikki- ja hiilipitoisuutensa vuoksi. Biodieselillä tarkoitetaan usein esteröityjä kasviöljyjä (esimerkiksi palmu-, soija- tai rypsiöljyä) tai eläinrasvoja ja sitä käytetään yleensä sekoitettuna muuhun polttoaineeseen. (Vermeire 2012)

Useat polttoaineiden ominaisuudet, kuten viskositeetti, tiheys, setaani-indeksi tai -luku, leimahduspiste, hiiltojäännös, polttoaineen sisältämät metallit ja muut alkuaineet, aromaattisten yhdisteiden osuus sekä rikki- ja hiilipitoisuus vaikuttavat polttoaineen palamisominaisuuksiin sekä soveltuvuuteen tietyille moottorille. Laivaliikenteessä käytettävien polttoaineiden laatuvaatimuksista määrätään standardissa ISO 8217:2012. (EEA 2013)

## 2.2 Kaasumaiset päästöt

Laivojen pääasialliset kaasumaiset päästökemikaalit ovat hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ), hiilimonoksidi ( $\text{CO}$ ), typen oksidit ( $\text{NO}_x$ ), rikin oksidit ( $\text{SO}_x$ , pääasiassa  $\text{SO}_2$ ) sekä hiilivedyt ( $\text{HC}$ ). Hiilidioksidipäästöt eivät riipu juurikaan moottorin tehosta, vaan lähinnä käytettävän polttoaineen hiilipitoisuudesta. Hiilimonoksidin sekä hiilivetyjen päästöt sen sijaan riippuvat moottorin tehosta ollen korkeampia pienemmille moottoreille. Myös ajaminen osakuormalla voi kasvattaa  $\text{CO}$ - ja  $\text{HC}$ -päästöjä. (Sinha *et al.* 2003) Laivojen savuvanoista tehtyjen mittausten perusteella  $\text{CO}$ -päästöjen on huomattu vaihtelevan merkittävästi laivatyyppin mukaan ja suurille valtameriläivöille  $\text{CO}$ -päästöt vaikuttavat olevan alhaiset.  $\text{CO}$ -päästöt aiheutuvat yleisesti epätäydellisestä palamisesta. Koska ilmakertoimet suurisylinterisissä dieselmoottoreissa ovat suuria ja palamislämpötilat korkeita, muodostuu palamisessa hiilimonoksidia vähemmän kuin muissa polttomoottoreissa. (Eyring *et al.* 2005)

Typen oksidien muodostuminen on lämpötilariippuvaista. Koska teholtaan suurien laivamoottoreiden operointilämpötilat ovat korkeita, ovat  $\text{NO}_x$ -päästöt niille tavallista suurempia. (Sinha *et al.* 2003) EEA:n (2013) raportissa kansainvälisestä laivaliikenteestä aiheutuvien  $\text{NO}_x$ -päästöjen on arvioitu olevan kasvussa Euroopassa. Tieliikenteen  $\text{NO}_x$ -päästöjen vähentyessä, laivaliikenteestä aiheutuvien päästöjen arvioidaan voivan vastata tieliikenteestä aiheutuvia päästöjä vuonna 2020 (EEA 2013).

Palamisessa muodostuvan rikkidioksidin ( $\text{SO}_2$ ) määrään riippuu käytettävän polttoaineen sisältämän rikin määrästä. (Sinha *et al.* 2003) Polttoaineen sisältämä rikki hapettuu palaessaan moottorissa rikkidioksidiksi sekä rikkitrioksidiksi ( $\text{SO}_3$ ). Pala-

mislämpötila vaikuttaa muodostuvan  $\text{SO}_3$ :n osuuteen, lisäksi polttoaineen mahdollisesti sisältämä vanadiini katalysoi reaktiota. Rikkitrioksidia ja rikkidioksidia syntyy tyypillisesti suhteessa 1:15. (Isakson *et al.* 2001; Agrawal *et al.* 2008) Reagoidessaan palamisessa syntyvän vesihöyryn kanssa  $\text{SO}_3$  muodostaa kaasumaista rikkihappoa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Arnold *et al.* 2006).

Savukaasussa esiintyy suuri joukko erilaisia palamattomia ja epätäydellisesti palaneita hiilivetyjä. Polttoaineella on suuri vaikutus esiintyviin hiilivetyihin, lisäksi dieselmoottoreissa pakokaasun hiilivetytitoisuus on pienellä kuormalla yleensä suurempi, sillä palotilassa esiintyy runsaasti laihan seoksen alueita, joissa seos syttyy ja palaa huonosti. Myös ruiskutuspuuttimen neulan alle jäävään pieneen tilaan (engl. sac volume) jää ruiskutuksen päättyessä polttoainetta, joka haihtuu hitaasti eikä osallistu palamiseen. (Turunen 2002) Savukaasun sisältämät palamattomat hiilivedyt voivat sisältää raskaita alkaaneja, karbonyyliyhdisteitä sekä polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä, joista ollaan kiinnostuneita niiden haitallisten terveysvaikutusten vuoksi (Agrawal *et al.* 2008). Laivaliikenteessä hiilivety päästöjä syntyy myös haihtumalla ilmakehään tankkauksen aikana (Eyring *et al.* 2005).

## 2.3 Hiukkaspäästöt

Laivaliikenteen kokonaispäästöjä voidaan arvioida päästökertoimien avulla, kun tiedetään liikennöinnin aktiivisuus (Peters *et al.* 2011). Esimerkiksi tutkimuksissa Endresen ja Sjørgård (2003), Sinha *et al.* (2003), Corbett *et al.* (2007), Eyring *et al.* (2005) ja Andersson *et al.* (2009) on esitetty ennusteita laivaliikenteen kokonaispäästöille yhdistämällä päästömittaustietoa laivojen paikkatietoon sekä rekistereihin laivojen moottorityypeistä ja myydyistä polttoaineista. Eyring *et al.* (2005) ovat arvioineet laivaliikenteestä maailmanlaajuisesti aiheutuvan  $\text{PM}_{10}$ -hiukkaspäästön  $1,67 \text{ Tg/a}$  olevan samaa suuruusluokkaa kuin tieliikenteelle ( $2,1 \text{ Tg/a}$ ). Jonsson *et al.* (2011) esittivät laivoille mitattujen hiukkaslukumääräpäästökertoimien olevan noin kertaluokan suurempia verrattuna dieselbusseihin, joissa ei ole käytössä dieselhiukkassuodatinta. Sinha *et al.* (2003) arvioivat laivaliikenteestä maailmanlaajuisesti syntyvien  $0,1\text{--}3 \mu\text{m}$  kokoisten hiukkasten lukumäärän olevan  $4,4\text{--}6,1 \times 10^{26}$  vuodessa.

Hiukkaspäästöt riippuvat suurelta osin moottorin toimintaolosuhteista. Useimmiten laivamoottoreilla ajetaan tehokkailla moottorikuormilla, tyypillisesti kuorma vaihtelee 50 %:n ja 75 %:n välillä. Satama-alueilla kuormat voivat kuitenkin vaihdella

suuresti ja johtaa kohonneisiin päästökertoimiin. Myös polttoaineen laatu vaikuttaa päästökertoimiin. (Sippula *et al.* 2014; Anderson *et al.* 2015) Laivoille määritetyt hiukaspäästökertoimet ilmoitetaan yleensä hiukkaslukumääränä kilogrammaa polttoainetta ( $\#/kg_{pa}$ ) tai moottorin tuottamaa energiamäärää kohti ( $\#/kWh$ ).

Laivamoottoreiden hiukaspäästöjä voidaan mitata joko dynamometrissä, on-board-mittauksena liikennöivän laivan savukaasukanavasta tai laivan savukaasun muodostamasta vanasta. Nelitahtisten laivamoottorien päästöjä on mitattu dynamometrissä esimerkiksi tutkimuksissa Petzold *et al.* (2008), Anderson *et al.* (2015) ja Ntziachristos *et al.* (2016b). Useissa mittauksissa testimoottorin polttoaineena on ollut laivaliikenteessä yleinen raskas polttoöljy, mutta päästökertoimia on määritetty myös muille polttoaineille. Petzold *et al.* (2008) määrittivät 85–110 %:n kuormalla käytetyn nelitahtisen laivamoottorin päästökertoimeksi  $7,27 \times 10^{15} \#/kWh$ , kun polttoaineena oli 2,2 m-% rikkiä ja 0,03 m-% tuhkaa sisältänyt HFO. Ntziachristos *et al.* (2016b) tutkivat myös tässä työssä käytössä olleen testimoottorin hiukaspäästökertoimia 75 %:n ja 25 %:n kuormilla, kun polttoaineina olivat raskas ja kevyt polttoöljy. Päästökertoimet HFO:lle (1 m-% S) olivat  $6,48 \times 10^{15} \#/kg_{pa}$  25 %:n kuormalla ja  $6,63 \times 10^{15} \#/kg_{pa}$  75 %:n kuormalla. Anderson *et al.* (2015) määrittivät nelitahtiselle laivamoottorille 25 %:n kuormalla päästökertoimeksi  $60 \times 10^{16} \#/kg_{pa}$ , kun polttoaineena oli 0,12 m-% rikkiä sisältävä HFO. Samalla moottorilla päästökertoimeksi saatiin  $22,3 \times 10^{14} \#/kg_{pa}$ , kun polttoaine oli enemmän rikkiä sisältävä, mutta muilta ominaisuuksiltaan puhtaampi MDO (0,52 m-% S). Artikkelissa Ntziachristos *et al.* (2016b) päästökertoimet olivat  $5,17\text{--}6,87 \times 10^{15} \#/kg_{pa}$  kun polttoaineena oli EN590:2009-vaatimukset täyttävä dieselöljy ja moottorin kuormapisteet 75 ja 25 %.

Moldanova *et al.* (2013) ovat tutkineet hiukaspäästöjä suoraan laivan savukaasukanavasta. Tutkimus tehtiin vuonna 2010 Itämerellä liikennöineellä autolautalla. Autolautan päämoottorin polttoaineena oli HFO (1 m-% S) ja apumoottorin polttoaineena MGO (0,1 m-% S). Hiukkaslukumääräpäästökertoimet päämoottorille olivat  $1,1 \times 10^{17} \#/kg_{pa}$  80 %:n kuormalla ja  $4,9 \times 10^{15} \#/kg_{pa}$  30 %:n kuormalla. Apumoottorille päästökerroin 47 %:n kuormalla oli  $9,5 \times 10^{15} \#/kg_{pa}$ .

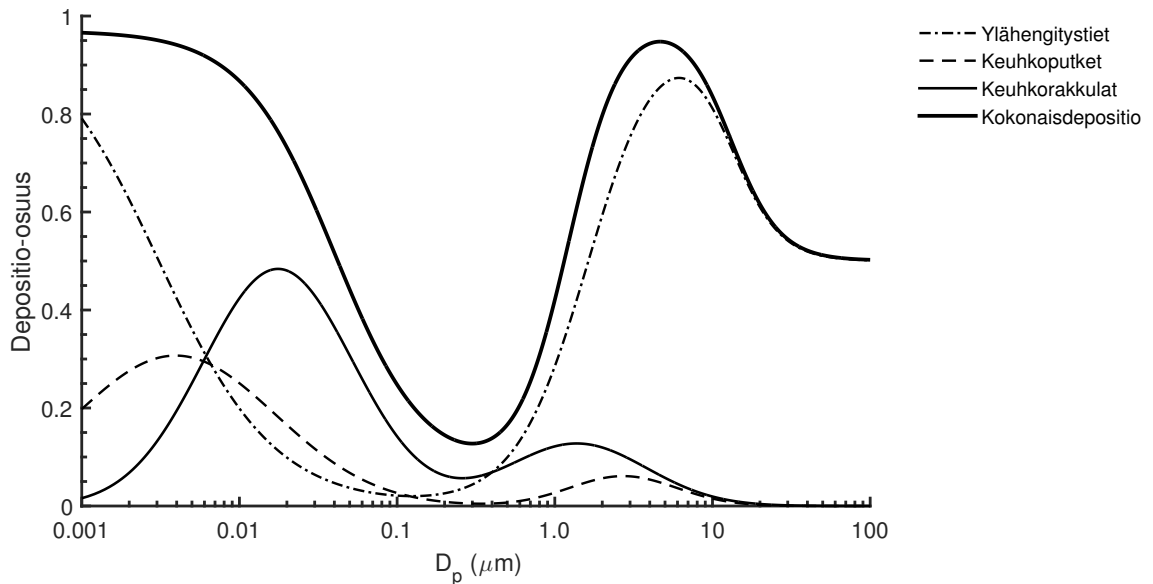
Petzold *et al.* (2008) tekivät mittauksia testimoottorin lisäksi Englannin kanaalissa liikkennöivien laivojen savukaasuvanoista. Näistä mittauksista määritetty keskimääräinen päästökerroin kaikille hiukkasille oli  $13,6 \times 10^{15} \#/kg_{pa}$  ja  $174 \text{ mg}/kg_{pa}$  mustalle hiilelle. Jonsson *et al.* (2011) tekivät päästömittauksia 734 ohikulkevan laivan savukaasuvanoista Göteborgin sataman edustalla. Keskimääräinen päästö-



kerroin hiukkaslukumäärälle oli  $2,55 \times 10^{15}$   $\#/kg_{pa}$ . Sinha *et al.* (2003) seurasivat helikopterilla Namibian rannikolla liikennöivän tankkerialuksen ja rahtilaivan savukaasuvanoja. Tutkimuksessa saatiin päästökertoimiksi yli 3 nm hiukkasille  $4,0 \times 10^{16}$   $\#/kg_{pa}$  dieselpolttoainetta käyttävälle laivalle ja  $6,2 \times 10^{16}$   $\#/kg_{pa}$  jäännösöljyä käyttävälle laivalle.

## 2.4 Pienhiukkasten terveystvaikutukset

Pienhiukkasten terveystvaikutukset riippuvat niiden kemiallisesta koostumuksesta sekä niiden kyvystä tunkeutua ihmisen hengityselimistöön. Hengityselimistö voidaan jakaa kolmeen osaan: ylähengitysteihin, henkitorven ja keuhkoputkien alueeseen sekä keuhkorakkuloihin eli alveoleihin. (Castranova 2011) Hiukkasten depositiolla tarkoitetaan hiukkasten kertymistä hengitysteiden seinämiin, niin, etteivät ne enää poistu uloshengityksen yhteydessä. Tärkeimmät mekanismit, joilla aerosolihiukkaset deponoituvat hengitysteihin ovat impaktio eli törmääminen hengitysteiden seinämiin (erityisesti suurissa hengitysteissä, kuten henkitorvessa), asettuminen (erityisesti pienemmissä keuhkoteissä ja keuhkorakkuloissa) sekä diffuusio. Alle 500 nm hiukkasilla diffuusio on dominoiva deponoitumistapa. (Hinds 1999) Kuvassa 2.1 on esitetty ICRP:n (1994) mallintamat depositiokäyrät eri hengitysteiden osille. Yhtälöt ICRP-mallin mukaisille depositiokäyrille on esitetty lähteessä Hinds (1999).



**Kuva 2.1** Alle 100  $\mu m$  hiukkasten depositio-osuus eri hengityselimistön osiin. Depositio-osuus kertoo niiden hiukkasten osuuden, jotka eivät poistu uloshengityksen mukana.

Hiukkasten deposoitumistaipumus- sekä paikka riippuvat hiukkasten koosta, tiheydestä ja muodosta, sekä hengitysteiden geometriasta ja yksilön hengitystavasta. Saa puessaan ylähengitysteihin, hengitettävä ilma lämpenee ja sen kosteuspitoisuus kasvaa. Hygroskooppiset hiukkaset eli hiukkaset, joilla on kyky sitoa kosteutta ilmasta, kasvavat kulkiessaan kosteissa hengitysteissä. Hiukkasten koon kasvu suosii hiukkasten deposoitumista asettumis- ja impaktiomekanismeilla kauimmaisissa hengitysteiden osissa. (Hinds 1999) Hiukkasten biologisen aktiivisuuden sekä kyvyn aiheuttaa tulehdustila keuhkorakkuloissa on havaittu olevan verrannollinen hiukkasen koostumuksen lisäksi hiukkasen pinta-alaan. Tämä on merkittävää erityisesti ultrapienille, eli alle 100 nm hiukkasille, joiden pinta-ala on suuri pienestä massasta huolimatta. (Castranova 2011) Ylähengitysteistä, henkitorvesta ja keuhkoputkista deposoituneet hiukkaset poistuvat seinämiä suojaavan liman mukana muutamien tuntien kuluessa. Keuhkorakkuloissa tätä puhditusmekanismia ei ole, ja liukenemattomat hiukkaset poistuvat keuhkorakkuloista hyvin hitaasti. (Hinds 1999) Ultrapienien hiukkasten on osoitettu voivan siirtyä erilaisten solujen puolustusmekanismien kautta keuhkorakkuloista verenkiertoon ja muihin kudoksiin (Obersdörster *et al.* 2005).

Laivaliikenteen vaikutukset terveyteen korostuvat alueilla, joilla laivaliikenne on vilkasta ja väestötiheys suuri, näin on esimerkiksi Aasian suurissa satamakaupungeissa sekä Euroopan rannikkoalueilla. Euroopan ympäristökeskuksen mukaan laivaliikenteen osuus rannikolla mitatusta hiukkasmassasta on 1–7 % alle 10  $\mu\text{m}$  hiukkasille, 1–14 % alle 2,5  $\mu\text{m}$  hiukkasille ja ainakin 11 % alle 1  $\mu\text{m}$  hiukkasille. Laivaliikenteen merkitys siis vaikuttaa kasvavan mitä pienempää hiukkaskokoa tarkastellaan. (EEA 2013) Corbett *et al.* (2007) ovat esittäneet laivaliikenteen hiukkaspäästöjen aiheuttavan noin 60 000 ennen aikaista kuolemaa vuosittain negatiivisten terveysvaikutusten, kuten sydän- ja verisuonitautien sekä keuhkosityövän vuoksi. Hiukkasten terveysvaikutusten arvioimiseksi on tärkeää tuntea niiden ominaisuudet, kuten koko, pinta-ala, lukumäärä, pintarakenne, varaus ja hygroskooppisuus sekä hiukkasten kemiallinen koostumus (Andersson *et al.* 2009).

## 2.5 Pienhiukkasten ilmastovaikutukset

Laivaliikenteen hiukkaspäästöt vaikuttavat ilmakehän lämpenemiseen suorilla mekanismeilla absorboimalla tai sirottamalla auringon säteilyenergiaa. Ilmaston kannalta laivaliikenteen hiukkasmaisista päästöistä tärkeimpiä ovat rikkihapon nukleaatiolla syntyneet hiukkaset sekä musta hiili (engl. black carbon, BC). Rikkiyhdisteet sirottavat auringon valoa, kun taas musta hiili lisää valon absorptiota ilmakehässä.

Devasthalen (2006) mukaan alueilla, joissa laivaliikenne on vilkasta, voidaan satelliittimittauksissa nähdä kasvu pilvien heijastavuudessa (engl. albedo). (Petzold *et al.* 2008)

Aerosolihiukkaset ottavat osaa pilvien muodostumiseen merialueilla, missä niillä on viilentävä vaikutus. Laivaliikenteen hiukkaset voivat toimia pilvien tiivistymisytiminä (engl. cloud condensation nuclei, CCN) vaikuttaen sumupilvien syntymiseen ja säteilyominaisuuksiin. Tästä mekanismista käytetään nimeä epäsuora aerosolivaikutus (engl. indirect aerosol effect). (Petzold *et al.* 2008) Sinha *et al.* (2003) ovat arvioineet, että laivaliikenteen tuottamien tiivistymisytimien lukumäärä olisi  $1\text{--}1,5 \times 10^{26}$  vuodessa, mikä vastaisi noin yhtä neljäsosaa samassa tutkimuksessa esitetystä hiukkasten kokonaismäärästä. Suorien ja epäsuorien mekanismien nettovaikutus on epävarmaa, mutta useissa tutkimuksissa arvioidaan, että aerosolien aiheuttama viilentävä vaikutus olisi näistä ilmiöistä merkittävin ja laivaliikenteen globaali nettovaikutus säteilypakotteeseen viilentävä. (Eyring *et al.* 2009; EEA 2013) Capaldo *et al.* (1999) ovat arvioineet laivojen päästöjen aiheuttaman negatiivisen säteilypakotteen olevan  $-0,11 \text{ W/m}^2$  (Sinha *et al.* 2003; Lauer *et al.* 2007).

Syntyneet hiukkaset voivat poistua ilmakehästä useilla mekanismeilla. Suuret, yli  $20 \mu\text{m}$  hiukkaset poistuvat yleensä muutaman tunnin kuluessa, pienempien hiukkasten elinikä ilmakehässä on päiviä. Kasvettuaan yli  $1 \mu\text{m}$  kokoon, hiukkaset voivat poistua laskeutumalla tai törmäämällä pintoihin, kuten puiden lehtiin. Pienemmät hiukkaset voivat diffundoitua pinnoille tai toimia nukleaatitytiminä sadepisaraille ja poistua sateen mukana. Isommat hiukkaset voivat myös pyyhkiytyä alas sadepisaroiden tai lumihiuhtaleden mukana. (Hinds 1999) Rannikoille ja vesistöihin laskeutuvat tai sateen mukana huuhtoutuvat, rikkiyhdisteitä sisältävät hiukkaset lisäävät maaperän happamoitumista. Esimerkiksi Pohjanmeren ja Itämeren rannikoilla laivaliikenteen on arvioitu aiheuttavan 50 % rikin depositiosta maaperään. (Eyring *et al.* 2009)

Arktisen alueen lämpötilat ovat viimeisen sadan vuoden aikana nousseet jopa kaksinkertaisella nopeudella maapallon keskiarvoon verrattuna, mikä on johtanut jäätikön keväisen sulamisen aikaistumiseen (IPCC 2007; Quinn *et al.* 2011). Jääpeitteen kutistumisen on arveltu lisäävän laivaliikennettä alueella, sillä arktisen alueen luonnonvarojen hyödyntäminen helpottuu ja avautuvat laivareitit lyhentävät etäisyyksiä Euroopan ja Aasian välillä 25–50 % (Corbett *et al.* 2010; Peters *et al.* 2011). Laivaliikenne on merkittävä paikallinen päästölähde arktisella alueella, sillä laivamoottoreiden palamisprosessissa syntyvät päästöt vapautuvat matalalla sijaitsevien savupiip-

pujen ansiosta suoraan arktiseen ilmaan laivan reitillä (Winther *et al.* 2014). Vaikka laivaliikenteen globaalien nettovaikutuksen säteilypakotteeseen arvioidaan olevan negatiivinen, voi aerosoleilla olla paikallisesti lämmittävä vaikutus. Erityisesti mustan hiilen depositiosta arktisille lumi- ja jääpinnoille aiheutuvan vaikutuksen laajuus on vielä huonosti tunnettu (Eyring *et al.* 2009).

Mustaa hiiltä sisältävän aerosolin vaikutus voi olla lämmittävä tai viilentävä, riippuen alapuolisen pinnan heijastavuudesta suhteessa aerosolin heijastavuuteen. Mustaa hiiltä sisältävä aerosoli absorboi auringon valoa, lisäten alapuoliseen pintaan kohdistuvaa lämpösäteilyä. Erittäin heijastavien pintojen, kuten keväisen lumi- tai jää-peitteen yläpuolella aerosolisumu absorboi myös alapuolisesta pinnasta heijastuvaa säteilyä. Lisäksi lumipinnoille deponoituva musta hiili vähentää pinnan heijastavuutta ja lisää siten lämpösäteilyn absorptiota. Quinn *et al.* (2008) toteavat laivaliikenteen vastaavan vain 4 %:sta mustan hiilen ja 1 %:sta orgaanisen hiilen (engl. organic carbon, OC) antropogeenisistä päästöistä arktisella alueella, kun mukaan ei lueta öljynporauksen liekkejä. Vaikka laivaliikenteestä syntyvien BC- ja OC-päästöjen osuudet ovat pieniä, ne syntyvät selvästi muita päästöjä pohjoisempana, joilloin niiden paikallinen vaikutus on voimakkaampi. 70° leveyspiiriä pohjoisempana valtaosa syntyvästä mustasta hiilestä on peräisin laivaliikenteestä. (Quinn *et al.* 2011)

## 2.6 Päästöjen rajoittaminen

Kansainvälinen merenkulkujärjestö IMO säätelee laivaliikenteen päästöjä MARPOL-yleissopimuksella (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships), joka koskee kaikkia kauppamerenkulun aluksia. MARPOL-sopimuksen liitteessä VI on sovittu laivojen ilmakehäpäästöjä koskevista rajoituksista. Liite VI on rajoittanut käytössä olevien polttoaineiden enimmäisrikkipitoisuuden 3,5 %:iin vuodesta 2012 alkaen ja rajaa on tarkoitus kiristää asteittain 0,5 %:iin vuoteen 2020 tai 2025 mennessä. Sallittu rikkipitoisuus ilmoitetaan massaprosenttina polttoaineesta. Sopimuksessa on määritelty lisäksi päästöjen erityisalueet. Itämeri, Pohjanmeri sekä Englannin kanaali kuuluvat rikkidioksidin valvonta-alueeseen (engl. Sulphur Emission Control Area, SECA). (EEA 2013) Sallitut polttoaineen rikkipitoisuudet on esitetty taulukossa 2.1.

MARPOL-sopimuksessa hyväksytyjen rajoitusten lisäksi Euroopan komissio on asettanut joitakin lisävaatimuksia sen satamissa vieraileville laivoille. Esimerkiksi sata-

**Taulukko 2.1** Laivoille sallitut polttoaineen enimmäisrikkipitoisuudet (m-%) maailmalaajuisesti sekä SECA-alueilla (EEA 2013)

Voimaantulovuosi	Globaali rajoitus	SECA-alueet
2000	4,5	1,5
2010	4,5	1,0
2012	3,5	1,0
2015	3,5	0,1
2020 (2025)	0,5	0,1

massa ankkuroinnin aikana käytettävän polttoaineen maksimirikkipitoisuus on rajoitettu 0,1 %:iin. Lisäksi EU on kiinnittänyt siirtymisen 0,5 %:n rajoitukseen vuoteen 2020, huolimatta IMO:n mahdollisesta lykkäyksestä. (EEA 2013)

Arktisella alueella sulakauden pituuteen ja kevätsulamisen alkuun voidaan vaikuttaa erityisesti puuttamalla lyhytikäisiin ilmastopakotetta aiheuttaviin yhdisteisiin, kuten mustaan hiileen (Quinn *et al.* 2011). MARPOL-sopimuksen liitteessä VI asetettujen polttoaineen rikkirajojen odotetaan vähentävän laivaliikenteen kokonaishiukaspäästöjä sulfaatin ja orgaanisen hiilen osuuden pienentyessä. Liite VI voi auttaa vähentämään myös mustan hiilen päästöjä, sillä polttoaineen rikkipitoisuuden pienentäminen ja vastaavat muutokset voiteluöljyissä ovat vaatimuksia myös mustalle hiille esitetyille päästöjenvähennysmenetelmille. (Corbett *et al.* 2010; Moldanova *et al.* 2013) Lack *et al.* (2009) kuitenkin esittävät mustahiilipäästöjen todennäköisesti kasvavan laivaliikenteen vilkastuessa, mikäli niille ei aseteta omia erillisiä rajoitteita (Corbett *et al.* 2010; Quinn *et al.* 2011). IMO harkitsee parhaillaan tarvetta mustan hiilen päästöjen rajoituksille.

Jo asetetut päästörajoitukset vaativat laivoja siirtymään vähärikkiseen polttoaineeseen tai vastaavasti vähentämään savukaasun rikkipitoisuutta esimerkiksi savukaasupesureilla. Meriveden alkaalisuuteen perustuvat savukaasupesurit ovat tunnettu teknologia savukaasun SO<sub>2</sub> ja PM-pitoisuuksien vähentämiseen. Cofola *et al.* (2007) mukaan savukaasupesurin avulla on mahdollista vähentää SO<sub>2</sub>-pitoisuutta 75 % ja PM-pitoisuutta 25 % (EEA 2013). NO<sub>x</sub>-päästöjä voidaan vähentää käyttämällä pakokaasun uudelleenkierrätystä (engl., exhaust gas recirculation, EGR) tai selektiivistä pelkistyskatalysaattoria (engl. selective catalytic reduction, SCR). SCR:n avulla savukaasun NO<sub>x</sub>-pitoisuutta voidaan pienentää jopa 80 %. (Campling *et al.* 2012, EEA 2013 mukaan). Fridell *et al.* (2008) raportoimissa mittauksissa ammoniakki-

slip-katalyytillä varustettu SCR laski myös laivamoottorin savukaasusta mitattua kokonaishiukkasmassaa noin 50 %. Moottorin voiteluöljystä aiheutuvia hiukaspäästöjä voidaan vähentää keinoilla, jotka vähentävät voiteluöljyn kulkeutumista palotilaan. Näistä esimerkkinä on männän rengastuksen kehittäminen. (Turunen 2002)

Corbett *et al.* (2010) ovat listanneet teknologioita, joilla mustan hiilen päästöjä arktisella alueella olisi mahdollista vähentää. Mahdollisia menetelmiä olisivat savukaasupesurit, polttoaineen ruiskutus uudentyyppisillä venttiileillä (engl. slide valves), veden lisääminen polttoaineeseen emulsioimalla sekä dieselhiukkassuodattimet. Mustan hiilen toteutettavissa olevan maksimivähennyksen on arvioitu olevan 70 % eri teknologioiden yhdistelmillä (Winebrake *et al.* 2009, Corbett *et al.* 2010 mukaan). Myös laivojen nopeusrajoituksia (engl. slow steaming) on esitetty yhdeksi mahdollisuudeksi päästöjen vähentämiseen arktisella alueella. (Faber *et al.* 2013)

### 3. LAIVAMOOTTORIN PÄÄSTÖHIUKKASTEN KEMIAALLISET JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Polttoprosessissa syntyvä savukaasu ja sen sisältämät höyryt ja hiukkaset muodostavat seoksen, josta käytetään yleisnimeä palamiserosoli. Palamiserosolin pääkaasukomponentit ovat  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$  sekä  $NO_x$ . Näiden lisäksi voi syntyä muita kaasumaisia palamistuotteita, kuten palamattomia hiilivetyjä (HC), aldehydejä, syanidejä, ammoniakkia sekä polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä eli PAH-yhdisteitä. (Tschoeke *et al.* 2010) Kaasumolekyylin koko on luokkaa 0,2–0,6 nm kun taas palamiserosolin sisältämien hiukkasten koko voi vaihdella 1 nm ja 100  $\mu m$  välillä. Kohdatessaan toisen hiukkasen tai pinnan, aerosolihiukkaset tarttuvat siihen kiinni. Tämä on eräs ominaisuuksista, joka erottaa aerosolihiukkaset kaasumolekyyleistä sekä suuremmista, noin 1 mm kokoluokkaa olevista hiukkasista. Moottorin pako-putkessa palamisessa syntyneet kaasut sekä yli-ilma muodostavat aerosolin yhdessä palamisessa ja savukaasun laimentumisprosessissa syntyneiden hiukkasten kanssa. (Hinds 1999; Jokiniemi ja Kauppinen 2002)

#### 3.1 Palaminen ja pakokaasun hiukkasten muodostuminen

Palaminen dieselmoottorissa saa alkunsa kun polttoaine ruiskutetaan suurella paineella sylinteriin ennen männän saapumista yläkuolokohtaan. Ruiskutuksessa polttoaine hajoo pisarasumuksi, jolloin sen pinta-alan suhde massaansa kasvaa mahdollistaen tehokkaan höyrystymisen. Ruiskutus sylinteriin voidaan järjestää joko mekaanisesti ruiskutuspumun avulla, joka säännöstelee ruiskutuksen ajoitusta ja määrää tai niin kutsutulla yhteispaineruiskutuksella (engl. common rail injection), jossa ruiskutussuuttimien putkistoon tuotetaan aiempaa tasoa korkeampi paine ja ruiskutussuuttimien avautumista ohjataan sähköisesti. (Heywood 1988; Turunen 2002)

Ruiskutuksen jälkeen seuraa syttymisviive, joka aiheutuu pisaroiden höyrystymi-

sestä, sekoittumisesta ja kemiallisesta kinetiikasta. Esisekoittuneen palamisen vaihe alkaa kun polttoaineen ja ilman seossuhde on syttymisrajojen sisällä ja lämpötila on puristuksen johdosta tarpeeksi korkea. Palamisnopeus kasvaa hetkessä lämpötilan noustessa kunnes palamiskelpoinen seos loppuu ja polttoaineen ja ilman sekoittuminen alkaa rajoittaa palamista. Polttoaineen ruiskutus, höyrystymisnopeus sekä hiilivetyjen palamisreaktioiden reaktiokinetiikka vaikuttavat sekoittumiseen. Paineen ja lämpötilan laskiessa palaminen hidastuu. Loppuun palamisen vaiheessa osa vielä sekoittumattomasta polttoaineesta saattaa palaa, samoin muodostunut noki. Viimeisessä palamisvaiheessa palamistulos on huono hapen ja palavien aineiden konsentraatioiden ollessa alhaisia. (Heywood 1988) Nokihiukkaset saavat alkunsa, kun palotilan kuumissa olosuhteissa rikkaan seoksen alueella syntyy pieniä pallomaisia hiilikertymiä, jotka lämpötilan alentuessa tarttuvat toisiinsa muodostaen ryppäitä. Lämpötilan edelleen laskiessa näihin adsorboituu orgaanisia yhdisteitä. Kun polttoaineen ruiskutus palotilaan lakkaa, alkaa hiukkaspitoisuus nopeasti laskea. On arvioitu, että 90 % syntyvistä nokihiukkasista ehtii hapettua ennen palotilasta poistumistaan. Dieselhiukkasten muodostumismekanismi on kokonaisuudessaan monimutkainen, eikä sitä ymmärretä vielä täydellisesti. (Turunen 2002)

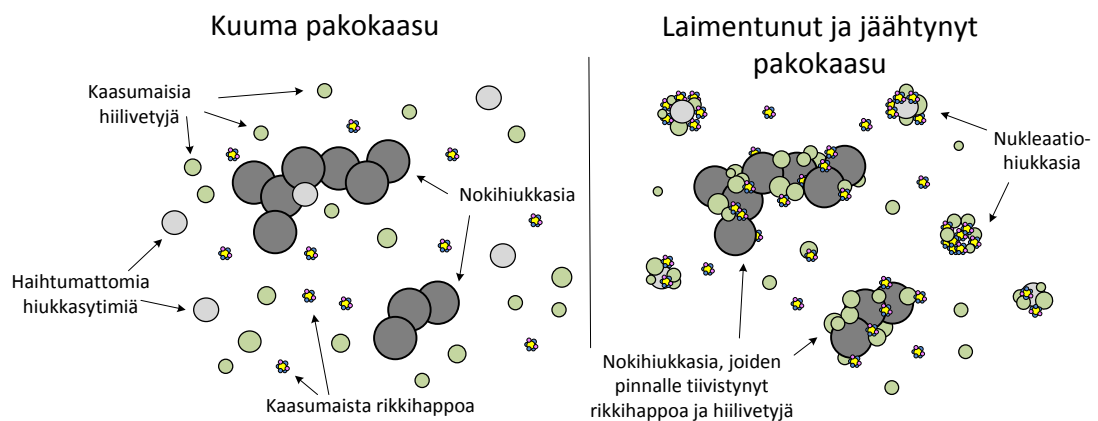
Dieselmoottorissa palamisolosuhteet vaihtelevat huomattavasti paikan funktiona sylinterissä ja ympäristö voi vaihdella hyvin hapettavasta hyvin pelkistävään. Polttoaineen ja palamisilman sekoittumisella on kriittinen vaikutus palamisen puhtauteen. (Lyyränen *et al.* 1999) Öljymäisen polttoaineen palamiseen moottorissa vaikuttavat öljyn ruiskutus sekä öljyn laatuominaisuudet. Kaikkein kevyimmät öljyt höyrystyvät tehokkaasti, jolloin niiden voidaan olettaa palavan kaasujen tavoin. Keskiraskaan ja raskaan polttoöljyn pisarat höyrystyvät hitaasti tai jäävät osittain höyrystymättä, jolloin pisaraan syntyy niin kutsuttua jäännöskoksia, joka höyrystymisvaiheen jälkeen palaa heterogeenisellä pintareaktiolla. (Turunen 2002) Mikäli moottorin ruiskutus on optimoitu raskaalle polttoöljylle, voi polttoaineen vaihtaminen dieseliin lisätä hiukkasten muodostumista huonompien ruiskutusominaisuuksien vuoksi. (Sippula *et al.* 2014)

Palamisessa syntyneet hiukkaset voivat muuntua useilla mekanismeilla palamiserosolin jäähtyessä ja laimentuessa. Suhteessa toisiinsa liikkuvat hiukkaset voivat törmätä ja tarttua toisiinsa muodostaen suurempia hiukkasia eli koaguloitua. Koagulaatio voi aiheutua Brownin liikkeestä tai hiukkasiin kohdistuvista ulkoisista voimista. Kun kyseessä ovat kiinteät hiukkaset, käytetään prosessista nimeä agglomeraatio. (Hinds 1999) Ketjumaisia nokiagglomeraatteja muodostavista, lähes pyöreistä hiili-



pitoisista hiukkasista voidaan käyttää nimeä primääripallo (engl. primary spherules) (Jokiniemi ja Kauppinen 2002).

Palamisaerosolin kaasut voivat myös siirtyä hiukkasfaasiin nukleoitumalla tai adsorboitumalla olemassa olevien hiukkasten pinnalle. Heterogeenisella nukleaatiolla tarkoitetaan hiukkasten synty- ja kasvumekanismia, jossa kaasuja kondensoituu olemassa olevien ytimien ympärille. Nukleaatioydin voi olla liukeneva, ei-liukeneva tai ioni. Homogeeninen nukleaatio tarkoittaa hiukkasten muodostumista ylikylläisestä höyrystä ilman kondensaatioydyntien tai ionien läsnäoloa. Prosessi muistuttaa koagulaatiota, mutta syntyneet agglomeraatit hajoavat pian. Kuitenkin, mikäli törmäyksessä syntyneen agglomeraatin halkaisija ylittää Kelvinin halkaisijan  $d^*$ , hiukkasesta tulee stabiili ja se alkaa kasvaa kondensaatiolla. (Hinds 1999) Moottorin pakokaasussa erityisesti rikkihapon ajatellaan muodostavan uusia hiukkasia nukleoitumalla (Arnold *et al.* 2006; Rönkkö *et al.* 2013; Karjalainen 2014). Kuvassa 3.1 on esitetty havainnekuva palamisaerosolin hiukkasten rakenteesta kuumassa sekä laimentuneessa ja jäähtyneessä pakokaasussa.



**Kuva 3.1** Hiukkaset kuumassa ja laimentuneessa pakokaasussa. Pürretty mukaillen lähdettä (Karjalainen 2014)

Myös polttoaineen tuhkan sisältämien, korkeissa lämpötiloissa haihtuvien komponenttien on esitetty laivamoottorissa muodostavan hiukkasia nukleaatiomekanismilla (Lyyränen *et al.* 1999). Nukleoitumalla syntyneiden hiukkasten ajatellaan kasvavan edelleen veden ja orgaanisten yhdisteiden kondensaatiolla (Swanson ja Kittelson 2010). Kondensoitumista voi tapahtua myös nokiagglomeraattien pinnalle. Kondensoituva rikkihappo voi aiheuttaa agglomeraatin ketjumaisen rakenteen kietoutumi-

sen tiivimpään, pallomaisempaan muotoon. (Zhang *et al.* 2008) Korkea määrä nokihiukkasia voi lisätä haihtuvien yhdisteiden adsorboitumista jo olemassa olevien hiukkasten pinnalle vähentäen samalla uusien nukleatiohiukkasten muodostumista (esimerkiksi Ushakov *et al.* 2013). Ajoneuvojen pakokaasuissa agglomeroituneiden nokihiukkasten keskihalkaisija on yleensä välillä 20–100 nm ja nukleatiohiukkasten keskihalkaisija on alle 40 nm (Karjalainen 2014).

Laivamoottoreiden hiukaspäästöistä tehdyissä mittauksissa palamis-aerosolin on havaittu sisältävän jopa neljää eri hiukkastyyppeä. Moldanova *et al.* (2013) havaitsivat läpäisyelektronimikroskooppikuvien perusteella nokiagglomeraatteja, joiden primääripallojen keskikoko oli 37 nm raskasta polttoöljyä käyttävälle päämoottorille ja 30 nm meridieselillä käyttävälle apumoottorille. Päämoottorin savukaasussa havaittiin myös suuremmista, noin 60–70 nm, primääripalloista koostuvia nokimaisia klustereita. Nokihiukkasten lisäksi nähtiin suurempia pyöreitä hiukkasia, jotka koostuivat hiiltyneestä aineksesta sekä mineraaleista, suuria mineraalihiukkasia, joilla ei ollut säännöllistä muotoa, sekä pieniä, 10–30 nm kokoisia amorfisia hiukkasia, jotka olivat koostuneet orgaanisista yhdisteistä.

Lyyränen *et al.* (1999) esittivät raskasta polttoöljyä käyttävän keskinopeuksisen nelitahtidieselmoottorin päästöistä otetuissa pyyhkäisyelektronimikroskooppikuviissa 40–100 nm kokoisia, lähes pyöreitä hiukkasia, joiden arveltiin syntyneen nukleoitu-malla polttoaineen tuhkan sisältämistä haihtuvista yhdisteistä. Lisäksi nähtiin noin 50 nm primääripalloista koostuneita agglomeraatteja. Kuvista havaittiin myös palamattomasta polttoainejäännöksestä muodostuneita, karkeita 100–600 nm kokoisia hiukkasia. Näiden hiukkasten pintaan oli kiinnittynyt pienempiä hiukkasia ja lisäksi pinnalla havaittiin 'kraatereita', jotka viittasivat jonkinlaiseen puhkeamisreaktioon hiukkasten syntymekanismien aikana. Läpäisyelektronimikroskoopilla otetuista kuvista havaittiin, että tuhka hiukkasten sisällä oli raskaampia yhdisteitä kuin ulkoreunoilla. Hiukkasten sisemmän osan ajateltiin koostuvan nukleoituneista metallioksideista ja ulomman osan muista polttoaineen tuhkan komponenteista sekä tervasta ja noesta. Mittauksissa käytetyn raskaan polttoöljyn tuhkapitoisuus oli tavallista suurempi (0,1 m-%). Ntziachristos *et al.* (2016b) havaitsivat laivamoottorista mitatun hiukkasmassan sisältävän amorfisen aineksen yhteen sitomia, 5–10 nm kokoisia pallomaisia hiukkasia, joiden esitettiin syntyneen nukleoituneista tuhkakomponenteista.

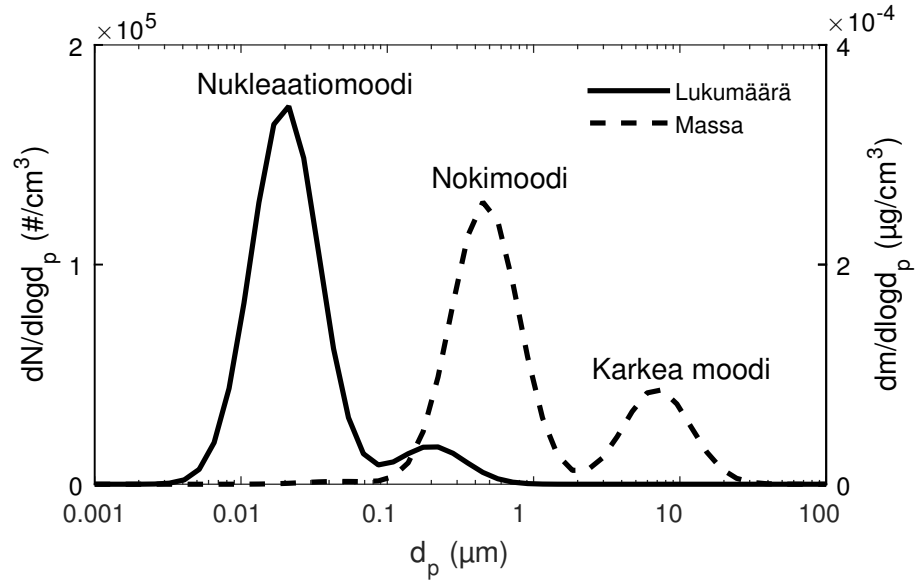
## 3.2 Hiukkaskokojakauma

Useimmat aerosolit ovat polydispersejä, eli ne sisältävät useita eri hiukkaskokoja. Hiukkaskoko vaikuttaa voimakkaasti aerosolihiukkasten ominaisuuksiin, ja se on siksi tärkeä mitattava parametri tutkittaessa hiukkasten käyttäytymistä. Hiukkasia, joiden halkaisija on alle  $2,5 \mu\text{m}$  kutsutaan pienhiukkasiksi ja alle  $50 \text{ nm}$  kokoisia hiukkasia nanohiukkasiksi. Lisäksi alle  $100 \text{ nm}$  hiukkasista voidaan käyttää termiä ultrapienet hiukkaset. (Hinds 1999)

Aerosoli voi sisältää hiukkasia, joiden halkaisijat eroavat toisistaan kahdella tai useammalla suuruusluokalla. Tästä syystä aerosolin hiukkaskokoja on järkevää tarkastella tilastollisten menetelmien avulla. Empiirisissä tutkimuksissa on havaittu, että samasta lähteestä syntyvien aerosolihiukkasten kokojakauma vastaa useimmiten lognormaalia jakaumaa. Hiukkaskokojakauma esitetään usein muodossa, jossa x-akselilla on hiukkasen halkaisija  $D_p$  ja y-akselilla  $dN/d\log D_p$ , missä  $N$  on hiukkasten lukumäärä yksikkötilavuudessa ( $1/\text{cm}^3$ ). Tällaista kokojakaumaa kutsutaan myös lukumääräkokojakaumaksi. Vastaavasti voitaisiin esittää hiukkasten massajakauma korvaamalla  $N$  hiukkasten massalla yksikkötilavuudessa  $m$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ). (Hinds 1999)

Eri lähteistä peräisin olevat hiukkaset näkyvät kokojakaumassa eri hiukkaskokoalueita vastaavina huippuina eli moodeina. Diesel-moottorin päästöhiukkaset jakautuvat tyypillisesti kolmeen hiukkasmoodiin, joita kutsutaan nukleaatiomoodiksi ( $10\text{--}100 \text{ nm}$ ), akkumulaatiomoodiksi tai nokimoodiksi ( $100 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ ) sekä karkeaksi moodiksi ( $1\text{--}10 \mu\text{m}$ ). Esimerkki pakokaasun lukumäärä- ja massakokojakaumista on esitetty kuvassa 3.2. Tyypillisesti nukleaatiomoodin hiukkaset vastaavat 90 % kokojakauman hiukkaslukumäärästä ja 1–20 % hiukkasmassasta. Akkumulaatiomoodin hiukkaset sen sijaan vastaavat yleensä suurimmasta osasta hiukkasmassasta. (Kittelson 1998) Pakokaasussa nukleaatiomoodin hiukkaset ovat koostuneet pääosin haihtuvista yhdisteistä, kuten sulfaatista ja palamattomista hiilivedyistä, jotka muodostavat hiukkasia pakokaasun laimentuessa ja jäähtyessä. Nukleaatiomoodin hiukkasissa on kuitenkin myös polttoaineen tuhkan komponentteja sekä nokea. Suurin osa nokihiukkasista kuitenkin agglomeroituu suuremmiksi hiukkasiksi, jotka löytyvät akkumulaatiomoodista. (Fridell *et al.* 2008)

Useissa laivamoottorien hiukkaspäästöjä käsittelevissä tutkimuksissa on havaittu laivamoottorin hiukkaskokojakaumassa korostunut nukleaatiomoodi (Kasper *et al.* 2007; Moldanova *et al.* 2013; Anderson *et al.* 2015). Kasper *et al.* (2007) havait-



**Kuva 3.2** Tyypillinen pakokaasun hiukkaskokojakauma. Pöyrretty mukailen lähdeä (Kittelson 1998)

sivat kaksitahtisen laivamoottorin hiukkasten keskihalkaisijan olevan välillä 25–40 nm. Verrattuna henkilöauton diesel-moottorista mitattuun jakaumaan laivamoottorin hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus oli korkeampi ja kokojakaumassa näkyi selvä nukleaatiomoodi alle 50 nm hiukkaskoossa. Petzold *et al.* (2008) havaitsivat 75–110 %:n kuormapisteissä kaksimoodisen hiukkaskokojakauman, jossa korkeamman nukleaatiomoodin keskikoko oli noin 15 nm ja toisen moodin keskikoko 50 nm. Mittauksessa ei havaittu hiukkasia, joiden halkaisija olisi ollut yli 250 nm. Myös Anderson *et al.* (2015) havaitsivat hiukkaspitoisuuksien olevan hyvin matalia 300 nm – 20  $\mu\text{m}$  kokoluokassa.

Anderson *et al.* (2015) mittasivat alhaisilla kuormilla käyvän, nelitahtisen laivamoottorin hiukkaspäästöjä neljällä eri polttoaineella. Tutkitut polttoaineet olivat kaksi sisävesistöliikenteessä käytettävää dieseliä, raskas polttoöljy (0,12 m-% S) sekä meridiesel (0,52 m-% S). Mitatuissa lukumääräkokojakaumissa korostui nukleaatiomoodi ja hiukkasista 85–99,9 % oli kooltaan alle 50 nm. Tutkimuksessa kokonaishiukkaslukumääräpitoisuudet meridieselille olivat 0,3–46 % vastaavista arvoista raskaalle polttoöljylle. Myös kokonaishiukkasmassat olivat matalampia dieselpolttoaineille kuin raskaalle polttoöljylle. Tuloksista pääteltiin hiukkasmassapitoisuuden riippuvan rikkipitoisuutta enemmän muista polttoaineen laatuominaisuuksista kuten viskositeetista, metallipitoisuudesta, leimahduspisteestä sekä hiiltojäännöksestä.

Kasper *et al.* (2007) tutkivat hiukkasten kokojakaumaa sekä raskaalla polttoöljyllä että meridieselillä. 1 %:n kuormalla hiukkasten lukumääräpitoisuus sekä keskikoko olivat suurempia HFO:lla verrattuna MDO:hon. Tämän oletettiin johtuvan HFO:n sisältämistä epäpuhtauksista; asfalteeneista, nikkelistä, vanadiinista sekä raudasta. 100 %:n kuormalla tilanne oli kuitenkin päinvastainen, minkä arveltiin johtuvan HFO:n sisältämästä raudasta. Aiemmassa tutkimuksessa Matter ja Siegmann (1997) olivat osoittaneet ferroseenin ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) lisäämisen polttoaineeseen vähentävän työkonoiden dieselmootoreissa syntyvien hiukkasten lukumäärää.

Jayaram *et al.* (2011) mittasivat nelitahtisella propulsiomootorilla varustetun lautan hiukkaspäästöjä lautan ajaessa 25 %:n, 50 %:n ja 75 %:n vakiokuormapisteissä. Polttoaineina käytettiin erittäin vähärikkistä B0-dieselpolttoainetta sekä B20- ja B50-seoksia, joissa oli indeksiä vastaava prosenttiosuus soijaöljystä valmistettua biodieseliä. Mitatun lukumääräkokojakauman havaittiin olevan kaksimoodinen kaikilla polttoaineilla, kun ajettiin 25 %:n kuormalla. Kaksimoodinen jakauma havaittiin myös B50-seoksella 50 %:n ja 75 %:n kuormapisteissä. Tutkimuksessa arveltiin, että näissä pisteissä ei syntynyt tarpeeksi hiiliagglomeraatteja, joiden pinnoille haihtuvat hiilivedyt olisivat voineet adsorboitua, vaan syntyi uusia nukleaatiohiukkasia. Havaittujen nukleaatiomoodien keskikoko vaihteli välillä 14–26 nm ja korkeimmat nukleaatiomoodit havaittiin eniten biodieseliä sisältävällä polttoaineella. Mitattu kokonaishiukkaslukumäärä oli 1,7–3,5 kertaa suurempi verrattaessa B50-seosta B0-dieseliin. Nokimoodin keskikoko vaihteli välillä 89–99 nm.

Polttaineen lisäksi on tutkittu kuormapisteiden vaikutusta laivamootoreista mitattuun hiukkaskokojakaumaan. Ushakov *et al.* (2013) tutkivat suoraruiskutusta käytävän nopean nelitahtimootorin päästöjä, kun polttoaineena oli vähärikkinen MGO (0,05 % S). Tutkimuksessa hiukkasmassapitoisuuden huomattiin kasvavan kun moottorin kuormaa kasvatettiin. Kasvun syynä pidettiin kuorman noston myötä syntyviä rikkaan seoksen palamisalueita sylinterissä. Anderson *et al.* (2015) tutkivat hiukkaspäästöjä kolmella alhaisella kuormalla (10 %, 25 % ja 35 %) sekä tyhjäkäynnillä. Tässä tutkimuksessa korkein kuormista tuotti pienimmän kokonaishiukkaspitoisuuden, kun taas korkein pitoisuus mitattiin tyhjäkäynnillä. Alle 50 nm hiukkasten osuus oli pienin 35 %:n kuormalla, minkä arveltiin johtuvan alentuneesta pakokaasun lämpötilasta pienillä kuormilla, jolloin palamaton polttoaine ja öljy nukleoituivat ja adsorboituivat herkemmin. Ntziachristos *et al.* (2016b) ilmoittivat hiukkaslukumäärän tuotettua energiayksikköä kohden olevan 23 % korkeampi 25 %:n kuin 75 %:n kuormalla, kun käytössä oli raskas polttoöljy. Petzold *et al.* (2008) ha-

vaitsivat nukleatiomoodin hiukkaskoon kasvavan nostettaessa moottorin kuormaa. Tutkimuksessa arveltiin rikkihappoa syntyvän enemmän palamislämpötilan noustessa, jolloin sen kondensoituminen jo olemassa olevien nukleatiohiukkasten pinnoille lisääntyisi.

### 3.3 Hiukkasten kemiallinen koostumus

Laivamoottorien päästöhiukkasten on havaittu koostuvan pääosin orgaanisesta hiilestä, alkuainehiilestä tai mustasta hiilestä, sulfaattista, epäorgaanisista yhdisteistä, kuten vanadiinista, nikkelistä, kalsiumista, sinkistä ja muista metalleista, sekä sulfaattiin sitoutuneesta vedestä. (Agrawal *et al.* 2008; Petzold *et al.* 2008; Moldanova *et al.* 2013) Sekä polttoaineen laatu että moottorin toimintapiste vaikuttavat orgaanisen ja alkuainehiilen sekä sulfaatin pitoisuuteen hiukkasissa (Petzold *et al.* 2010). Sippula *et al.* (2014) havaitsivat laivamoottorista mitatuissa hiukkasissa sekä orgaanisen hiilen että sulfaatin päästöjen olevan korkeammat raskaalle polttoöljylle (2,7 % S) kuin dieselille (EN590). Orgaanisen hiilen päästöt olivat HFO:lle 1,8–26 kertaa korkeammat, ja sulfaatin osuus hiukkasmassasta oli 14–41 %, kun se dieselille oli vain muutamia prosentteja. Lisäksi HFO:lla alhaisilla kuormilla tehdyissä mittauksissa hiukkasissa oli suhteellisen paljon palamattomia hiilivetyjä.

Agrawal *et al.* (2008) tutkivat hiukkasten koostumusta tankkerialuksella, jonka kaksi- ja nelitahtinen päämoottori käytti polttoaineenaan raskasta polttoöljyä (2,85 % S) ja nelitahtinen apumoottori kaasuöljyä (MGO, 0,01 % S). Päämoottorin savukaasusta mitattujen hiukkasten massasta noin 75 % oli sulfaattia, johon on sitoutunut vesimolekyylejä ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ). Orgaanisen hiilen osuus oli 15–25 % ja loput hiukkasmassasta koostuivat alkuainehiilestä sekä tuhkasta. Kaasuöljyä käyttävän apumoottorin päästöhiukkaset sen sijaan sisälsivät 45 % orgaanista hiiltä. Orgaanisen ja alkuainehiilen suhde oli 0,03–0,05 päämoottorin hiukkasille ja 0,1–0,4 apumoottorista mitatuille hiukkasille. Tutkimuksessa havaittiin, että polttoaineen sisältämän rikin konversio sulfaatiksi kasvoi apumoottorille 1,4 prosentista viiteen prosenttiin, kun kuormaa kasvatettiin 25 %:sta 75 %:iin ja päämoottorille konversio kasvoi 1,9 %:sta 3,9 %:iin, kun moottorin kuormaa kasvatettiin 25 prosentista 85 prosenttiin. (Agrawal *et al.* 2008) Myös tutkimuksessa Moldanova *et al.* (2013) päästökerroin kokonaishiukkasmassalle oli riippuvainen kuormasta ja pieni, kun moottorin kuormaa laskettiin. Hiukkasten kemiallinen analyysi vahvisti, että kokonaishiukkasmassan pieneneminen johtui rikin alentuneesta konversiosta sulfaatiksi. Rikin konversiota aiheutuva negatiivinen vaikutus hiukkasmassaan oli merkittävämpi kuin mustan

hiilen ja alkuainehiilen päästöjen kasvu alemmilla kuormilla. Alkuainehiilen osuus kokonaishiukkasmassasta muuttui vain vähän, kun verrattiin raskasta polttoöljyä ja meridieselitä käyttävistä moottoreista tehtyjä mittauksia.

Ntziachristos *et al.* (2016a) tutkivat aerosolimassaspektrometrillä näytteenotossa käytetyn primäärilaimennuskertoimen vaikutusta hiukkasten kemialliseen koostumukseen. Laimennussuhteella 10, joka on lähellä työssä käytettyä laimennuskerrointa 12, noin neljäsosa mitatusta hiukkasmassasta koostui sulfaattista, pieni osa ammoniumista ja lähes kolme neljäsosaa orgaanisesta hiilestä, kun polttoaineena oli HFO. Kevyellä polttoöljyllä tehdyissä mittauksissa hiukkaset koostuivat noin 90 %:sti orgaanisesta hiilestä. Suurin osa jäljelle jäävästä massasta oli sulfaattia ja loput ammoniumia ja klooria. Laimennussuhteen kasvattaminen vähensi sulfaatin suhteellista osuutta hiukkasissa, minkä oletettiin johtuvan muutoksista näytteen kaasumaisten komponenttien osapaineissa.

Tässä työssä kuvatun mittauskampanjan pääasiallisena tavoitteena oli mustan hiilen mittaustavan sekä mittalaitteiden vertailu. Musta hiili absorboi ilmakehän hiukkasista tehokkaimmin näkyvää valoa ja sen mittaamista tarvitaan, jotta voidaan kehittää, tarkastella ja parantaa päästöinventaarioita, kulkeutumismalleja ja päästöjen vähennysstrategioita. (Quinn *et al.* 2011). Musta hiili voidaan erottaa alkuainehiilestä sen aineominaisuuksien perusteella, joita ovat korkea höyrystymislämpötila (4000 K), vahva valon absorptio 550 nm aallonpituudella sekä liukenemattomuus veteen ja metanoliin sekä muihin ilmakehän aerosoleissa esiintyviin liuottimiin. Mustaa hiiltä syntyy vain hiilipitoisen polttoaineen palaessa ja se koostuu alistokiömetrisessä palamisessa syntyvistä, kooltaan kymmenien nanometriä kokoisista grafiittihiukkasista. Pian syntymisen jälkeen hiukkaset pakkautuvat tiheiksi klustereiksi. Puhtaita mustan hiilen hiukkasia on harvoin ilmakehässä, sillä musta hiili sekoittuu sulfaatin ja orgaanisten yhdisteiden kanssa. Vuorovaikutus muiden aerosolien sekä aerosoleja muodostavien kaasujen kanssa lisää mustan hiilen valon absorptiota sekä kykyä muodostaa pilvipisaroita ja jääytimiä vaikuttaen samalla mustan hiilen viipymäaikaan ilmakehässä. (Quinn *et al.* 2011; Bond *et al.* 2013)

Anderson *et al.* (2015) tutkivat mustan hiilen päästöjä raskaalle polttoöljylle sekä meridieselille 35 %:n kuormapisteessä. Mustan hiilen päästökerroin raskaalle polttoöljylle, 110 mg/kg<sub>pa</sub>, oli noin kymmenkertainen verrattuna meridieselistä mitattuun päästökertoimeen 10 mg/kg<sub>pa</sub>. Tutkimuksessa Ntziachristos *et al.* (2016a) mustan hiilen päästökertoimet laivamoottorille 75 %:n kuormalla olivat 20,9 mg/kWh

raskaalle polttoöljylle ja 13,8 mg/kWh kevyelle polttoöljylle. Petzold *et al.* (2008) määrittivät mustan hiilen päästökertoimiksi 174 mg/kg<sub>pa</sub> laivan savukaasuvanasta tehdyissä mittauksissa ja 179 mg/kg<sub>pa</sub> laboratoriomittauksissa, kun polttoaineena molemmissa tapauksissa oli raskas polttoöljy (rikkipitoisuudet 2,45 % ja 2,2 %).

### 3.4 Hiukkasten haihtuvuus

Tutkimalla hiukkasten haihtuvuutta voidaan saada viitteitä hiukkasten koostumuksesta sekä käyttäytymisestä ilmakehässä. Vertaamalla hiukkasten sisältämien orgaanisten yhdisteiden haihtuvuutta tunnettujen hiilivetyjen haihtuvuuteen, voidaan tehdä päätelmiä orgaanisten yhdisteiden hiililuvusta ja alkuperästä. Esimerkiksi Sakurai *et al.* (2003) määrittivät raskaan liikenteen dieselmoottorista mitattujen hiukkasten koostuvan suurimmaksi osaksi palamattomasta polttoaineesta vertaamalla hiukkasten sisältämien orgaanisten yhdisteiden haihtuvuutta tunnettujen hiilivetyjen haihtuvuuteen.

Nukleaatiomoodin hiukkaset koostuvat usein hiilivedyistä sekä rikkipitoisista yhdisteistä, jotka ovat haihtuvia 300 °C lämpötilassa (Swanson ja Kittelson 2010). Dieselmoottorista mitatut nukleaatiomoodin hiukkaset voivat olla kokonaan haihtuvia tai ne voivat koostua haihtumattomasta ytimestä ja sen pinnalle kerääntyneistä haihtuneista yhdisteistä (Sakurai *et al.* 2003; Rönkkö *et al.* 2013). Ushakov *et al.* (2013) havaitsivat myös laivamoottorilla 10 %:n kuormalla ja tyhjäkäynnillä tehdyissä mittauksissa nukleaatiomoodin hiukkasten koostuvan osittain hiukkasista, jotka olivat haihtumattomia vielä 400 °C lämpötilassa. Tutkimuksessa Anderson *et al.* (2015) suuri osa MDO- ja HFO-polttoaineilla mitatuista alle 50 nm hiukkasista oli haihtumattomia 300 °C lämpötilassa. Päästökertoimet haihtumattomille hiukkasille olivat yleisesti korkeampia raskaalle polttoöljylle kuin dieselpolttoaineille.

Tutkittaessa haihtuvien hiukkasten osuutta kokonaishiukkaspitoisuudesta Petzold *et al.* (2008) havaitsivat termodenuuderin (kts. 4.4.2) poistavan noin 2/3 kaikista hiukkasista sekä dynamometrissä että laivan savukaasuvanasta tehdyissä mittauksissa. Tutkimuksessa Jonsson *et al.* (2011) keskimäärin 54–64 % plumeista mitatuista hiukkasista oli haihtuvia. Jäljelle jäävät hiukkaset olivat haihtumattomia tai sisälsivät haihtumattoman ytimen. Kasper *et al.* (2007) havaitsivat termodesorbterin alentavan hiukkasten kokonaiskonsentraatiota noin yhden kertaluvun. Haihtuvien hiukkasten osuus oli pienin 75 %:n kuormalla ja kasvoi kun moottorin kuormaa



laskettiin. Hiukkasten halkaisijassa ei havaittu suurta muutosta, mutta pieni halkaisijan kutistuminen viittasi siihen, että hiukkasten pinnalla oli kerros haihtuvia yhdisteitä. Myös Jonsson *et al.* (2011) näkivät nukleaatiomoodin keskikoon pienenevän 35 nm:stä 10 nm:iin termodenuuderin jälkeen. Lisäksi haihtumattomassa kokojakaumassa havaittiin 30 nm kohdalla viitteitä toisesta hiukkasmoodista, joka tulkittiin nokimoodiksi.

Moldanova *et al.* (2013) tutkivat 80 %:n kuormalla käyvän nelitahtisen päämoottorin hiukkasten haihtuvuutta eri lämpötiloissa. Tutkimuksessa 33 % hiukkaslukumäärästä ja 42 % hiukkasmassasta oli haihtuvaa 300 °C lämpötilassa. Muuttamalla termodenuuderin lämpötilaa huomattiin, että 26 % hiukkaslukumäärästä oli haihtuvaa jo 150 °C lämpötilassa ja 15 % 90 °C lämpötilassa.

Tutkimuksessa Ntziachristos *et al.* (2016b) hiukkasten lukumääräkokojakauma oli yksimoodinen ja moodin huippua vastaava hiukkaskoko oli noin 70 nm kun polttoaineena oli HFO. Aerosolin käsittely termodenuuderilla kuitenkin osoitti moodin koostuvan kahdesta limittäisestä moodista, joiden huiput vastasivat termodenuuderin jälkeen hiukkaskokoja 22 nm ja 50 nm. Myös kevyellä polttoöljyllä kokojakaumasta erottui termodenuuderikäsitellyn myötä kaksi selvästi erillistä moodia, joista nokimoodi erottui selvästi 40–200 nm välillä ja oli korkeampi kuin raskaalla polttoöljyllä. Molemmilla polttoaineilla erottuvan kiinteän moodin alle 30 nm kokoisissa hiukkasissa oletettiin koostuvan polttoaineen tuhkasta syntyneistä metallipitoisista hiukkasista. Mikäli laivamoottorin hiukkaset eivät haihdu täysin termodenuuderin suhteellisen korkeassa lämpötilassa, voidaan olettaa, että niiden elinikä ilmakehässä ei ole haihtumisen rajoittamaa. (Ntziachristos *et al.* 2016b)

### 3.5 Hiukkasten hygroskooppisuus

Hygroskooppisuudella tarkoitetaan hiukkasten kykyä absorboida vesihöyryä. (Kulkarni *et al.* 2011) Hygroskooppisuudella on tärkeä vaikutus hiukkasten aiheuttamiin suoriin ja epäsuoriin ilmastovaikutuksiin, sillä se vaikuttaa hiukkasten optisiin ominaisuuksiin sekä viipymäaikaan ilmakehässä. Kyky absorboida vettä vaikuttaa myös hiukkasten terveysvaikutuksiin, sillä hygroskooppisten hiukkasten depositio-ominaisuudet muuttuvat hengitysteissä vallitsevissa kosteissa olosuhteissa. (Weingartner *et al.* 1997; Swietlicki *et al.* 2008)

Hygroskooppisuutta voidaan mitata hygroskooppisuustandemliikkuvuusanalyysat-

torilla (engl. Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer, HTDMA). HTDMA:ssa polydispersista hiukkaskokojakaumasta valittu hiukkaskoko altistetaan tunnetulle ilmankosteudelle ja määritetään veden kondensaatiosta aiheutunut hiukkaskoon kasvu. Mitattua kasvukerrointa voidaan käyttää ennustamaan hiukkasten tasapainokokoa ilmakehässä vallitsevissa kosteusolosuhteissa. Hiukkasten tasapainokoko tietyllä kyllästysuhteella saadaan Köhlerin käyrästä. HTDMA:lla voidaan saada myös viitteitä tutkittavan aerosolin kemiallisesta koostumuksesta. Aerosolin sanotaan olevan ulkoisesti sekoittunutta kun tietyn kokoluokan hiukkasten kemiallinen koostumus poikkeaa toisistaan. Täydellisessä sisäisesti sekoittuneessa aerosolissa kaikilla hiukkasilla on sama kemiallinen koostumus. HTDMA jaottelee hiukkaset niiden hygroskooppisten ominaisuuksien perusteella ja mikäli kasvukertoimia on useita, eri kasvukertoimen omaavien hiukkasten kemiallisen koostumuksen voidaan päätellä poikkeavan toisistaan. (Hinds 1999; Swietlicki *et al.* 2008)

Tuloksia laivamoottorin tuottamien hiukkasten hygroskooppisuudesta ei ole tietävästi ennen esitetty, mutta tutkimuksia on julkaistu ainakin muille dieselmootoreille (Weingartner *et al.* 1997; Happonen *et al.* 2013a), lämpölaitoskattilalle (Happonen *et al.* 2013b) sekä grafiittielektrodeilla tai liekillä tuotetuille nokihiukkasille (Weingartner *et al.* 1997; Zhang *et al.* 2008).

Juuri syntyneiden nokihiukkasten on havaittu koostuvan hydrofobisista primääripalloista. Tutkimuksessa Zhang *et al.* (2008) liekillä tuotetut tuoreet nokihiukkaset eivät osoittaneet juurikaan kasvua tai kutistumista millään hiukkaskoolla tai kyllästysuhteella. Tutkimuksessa mitattiin hygroskooppisuutta syntykooltaan 50–245 nm hiukkasille 5–90 %:n suhteellisessa kosteudessa. Weingartner *et al.* (1997) esittivät, että absorboitunut vesi voi jopa aiheuttaa suurten agglomeroituneiden hiukkasten rakenteen kietoutumista tiiviimpään muotoon. Tutkimuksessa mitattiin kipinäpurkauksella kahdesta grafiittielektrodista tuotettujen agglomeroituneiden nokihiukkasten sekä Yamaha EDA 4700 T -dieselmoottorista syntyvien hiukkasten hygroskooppisuutta. Kipinäpurkauksella tuotettujen, hyvin agglomeroituneiden nokihiukkasten halkaisija pieneni suhteellisen kosteuden kasvaessa. Kutistumisen havaittiin alkavan noin 15 nm kuivakoosta ja se oli lineaarista välillä 15–50 nm. (Happonen *et al.* 2013a) tutkivat dynamometrissä dieselmoottorilla tuotettujen hiukkasten hygroskooppisuutta, kun polttoaineena oli käytössä vetykäsitelty kasviöljy sekä vetykäsitelty kasviöljy, jossa happipitoisuutta oli kasvatettu 2 m-%:iin. Kasvukertoimien havaittiin olevan pieniä molemmilla polttoaineilla (noin 1,01–1,02). Tutkimuksessa kasvukertoimet määritettiin kuivakooltaan 20 nm sekä 50 nm hiukkasille. Kasvu-

kertoimet olivat yleisesti hieman pienempiä 50 nm hiukkasille, mitä selitettiin hiukkasten agglomeroituneemmalla rakenteella, jolloin absorpoitunut vesi täyttää ensin olemassa olevat ontelot ja kasvattaa vasta sitten hiukkasten halkaisijaa. Moottoria ajettiin kuormilla 50 %, 75 % ja 100 %, mutta kuorman muutoksella ei havaittu olevan suurta vaikutusta hiukkasten hygroskooppisuuteen. (Happonen *et al.* 2013a)

Nokiagglomeraattien pinnalle adsorboituvien yhdisteiden, kuten rikkihapon, on havaittu lisäävän nokihiukkasten kasvua veden absorptiolla. Zhang *et al.* (2008) mittaivat kasvukertoimia myös nokihiukkasille, joiden pinnalle oli adsorboitunut rikkihappoa. Hiukkasten kasvukertoimet riippuivat niiden alkuperäisestä koosta sekä mittauksessa käytetystä suhteellisen kosteuden arvosta. 50 nm hiukkasten kasvukäyrä noudatti puhtaan rikkihapon kasvukäyrää, mutta maksimikasvukerroin (1,52, kun RH 90 %) oli pienempi kuin rikkihapolle (2,03). Halkaisijaltaan 155 nm sekä 245 nm hiukkaset pienenevät, kun RH oli välillä 20–50 %, oletettavasti agglomeraattirakenteen romahtamisen takia. Suhteellisen kosteuden nostaminen 90 %:iin johti kuitenkin hiukkasten halkaisijan kasvamiseen ja kasvukertoimet olivat välillä 1,2–1,4. Hiukkasten massamittaukset osoittivat, että veden osuus hiukkasissa kasvoi tasaisesti suhteellisen kosteuden kasvaessa. Lammel ja Novakov (1995) tutkivat hiukkasten hygroskooppisuutta mittaamalla pilvitiivistymisytimien osuutta kokonaishiukkaspitoisuudesta suhteellisen kosteuden funktiona. Diffuusioliellä tuotettujen dieselhiukkasten hygroskooppisuus kasvoi, kun rikkiä sisältävää yhdistettä  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  lisättiin polttoaineeseen. Myös Weingartner *et al.* (1997) havaitsivat nokihiukkasten hygroskooppisuuden lisääntyvän, kun 0,05 m-% rikkiä sisältävän polttoaineen rikkipitoisuutta kasvatettiin 0,2 m-%:iin.

Polttoaineen vaikutusta hiukkasten hygroskooppisuuteen on tutkittu huippukuormalaitoksena toimivan lämpölaitoksen vesiputkikattilasta. Tutkimuksessa (Happonen *et al.* 2013b) hiukkasmittauksia tehtiin kolmella polttoaineella, joita olivat raskas polttoöljy, raskaan polttoöljyn ja veden emulsio, sekä raskaan ja kevyen polttoöljyn seoksen emulsio veden kanssa. Hygroskooppisten kasvukerrointen huomattiin riippuvan eniten polttoaineesta sekä valitusta kuivakoosta. Suurimmat kasvukertoimet (1,3–1,35) mitattiin raskaalle polttoöljylle ja pienimmät raskaan ja kevyen polttoöljyn emulsiolle. Kasvukertoimet määritettiin hiukkasko'oilta 20, 47 ja 72 nm. Yleisesti kasvukerroin pieneni hiukkaskoon kasvaessa ja raskaalla polttoöljyllä kasvukerroin 72 nm hiukkasille oli alle yhden eli hiukkaset kutistuivat mikä indikoi niiden olleen vähähygroskooppisia nokiagglomeraatteja. Haihtuvien poistaminen termodenuude-  
rin avulla aiheutti lievää laskua kasvukertoimiin, suurinta lasku oli raskaalla polt-

toöljyllä 72 nm hiukkasille. Kasvukertoimien pienemisen arveltiin tarkoittavan joko sitä, että haihtuvat aineet lisäsivät hiukkasten hygroskooppisuutta tai että ilman haihtuvia yhdisteitä 72 nm hiukkaset olivat rakenteeltaan lähempänä nokiagglomeraatteja.

## 4. MITTAUSMENETELMÄT

Tässä diplomityössä esitelty mittauskampanja järjestettiin osana SEA-EFFECTS BC -projektia. Mittaukset suoritettiin VTT Oy:n moottorihallissa Espoossa, jossa käytössä oli Wärtsilä Vasa -merkkinen laivamoottori. Kampanjan aikana moottoria ajettiin kahdessa eri kuormapisteessä käyttäen neljää vaihtoehtoista polttoainetta. Kampanja järjestettiin yhteistyössä VTT:n sekä Ilmatieteenlaitoksen kanssa ja mukana oli lisäksi Metropolian sekä yritysten AVL ja Pegasor mittalaitteita. Tässä luvussa pyritään kuvaamaan koko mittausjärjestely kampanjan aikana, mutta tulosten käsittely rajataan osaan tehdyistä mittauksista. Tulososiossa keskitytään primäärihiukkasille tehtyihin mittauksiin, joissa tutkittiin hiukkasten kokoa ja lukumäärää, hiukaspäästökertoimia, hiukkasten hygroskooppisuutta sekä kemiallista koostumusta.

### 4.1 Testimoottori ja polttoaineet

Mittauskampanjassa käytetty laivamoottori oli Wärtsilän valmistama Vasa 4R32 LN -moottori. Kyseinen moottorityyppi on alunperin suunniteltu käytettäväksi laivan apumoottorina ja käyntinopeutensa perusteella moottori voidaan luokitella keskinopeisiin dieselmoottoreihin. Moottorin ruiskutus toimii mekaanisesti ja moottorissa on käytössä pakokaasun takaisinkierrätys sekä turboahdin. Lisätietoa moottorin ominaisuuksista on koottu taulukkoon 4.1.

Moottoria käytettiin sekä 75 %:n että 25 %:n vakiokuormapisteissä, millä pyrittiin matkimaan laivamoottorille tyypillisiä tehoja avomerellä ja lähellä satamaa. Kuormapisteiden vaihtamisen välillä mittauksissa pidettiin noin tunnin tauko, jotta moottorin käynti ehti tasoittua. Moottorin päästöjä tutkittiin neljällä eri polttoaineella, joiden rikkipitoisuudet vaihtelivat. Polttoaineiden vaihtojen aikana mittauksissa oli päivän tauko, jonka aikana jo syötetty polttoaine käytettiin loppuun ja uuden polttoaineen käyttö aloitettiin.

**Taulukko 4.1** Perustiedot mittauskampanjassa käytetystä laivamoottorista.

Nimellisteho (kW)	1640
Sylinterien lukumäärä	4
Käyntinopeus (rpm)	750
Sylinterin halkaisija (mm)	320
Iskunpituus (mm)	350
Puristussuhde	13,8
Pyörimissuunta	myötäpäivään
Sytytysjärjestys	1-3-4-2
Poistiventtiili aukeaa / sulkeutuu	56°bt dc / 44°at dc
Imuventtiili aukeaa / sulkeutuu	52°bt dc / 28°at dc
Ruiskutuspuuttimen avautumispaine (bar)	520
Ruiskutusennakko	12,3°

Mittauksissa käytetyt polttoaineet olivat korkean rikkipitoisuuden sisältävä raskas polttoöljy (HS HFO), keskiraskas polttoöljy (IFO 180), meridiesel (MDO DMB) sekä seospolttoaine, joka sisälsi meridieseliä sekä biopolttoainetta. Lyhenteen IFO liite 180 kertoo polttoaineen viskositeetin olevan korkeintaan 180 mm<sup>2</sup>/s 50 °C lämpötilassa. Biopolttoaineseos sisälsi 70 % meridieseliä ja 30 % biopolttoainetta, joka on valmistettu elintarviketeollisuuden jätteistä, esimerkiksi eläinrasvoista ja kasviöljyistä. Kuvailuista polttoaineista käytetään tässä työssä tästä eteenpäin lyhenteitä MDO, IFO, HFO. Biopolttoaineen ja MDO:n seoksesta käytetään yksinkertaisuuden vuoksi yleisnimeä biopolttoaine tai lyhennettä BIO30.

Polttoaineet valittiin niin, että niiden rikkipitoisuudet olivat noin 2,5 m-% raskaalle polttoöljylle, 0,5 m-% keskiraskaalle polttoöljylle ja 0,1 m-% meridieselille. Meridieselin ja kasviöljyn seokselle rikkipitoisuus oli alle 0,1 %. Muita polttoaineiden ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.2. Käytettyjen polttoaineiden ominaisuudet vaihtelivat sekä kemiallisen koostumuksen että tiheyden ja viskositeetin osalta. Biopolttoaineen happipitoisuus, 3,9 m-%, oli suuri muihin polttoaineisiin verrattuna, kun taas HFO sisälsi eniten tuhkaa. Polttoaineiden viskositeettien vaihtelusta johtuen niitä lämmitettiin ennen ruiskutusta, jotta saavutettiin moottorin vaatima viskositeetti 16 mm<sup>2</sup>/s. Ruiskutusaineet olivat välillä 9,6–12 bar.

VTT teetti polttoaineille myös hivenaineanalyysin, jonka tulokset on esitetty liitteessä A. Metallien pitoisuudet olivat suurimmat raskaalle ja keskiraskaalle polttoöljylle. Biopolttoaineesta havaittiin kaliumia ja natriumia. MDO:lle kaikkien tutkittujen

**Taulukko 4.2** Mittauskampanjassa käytettyjen polttoaineiden ominaisuudet. Polttoaineille tehtyjen analyysien tulokset on esitelty myös artikkelissa Aakko-Saksa et al. (2016).

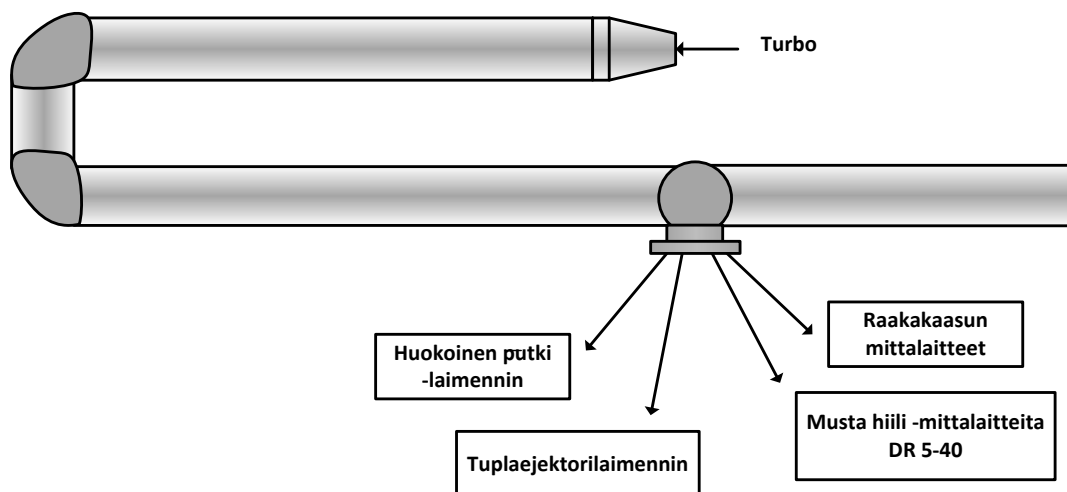
	MDO	BIO30	IFO	HFO
Tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	869,6 (15 °C)	866,2 (40 °C)	905,7 (40 °C)	979,1 (40 °C)
Viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)	4,8 (40 °C)	6,7 (40 °C)	126,8 (50 °C)	186,8 (80 °C)
Hiiltojäännös (m-%)	<0,10	2,4	3,7	18,3
Vetysulfidi (mg/kg)	<10	<10	<10	<10
Vesipitoisuus (mg/kg)	53	197	-	-
Vesipitoisuus (v-%)	-	-	3,7	18,3
Sedimenttipitoisuus (m-%)	<0,01	<0,01	0,25	0,37
Tuhkapitoisuus, 775 °C (m-%)	<0,005	<0,005	0,038	0,094
Leimahduspiste (°C)	86,5	67,5	206,0	103,0
Jähmepiste (°C)	0	-9	30	-5
Happoluku (mg KOH/g)	0,025	3,33	0,619	0,776
Alempi lämpöarvo (kJ/kg)	42,53	40,74	42,10	40,25
Setaani-indeksi / -numero	49,9/-	46,4/-	-/44,5	-/26,1
Rikkipitoisuus (mg/kg)	781	< 5	3750	22 200
Hiilipitoisuus (m-%)	87,4	83,5	87,2	85,5
Vetyypitoisuus (m-%)	13,0	13,2	12,6	10,3
Typipitoisuus (mg/kg)	131	28,5	2275	5408
Happipitoisuus (m-%)	<0,5	3,9	<0,5	0,5

alkuaineiden pitoisuudet olivat alle 0,5 mg/kg.

Moottorin voiteluöljynä käytettiin keskinopeille laivamoottoreille tarkoitettua Shell Argine XL -öljyä. Valmistajan mukaan öljyn kinemaattinen viskositeetti on 135 mm<sup>2</sup>/s (40 °C) tai 14 mm<sup>2</sup>/s (100 °C). Öljyn tiheys 15 °C lämpötilassa on 916 kg/m<sup>3</sup>, leimahduspiste 205 °C ja jähmepiste -18 °C. Öljyn emäsluku on 20 KOH/g ja se soveltuu voiteluöljyksi erityisesti korkearikkiselle polttoaineelle. Moottoriöljy suojelee palotilan pintoja neutraloimalla palamisessa syntyviä happamia yhdisteitä. Korkean emäsluvun myötä öljyn tuhkapitoisuus on myös korkea, 6,1 m-%. (Shell 2013) Samaa voiteluöljyä käytettiin moottorissa 200 tuntia ennen mittauksen aloittamista.

## 4.2 Näytteenotto ja näytteen laimentaminen

Kuvassa 4.1 on esitetty periaatekuva näytteenottopaikasta, joka sijaitsi moottorin savukaasukanavassa turboahtimen jälkeen. Syntynyttä pakokaasua mitattiin useilla eri laitteilla, jotka vaativat vaihtelevan laimennuksen. Lisäksi osa hiukkasmittalaitteista sekä kaasuanalysointilaitteista mittasi raakapakokaasua. Näytteen erottaminen tapahtui VTT:n rakentamalla näytteenottimella siten, että kullekin laimentimelle sekä raakakaasua mittaaville laitteille oli pakokaasukanavassa oma sondinsa. Näyte-sondi pyritään yleensä muotoilemaan ohutseinäiseksi ja näyte eristämään virtauksesta isokineettisesti. Tässä työssä käsiteltävien hiukkasten kokoluokka (alle  $1\ \mu\text{m}$ ) ja virtausnopeus kanavassa (noin  $12\text{m/s}$ ) olivat niin pienet, että hiukkasten voidaan ajatella seuraavan virtausta vaikka näytteenotto ei tapahtuisi täysin isokineettisesti (Belyaev ja Levin 1974, Brockmann 2011 mukaan). Tässä työssä esiteltävät mittalaitteet käyttivät kahta vaihtoehtoista primäärilaimenninta, joita olivat huokoinen putki -laimennin (engl. porous tube diluter, PTD) sekä kahdesta ejektorilaimentimesta koostuva tuplaejektorilaimennin.



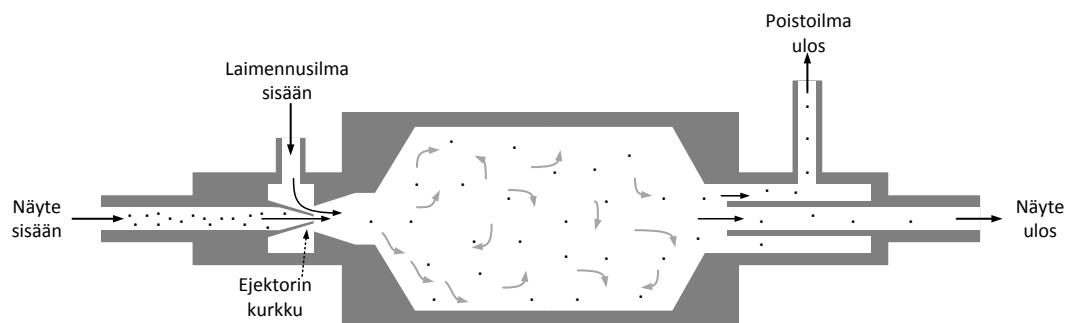
**Kuva 4.1** Näytteenotto moottorin pakokaasukanavasta. Pakoputken halkaisija koko matkalta oli  $448\ \text{mm}$  ja näytteenottopaikka sijaitsi pakoputken kohdassa  $580\ \text{cm}$ . Pöyrretty muokailen lähde Aakko-Saksa et al. (2016).

Laimennuksessa laimennusilman lämpötilalla ja kosteudella, laimennuskertoimella ja näytteen viipymäajalla laimentimessa on vaikutusta dieselhiukkasten muodostumiseen. Laimennuskertoimen, suhteellisen kosteuden sekä laimennusilman lämpötilan



vaikutusta laimennukseen, käyttäen PTD- ja ejektorilaimentimia, on tutkittu esimerkiksi lähteissä Rönkkö *et al.* (2006) ja Ushakov *et al.* (2013). Kuumentamalla käytetty laimennusilma 400 °C:een voidaan mitata palamisessa muodostuneet kiinteät hiukkaset, mutta käyttämällä 30 °C laimennusilmaa voidaan havaita myös todellisessa laimennusprosessissa hiilivety- ja rikkiyhdisteistä muodostuvat nukleatiohiukkaset (Ushakov *et al.* 2013). Rönkkö *et al.* (2006) ovat osoittaneet primäärilaimentimena toimivan PTD:n laimennuskertoimen arvon 12 matkivan parhaiten todellisissa laimennusolosuhteissa tapahtuvaa hiukkasmuodostusta. Tässä mittauskampanjassa käytettiin tavallisesti primäärilaimentimena PTD-laimenninta. Huokoisen putkilaimentimen laimennusilma lämmitettiin 30 °C:een ja laimennussuhde pyrittiin vakioimaan arvoon 12. PTD-laimentimessa laimennusilma sekoittuu näytteen joukkoon virtauksen ulkoreunoilta huokoisen materiaalin läpi. PTD-laimentimen jälkeen näyte kulkee viipymäaikakammioon, jossa näyteaerosolin laimentumisen ja jäähtymisen aikaansaamat prosessit tapahtuvat.

Osana mittauspäivistä käytettiin ilmakehässä tapahtuvaa sekundääriaerosolin muodostusta matkivaa läpivirtauskammiota (PAM tai TSAR, kts. 4.4.1). Läpivirtauskammiossa tapahtuvat hapetusreaktiot vaativat näytteen NO<sub>x</sub>-pitoisuuden olevan alhainen, noin 11 ppm. Tästä syystä osana mittauspäivistä käytettiin primäärilaimentimena ejektorilaimenninta, jolla saavutettiin korkeampi laimennussuhde. Ejektorissa puhdas laimennusilma virtaa suurella nopeudella ejektorikurkun ohi. Virtauksen aiheuttama alipaine imee näytteen kurkun läpi sekoitusosaan, jolloin näytevirtaus laimentuu välittömästi laimennusilman kanssa. (Dekati 2014) Ejektorilaimentimien toimintaperiaate on esitetty kuvassa 4.2.



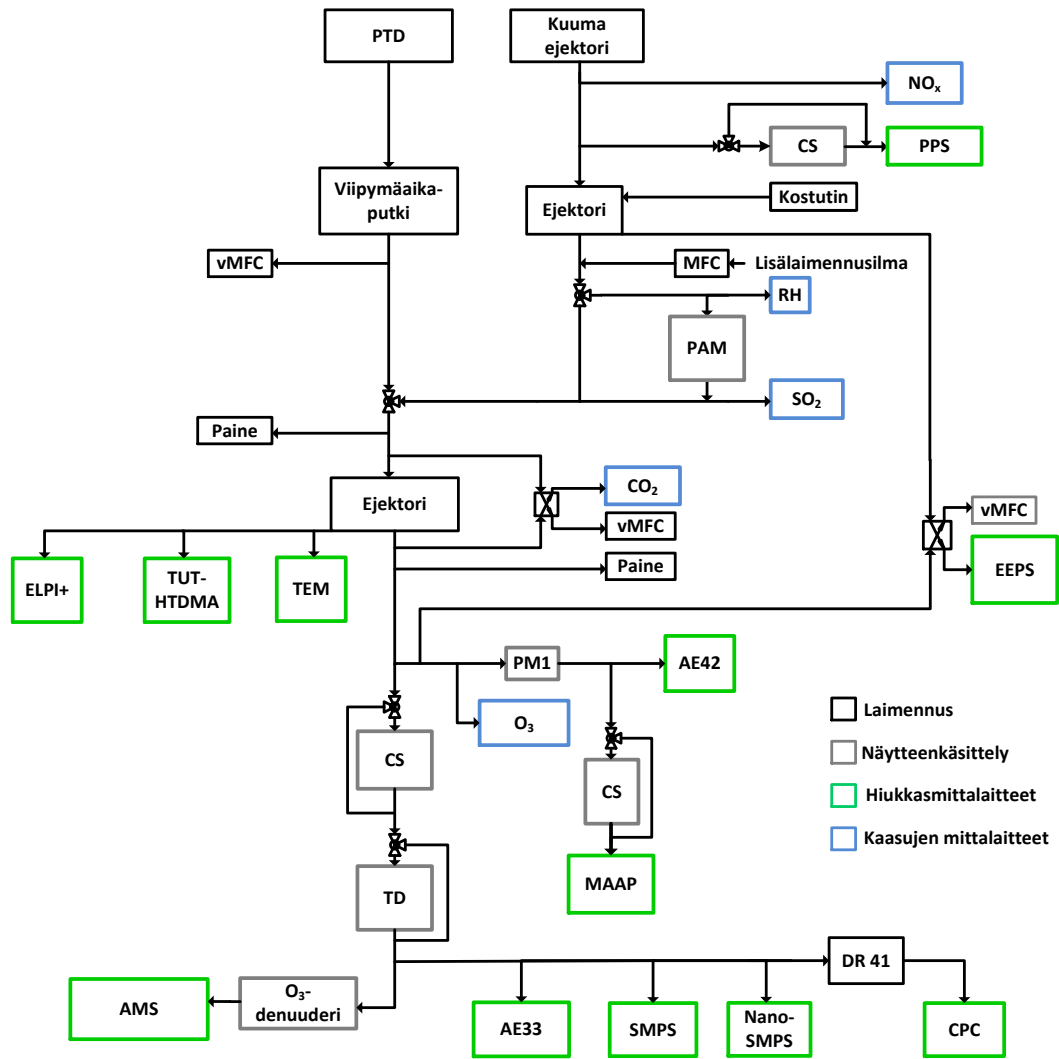
**Kuva 4.2** Periaatekuva ejektorilaimentimen toiminnasta. Pürretty mukailen lähdeittä Dekati (2014).

Tuplaejektorilaimennin koostui kahdesta ejektorista, joista ensimmäinen oli kuu-

ma ejektorilaimennin. Kuumen ejektorilaimentimen laimennusilma lämmitettiin 350 °C:een ja sen nimellinen laimennussuhde oli 4,5. Jälkimmäisen ejektorin nimellinen laimennussuhde oli 8. Käytettäessä läpivirtauskammiota jälkimmäisen ejektorin laimennusilmalle käytettiin kostutinta. Ennen läpivirtauskammiota näytteen joukkoon oli mahdollisuus lisätä vielä laimennusilmaa, jonka virtaus valittiin massavirtasäätimen avulla. Näin pystyttiin vakioimaan läpivirtauskammioon kulkevan näytteen  $\text{NO}_x$ -pitoisuus halutulle tasolle. Jotta näytevirtausta riittäisi kaikille mittalaitteille, ja jotta näytteen pitoisuus olisi tarpeeksi pieni suurta laimennuskerrointa vaativille mittalaitteille, käytettiin kummassakin tapauksessa vielä sekundäärilaimennusta. Sekundäärilaimentimena toimi Dekati-ejektorilaimennin, jonka nimellinen laimennussuhde oli 8.

### 4.3 Mittausjärjestely

Näytelinjat ja näytteenkäsittely sekä mittauskampanjan aikana PTD- sekä tuplaejektorilaimennuksen jälkeen mitanneet laitteet on esitetty kuvassa 4.3. Normaali-tapauksessa näyte kulki PTD-laimentimelta viipymäaikaputken kautta ejektorille. Läpivirtauskammiolta (PAM) tuleva näytelinja oli tällöin irrotettuna ja vain PPS-anturi mittasi kuumalta ejektorilaimentimelta tulevaa näytettä. Ejektorin jälkeen näytteestä oli mahdollista poistaa haihtuvat yhdisteet katalyyttisen erottimen tai termodenuuderin avulla. Päivinä, joina tutkittiin muodostuvaa sekundääriaerosolia, PTD-laimennin ja viipymäaikaputki irrotettiin mittausjärjestelystä ja näyte otettiin kaikille laitteille tuplaejektorilaimentimen kautta. Reaaliaikaisesti mittaavalla moottorin pakokaasun hiukkaskokoluokittelijalla (EEPS) oli mahdollista monitoroida näytettä sekä ennen läpivirtauskammiota että sen jälkeen. Laimennussuhde määritettiin  $\text{CO}_2$ -mittauksesta muille laitteille paitsi PPS-anturille, jolle laimennus määritettiin  $\text{NO}_x$ -mittauksesta. Ennen PPS- ja MAAP-laitteita haihtuvat yhdisteet oli mahdollisuus poistaa näytteestä erillisten katalyyttisten erottimien avulla. Sekundäärilaimentimena toimivan ejektorin toimintaa voitiin tarkkailla painemittauksen perusteella. Mittalaitteet sekä näytteenkäsittelymenetelmät on esitelty tarkemmin luvuissa 4.5 ja 4.4.



*Kuva 4.3 Mittausjärjestely ja laitteiden paikat mittauskampanjan aikana. Lyhenteet MFC ja vMFC merkitsevät puhaltavia ja vakuuimassavirtasäätimiä.*

Laitteet pyrittiin sijoittamaan mahdollisimman lähelle näytteenottoaikkaa. Mittauksissa käytetyt näytelinjat olivat joko kuparia tai sähköä johtavaa Tygon-letkua.

#### 4.4 Näytteenkäsittely

Moottorilta tulevaa näytettä voitiin käsitellä poistamalla siitä haihtuvat yhdisteet tai johtamalla se ilmakehässä tapahtuvaa aerosolinmuodostusta imitoivan läpivirtauskammion kautta.

#### 4.4.1 Lämpivirtauskammio

Sekundääriaerosolilla tarkoitetaan aerosolin kaasujen hapettuessa syntyviä hiukkasia. Hapetustuotteet voivat muodostaa alhaisen haihtuvuuden omaavia yhdisteitä, jotka joko nukleoituvat tai tarttuvat olemassa oleviin hiukkasiin. Lämpivirtauskammioiden tarkoituksena on tutkia sekundääriaerosolin muodostumista ilmakehän hapettavissa olosuhteissa. Lämpivirtauskammiossa voidaan saada aikaan olosuhteet, joissa aerosolinäyte käy lyhyessä ajassa läpi samat prosessit, jotka tapahtuisivat ilmakehässä useiden päivien aikana. Kammioon syötetään ilmakehässä esiintyviä hapettimia otsonia ( $O_3$ ), hydroksyyliä (OH) sekä hydroperoksyylia ( $HO_2$ ). Lisäksi näyte altistetaan kammion sisällä UV-valolle. Muuttamalla UV-valojen jännitettä sekä vallitsevaa suhteellista kosteutta, voidaan muuttaa näytteen kokemaa valokemiallista ikää. Lämpivirtauskammiota voidaan kutsua myös nimellä PAM-kammio. Termillä PAM (engl. Potential Aerosol Mass) tarkoitetaan suurinta hiukkasmassaa, joka voi syntyä prekursorikaasujen hapettuessa ilmakehässä. (Kang *et al.* 2007)

Tässä mittauskampanjassa käytettiin pääasiallisesti Ilmatieteenlaitoksen PAM-kammiota. Virtaus kammion läpi oli 6–7 l/min, lämpötila 25 °C, suhteellinen kosteus 25–30 % ja  $O_3$ -konsentraatio 13–20 ppm. Kammion UV-lampuille käytettiin jännitettä 230 V, mutta joitakin mittauksia tehtiin lisäksi 190 V jännitteellä. Laskettu valokemiallinen ikä kammion läpi kulkeneelle näytteelle vastasi 2–6 päivää ilmakehässä. Osana mittauspäivistä PAM-kammion sijaan käytettiin TTY:n laminaarisesta TSAR-lämpivirtauskammiota (engl. TUT Secondary Aerosol Reactor) (Simonen 2015).

#### 4.4.2 Termodenuuderin ja Catalytic Stripper

Termodenuuderissa (engl. Thermodesorber, TD) näyte kuumennetaan ensin korkeintaan 300 °C lämpötilaan, jolloin haihtuvat (engl. volatile) ja osittain haihtuvat (engl. semi-volatile) yhdisteet höyrystyvät. Swanson ja Kittelson (2010) määrittivät osittain haihtuviksi yhdisteet, jotka haihtuvat muutaman sekunnin kuluessa 300 °C lämpötilassa. Haihtuvien yhdisteiden höyrystymisen jälkeen näyte johdetaan aktiivihiehellä vuorattuun putkeen. Koska aerosolinäytteen hiukkasten diffuusionopeus on paljon hitaampi kuin höyrystyneillä yhdisteillä, vain haihtuvat yhdisteet adsorboituvat aktiivihieheen ja hiukkaset kulkevat ulos virtauksen mukana. Näyttekanavan sisäpuolella kulkeva ilmavirtaus jäädyttää näytteen takaisin mittalaitteille

sopivaan lämpötilaan. (Dekati 2003) Tässä mittauskampanjassa termodenuuderia käytettiin 265 °C lämpötilassa. Lisäksi termodenuuderin avulla tehtiin lämpötilarampeja, joissa termodenuuderi lämmitettiin ensin noin 300 °C lämpötilaan ja mitattiin jäähtyvän termodenuuderin läpi kulkevaa näytettä.

Haihtuvat yhdisteet voidaan poistaa näytteestä myös katalyyttisesti. Katalyyttinen erotin (engl. Catalytic Stripper, CS) on hapetuskatalyytti, joka poistaa osittain haihtuvat, tyypillisesti orgaanisesta hiilestä muodostuvat yhdisteet dieselmoottorin pakokaasusta (Swanson ja Kittelson 2010). Tässä työssä käytetty CS on kehitetty tutkimuskäyttöön, mutta käytettyä erotinta muistuttava CS on karakterisoitu artikkelissa Amanatidis *et al.* (2013). Katalyyttistä erotinta käytettiin lämmitettynä 350 °C lämpötilaan. PPS- ja MAAP-laitteiden edessä olleet katalyyttiset erottimet olivat Pegasor:n valmistamia (Pegasor 2016).

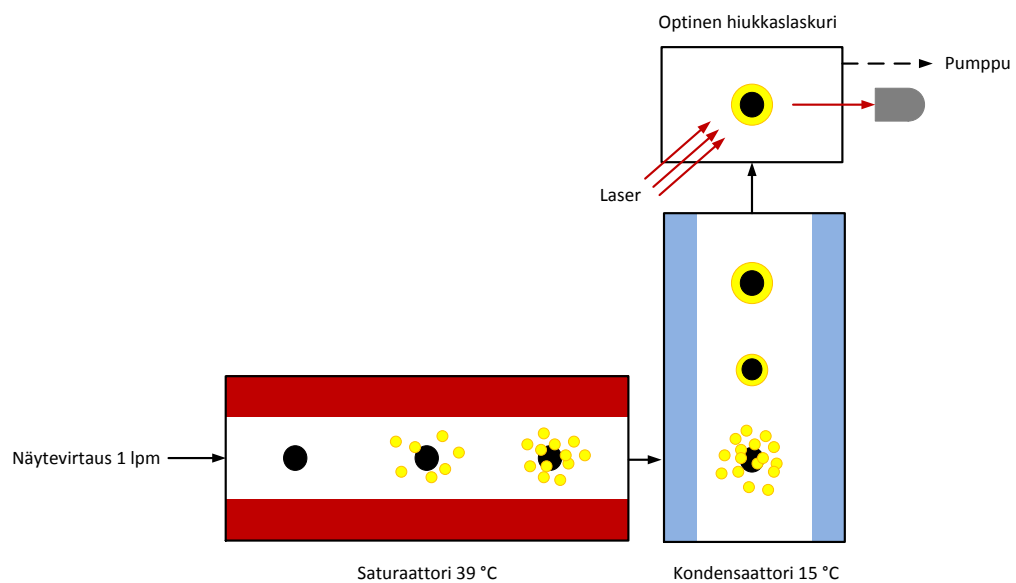
## 4.5 Mittalaitteet

Käydään seuraavaksi läpi mittausjärjestelyyn kuuluneet mittalaitteet toimintaperiaatteineen. Laite-esittelyssä painotetaan hiukkasmittalaitteita, joilla mitattuja tuloksia esitellään myöhemmin tässä työssä.

### 4.5.1 CPC

Kondensatiohiukkaslaskurit (engl. Condensation Particle Counter, CPC) hyödynnevät hiukkasten kykyä kasvaa ylikylläisessä höyryssä. Kondensatiohiukkaslaskurissa aerosolihiukkaset kasvatetaan kylläisen vesi- tai alkoholihöyryn avulla optisesti detektoitavaan hiukkaskokoon. (Hinds 1999) Jatkuvaa virtausta mittaavat CPC:t koostuvat saturaattorista, kondensatio-osasta sekä hiukkasdetektorista. Saturaattorissa hiukkasten kasvattamiseen käytetty alkoholi höyrystetään lämmittämällä. Aerosoli kuljetetaan saturaattorin läpi ja viipymäaika saturaattorissa valitaan niin, että poistuessaan saturaattorista aerosoli on kyllästynyt alkoholihöyryllä saturaattorin lämpötilassa. Kasvatusalkoholina käytetään yleensä etanolia tai butanolia, sillä ne ovat kohtalaisen suuria molekyyliä, joiden kulkeutuminen diffuusiolla kondensattorin seinämille on pientä, jolloin konsentraatio pysyy korkeana. Kondensattori on putki, joka pidetään saturaattoria viileämmässä lämpötilassa jäähdyttämällä seinämiä. Kondensattorissa saadaan aikaan höyryn ylikyllästystila jäähdyttämällä virtausta adiabaattisella laajentumisella, sekoittamalla lämmin ja kylmä virtaus

tai johtamalla virtaus jäädytetyn kanavan läpi. Kylläinen höyry aktivoi hiukkasten kondensaatiokasvun ja ne muodostavat pisaroita. Kondensaattorissa kaikki läsnäolevat hiukkaset kasvavat alkuperäisestä koostaan huolimatta ylikylläisessä höyryssä samaan, noin  $10\ \mu\text{m}$  hiukkaskokoon, joka on optisesti havaittava. CPC:llä pystytään detektoimaan myös ultrapieniä, eli halkaisijaltaan alle  $100\ \text{nm}$  hiukkasia. Uudemmissa CPC-laitteissa hiukkaset havainnoidaan yksitellen optisessa detektorissa, joka havaitsee hiukkasen sen sirottaman valon perusteella. Laskemalla yhteen signaalit yksittäisistä hiukkasista, saadaan selville hiukkasten kokonaiskonsentraatio. (Hinds 1999; Cheng 2011) Kondensaatiohiukkaslaskurin toimintaperiaate on esitetty alla kuvassa 4.4.



**Kuva 4.4** Kondensaatiohiukkaslaskurin toimintaperiaate. Lähde Airmodus (2016) mukaillen

Tässä työssä kuvatussa mittauskampanjassa oli käytössä kondensaatiohiukkaslaskuri Airmodus CPC A20. Lisäksi SMPS- sekä TUT-HTDMA-laitteistojen osana olivat käytössä mallit TSI 3776 UCPC (Ultrafine Condensation Particle Counter), TSI 3775 CPC sekä TSI 3025 CPC. Kaikki käyttävät kasvatusnesteenä n-butanolia. Airmodus A20 kondensaatiohiukkaslaskuri kasvattaa hiukkaset optisesti havaittavaan kokoon ja detektoi ne sitten optisella laskurilla. Sillä voidaan laskea kiinteät tai nestemäiset aerosolihukkaset kokoalueella  $7\ \text{nm}$ – $1\ \mu\text{m}$ . Höyryn ylikyllästystila saadaan aikaan jäädyttämällä lämmintä, kylläistä höyryä sisältävää ilmaa kunnes

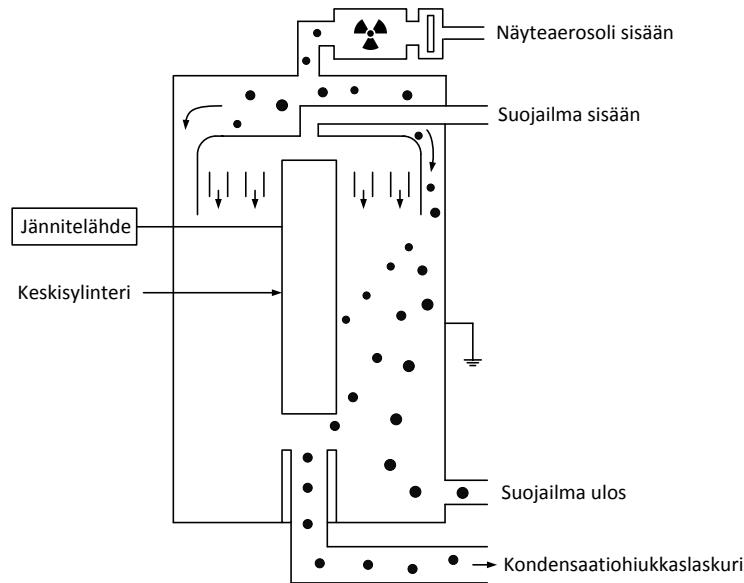
höyry alkaa kondensoitua hiukkasten pinnalle. Syntyneet pisarat detektoidaan yksitellen optisesti niiden sirottaman valon perusteella. A20 detektoi hiukkaset yksitellen, kun aerosolin hiukkaskonsentraatio on välillä  $0-3 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ . Konsentraation ollessa  $3 \times 10^4-1 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$  optinen laskija detektoi hiukkaset ryppäissä ja käyttää korjausfunktioita oikean konsentraation määrittämiseen. Korkeammilla konsentraatioilla näyte on laimennettava ennen johtamista laitteelle. Näissä mittauksissa A20 CPC:n edessä käytettiin lisälaimentimena yhtä tai kahta HEPA-suodattimesta rakennettua siltalaimenninta, joiden laimennussuhteet olivat 41 ja 10. A20 CPC:n nimellinen näytevirtaus on 1 l/min ja näytevirtauksen vakioiminen tapahtuu kriittisen aukon avulla. (Airmodus 2014)

#### 4.5.2 DMA ja SMPS

Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Differential Mobility Analyzer, DMA) on laite, jossa hiukkaset luokitellaan niiden sähköisen liikkuvuushalkaisijan perusteella. Kun hiukkaset varataan diffuusiovarauksella tunnetuissa olosuhteissa, tietyn kokoisen hiukkasen varautumistodennäköisyys tunnetaan. Hiukkaskokojakauma voidaan tällöin määrittää mittaamalla kutakin sähköistä liikkuvuuskokoa vastaavien hiukkasten lukumäärä. Diffuusiovarautumisella tarkoitetaan aerosolin ja ionien sekoittumista niin, että ionit törmäävät hiukkasiin Brownin liikkeen ansiosta. Kohdatessaan hiukkasen, ne kiinnittyvät hiukkasen pintaan ja varaavat hiukkasen. Hiukkasten diffuusiovaraamiseen ennen DMA:ta käytetään usein aerosolin neutraloijaa. Neutraloija on metallinen sylinteri, joka sisältää radioaktiivisen lähteen, kuten polonium-210- tai krypton-85-kaasua. Radioaktiivinen kaasu ionisoi ilmamolekyylejä sylinterin sisällä olevassa kammiossa. Neutraloijassa varautuneiden hiukkasten jakauma noudattaa Boltzmannin varausjakaumaa. (Hinds 1999)

Differentiaalinen liikkuvuuskokoluokittelija koostuu kahdesta samankeskeisestä sylinteristä, joiden välillä on sähkökenttä. Hiukkaset saapuvat luokittelijaan ulomman sylinterin yläosassa olevasta tuloaukosta. Näyte johdetaan ensin impaktorille, joka poistaa haluttua hiukkaskokoa suuremmat hiukkaset. Sen jälkeen aerosoli johdetaan neutraloijan läpi. Liikkuvuuskokoluokittelijaan syötetään myös suojailmavirtaus, joka erottaa aluksi näytevirtauksen keräävästä sisänsylinteristä. Varatut hiukkaset ajautuvat hallitsevassa sähkökentässä kohti sisempää sylinteriä. Sähkökenttä erottelee hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuskoon mukaan, ja vain halutun liikkuvuuskoon omaavat hiukkaset päätyvät kokoluokittelijan alaosaan sijaitsevaan rakkoon. Suurin osa raon läpi kulkevista hiukkasista on yksinkertaisesti varattuja ja

kooltaan monodispersejä. Hiukkaset, joiden sähköinen liikkuvuus on suurempi, ajautuvat keskisynterille ennen valitsinta ja hiukkaset, joiden liikkuvuus on pienempi, poistuvat suojailmavirtauksen mukana. DMA:n rakenne on esitetty kuvassa 4.5.



**Kuva 4.5** Differentiaalisen liikkuvuuskokoluokittelijan toiminta. Piirretty lähdettä Hinds (1999) mukaillen.

Ulompi DMA:n sylintereistä on maadoitettu ja sisemmän tangon jännitettä voidaan muuttaa 10–10 000 V välillä. Valittu sähköinen liikkuvuus koko voidaan määrittää, kun tiedetään sisemmän sylinterin jännite sekä näyte- ja suojailmavirtausten suuruus. Kun monodispersi aerosoli johdetaan kondensaatiohiukkaslaskuriin, saadaan tietyn liikkuvuuskoon hiukkasten lukumäärä. Kun hiukkasten varausjakauma ennen DMA:ta on tunnettu, voidaan tehdä korjaukset monivarautuneille hiukkasille. Hiukkaskokojakauma voidaan mitata kokonaisuudessaan muuttamalla liukuvasti DMA:n sisemmän sylinterin jännitettä. Laitteiden yhdistelmästä käytetään tällöin nimeä pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer). Mittaus voidaan suorittaa myös muuttamalla DMA:n sisäsynterin jännitettä portaittain, jolloin käytetään nimeä DMPS (engl. Differential Mobility Particle Sizer). (Wang ja Flagan 1990; Hinds 1999)

Tässä mittauskampanjassa käytettiin kahta pyyhkäisevää liikkuvuuskokoluokittelijaa, joista käytetään tässä työssä nimiä SMPS ja nano-SMPS. SMPS:n muodostivat



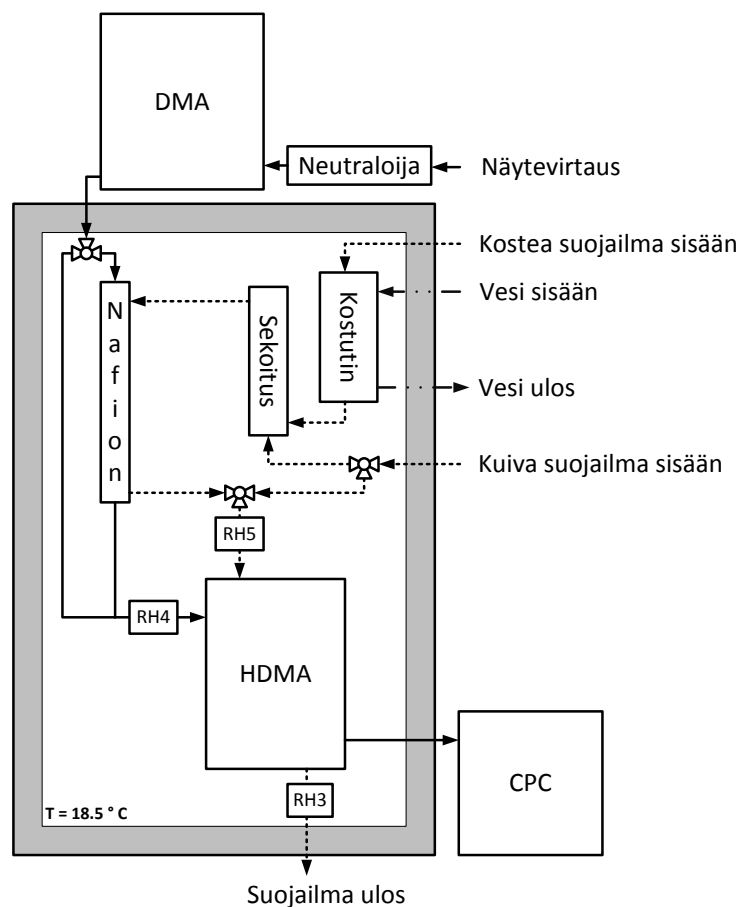
TSI:n Electrostatic Classifier 3071A DMA sekä TSI:n CPC 3775. SMPS:ssa käytettiin suojailmavirtausta 6 l/min ja näytevirtausta 0,6 l/min, jolloin laitteen mittausalue on 9,8–414 nm. Nano-SMPS:n DMA ja CPC olivat TSI Nano-DMA 3085 ja TSI UCPC 3776, joissa näytevirtaus oli 1,50 l/min ja DMA:n suojailmavirtaus 15 l/min. Nano-SMPS:lla voitiin mitata hiukkasia kokoalueelta 2–64 nm. Molemmissa laitteissa käytettiin krypton-85-neutraloijaa.

### 4.5.3 TUT-HTDMA

Kahta DMA:ta voidaan käyttää peräkkäin tutkimaan prosesseja, jotka muuttavat hiukkasten kokoa. Hiukkasten koko voi muuttua esimerkiksi haihtumisen, kondensaatiokasvun tai kemiallisten reaktioiden seurauksena. Ensimmäistä DMA:ta käytetään tuottamaan monodispersi aerosoli. Tämän jälkeen aerosoli altistetaan hiukkaskasvua tai kutistumista aiheuttavalle prosessille ja lopuksi uusi hiukkaskoko mitataan toisen DMA:n sekä CPC:n avulla. Menetelmästä käytetään nimeä tandem-DMA (TDMA). Metodi toimii parhaiten hiukkasille, jotka ovat kokoalueella 0.01–0.2  $\mu\text{m}$ . (Hinds 1999) Hiukkasten hygroskooppisuutta eli kykyä absorboida vettä voidaan tutkia niin kutsutulla hygroskooppisuustandemliikkuvuusanalysointorilla eli HTDMA:lla (engl. Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer). TTY:n Aerosolifysiikalla käytössä olevasta hygroskooppisuusliikkuvuusanalysointorista käytetään tässä työssä nimeä TUT-HTDMA. TUT-HTDMA koostuu kahdesta DMA:sta, lämpötila- ja RH-kontrolloidusta hiukkaskasvattimesta, sekä kondensaatiohiukkaslaskurista.

TUT-HTDMA:n ensimmäisen DMA:n (Nano DMA 3085) avulla voidaan valita näytteestä se hiukkaskoko, jonka kasvua halutaan tutkia. Näissä mittauksissa tutkittavaksi hiukkaskooksi valittiin mittaustilanteessa SMPS:n avulla määritetyn hiukkasjakauman korkeimman moodin keskikohta. Kun DMA:n näyte- ja suojailmavirtaus tunnetaan, voidaan haluttu hiukkaskoko valita muuttamalla DMA:n sisemmän sylinterin jännite vastaavaan vakioarvoon. Ensimmäisestä DMA:sta näyte johdetaan kasvatinosaan, jossa näyte sekoitetaan kostean suojailmavirtauksen kanssa Nafion-putkessa. Suojailmavirtauksen kosteudensäätö tapahtuu sekoittamalla kahta ilmavirtausta, joista toinen kulkee kostuttimen läpi. Haluttu kosteus voidaan valita säätämällä kostean ja kuivan ilmavirtauksen osuuksia massavirtasäätimillä. Kostutettu näyte johdetaan tämän jälkeen toiseen DMA:han (Vienna DMA), joka on kytketty kondensaatiohiukkaslaskuriin (TSI CPC 3025). DMA ja CPC toimivat yhdessä

differentiaalisena liikkuvuusokoluokittelijana. Toisin kuin SMPS, DMPS ei muuta DMA:n jännitettä liukuvasti, vaan askelittain. HTDMA-mittauksessa DMPS:n avulla voidaan ensin haarukoimalla määrittää kasvaneiden hiukkasten uusi hiukkaskoko, ja tämän jälkeen mitata kokojakauma tarkasti olennaiselta hiukkaskokoalueelta. Näytteen suhteellista kosteutta monitoroidaan RH-antureiden (SHT75 Sensirion) avulla. Suhteellinen kosteus mitataan näytteestä ja suojailmasta ennen HDMA:ta sekä HDMA:sta poistuvasta näytevirtauksesta. Laitteen seinämät on eristetty ja lämpötilaa säädetään peltier-elementin avulla, jotta kosteusolosuhteet pysyisivät mahdollisimman vakaina. Kaaviokuva käytetystä mittaustalitteistosta on esitetty kuvassa 4.6. Lisätietoa TUT-HTDMA-laitteistosta löytyy julkaisuista Happonen *et al.* (2013a) ja Happonen *et al.* (2013b).



**Kuva 4.6** Kaaviokuva TUT-HTDMA-mittaustalitteistosta.

Hygroskooppiset hiukkaset voivat kasvaa jo 40 %:n ilmankosteudessa, mutta aiemmissa hygroskooppisuustutkimuksissa on usein valittu suhteelliseksi kosteudeksi noin

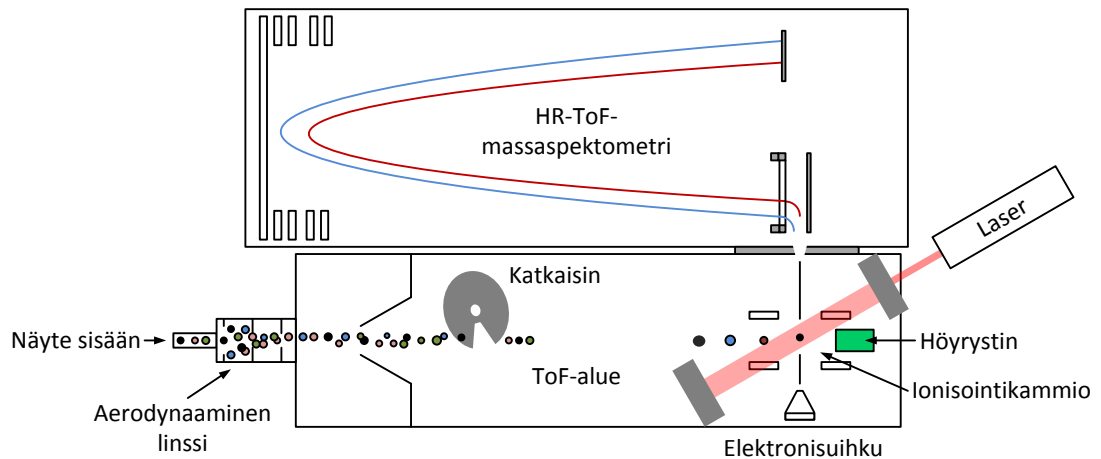
90 %. (Swietlicki *et al.* 2008; Wiedensohler *et al.* 2012) Näissä mittauksissa suhteelliseksi kosteudeksi pyrittiin alunperin valitsemaan kosteus 90–95 %:n väliltä. Korkea kosteuspitoisuus aiheutti kuitenkin ongelmia DMPS:n toiminnassa, ja jännitemittausten perusteella vaikutti siltä, että DMA:n suojaailman kosteuden ollessa yli 86 %, DMA:n keskisynterän jännitteen kasvattaminen aiheutti läpilyönnin DMA:n sylinterissä. Jotta DMA:n oikea toiminta voitiin varmistaa, käytettiin seuraavissa mittauksissa RH-arvoa väliltä 80–84 %. Kasvattimen RH-anturit kalibroitiin ennen mittauskampanjan alkua. Koska läpilyöntiongelman perusteella vaikutti siltä, että ilman kosteus kasvattimessa ja DMA:ssa saattaisi olla todellisuudessa korkeampi kuin RH-anturien näyttämä, tarkistettiin RH-anturien kalibrointi vielä mittauskampanjan jälkeen. RH-antureille käytetyt lopulliset sovitteet laskettiin ennen mittauskampanjaa ja mittauskampanjan jälkeen tehtyjen kalibrointien perusteella ja sovitteet on esitetty liitteessä B. Kalibroinnissa verrokkilaitteena käytettiin Vaisalan dewpoint meter MI70 -anturia.

#### 4.5.4 Aerosolimassaspektrometri

Tässä mittauskampanjassa käytetty aerosolimassaspektrometri oli Ilmatieteenlaitoksen SP-AMS (engl. Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer). SP-AMS on yhdistelmä kahdesta mittalaitteesta, yksittäisiä nokihiukkasia mittaavat fotometrillä (engl. Single Soot Particle Photometer, SP2) sekä korkearesoluutioisesta lentoaika-aerosolimassaspektrometrillä (engl. High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, HR-ToF-AMS). SP-AMS on kehitetty tutkimaan kuumankestävää mustaa hiiltä (engl. refractory black carbon, rBC).

HR-ToF-AMS mittaa jatkuvatoimisesti alle 1  $\mu\text{m}$  kokoisten hiukkasten kemiallista koostumusta ja hiukkaskokoa. Laitteelle tuleva aerosoli johdetaan aerodynaamiselle linssille, josta hiukkaset johdetaan ohuena nauhana ionisointikammioon. Aerosolin sisältämä kaasu poistetaan vakuumpumppujen avulla, jolloin vain hiukkasten sisältämät alkuaineet detektoidaan. Katkaisin erottelee saapuvan näytteen ja ToF-alueella erikokoiset hiukkaset erottuvat näytteestä lentoaikansa perusteella. Ionisointikammiossa aerosolihiuksat höyrystetään ensin termisesti noin 600 °C lämpötilassa käyttäen resistiivisesti kuumennettavaa wolframhöyrystintä. Tällä mekanismilla ei voida kuitenkaan detektoida hiukkaskomponentteja, kuten mustaa hiiltä ja metalleja, jotka ovat haihtumattomia 600 °C lämpötilassa. SP-AMS:ssa hiukkasten haihduttamiseen voidaan käyttää joko wolframhöyrystintä tai vaihtoehtoisesti aallonpituutta 1064 nm käyttävää laseria. Laserilla pystytään höyrystämään sekä

musta hiili -hiukkasten ydin että mahdollisesti hiukkasten pinnalla olevat komponentit, kuten sulfaatti, nitraatti ja orgaaniset yhdisteet. Syntyvä höyry ionisoidaan elektronisuihkun avulla ja ionit detektoidaan korkearesoluutioisella HR-ToF-massaspektrometrillä. (Onasch *et al.* 2012). Kuvassa 4.7 on esitetty yksinkertaistetusti SP-AMS:n toimintaperiaate.



**Kuva 4.7** SP-AMS:n toimintaperiaate. Piirretty mukailien lähettä (Aerodyne Research 2016)

SP-AMS mittaa yhden minuutin aikaresoluutiolla ja sillä voidaan detektoida hiukkaset, joiden koko on noin 30 nm – 2,5 µm.

#### 4.5.5 Muut hiukkasmittalaitteet

ELPI+ (engl. Electrical Low Pressure Impactor) on sähköinen alipaineimpaktori, jolla voidaan mitata hiukkaskokojakaamaa reaaliajassa. Impaktorissa aerosolivirtaus kulkee suuttimen läpi ja kohtaa sen jälkeen virtausta vastaan kohtisuoran impaktiolevyn. Hiukkaset, joiden aerodynaaminen halkaisija ylittää tietyn arvon, eivät pysty seuraamaan virtausta vaan törmäävät impaktiolevyyn. Tällöin impaktori kerää virtauksesta tiettyä aerodynaamista kokoa suuremmat hiukkaset ja tätä tiettyä kokoa pienemmät hiukkaset kulkevat virtauksen mukana ulos impaktorista. Impaktorin keräystehokkuus noudattaa S-käyrää, mutta useimmille impaktoreille keräystehokkuus voidaan olettaa askelfunktioksi. Hiukkaskokoa, jolla impaktorin keräystehokkuus on

50 %, kutsutaan leikkausrajaksi ja merkitään  $d_{50}$ . Kaskadi-impaktorissa useita impaktoreita on asetettu peräkkäin impaktoriasteiksi niin, että ylimmän asteen leikkausraja on suurin. Leikkausraja pienenee kullakin asteella, jolloin kaskadi-impaktori pystyy erottamaan aerosolin hiukkaset useisiin kokoluokkiin. Kunkin asteen oletetaan keräävän kaikki ne hiukkaset, joiden halkaisija on leikkausrajaa suurempi. (Keskinen *et al.* 1992; Hinds 1999) ELPI+:-ssa hiukkaset varataan ensin unipolaarisesti koronavaraajalla, jonka jälkeen ne johdetaan kaskadi-impaktoriin. Laitteen esikatkaisuimpaktori poistaa ensin näytteestä yli  $10 \mu\text{m}$  hiukkaset. Kaskadi-impaktorissa hiukkaset lajitellaan niiden aerodynaamisen koon perusteella 14 kokoluokkaan. 13 impaktoriastetta keräävät kokoluokkaa  $17 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$  olevat hiukkaset ja viimeisenä oleva suodatinaste mittaa tätä pienemmät,  $6 - 17 \text{ nm}$  kokoiset hiukkaset. Toisistaan eristettyihin impaktoriasteisiin on kytketty elektrometrit, jotka mittaavat kullekin asteelle keräytyneiden, varattujen, hiukkasten aiheuttaman sähkövirran. Syntyvä virta on verrannollinen asteelle keräytyvien hiukkasten sähkövaraukseen. Kun hiukkasten varausjakauma ja varautumistehokkuus tunnetaan, saadaan selville hiukkaslukumäärä kullakin asteella. (Dekati 2011; Järvinen *et al.* 2014)

Moottorin pakokaasun hiukkaskokoluokittelija (engl. Engine Exhaust Particle Sizer, EEPS) on sähköiseen liikkuvuuskokoon perustuva luokittelija, joka mittaa hiukkaskokojakaumaa reaaliaikaisesti. Saapuva näyte johdetaan ensin sykloniin, joka erottaa näytteestä yli  $1 \mu\text{m}$  kokoiset hiukkaset. Tätä pienemmät hiukkaset johdetaan sähköiseen diffuusiovaraajaan, jonka tuottamat ionit varaavat hiukkaset tunnettuun varausjakaumaan. Varatut hiukkaset johdetaan pyöreän suuaukon kautta kahdesta samankeskisestä sylinteristä muodostuvaan luokittelijaan. Luokittelijan ulompi sylinteri koostuu rengasmaisista, toisistaan eristetyistä elektrodeista. Suojailmavirtaus erottaa näytevirtauksen elektrodeista. Sisempi sylinteri on yhdistetty positiiviseen jännitelähteeseen, jolloin luokittelijaan syntyy sähkökenttä. Positiiviset hiukkaset kulkevat tällöin luokittelijassa keskisynteristä poispäin, osuen elektrodirenkaisiin. Kullekin eri liikkuvuuskokoa vastaavalle elektrodille osuneiden hiukkasten lukumäärä voidaan laskea niiden synnyttämän sähkövirran ja tunnetun varausluvun perusteella. EEPS mittaa hiukkasia kokoalueella  $5,6 - 560 \text{ nm}$  ja luokittelijassa hiukkaset jaetaan 32 kokoluokkaan. (TSI 2015)

PPS-M (engl. Pegasor Particle Sensor M) on rakenteeltaan osittain ejektoria muistuttava sensori, jonka toiminta perustuu näyteaerosolin hiukkasten varaamiseen ja varautuneiden hiukkasten mittaamiseen. Tuleva näyte kulkee ensin sykloniin, jolla poistetaan liian isot hiukkaset ja estetään sensorin kuonaantuminen. Ionilähteen

läpi kulkenut ilmavirtaus imee näytteen ejektoriosaan, jossa hiukkaset varautuvat diffuusiolla. Virtaus kulkee seuraavaksi niin kutsutun ioniloukun läpi. Ioniloukku on sähkökenttä, jossa ylimääräiset ionit poistetaan virtauksesta. Varautuneet hiukkaset kulkevat elektrometrille, joka mittaa hiukkasten mukana poistuvan virran. (Rostedt *et al.* 2014)

Mittausjärjestelyssä oli AMS:in lisäksi mukana kolme muuta mustan hiilen mitta-laitetta; etalometrit (mallit Magee Scientific AE42 ja Magee Scientific AE43) sekä monikulma-absorptiofotometri (engl. Multi-Angle Absorption Photometer, MAAP). Etalometrit mittaavat mustan hiilen pitoisuutta perustuen sen kykyyn absorboida valoa. Hiukkasnäytettä kerätään suodatinpaperinauhalle ja kun hiukkasia on kertynyt kohtaan riittävän paljon, suodatinnauhasta siirtyy keräyskohtaan puhdas suodatin. Suodatinpaperille kerääntyneen mustan hiilen määrä määritetään mittaamalla suodattimen läpi pääsevän valon intensiteettiä. Etalometrit mittaavat absorptiota usealla eri aallonpituusalueella ja aallonpituuden 880 nm absorptio tulkitaan mustan hiilen aiheuttamaksi. AE33 kerää näytettä kahdelle rinnakkaiselle keräyalustalle. (Magee Scientific 2016)

Mittauksissa käytetty monikulma-absorptiofotometri oli Thermo Scientific MAAP 5012. Monikulma-absorptiofotometrin toiminta perustuu sekä valon absorption että sironnan ja heijastumisen mittaamiseen. Näytteen kerääminen tapahtuu samoin kuten etalometreissä suodatinnauhalle ja laite käyttää 670 nm aallonpituista valoa absorption mittaamiseen. Absorption lisäksi heijastunutta ja sironnutta valoa mitataan eri kulmissa olevilla fotodetektoreilla, jolloin voidaan korjata mitattuun absorptioon sironnan ja heijastumisen vaikutus. (Thermo Scientific 2016)

#### 4.5.6 Kaasujen mittaus

Näytteen hiilidioksidipitoisuutta mitattiin Sick Maihak -merkkisellä SIDOR-moni-kaasuanalysointilaitteella. SIDOR on jatkuvasti mittaava, näytteitä ottava kaasuanalysointilaitte, joka mittaa CO<sub>2</sub>-pitoisuutta kahdella infrapuna-anturilla. Mittaus perustuu NDIR-menetelmään (engl. Non-Dispersive Infrared), jossa mitattavan kaasun pitoisuus voidaan määrittää perustuen sen kykyyn absorboida tiettyjä infrapuna-valon aallonpituuksia. Toinen infrapuna-antureista mittaa CO<sub>2</sub>-pitoisuutta tarkasti aina pitoisuuteen 5000 ppm asti ja toinen tätä suuremmilla pitoisuuksilla 15 %:iin asti. (MAIHAK 2006) Laite kalibroitiin ennen mittauskampanjaa, ja kampanjan aikana nollatasoa monitoroitiin typpimittauksilla. Näytteen laimeneminen

ennen mittalaitteita määritetään mitattujen hiilidioksidipitoisuuksien perusteella. SIDOR-analysaattorilla mitattiin vuorotellen kahdesta eri mittauspaikasta ennen ja jälkeen sekundäärilaimentimena toiminutta ejektorilaimenninta. Lisäksi laimennusilmana toimineen paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuus mitattiin päivittäin. Pakokaasun raaka-CO<sub>2</sub>-pitoisuus saatiin VTT:n NDIR-analysaattorista.

VTT mittasi pakokaasusta myös muita kaasumaisten päästöjen pitoisuuksia. Tyypen oksidit NO<sub>x</sub> (NO ja NO<sub>2</sub>) mitattiin käyttäen kemiluminesenssidetektoria (engl. Chemiluminescence Detector, CLD). Hiilivedyt (engl. Total Hydrocarbons, THC) mitattiin kuumennetulla liekki-ionisaatiodetektorilla (engl. Heated Flame Ionisation Detector, HFID) ja hiilimonoksidi NDIR-analysaattorilla. Rikkidioksidipäästö mitattiin raakapakokaasusta Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopiaan perustuvalla analysaattorilla (engl. Fourier Transformation Infrared, FTIR). Käytettäessä läpivirtauskammiota, SO<sub>2</sub>-pitoisuus mitattiin myös laimennetusta näytteestä näytteen valokemiallisen iän määrittämiseksi. Laimennetun näytteen SO<sub>2</sub>-pitoisuus mitattiin UV-fluoresenssiin perustuvalla analysaattorilla. Laimennetusta näytteestä määritettiin lisäksi O<sub>3</sub>-pitoisuus UV-valon absorbtioon perustuvalla mittalaitteella (engl. Dual Beam Ozone Monitor).

## 4.6 Tulosten käsittely

Tässä diplomityössä rajoitutaan käsittelemään tuloksia edellä esitellyn mittauskampanjan laitteista SMPS, nano-SMPS, CPC, TUT-HTDMA ja SP-AMS. SMPS ja nano-SMPS mittasivat 2–414 nm hiukkasten kokojakaumaa ja CPC kokonaishiukkaspitoisuutta reaaliaikaisesti yli 7 nm hiukkasille. SMPS:t eivät mittaa kokojakaumaa sekunneittain, kuten ELPI+ ja EEPS, mutta ne mittaavat jakauman tarkimmalla kokoresoluutiolla. SMPS:t ja CPC oli sijoitettu termodenuuderin ja katalyyttisen erottimen jälkeen, joten niillä voitiin tutkia haihtuvien hiukkasten osuutta. SMPS-jakaumien avulla määritettiin myös päästökertoimet kullekin hiukkasmoodille. TUT-HTDMA:n avulla tutkittiin hiukkasten hygroskooppisuutta ja SP-AMS:lla hiukkasten kemiallista koostumusta. Tulostenkäsittelyssä rajoitutaan PTD-laimennuksen jälkeen tehtyihin mittauksiin ja tehtyjä sekundääriaerosolimittauksia ei käsitellä tässä työssä tarkemmin. Seuraavissa luvuissa on esitelty tulosten analysoinnissa käytetyt laskentamenetelmät sekä mittaustuloksiin tehdyt korjaukset.

### 4.6.1 Hiukkahäviöt

Päästömittauksissa aerosolinäytettä halutaan yleensä mitata sellaisena kuin se on heti laimennusprosessin jälkeen. Aerosolin mittaaminen vaatii kuitenkin näytteen kuljettamisen mittalaitteille näytelinjoja pitkin ja aerosolin kuljettamisen aikana hiukkasia voi hävitä näytteestä niiden ollessa kosketuksissa näytelinjojen seinämiin. Deposoituminen näytelinjojen seinämiin voi aiheutua mm. gravitaation aiheuttamasta asettumisesta, hiukkasten diffuusiosta tai inertiaalivoimien aiheuttamasta törmäämisestä seinämiin turbulentissa virtauksessa tai näytelinjan mutkissa. Alle  $1\ \mu\text{m}$  hiukkasille diffuusio on pääasiallinen deponoimismekanismi. (Hinds 1999; Brockmann 2011) Diffuusiohäviöt huomioiva kuljetustehokkuus näytelinjassa voidaan laskea yleisesti kaavasta

$$\eta_{diff} = \exp(-\xi Sh), \quad (4.1)$$

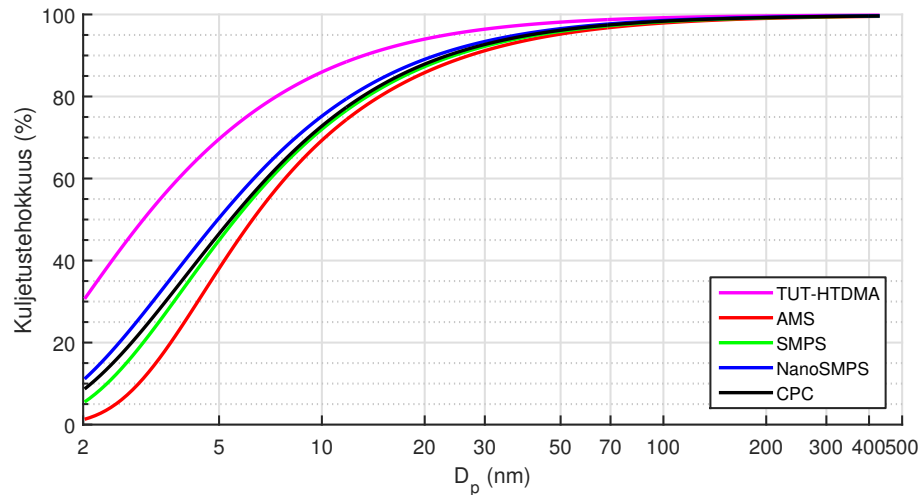
jossa  $Sh$  on Sherwoodin luku ja  $\xi$  saadaan kaavasta  $\pi DL/Q$ , jossa  $D$  on tiettyä hiukkaskokoa vastaava diffuusiokerroin ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $L$  on näytelinjan pituus (m) ja  $Q$  on näytteen tilavuusvirta linjassa ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) (Holman 1972). Diffuusiokerroin saadaan kaavasta  $D = (k_B T C_c) / (3\pi\eta d_p)$ , jossa  $k_B$  on Boltzmannin vakio ( $8,319\ \text{J/molK}$ ),  $T$  lämpötila (K),  $C_c$  Cunninghamin liukukorjauskerroin,  $\eta$  ilman dynaaminen viskositeetti (Pas) ja  $d_p$  hiukkasten halkaisija (m). Kun virtaus näytelinjassa on laminaaria eli  $Re < 2300$ , pätee Sherwoodin luvulle kaava

$$Sh = 3,66 + \frac{0,2672}{\xi + 0,10079\xi^{1/3}}. \quad (4.2)$$

Yhtälön 4.1 avulla lasketut kuljetustehokkuudet tässä työssä käsiteltäville mittalaitteille on esitetty kuvassa 4.8.

Näytelinjat olivat sisähalkaisijaltaan pääosin 8 mm paksuista kupari- tai Tygonlinjaa. AMS sekä TUT-HTDMA sijaitsivat laitteiden suuresta koosta johtuen moottorihallin alemmassa kerroksessa, joten niiden näytelinjat olivat muita pidemmät. Viipymäaikojen minimoimiseksi AMS:n näytelinja oli hyvin ohutta (sisähalkaisija 4,4 mm) kuparia. TUT-HTDMA:n vieressä mitanneen ELPI+:n suuri näytevirtaus pienensi viipymäaika ja paransi kuljetustehokkuutta TUT-HTDMA:n näytelinjassa. Muuten laitteet pyrittiin sijoittamaan mahdollisimman lähelle näytteenottoaikkaa.

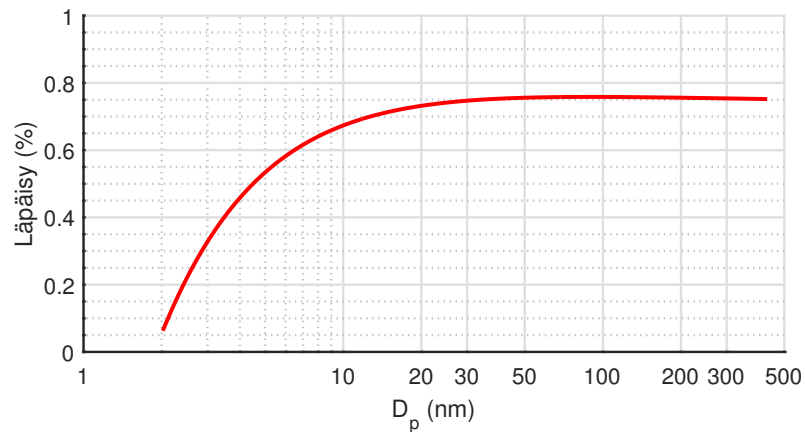




**Kuva 4.8** Kuljetustehokkuus hiukkaskoon funktiona tässä työssä käsiteltäville mittalaitteille.

Linjojen pituudet ja sisähalkaisijat mitattiin kampanjan yhteydessä. Näytelinjojen eri haaroissa kulkevia tilavuusvirtauksia ei mitattu, vaan ne on arvioitu laimentimien sekä laitteiden nimellisten näytevirtausten perusteella. Esitettyjä linjahäviöitä ei ole korjattu mittaustuloksiin, mutta ne antavat arvion vallinneista hiukkashäviöistä näytelinjoissa.

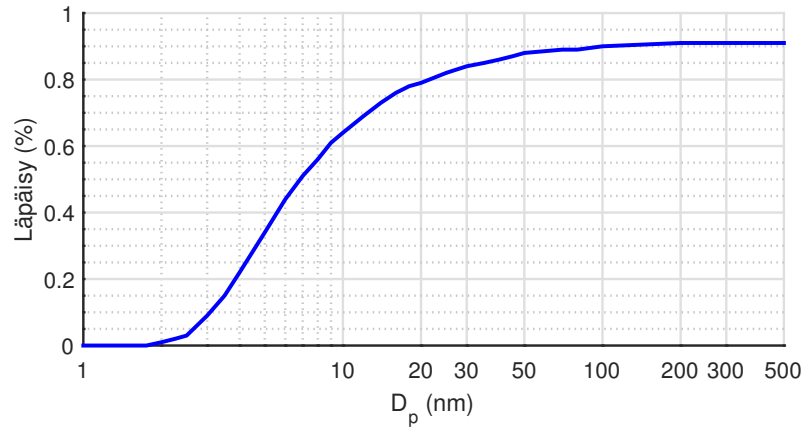
Kuvissa 4.9 ja 4.10 on esitetty läpäisykäyrät termodenuuderille sekä katalyyttiselle erottimelle. Läpäisykäyriä vastaavat häviöt on korjattu termodenuuderin sekä



**Kuva 4.9** Termodenuuderin läpäisy hiukkaskoon funktiona. (Heikkilä et al. 2009)

katalyyttisen erottimen jälkeen mitanneille laitteille silloin kun näyte kulki jom-

man kumman laitteen läpi. Molempien laitteiden läpäisykäyrät on määritetty ge-



*Kuva 4.10 Katalyyttisen erottimen läpäisy hiukkaskoon funktiona.*

neroimalla laboratoriossa testihiukkasia ja mittaamalla tietyn kokoisten hiukkasten lukumäärä ennen laitetta ja sen jälkeen.

#### 4.6.2 Laimennuskertoimen määrittäminen

Laimennuskertoimet primääri- ja kokonaislaimennukselle on laskettu mitattujen CO<sub>2</sub>-pitoisuuksien avulla. CO<sub>2</sub>-pitoisuutta mitattiin heti primäärilaimennuksen jälkeen sekä sekundäärilaimentimena toimineen ejektorin jälkeen. VTT mittasi CO<sub>2</sub>-pitoisuuden raakakaasusta. Näytteen laimentamiseen käytetyn paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuutta mitattiin vähintään kerran päivässä. Laimennuskertoimet primääri- ja kokonaislaimennukselle laskettiin kaavoilla 4.3 ja 4.4

$$DR_{prim} = \frac{C_{CO_2,raaka} - C_{CO_2,tausta}}{C_{CO_2,prim} - C_{CO_2,tausta}}, \quad (4.3)$$

$$DR_{kok} = \frac{C_{CO_2,prim} - C_{CO_2,tausta}}{C_{CO_2,kok} - C_{CO_2,tausta}}, \quad (4.4)$$

joissa  $C_{CO_2,raaka}$ ,  $C_{CO_2,prim}$ ,  $C_{CO_2,kok}$  ja  $C_{CO_2,tausta}$  tarkoittavat CO<sub>2</sub>-konsentraatioita (ppm) raakapakokaasussa, primääri- ja kokonaislaimennuksen jälkeen sekä paineilmassa (esimerkiksi Giechaskiel *et al.* 2004). Kaikkien mittalaitteiden tulokset kerrottiin laimennussuhteella, jotta tulokset vastaavat moottorin todellista päästöä. Jotta

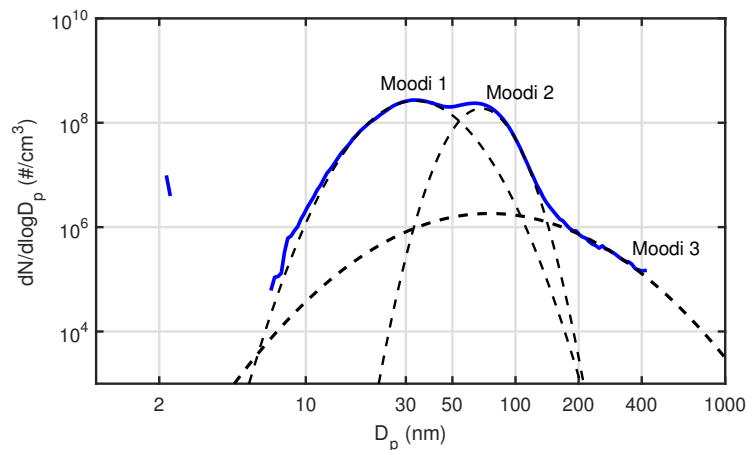
käytetyn CPC:n mittausalue ei ylittyisi, käytettiin laitteen edessä lisälaimentimena siltalaimenninta, jonka laimennussuhde oli 41 ja osana mittauspäivistä edelleen siltalaimenninta, jonka DR oli 10. CPC:n tulokset korjattiin kokonaislaimennuksen lisäksi siltalaimentimien kokonaislaimennuskertoimella 41 tai 410.

### 4.6.3 Kokojakaumasovitteet

Samasta lähteestä peräisin olevien aerosolihiukkasten kokojakauman on havaittu empiirisesti noudattavan lognormaalia jakaumaa. (Hinds 1999) Mitattu hiukkaskokojakauma esitetään yleensä muodossa  $dN/d\log d_p$ , jossa kutakin hiukkaskokoväliä vastaava lukumäärä  $dN$  on normalisoitu hiukkaskokovälin logaritmillä  $d\log d_p$ . Käyttäen lognormaalin jakauman yhtälöä yksimoodinen hiukkaskokojakauma voidaan esittää muodossa

$$\frac{dN}{d\log d_p} = \frac{N_{kok}}{\sqrt{2\pi}\log(\sigma_g)} 10^{\left(-\frac{(\log(d_p) - \log(CMD))^2}{2\log^2(\sigma_g)}\right)}, \quad (4.5)$$

jossa  $N_{kok}$  on hiukkasten kokonaislukumäärä ( $\#/cm^3$ ),  $\sigma_g$  on jakauman geometrinen keskihajonta,  $d_p$  on hiukkaskoko ja  $CMD$  on lukumääräjakauman huippua vastaava lukumäärämediaanihalkaisija (nm). (John 2011) Mikäli mitatussa jakaumassa on useampi moodi, saadaan kokonaisuovite kutakin hiukkasmoodia vastaavien lognormaalien sovitteiden summana (Kittelson 1998). Esimerkki kolmimoodiselle jakaumalle tehdystä sovitteesta on esitetty kuvassa 4.11.



**Kuva 4.11** Esimerkki kolmimoodiselle hiukkaskokojakaumalle tehdystä sovitteesta.

Useita moodeja sisältävälle hiukkaskokojakaumalle tehdyn sovituksen avulla päästään käsiksi kunkin hiukkasmoodin tunnuslukuihin.

Algoritmeja moodisovituksen tekemiseen jatkuvalle mittausdatalle on esitetty esimerkiksi julkaisuissa Hussein *et al.* (2005) ja Mäkelä *et al.* (2000). Tässä työssä hiukkaskokojaumille tehtiin sovitteet käyttäen Excelin Solver-toimintoa. Moodien lukumäärä sekä alkuarvaukset tunnusluvuille annettiin käsin ja sovituksen hyvyytettä arvioitiin pienimmän neliösumman menetelmällä (Hussein *et al.* 2005). Hygroskooppisuusmittauksien DMPS-jakaumille tehtiin moodisovitteet käyttäen Matlab:n `fminsearch`-funktioita.

#### 4.6.4 Kasvukertoimet

Kosteissa olosuhteissa kasvaneen hiukkasjakauman keskikoon  $D_w$  sekä alkuperäisestä hiukkaskokojakaumasta mitatun hiukkasmoodin keskikoon eli niin kutsutun kuivaan  $D_d$  suhteesta käytetään termiä kasvukerroin (engl. growth factor, GF). Hygroskooppisen halkaisijan kasvukerroin määritellään mitattujen liikkuvuushalkaisijoiden suhteena

$$GF = \frac{D_w}{D_d}, \quad (4.6)$$

jossa  $D_w$  on kostean hiukkasmoodin keskimääräinen hiukkaskoko (nm) ja  $D_d$  kuivan hiukkasmoodin keskimääräinen hiukkaskoko (nm). (Weingartner *et al.* 1997; Swietlicki *et al.* 2008) TUT-HTDMA:lla mitattuihin jakaumiin tehdyistä sovitteista saatiin jakaumien lukumäärämediaanihalkaisijat, joiden keskiarvoja käytettiin kasvukertoimien laskemiseen.

Hygroskooppisten kasvukertoimien yhteydessä on myös olennaista kertoa suhteellinen kosteus, jossa mittaus on tehty (Swietlicki *et al.* 2008). Suhteelliset kosteudet laskettiin TUT-HTDMA:n kosteusantureiden RH4 ja RH3 (kts. 4.6) lukemien painotettuna keskiarvona. Kosteusanturit oli sijoitettu mittaamaan näytteen kosteutta ennen ja jälkeen DMPS-mittausta.

### 4.6.5 Päästökertoimien määrittäminen

Lukumäärähiukkaspäästöt ilmoitetaan laivamoottoreille yleensä päästökertoimina (engl. emission factor, EF) yksikössä  $\#/kWh$  tai  $\#/kg_{pa}$ . Päästökerroin yksikössä  $\#/kWh$  voidaan laskea yhtälöstä

$$EF_{kWh} = N_{kok} \cdot \frac{\dot{m}_{sk}}{\rho P}, \quad (4.7)$$

jossa  $N_{kok}$  on hiukaspitoisuus yksikössä  $\#/m^3$ ,  $\dot{m}_{sk}$  moottorin savukaasun massavirta ( $kg/h$ ),  $P$  moottorin teho ( $kW$ ) ja  $\rho$  savukaasun tiheys ( $kg/m^3$ ). Päästökerroin kulutettua polttoainekilogrammaa kohden yksikössä  $\#/kg_{pa}$  saadaan edelleen yhtälöstä

$$EF_{kg_{pa}} = N_{kok} \cdot \frac{\dot{m}_{sk}}{\rho \dot{m}_{pa}}, \quad (4.8)$$

jossa  $\dot{m}_{pa}$  on moottorin polttoaineen kulutus yksikössä  $kg/h$ .

Tehtäessä päästömittauksia, tietoa syntyvän savukaasun massavirrasta ei aina ole käytettävissä. Hiukaspäästökerroin voidaan tällöin määrittää toista reittiä savukaasun  $CO_2$ -pitoisuuden avulla. Palamisessa syntyvän hiilidioksidin määrä ( $g/kg_{pa}$ ) voidaan laskea, kun tunnetaan käytettävän polttoaineen hiilipitoisuus ja oletetaan kaiken hiilen esiintyvän savukaasussa hiilidioksidina. Hiukaspäästökerroin saadaan tässä tapauksessa kaavalla

$$EF_{kg_{pa}} = EF_{CO_2} \cdot \frac{RT}{pM_{CO_2}} \cdot \frac{N_{kok}}{C_{CO_2}} \cdot 10^{12}, \quad (4.9)$$

jossa  $EF_{CO_2}$  on vapautuvan hiilidioksidin määrä kulutetun polttoaineen massaa kohden ( $g_{CO_2}/kg_{pa}$ ),  $R$  on yleinen kaasuvakio ( $J/molK$ ),  $T$  lämpötila ( $K$ ),  $p$  ilmanpaine ( $Pa$ ),  $N_{kok}$  mitattu hiukaspitoisuus yksikössä  $\#/cm^3$ ,  $M_{CO_2}$  hiilidioksidin moolimassa ( $g/mol$ ),  $C_{CO_2}$  mitattu hiilidioksidin konsentraatio savukaasussa ( $ppm$ ) ja  $10^{12}$  yksikkömuunnoksista aiheutuva kerroin (esimerkiksi Saari *et al.* 2016 ja Yli-Tuomi *et al.* 2005). Hiukaspäästökerroin tuotettua työtä kohti saadaan edelleen huomioimalla moottorin teho sekä polttoaineen kulutus. Tässä mittauskampanjassa oli käytettävissä tiedot päästökertoimien laskemiseksi molempia reittejä. VTT mää-

ritti päästökertoimien laskemiseksi tarvittavat arvot moottorille ja polttoaineille ja ne on esitetty liitteessä C.

## 5. TULOSTEN TARKASTELU

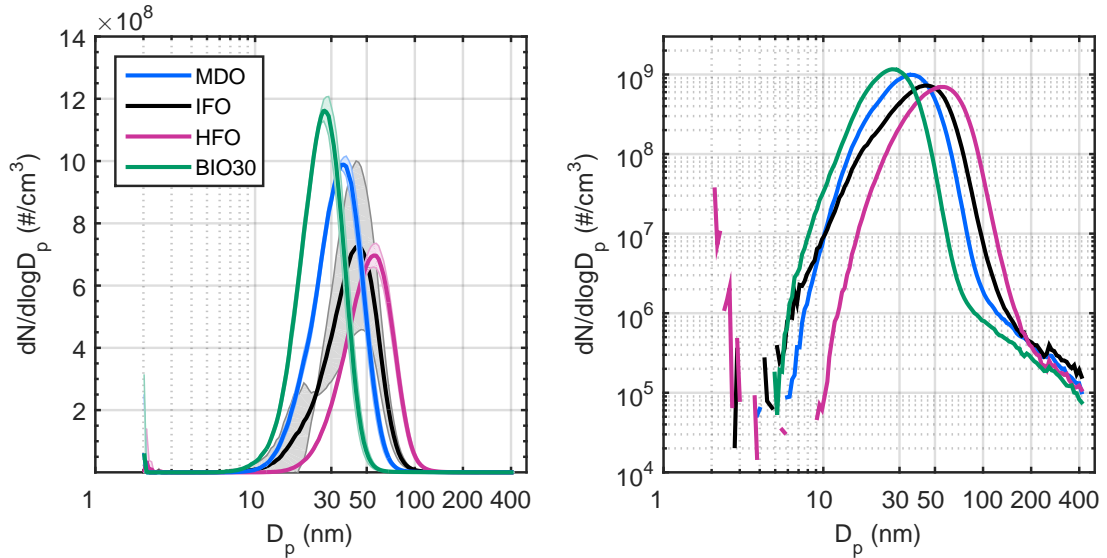
Tässä osiossa esitetään saadut tulokset ja arvioidaan niiden perusteella hiukkasten ominaisuuksia, kuten kokoa ja lukumäärää, hiukkasten haihtuvuutta ja hygroskooppisuutta sekä hiukkasten koostumusta. Lisäksi esitetään hiukkaspäästökertoimet kullekin polttoaineelle ja verrataan tuloksia aiempiin tutkimuksiin. Tulosten tarkastelussa keskitytään käsittelemään hiukkaslukumääräpäästöjä. Lopuksi arvioidaan laadullisesti mittaustuloksiin mahdollisesti vaikuttavia virhelähteitä.

Tulosten käsittelyssä keskitytään PTD-laimennusta käyttäen tehtyihin primääriaerosolin mittauksiin. Mittauskampanjan aikana meridieselillä tehdyt mittaukset toistettiin sekä kampanjan alussa että lopussa. Koska kaikki tässä työssä käsiteltävät laitteet eivät toimineet oikein kampanjan ensimmäisenä mittauspäivänä, keskitytään käsittelemään MDO:n osalta jälkimmäisenä toistopäivänä tehtyjä mittauksia. Kaikkien esiteltävien mittalaitteiden tulokset on korjattu laimennussuhteella. SMPS:n ja nano-SMPS:n mittaamat hiukkaskokojakaumat on yhdistetty yhdeksi jakaumaksi käyttäen leikkauskohtana liukuvasti 20–25 nm hiukkaskokoaluetta.

### 5.1 Hiukkaslukumäärä ja kokojakaumat

Hiukkaskokojakaumat mitattiin kullekin polttoaineelle sekä korkeammalla 75 %:n että matalammalla 25 %:n kuormalla. Aiemmissä tutkimuksissa laivamoottorin hiukkaskokojakaumien on nähty koostuvan 1–3 hiukkasmoodista (esimerkiksi Jayaram *et al.* 2011, Ntziachristos *et al.* 2016b). Tässä työssä mitatut kokojakaumat 75 %:n kuormalle on esitetty kuvassa 5.1. Vasemmalla on esitetty mitattujen SMPS-jakaumien keskiarvot sekä vaaleammalla mitattujen jakaumien keskihajonta. Keskihajonta on suurinta keskiraskaalla polttoöljyllä tehdyssä mittauksessa, mikä saattaa johtua moottorin epätasaisemmasta käynnistä.

Oikeassa kuvassa  $dN/d\log D_p$  on esitetty logaritmisellä asteikolla, jolloin jakaumista erottuvat paremmin myös nokimoodit jakaumiin muodostuvana 'hartiana'. Kai-

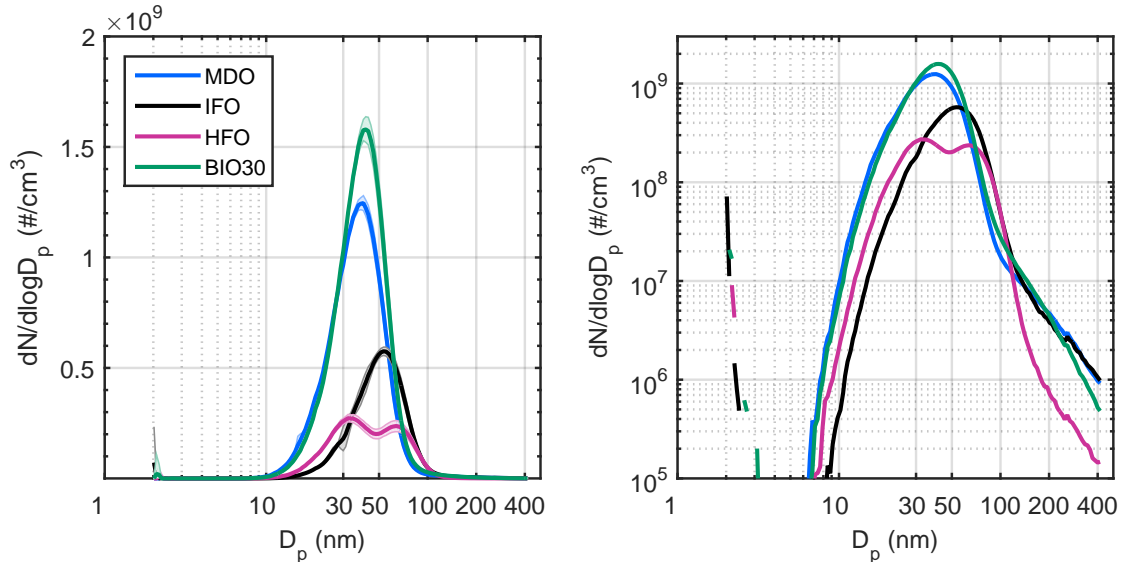


**Kuva 5.1** SMPS-jakaumat tutkituille polttoaineille, kun moottorin kuormapiste oli 75 %. Kuvissa mukana mitattujen jakaumien keskihajonnat.

killä polttoaineilla hiukkaskokojakaumissa nähdään korkea nukleaatiomoodi, jonka huippua vastaava hiukkaspitoisuus on noin kolme kertaluokkaa korkeampi kuin nokimoodilla. Hiukkaskokojakauman huippua vastaava konsentraatio on korkein biopolttoaineella ja matalimmat huiput nähdään keskiraskaalla sekä raskaalla polttoöljyllä. Kokojakauman huippua vastaava hiukkaskoko on suurin raskaalla polttoöljyllä (noin 57 nm) ja pienenee polttoaineiden rikkipitoisuutta vastaavassa järjestyksessä. IFO:n, MDO:n ja BIO30:n hiukkaskokojakaumien huiput ovat 45, 37 ja 28 nm. Kasper *et al.* (2007) esittivät, että raskaan polttoöljyn sisältämät epäpuhtaudet voisivat selittää HFO:lla mitattujen hiukkasten suurempaa keskikokoa.

Vastaavat kokojakaumat alhaisemmalla kuormapisteellä tehdyille mittauksille on esitetty kuvassa 5.2. Matalammalla 25 %:n kuormalla muiden polttoaineiden kokojakaumat eroavat selvästi raskaalla polttoöljyllä mitatusta jakaumasta. Raskaan polttoöljyn hiukkaskokojakaumassa erottuu kolme hiukkasmoodia, kun muilla polttoaineilla jakauma koostuu kahdesta moodista. Nukleaatiomoodi koostuu oletettavasti nukleoitumalla syntyneistä, hiilivetyjä ja rikkipitoisia yhdisteitä sisältävistä hiukkasista ja matalampi moodi agglomeroituneista nokihiukkasista. Raskaalla polttoöljyllä muodostuva toinen selvästi korostunut moodi saattaa sisältää esimerkiksi polttoaineen tuhkan haihtuvien komponenttien nukleoitumalla muodostuneita hiukkasia. (Lyyränen *et al.* 1999) Kuorman lasku ei juurikaan kasvata raskaan poltto-





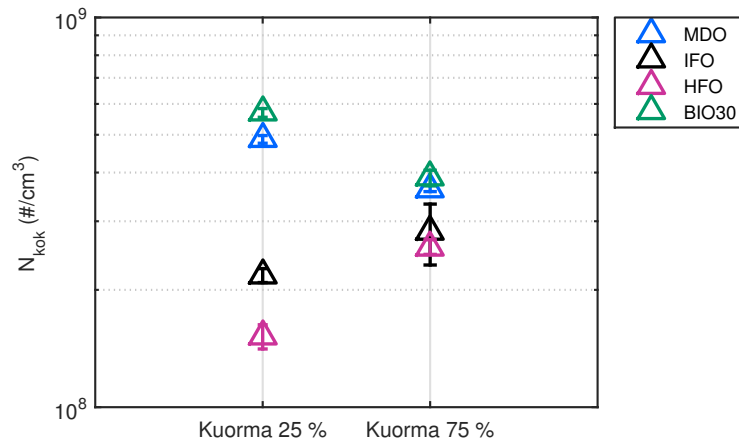
**Kuva 5.2** SMPS-jakaumat tutkituille polttoaineille, kun moottorin kuormapiste oli 25 %. Kuvissa mukana mitattujen jakaumien keskihajonnat.

öljyn nokimoodin pitoisuuksia, mutta muilla polttoaineilla nokimoodia edustavat pitoisuudet yli 100 nm hiukkaskoossa ovat noin kertaluokan suuremmat kuin 75 %:n kuormalla. Biopolttoaineen jakauman huippua vastaava hiukkaspitoisuus on edelleen korkein, mutta vastaava hiukkaskoko on biopolttoaineella ja MDO:lla samaa luokkaa. Kuorman muutos ei vaikuta juurikaan IFO:n ja MDO:n kokojakaumien huippuja vastaaviin konsentraatioihin. Kokojakauman huippua vastaava hiukkaskoko on IFO:lla hieman suurempi (55 nm) ja MDO:lla lähes sama kuin 75 %:n kuormapisteessä. Biopolttoaineen jakauman huippu taas siirtyy alemmalla kuormalla hieman suurempaan hiukkaskokoon (41 nm) ja vastaava pitoisuus kasvaa. Vastaavan tuloksen havaitsivat myös Jayaram *et al.* (2011) 50 % soijaöljyä sisältävällä polttoaineella. Raskaalla polttoöljyllä korkeimpien moodien keskikohdat ovat 33 ja 69 nm.

Kaikilla polttoaineilla hiukkaskokojakaumista erottuvat korkeat nukleaatiomoodit alle 60 nm hiukkaskoossa. Korostunut nukleaatiomoodi on havaittu aiemmin laivamoottoreilla tehdyissä mittauksissa, joissa nukleaatiomoodin keskikoko on ollut 14–40 nm (esimerkiksi Kasper *et al.* 2007, Petzold *et al.* 2008 ja Jayaram *et al.* 2011). Syntyvien alle 100 nm hiukkasten suuri osuus on merkittävää ultrapienten hiukkasten terveysvaikutusten vuoksi.

Käytetty polttoaine vaikuttaa myös mitattuun kokonaishiukkaspitoisuuteen  $N$ . Kuvassa 5.3 on esitetty kokonaishiukkaspitoisuus laskettuna SMPS:ien mittaamista

hiukkaskokojakaumista. SMPS:n kokoalueella 2–414 nm korkeimmat kokonaishiuk-



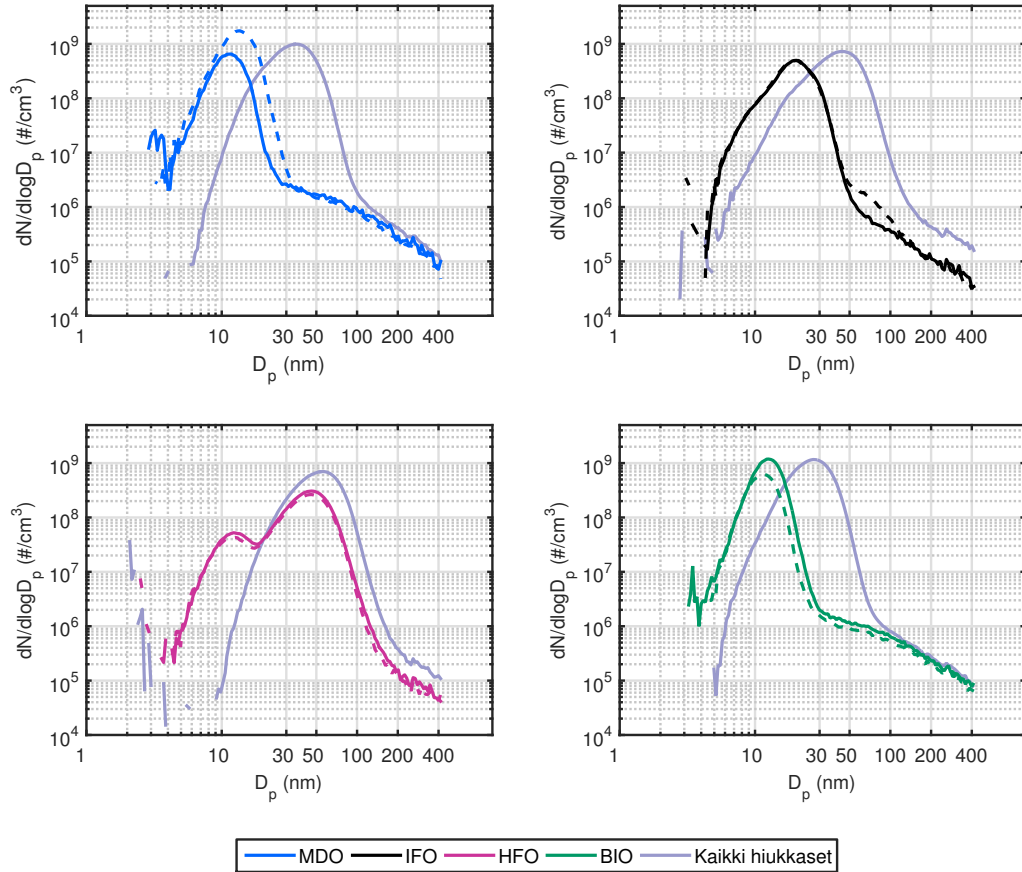
**Kuva 5.3** SMPS:llä mitatut hiukkasten kokonaispitoisuudet eri polttoaineille. Kuvaan on merkitty pystypalkeilla lasketut keskihajonnat.

kaspitoisuudet mitattiin biopolttoaineella sekä meridieselillä. Kuorman nostaminen vaikuttaisi vähentävän kokonaishiukkaspitoisuutta MDO- ja BIO30-polttoaineilla, mutta kasvattavan hiukkaslukumäärää käytettäessä raskasta tai keskiraskasta polttoöljyä.

## 5.2 Hiukkasten haihtuvuus

Hiukkasten haihtuvuutta tutkittiin sekä termodenuuderin että katalyyttisen erottimen avulla. TD lämmitettiin 265 °C ja CS 350 °C lämpötilaan. Kuvissa 5.4 ja 5.5 on esitetty SMPS:llä mitatut hiukkaskokojakaumat TD:n ja CS:n jälkeen sekä 75 %:n että 25 %:n kuormilla.

Jakaumakuvista nähdään, että hiukkaskokojakaumien nukleaatiomoodin hiukkaset eivät ole täydellisesti haihtuvia 265 °C lämpötilassa millään tutkituista polttoaineista. Nukleaatiomoodin keskikohta nähdään kuitenkin pienemmässä hiukkaskoossa, mikä viittaa siihen, että hiukkasten pinnalla on ollut kerros haihtuvia yhdisteitä (esimerkiksi Kasper *et al.* 2007), mutta hiukkasilla on kiinteä ydin. Aiemmin Sakurai *et al.* (2003) ja Rönkkö *et al.* (2013) ovat esittäneet dieselhiukkasten voivan sisältää pienen haihtumattoman ytimen. Jonsson *et al.* (2011) havaitsivat laivamoottorien nukleaatiomoodin hiukkasten keskikoon pienenevän termodenuuderikäsitteilyn jälkeen ilman että hiukkaset olivat kokonaan haihtuvia. Sama ilmiö havaittiin tutkimuksessa Ushakov *et al.* (2013) alhaisilla moottorikuormilla. Tutkimuksessa

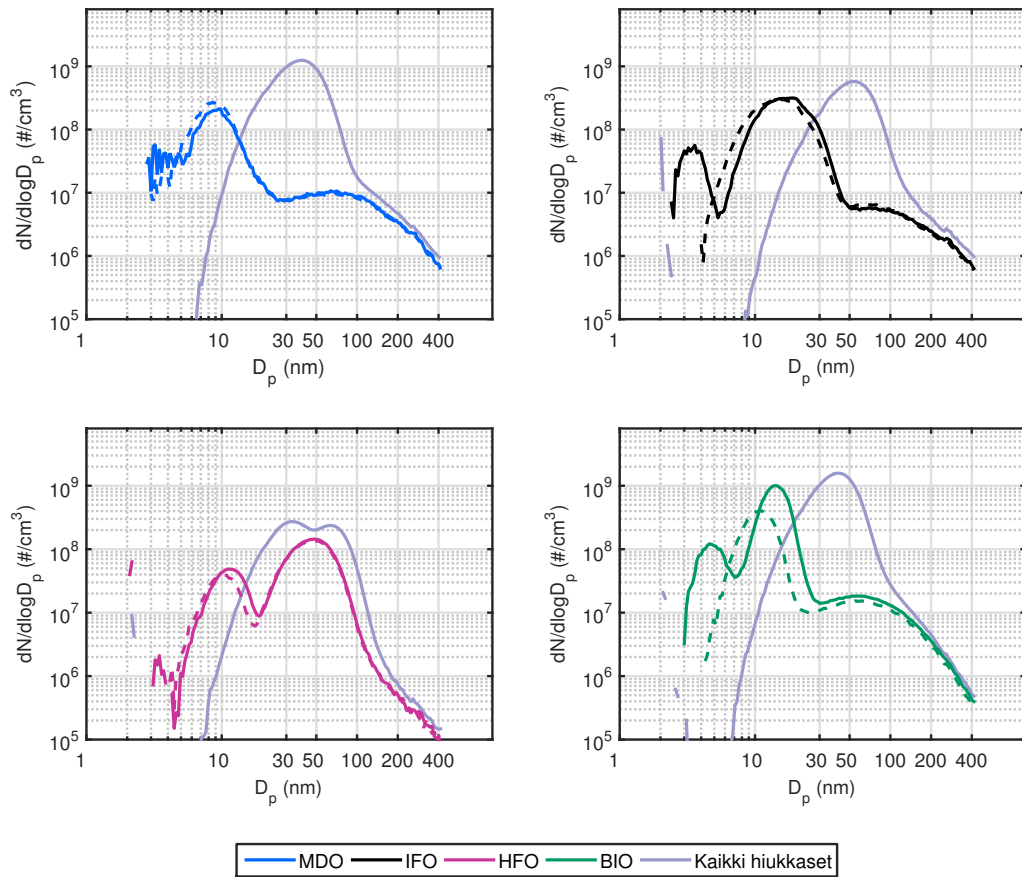


**Kuva 5.4** Haihtumattomien hiukkasten kokojakaumat, kun moottorin kuorma oli 75 %. Jatkuvalla viivalla on piirretty termodenuuderin, ja katkoviivalla katalyyttisen erottimen läpi mitatut jakaumat. Harmaalla on piirretty vertailukohdaksi edellä esitetyt jakaumat, jotka sisältävät sekä haihtuvat että haihtumattomat hiukkaset.

Ntziachristos *et al.* (2016b) alle 30 nm hiukkaskoossa esiintyvän haihtumattoman hiukkasmoodin arveltiin koostuvan polttoaineen tuhkan sisältämistä metallipitoisista yhdisteistä. Havaitut haihtumattomat hiukkaset voisivat sisältää myös nokea tai tervaa. (Lyyränen *et al.* 1999; Fridell *et al.* 2008)

Korkeammalla 75 %:n kuormalla mitatuista jakaumista nähdään MDO:lla mitatun nukleaatiomoodin keskikohdan pienenevän suhteellisesti eniten 37 nm:stä 12 nm:iin. IFO:n nukleaatiomoodin keskikohta siirtyy 45 nm:stä 20 nm:iin ja BIO30:n 28 nm:stä 13 nm:iin. Raskaalla polttoöljyllä sekä TD- että CS-käsittely osoittavat nukleaatiomoodin koostuvan kahdesta päällekkäisestä hiukkasmoodista, joiden keskikohdat termodenuuderin jälkeen ovat 12 nm ja 46 nm.

Nukleaatiomoodin keskikoon pieneneminen havaittiin myös 25 %:n kuormalla. Mita-

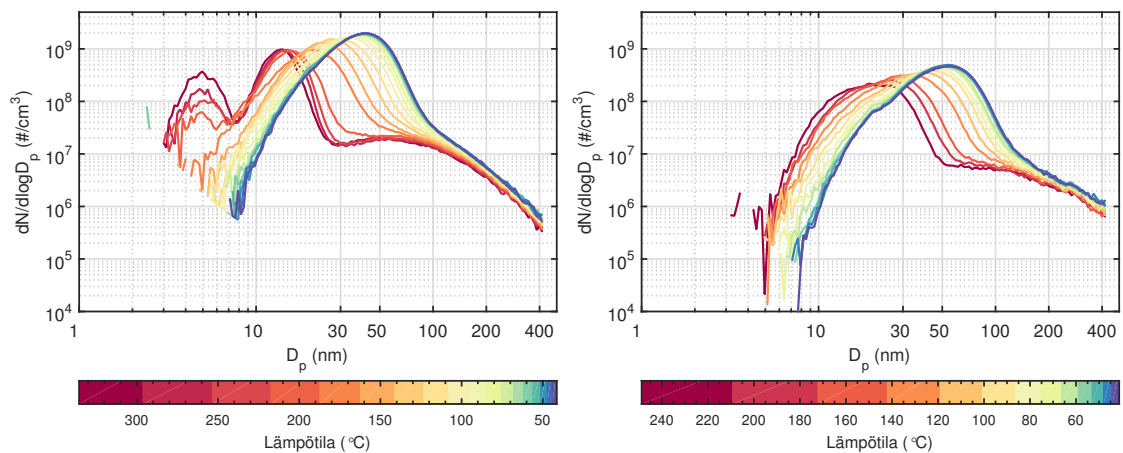


**Kuva 5.5** Haihtumattomien hiukkasten kokojakaumat, kun moottorin kuorma oli 25 %. Jatkuvalla viivalla on piirretty termodenuuderin, ja katkoviivalla katalyyttisen erottimen läpi mitatut jakaumat. Harmaalla on piirretty jakaumat, jotka sisältävät sekä haihtuvat että haihtumattomat hiukkaset.

tun nukleaatiomoodin keskikoko pieneni MDO:lla noin 9 nm:iin, IFO:lla 16 nm:iin ja biopolttoaineella 10–14 nm:iin. HFO:lla syntyvän hiukkaskokojakauman kaksi korkeinta moodia kutistuvat myös termodenuuderikäsitteilyn aikana. Erityisesti pienemässä hiukkaskoossa näkyvän moodin keskikoko pienenee, minkä perusteella kyseisen moodin hiukkaset vaikuttavat sisältäneen suhteellisesti enemmän haihtuvia yhdisteitä.

Haihtuvuutta tutkittiin sekä termodenuuderin että katalyyttisen erottimen avulla. Useimmissa mittauspisteissä eri laitteiden kautta mitatut hiukkaskokojakaumat antavat hyvin samansuuntaisen tuloksen havaittujen hiukkasten haihtuvuudesta. 25 %:n kuormalla CS:n ja TD:n kautta mitatut jakaumat poikkeavat kuitenkin selvästi toisistaan, kun polttoaine on IFO tai BIO30. TD:n kautta tehdyn mittauksen pe-

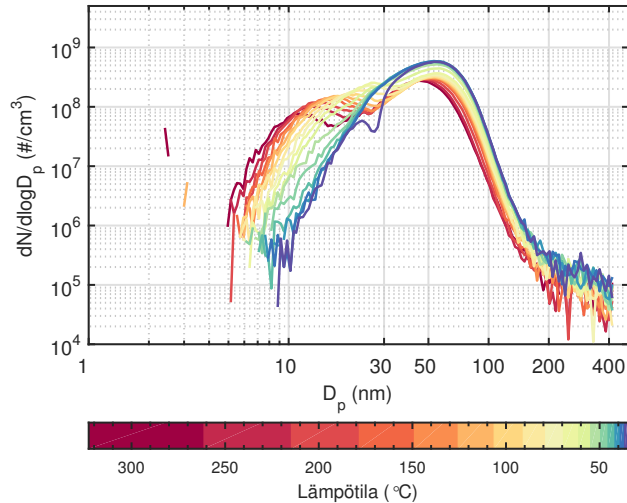
rusteella nukleaatiomoodi vaikuttaa koostuvan kahdesta erillisestä hiukkasmoodista samoin, kuten HFO:n tapauksessa. CS:n läpi tehdyssä mittauksessa pienempää hiukkasmoodia ei kuitenkaan havaita. Ilmiössä voisi olla kyse todellisesta hiukkasmoodista, joka ei erotu CS:ssa tai siirtyy niin pieneen kokoon, että sitä ei enää havaita. Toinen mahdollisuus on, että termodenuuderin aktiivihiili ei pysty poistamaan näytteenäytteenä kaikkia haihtuneita yhdisteitä, vaan yhdisteet pääsevät poistumaan termodenuuderista ja nukleoituvat uudelleen näytteen jäähtyessä (Swanson ja Kitelson 2010). Kyseisiä mittauspisteitä on tarkasteltu lähemmin kuvassa 5.6, jossa on esitetty hiukkaskokojakaumien muodot TD:n jäähtyessä mitattujen lämpötilarampin aikana.



**Kuva 5.6** Hiukkaskokojakaumien muodot lämpötilarampin aikana. Vasemmalla biopolttoaineella mitattu ramppi ja oikealla keskiraskaalla polttoöljyllä mitattu ramppi, kun moottorin kuorma oli 25 %. Värkarttaan on merkitty termodenuuderin lämpötilaväli kunkin SMPS-skannin mittaamisen aikana.

Keskiraskaalla polttoöljyllä mitattu lämpötilaramppi on aloitettu TD:n normaalia lämpötilaa alhaisemmasta lämpötilasta, mutta kuvasta nähdään, että vielä 210–250 °C lämpötilassa ei näy viitteitä pienimmästä hiukkasmoodista. Biopolttoaineella mitatusta lämpötilarampista voidaan kuitenkin nähdä selvästi jakauman muuttuminen 330 °C lämpötilaan asti. Koska moodi syntyy vasta noin 200 °C lämpötilassa ja moodin keskikoko ei juurikaan muutu, mutta hiukaspitoisuus kasvaa lämpötilan noustessa, voidaan arvella kyseessä olevan haihtuvien yhdisteiden uudelleen nukleoituminen TD:n jälkeen.

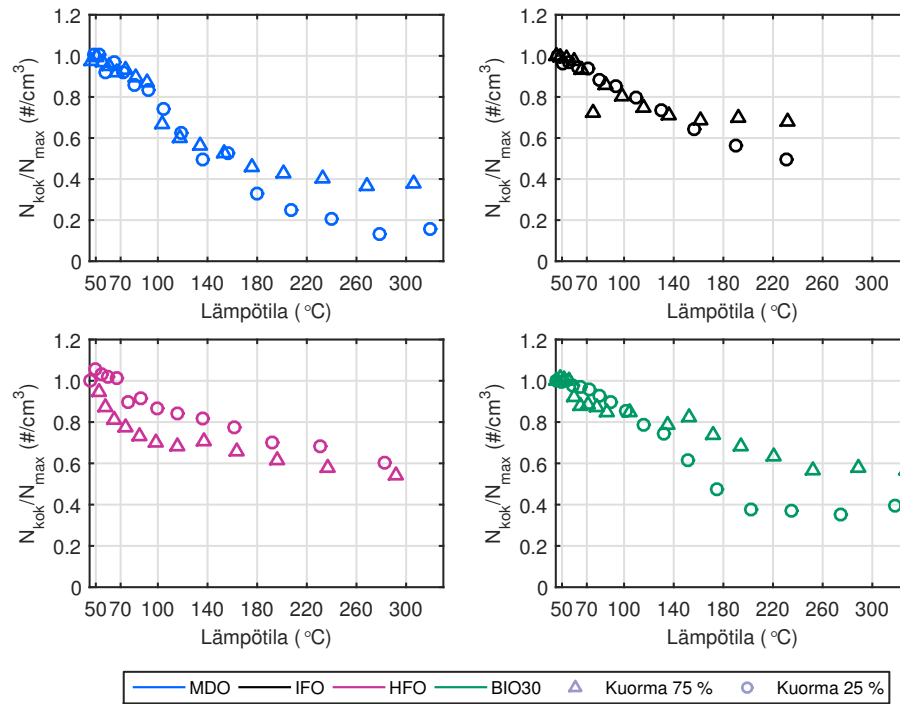
Kuvassa 5.7 tarkastellaan vastaavaa lämpötilaramppia 75 %:n kuormalla HFO:lla mitatuille hiukkasille. Lämpötilarampin aikana näytteen jäähtyessä nähdään hiukkasmoodien keskikoon kasvavan tasaisesti niin, että rampin lopussa, noin 40 °C läm-



**Kuva 5.7** Lämpötilarampin aikana mitatut hiukkaskokojakaumat HFO:lla 75 %:n kuormalla tehdyssä mittauksessa.

pötilassa, hiukkasmoodien keskikohdat asettuvat lähelle toisiaan niin, että ne muotonsa puolesta vaikuttavat muodostavan yhden moodin. Hiukashalkaisijan kasvu on merkittävää erityisesti ensimmäiselle hiukkasmoodille, jonka hiukkasten tilavuudesta suuri osa vaikuttaa koostuvan haihtuvista yhdisteistä.

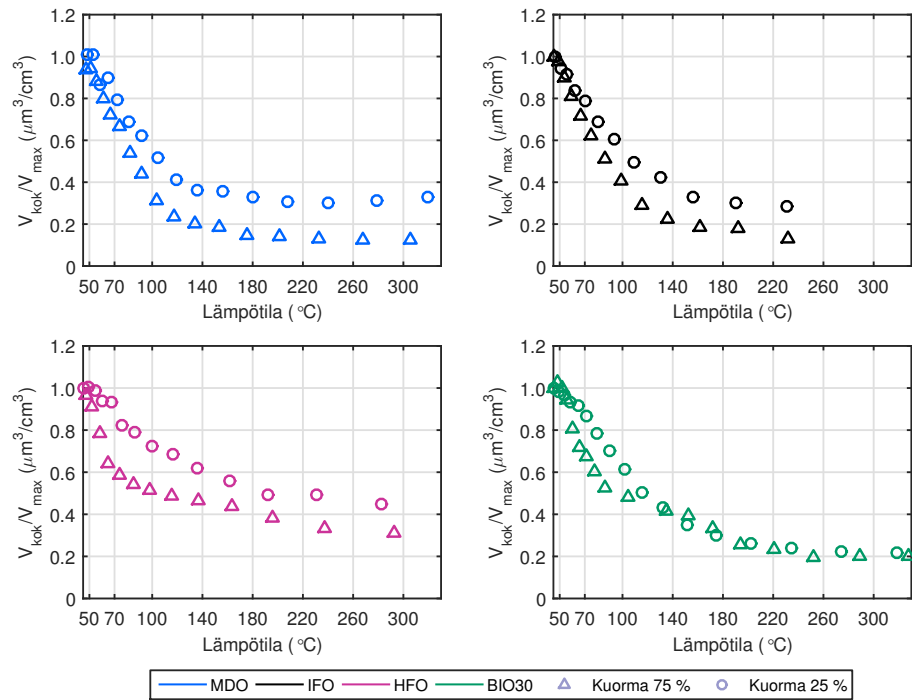
Hiukkasten haihtuvuutta lämpötilan funktiona eri polttoaineilla voidaan arvioida kuvien 5.8 ja 5.9 avulla. Kuvissa on esitetty hiukkasten normalisoitu kokonaispitoisuus sekä kokonaistilavuus eri lämpötiloissa. Vertailukohtat  $N_{max}$  ja  $V_{max}$  on mitattu 45 °C lämpötilassa ja hiukkasten tilavuus on laskettu olettaen kaikki hiukkaset pallomaisiksi. Kuvasta 5.8 nähdään haihtumattomien hiukkasten osuuden laskevan lämpötilan funktiona jyrkimmin MDO:lle, jolla syntyneistä hiukkasista hiukkasista 25–33 % vaikuttaa olevan haihtuvia 100 °C lämpötilassa. Vastaavat osuudet IFO:lle, HFO:lle ja BIO30:lle ovat 20 %, 13–30 % ja 15 %. IFO:lle lämpötilaramppi ei jatku 300 °C:een asti, mutta muilla polttoaineilla haihtuvia 300 celsiusasteessa on 60–90 % MDO:lla, noin 40–47 % HFO:lla, ja 44–63 % BIO30:lla mitatuista hiukkasista. Esimerkiksi lähteessä Moldanova *et al.* (2013) havaittiin, että 80 %:n kuormalla käyvän, raskasta polttoöljyä käyttävän, laivamoottorin hiukkasista 15 % oli haihtuvia 90 °C:n ja 33 % 300 °C:n lämpötilassa. Tässä työssä saatujen tulosten perusteella selvästi suurempi osa hiukkaslukumäärästä olisi haihtuvia. Toisaalta Petzold *et al.* (2008) ja Kasper *et al.* (2007) ovat havainneet termodenuuderin poistavan hiukkasista jopa 66–90 %. Lähteessä Alanen (2014) lämpötilarampin aikana kasvaneiden diffuusio- ja linjahäviöiden osoitettiin selittävän osan haihtuneesta hiukkaslukumäärästä. Koska



**Kuva 5.8** Haihtumattomien hiukkasten osuus lämpötilan funktiona SMPS:n mittaamana.

kokojakaumakuvien perusteella kaikkien moodien hiukkasilla on haihtumaton ydin, on oletettavaa, että haihtuvien hiukkasten lukumäärän suureen osuuteen vaikuttavat myös mittausmenetelmistä johtuvat tekijät. Tässä työssä lämpötilarampin aikana mitatut jakaumat on korjattu kuvassa 4.9 esitetyllä termodenuuderin läpäisyllä. Termodenuuderin jälkeen tapahtuvat linjahäviöt ovat kuitenkin suuremmat hiukkasille, joiden halkaisija on kutistunut adsorbanttien haihtumisen seurauksena (kuva 4.8). Lisäksi kokojakaumien perusteella osa hiukkasista siirtyy kokoon, joka ei ole enää havaittava käytössä olleilla mittalaitteilla.

Vaikka kokonaan haihtuvien hiukkasten tarkasta osuudesta ei voida tehdä johtopäätöstä, hiukkaset vaikuttavat kuitenkin sisältävän suuren osuuden haihtuvia yhdisteitä, mikä käy ilmi kuvasta 5.9. Hiukkahäviöiden vaikutus tilavuustuloksiin ei ole yhtä merkittävä, sillä pienimmät hiukkaset muodostavat hyvin pienen osan mitattujen hiukkasten kokonaistilavuudesta. Suhteellisesti pienin osuus haihtuvia yhdisteitä on raskaalla polttoöljyllä syntyvissä hiukkasissa, joiden tilavuudesta 55–69 % on haihtuvaa 300 °C lämpötilassa. MDO:lle ja BIO30:lle vastaavat osuudet ovat 66–88 % ja noin 80 %. Erityisesti MDO:lla suurin osa haihtuvista yhdisteistä häviää hiukkasista jo 140 celsiusasteessa. Moottorin kuorman nostaminen näyttää lisäävän haihtuvien



**Kuva 5.9** Haihtumaton osuus hiukkasten tilavuudesta lämpötilan funktiona.

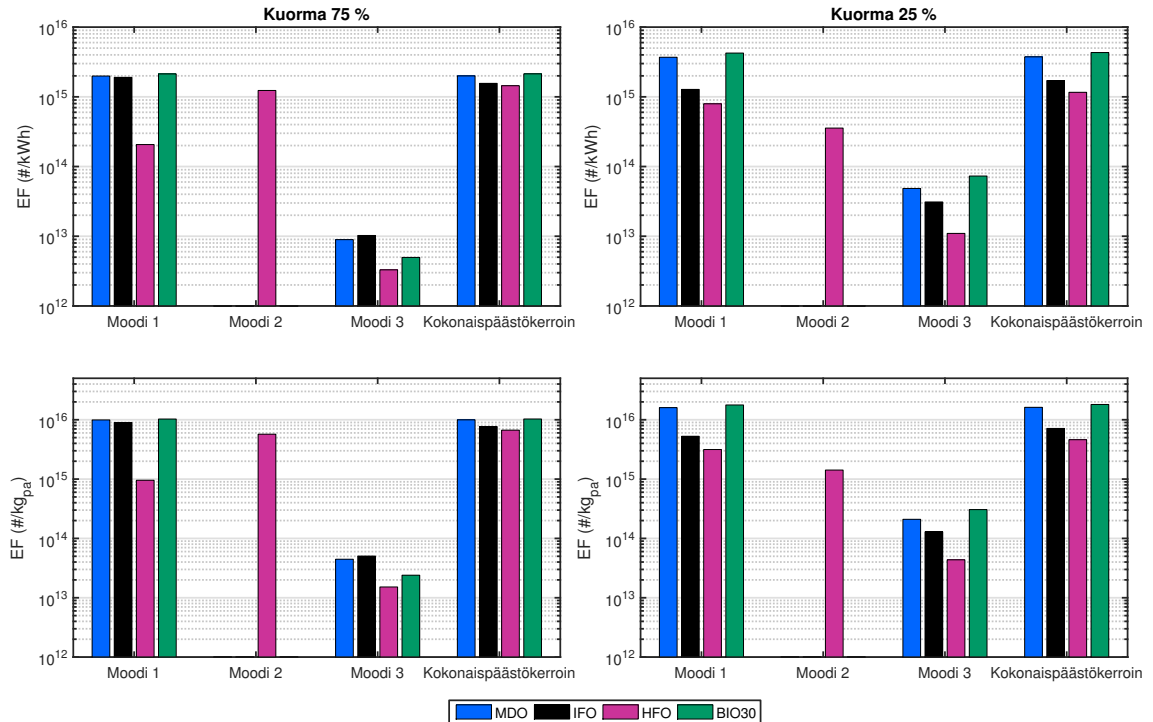
yhdisteiden osuutta. Suurempi haihtuvien yhdisteiden osuus voisi selittyä osittain sulfaatin suuremmalla osuudella hiukkasissa korkealla kuormalla (Moldanova *et al.* 2013).

### 5.3 Hiukkasmoodikohtaiset päästökertoimet

Mitattujen kokojakaumien perusteella määritettiin päästökertoimet kullekin hiukkasmoodille käyttäen yhtälöissä 4.7 ja 4.8 esitettyä laskutapaa sekä VTT:n määrittämiä tietoja moottorin toiminnasta, jotka on koottu liitteeseen C. Moodikohtaisten päästökertoimien laskemiseksi tehtiin hiukkaskokojakaumiin lognormaalisovitteet, jotka on esitetty liitteessä D. Paras sovitus saatiin, kun hiukkasmoodien lukumääräksi valittiin kolme. On kuitenkin vaikeaa arvioida, onko moodeja todellisuudessa kaksi vai kolme, sillä nukleaatiomoodin sovitteet ovat osittain päällekkäisiä ja moodien keskikohdat lähellä toisiaan. Haihtuvuustarkastelun perusteella HFO:lla mitatun nukleaatiomoodin nähtiin koostuvan kahdesta selvästi erillisestä moodista. Koska vastaavaa ei nähty muilla polttoaineilla, päädyttiin jakauma oletamaan näille todellisuudessa kaksimoodiseksi, jolloin kahdelle nukleaatiomoodin muodostavalle sovittelle on esitetty yhteinen päästökerroin. Nokimoodi määritettiin myös



CS:n jälkeen mitatuista jakaumista, joissa moodin muoto on selkeämmin näkyvissä. Haihtumattomien hiukkasten kokojakaumaan tehtyjä sovitteita käytettiin vertailukohtana tässä esitetyille nokimoodisovitteille, sillä nokihiukkasten lukumäärän ei oleteta muuttuvan CS:ssa. Päästökertoimet on esitetty kuvassa 5.10. Moodilla 1 tarkoitetaan nukleaatiomoodia ja moodilla 3 nokimoodia.



**Kuva 5.10** Moottorin parametreista lasketut päästökertoimet kullekin hiukkasmoodille. Ylärivillä päästökertoimet yksikössä #/kWh ja alarivillä yksikössä #/kg<sub>pa</sub>.

Kuvasta nähdään, että sekä polttoaine että moottorin kuormapiste vaikuttavat moodikohtaisiin lukumääräpäästökertoimiin. Vastoin odotuksia korkeimmat kokonaispäästökertoimet nähdään rikkipitoisuudeltaan alhaisimmilla polttoaineilla MDO:lla sekä BIO30:lla. Kuormapisteessä 75 % nukleaatiomoodin päästökertoimet ovat samaa luokkaa MDO:lla, IFO:lla sekä BIO30:lla tehdyissä mittauksissa ja vaihtelevat välillä  $1,90\text{--}2,13 \times 10^{15}$  #/kWh. Nokimoodin päästökerroin on suurin IFO:lle. Kuormapisteessä 25 % sekä nukleaatiomoodin, että nokimoodin päästökerroin on korkein biopolttoaineelle ja toiseksi korkein meridieselille.

Nukleaatiomoodin päästökerroin on molemmilla kuormilla pienin HFO:lle huolimatta sen sisältämästä suuresta rikkipitoisuudesta. Toisaalta HFO:lla nähdään nukleaatiomoodin kokoluokassa myös toinen hiukkasmoodi, jonka pinnalle rikkipitoiset yh-

disteet voivat adsorboitua. Päästökerroin tälle moodille onkin noin kertaluokan suurempi kuin oletetulle nukleaatiomoodille 75 %:n kuormalla. 25 %:n kuormalla moodien päästökertoimien suhde on kuitenkin päinvastainen. Esimerkiksi lähteessä Kasper *et al.* (2007) on viitattu HFO:n sisältämien metallien katalyyttisyyteen, jolloin suurempi osa hiukkasista hapettuisi sylinterissä. Liitteessä A esitellyistä polttoaineanalyysin tuloksista nähdään HFO:n sisältävän tutkituista polttoaineista eniten esimerkiksi rautaa ja vanadiinia. Raudan on esitetty pienentävän sylinteristä poistuvaa hiukkaspitoisuutta. Toisaalta vanadiini katalysoi rikkidioksidin hapettumista rikkitrioksidiksi, jolloin rikkipitoisia yhdisteitä voisi siirtyä hiukkasfaasiin enemmän laimentumisen aikana. (Kasper *et al.* 2007; Agrawal *et al.* 2008)

Kuorman vaikutus päästökertoimiin vaihtelee polttoainekohtaisesti. MDO:lla sekä BIO30:lla kuorman alentaminen kasvattaa sekä nukleaatiomoodin että nokimoodin päästökertoimia. IFO:lla nukleaatiomoodin päästökerroin pienenee kuorman laskiessa mutta nokimoodin päästökerroin kasvaa. Raskaalla polttoöljyllä nukleaatio- ja nokimoodin päästökertoimet kasvavat kuorman laskiessa, mutta keskimmäisen moodin päästökerroin laskee. Tutkimuksessa Anderson *et al.* (2015) alle 50 nm hiukkasien pitoisuus oli pienin suurimmalla kuormalla. Tutkijat arvelivat, että alemmalla kuormalla palamaton polttoaine ja moottorin voiteluöljy nukleoitusivat ja adsorboitusivat herkemmin sillä pakokaasun lämpötila on matalampi. Moldanova *et al.* (2013) havaitsivat, että rikin konversio sulfaatiksi väheni kuorman alentuessa, kun taas mustaa hiiltä sisältävää hiukkasmassaa syntyi enemmän. Ntziachristos *et al.* (2016b) selittivät korkean lämpötilan ja tarpeeksi korkean happipitoisuuden vähentävän noen muodostusta korkealla kuormalla. Nämä ilmiöt voivat osittain selittää muutoksia päästökertoimissa. Toisaalta esimerkiksi HFO:n nukleaatiomoodin kasvaminen pienellä kuormalla on ristiriidassa rikin konversion alenemisen kanssa. IFO:n nukleaatiomoodin päästökertoimen laskua nokimoodin päästökertoimen kasvaessa voisi selittää haihtuvien komponenttien adsorboituminen olemassa olevien nokiagglomeraattien pinnoille (Ushakov *et al.* 2013).

Taulukkoon 5.1 kootut kokonaispäästökertoimet HFO:lle ja MDO:lle ovat yleisesti samaa suuruusluokkaa kuin kirjallisuudessa. HFO:lla tehdyistä mittauksista on saatu päästökertoimiksi  $7,27 \times 10^{15}$  #/kWh ja  $6,63 \times 10^{15} - 1.1 \times 10^{17}$  #/kg<sub>pa</sub> 75–110 %:n kuormilla (Petzold *et al.* 2008; Moldanova *et al.* 2013; Ntziachristos *et al.* 2016b). 25–30 %:n kuormilla päästökertoimet olivat  $4,9 - 6,48 \times 10^{15}$  #/kg<sub>pa</sub> artikkeleissa Moldanova *et al.* (2013) ja Ntziachristos *et al.* (2016b) ja  $60 \times 10^{16}$  #/kg<sub>pa</sub> artikkelissa Anderson *et al.* (2015). Tässä työssä HFO:lle määritetyt kokonaislukumääräpäästö-

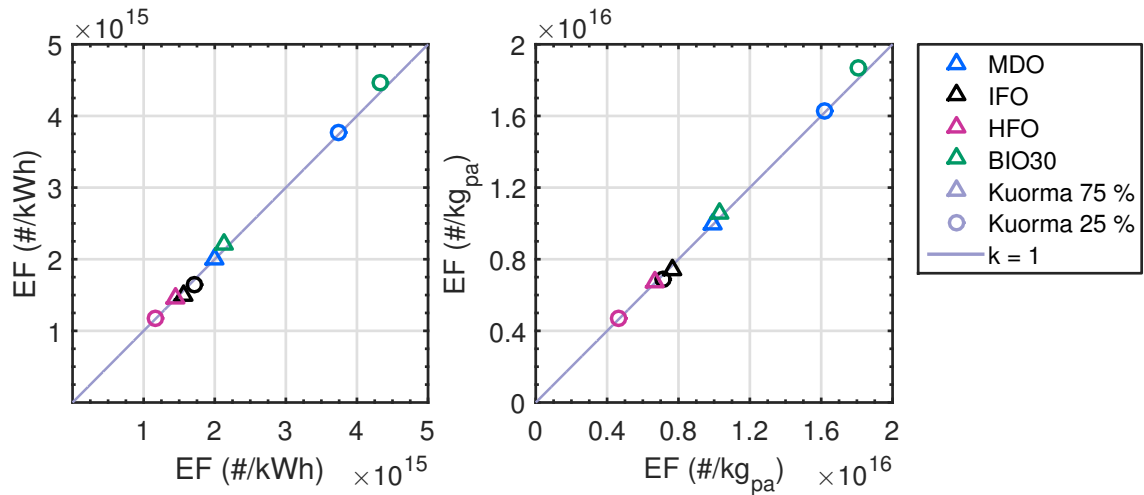
**Taulukko 5.1** Kokonaispäästökertoimet eri polttoaineille laskettuna SMPS-jakaumasovitteista.

	MDO	IFO	HFO	BIO30	
Kuorma 75 %	$2,00 \times 10^{15}$	$1,56 \times 10^{15}$	$1,44 \times 10^{15}$	$2,14 \times 10^{15}$	(#/kWh)
	$9,97 \times 10^{15}$	$7,67 \times 10^{15}$	$6,68 \times 10^{15}$	$10,3 \times 10^{15}$	(#/kg <sub>pa</sub> )
Kuorma 25 %	$3,75 \times 10^{15}$	$1,71 \times 10^{15}$	$1,16 \times 10^{15}$	$4,32 \times 10^{15}$	(#/kWh)
	$16,2 \times 10^{15}$	$7,14 \times 10^{15}$	$4,61 \times 10^{15}$	$18,1 \times 10^{15}$	(#/kg <sub>pa</sub> )

kertoimet ovat siis samaa luokkaa, mutta hieman matalampia kuin aiemmissa julkaisuissa. Dieselpolttoaineille on esitetty päästökertoimia  $2,23\text{--}6,87 \times 10^{15}$  #/kg<sub>pa</sub> 25 %:n kuormalla ja  $5,17 \times 10^{15}$  #/kg<sub>pa</sub> 75 %:n kuormalla, jotka ovat samaa suuruusluokkaa kuin tässä työssä mitatut. (Anderson *et al.* 2015; Ntziachristos *et al.* 2016b) Biopolttoaineelle ja IFO:lle ei löydetty kirjallisuudesta laivamoottoreille määritettyjä päästökertoimia.

Artikkelissa Aakko-Saksa *et al.* (2016) esitetään myös VTT:n määrittämät hiukkasmassapäästökertoimet edellä esitetyille tilanteille. ISO 8178 -suodatinkeräysmenetelmällä määritetyt massapäästökertoimet 75 % ja 25 % kuormilla olivat 0,85 g/kWh ja 1,03 g/kWh HFO:lle, 0,24 g/kWh ja 0,81 g/kWh IFO:lle, 0,11 g/kWh ja 0,50 g/kWh MDO:lle sekä 0,10 g/kWh ja 0,39 g/kWh BIO30:lle. Laivaliikenteen hiukkasäästölle ei ole asetettu rajoituksia, mutta mitatut lukumäärä- ja massapäästökertoimet ovat korkeita esimerkiksi raskaalle liikenteelle asetettuun EURO VI -päästöstandardiin nähden, jossa esitetyt rajat lukumäärähiukkasäästökertoimelle sekä hiukkasten massapäästökertoimelle ovat  $8,0 \times 10^{11}$  #/kWh sekä 0,01 g/kWh (Dieselnet 2016).

Kuvassa 5.11 on verrattu eri laskutavoilla määritettyjä kokonaispäästökertoimia. Päästökertoimet laskettiin vertailun vuoksi myös toista reittiä, joka on esitelty kaavassa 4.9. Edellä esitetyt päästökertoimet on esitetty x-akselilla ja kaavan 4.9 mukaan lasketut y-akselilla. Kuviin on merkitty vertailun vuoksi kulmakerrointa 1 edustava suora. Molempien laskutapojen nähdään tuottavan lähes saman tuloksen ja päästökertoimet asettuvat likimain suoralle. Eniten eroa menetelmien välillä biopolttoaineella 25 %:n kuormalla, jolla menetelmä 2 tuottaa hieman suuremman päästökertoimen. Tämän esimerkin valossa molemmilla laskentatavoilla päädytään



*Kuva 5.11 Eri reittejä lasketut päästökertoimet.*

vastaaviin päästökertoimiin.

## 5.4 Hiukkasten hygroskooppisuus ja kasvukertoimet

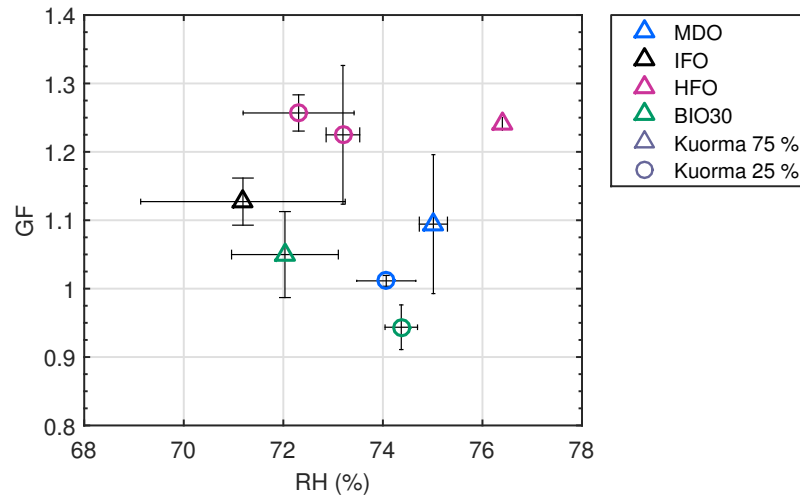
Hiukkasten hygroskooppisuutta arvioidaan TUT-HTDMA:n avulla määritettyjen kasvukertoimien avulla. Kasvukertoimien avulla voidaan tehdä päätelmiä hiukkasten kyvystä absorboida vesihöyryä ja siten kyvystä kasvaa ilmakehässä (Swietlicki *et al.* 2008). Kasvukertoimet on laskettu kaavan 4.6 mukaisesti ja kasvukertoimien laskemiseen käytetty kuiva- ja kostea hiukkaskoko määritettiin 2–4 DMPS-skannin keskiarvoista. Määritetyt kasvukertoimet eri mittauspisteissä on esitetty taulukossa 5.2. Kuivakoko, jota vastaavalle hiukkaskoolle hygroskooppisuusmittaus tehtiin,

*Taulukko 5.2 Hygroskooppiset kasvukertoimet eri polttoaineille.*

	MDO	IFO	HFO	BIO30
Kuorma 75 %	1.09	1.13	1.24	1.05
Kuorma 25 %	1.01	-	1.22 ( $D_d$ 43 nm)	0.94
			1.26 ( $D_d$ 75 nm)	

valittiin mittaustilanteessa vastaamaan SMPS:n hiukkaskokojakauman huippua. Valitut kuivakoot ja niiden suhtautuminen eri hiukkasmoodeihin on esitetty liitteessä D. Moodisovitteiden perusteella nähdään, että valittu hiukkaskoko sisältää kaikilla

polttoaineilla sekä nukleaatiomoodin että nokimoodin hiukkasia. IFO:lle mittaus ei onnistunut 25 %:n kuormapisteessä. HFO:lle 25 %:n kuormalla hygroskooppisuusmittaus tehtiin sekä 44 nm että 75 nm hiukkasko'oilte. Kuvassa 5.12 on esitetty kasvukertoimet sekä vastaava näytteen suhteellinen kosteus kostean hiukkaskoon mittauksen aikana. RH on määritetty HDMA:lle tulevan kostean näytevirtauksen



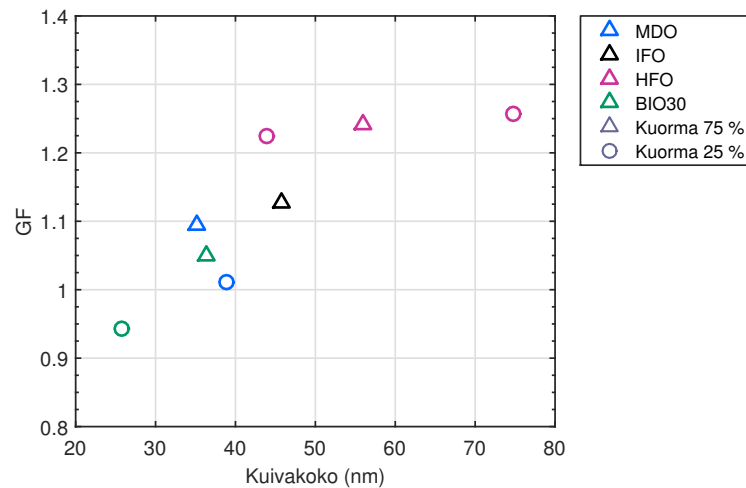
**Kuva 5.12** Mitatut kasvukertoimet suhteellisen kosteuden funktiona. Kuvaan on merkitty maksimivirhe kasvukertoimille sekä vastaavalle painotetulle suhteelliselle kosteudelle.

sekä HDMA:n kostean suojailmavirtauksen suhteellisten kosteuksien painotettuna keskiarvona.

Kasvukertoimet ovat korkeimpia raskaalla polttoöljyllä syntyville hiukkasille, joiden lukumäärämediaanihakaisija kasvaa kosteassa ilmassa 22–26 %. Pienin kasvukerroin mitattiin biopolttoaineelle 25 %:n kuormalla, jolloin kasvukerroin on alle yhden. Hiukkasten halkaisija siis pienenee hiukkasten altistuessa kosteudelle. Muilla polttoaineilla ja kuormapisteillä mitatut hiukkaset sijoittuvat kasvukertoimeltaan välille 1,01–1,13. On huomattava, että suhteellinen kosteus, jossa kostea hiukkaskoko mitattiin on vaihdellut pisteiden välillä. Esimerkiksi IFO:lla mitattu kasvukerroin olisi mahdollisesti korkeampi muihin polttoaineisiin nähden, mikäli mittaukset olisi tehty täysin samassa kosteudessa kaikille polttoaineille. Toisaalta esimerkiksi IFO:lla mitattujen hiukkasten voidaan ajatella olevan kasvukertoimensa perusteella selvästi hygroskooppisempia kuin BIO30:lla ja MDO:lla syntyvät hiukkaset, joiden kasvukertoimet ovat pienempiä korkeammasta kosteudesta huolimatta.

Eri mittauspisteissä määritettyjä kasvukertoimia verratessa on huomioitava, että

kasvukertoimen suuruus ei välttämättä korreloi suoraan hiukkasten absorboiman vesimäärän kanssa (Weingartner *et al.* 1997; Zhang *et al.* 2008). Vesi voi aiheuttaa agglomeroituneiden hiukkasten rakenteen tiivistyvän ensin pallomaisempaan muotoon ja alkavan vasta sitten kasvattaa hiukkasten halkaisijaa. Esimerkiksi tutkimuksessa Zhang *et al.* (2008) nokiagglomeraattien halkaisija pieneni ensin vaikka massamittaukset osoittivat hiukkasten absorboineen vettä. Vertaamalla mitattuja kasvukertoimia kuvassa 5.13 esitettyihin kuivakokoihin, voidaan yrittää arvioida hiukkasten absorboiman veden määrää eri mittauspisteissä. Koska mittauksia ei ole tehty



**Kuva 5.13** Suhteellinen kosteus kuivakoon funktiona.

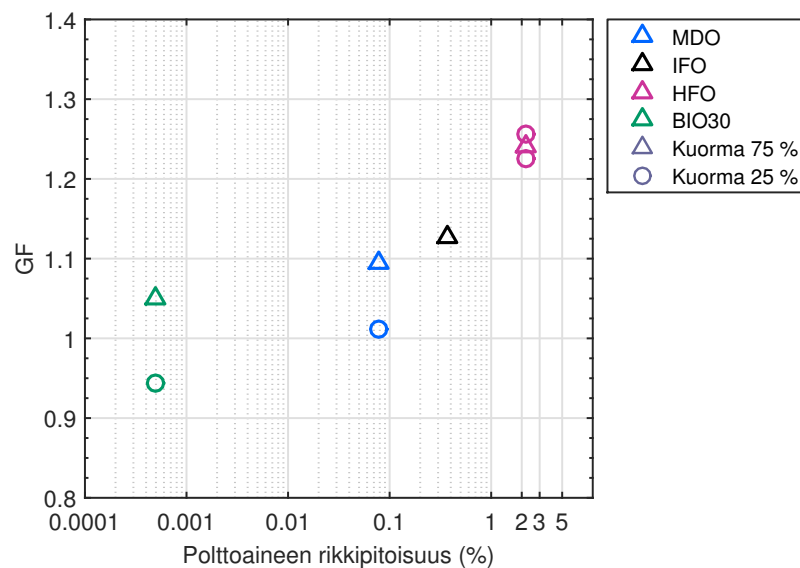
samalla polttoaineella usealla hiukkaskoolla, ei voida varsinaisesti arvioida kasvukoon riippuvuutta valitusta kuivakoosta. Esimerkiksi artikkeleissa Happonen *et al.* (2013a) ja Khalizov *et al.* (2009) kasvukertoimet pienenivät, kun valittiin suurempi kuivakoko. Kuvasta nähdään kuitenkin, että HFO:lla syntyvät hiukkaset kasvavat suhteellisesti eniten niiden suuresta kuivakoosta huolimatta. MDO:lla 25 %:n kuormalla mitattu kasvukerroin on lähellä yhtä. Kuorman nostaminen lisää hygroskooppista kasvua, mutta myös mitattu hiukkaskoko on hieman pienempi. Erityisesti nokihiukkasilla suurempi koko voi merkitä, että vesimolekyylien täytyy ensin täyttää huokoisen rakenteen onkalot ennen kuin hiukcashalkaisija alkaa kasvaa (Happonen *et al.* 2013a). Myös biopolttoaineella mitattu kasvukerroin on suurempi korkeammalla kuormalla suuremmasta kuivakoosta sekä mittauksessa käytetystä alemmasta kosteudesta huolimatta. Tässä työssä mitatut kasvukertoimet raskaalla polttoöljyllä ovat hieman pienempiä kuin artikkelissa (Happonen *et al.* 2013b), jossa noin 90 %:n suhteellisessa kosteudessa mitatut kasvukertoimet olivat 1,3–1,35. Vastaavasti biopolttoaineella mitatut kasvukertoimet ovat samaa luokkaa kuin Happonen *et al.*

(2013a) esittämät kasvukertoimet vetykäsiteltyä kasviöljyä käyttävälle dieselmoottorille.

Mikäli verrataan mitattuja kasvukertoimia ICRP:n (1994) esittämiin keuhkodespositiokäyriin, nähdään, että yli 20 nm hiukkasten kasvu suurempaan hiukkaskokoon hengitysteiden kosteudessa tässä työssä esitetyillä kasvukertoimilla itse asiassa vähentää hiukkasten alveolaaridepositiota paitsi tapauksessa, jossa kasvukerroin on alle yhden. Mitattujen kokojakaumien ja moodisovitteiden perusteella laivamoottorin hiukkaspäästö sisältää kuitenkin korkeita pitoisuuksia hiukkasia laajalla kokoalueella. Mikäli hiukkaset kasvavat vesihöyryssä yli 300 nm:iin, lisääntyy niiden keuhkodespositio. Samoin alveolaaridepositio kasvaa silloin, kun hiukkasten kuivakoko on alle 10 nm.

### 5.4.1 Polttoaineen rikkipitoisuuden vaikutus kasvukertoimiin

Nokihiukkasten pinnalle adsorboituneiden rikkijhdisteinen on osoitettu kasvattavan hiukkasten hygroskooppisuutta (Lammel ja Novakov 1995; Weingartner *et al.* 1997). Kuvassa 5.14 on verrattu tässä työssä käytettyjen polttoaineiden rikkipitoisuutta mitattuihin kasvukertoimiin.



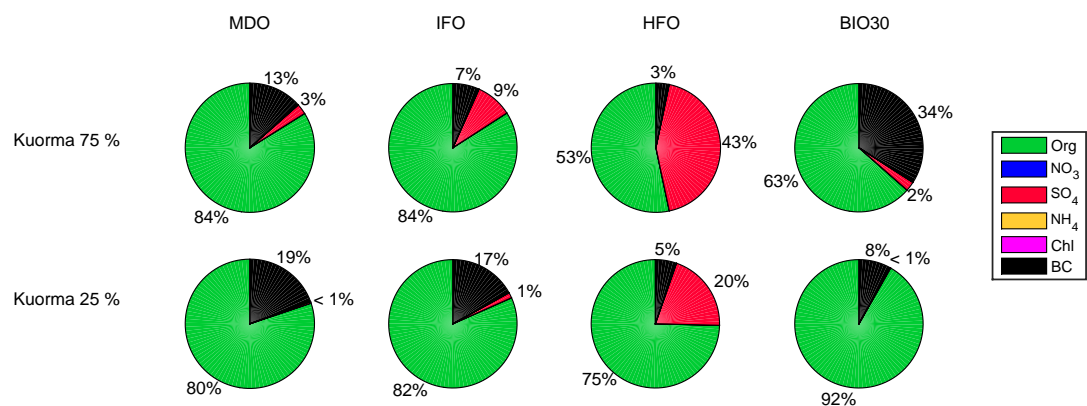
**Kuva 5.14** Mitatut kasvukertoimet polttoaineen rikkipitoisuuden funktiona.

Kuvasta nähdään korrelaatio kasvukertoimen sekä polttoaineen rikkipitoisuuden välillä. Lisäksi toisin kuin artikkelissa Happonen *et al.* (2013a) moottorin kuormalla

on suhteellisen suuri vaikutus kasvukertoimiin vähän rikkiä sisältävillä polttoaineilla. Esimerkiksi biopolttoaineella korkeammalla kuormalla mitattu kasvukerroin on samaa luokkaa kuin MDO:lla, vaikka biopolttoaineseoksen analysoitu rikkipitoisuus on huomattavasti alhaisempi kuin muille polttoaineille. Rikin vähäisyyden vuoksi biopolttoaineella syntyvät hiukkaset voivat olla rakenteeltaan enemmän puhtaiden nokihiukkasten kaltaisia, jolloin agglomeraattirakenne tiivistyisi suhteellisen kosteuden noustessa (Happonen *et al.* 2013a). Koska biopolttoaineella nähdään selkeä nukleatiomoodi, vaikuttaa todennäköiseltä, että nukleatiohiukkasia muodostavia yhdisteitä olisi myös kondensoituneena nokihiukkasiin. Adsorbanteilla ei kuitenkaan välttämättä ole taipumusta veden sitoutumiseen samoin kuin sulfaateilla.

### 5.4.2 Vertailu hiukkasten kemialliseen analyysiin

Polttoaineen rikkipitoisuuden lisäksi mitattuja kasvukertoimia verrattiin SP-AMS:lla saatuihin mittaustuloksiin hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta. Hiukkasten koostumus kullakin polttoaineella ja kuormalla on esitetty kuvassa 5.15. SP-AMS:in avulla saadaan tieto hiukkasten sisältämästä mustasta hiilestä, orgaanisista yhdisteistä, sekä nitraatti-, sulfaatti-, ammonium- ja kloridi-ionien osuudesta.



**Kuva 5.15** Hiukkasten kemiallinen koostumus eri polttoaineille, ylärivillä tulokset kuormalla 75 % ja alarivillä kuormalla 25 %. Suhteelliset NO<sub>3</sub>-, NH<sub>4</sub>- ja kloridipitoisuudet ovat alle 1 % kaikille polttoaineille.

Hypoteesi polttoaineen rikkipitoisuuden vaikutuksesta mitattuihin kasvukertoimiin vaikuttaa pitävän paikkansa, kun verrataan edellä esitettyjä kasvukertoimia hiukkasten kemialliseen koostumukseen. SP-AMS:n tulosten perusteella hiukkasfaasissa olevan sulfaatin osuus hiukkasissa kasvaa polttoaineen rikkipitoisuuden funktiona.



Lisäksi sulfaatin osuus hiukkasissa on suurempi korkeammalla kuormalla, mikä oli odotettua myös lähteen Agrawal *et al.* (2008) perusteella. Kaikilla polttoaineilla valtaosa SP-AMS:in mittaamasta hiukkasmassasta muodostuu orgaanisista yhdisteistä. Sulfaatin osuudet ovat suurimmat raskaalla polttoöljyllä syntyvissä hiukkasissa sekä IFO:lla syntyvissä hiukkasissa 75 %:n kuormalla. MDO:lla ja BIO30:lla 25 %:n kuormapisteessä sulfaatin osuus on alle 1 %. Sulfaatin osuus ei kuitenkaan tarjoa täydellistä selitystä eroille kasvukertoimista, sillä esimerkiksi HFO:lla mitatut kasvukertoimet ovat hyvin lähellä toisiaan, vaikka sulfaatin osuus hiukkasissa on korkeammalla kuormalla kaksinkertainen ja kasvukerroin mitattu korkeammassa kosteudessa. Toisaalta orgaanisten yhdisteiden osuus hiukkasissa on kyseisessä pisteessä mitatuilla hiukkasilla pienin. Artikkelissa (Happonen *et al.* 2013a) esitettiin, että mikäli orgaaniset hiilyyhdisteet ovat täyttäneet nokiagglomeraattien huokokset, hiukkaset voivat kasvaa pienemmällä vesimäärällä.

Edellä esitetyt kasvukertoimet mitattiin näytteelle, joka sisälsi hiukkasia 2–3 eri hiukkasmoodista. SP-AMS:lla määritetyt kemialliset koostumukset ovat keskiarvoja kaikille mitatuille hiukkasille, jotka läpäisevät SP-AMS:n aerodynaamisen linssin eli ovat halkaisijaltaan noin 30 nm tai suurempia. Koska SP-AMS mittaa hiukkasia hyvin laajalta kokoalueelta ja suurimmat hiukkaset muodostavat valtaosan analysoidusta hiukkasmassasta, esitetty kemiallinen koostumus ei välttämättä edusta tarkasti HTDMA-mittauksessa käsiteltyä hiukkaskokoaluetta. Lisäksi on oletettavaa, että eri moodien hiukkasten koostumus poikkeaa keskiarvosta. Tässä työssä samaa kuivakokoa vastaavissa kosteiden näytteiden hiukkaskokojakaumissa havaittiin vain yksi moodi, minkä perusteella kaikki valitut hiukkaset kasvavat samaan kokoon.

## 5.5 Virhelähteet

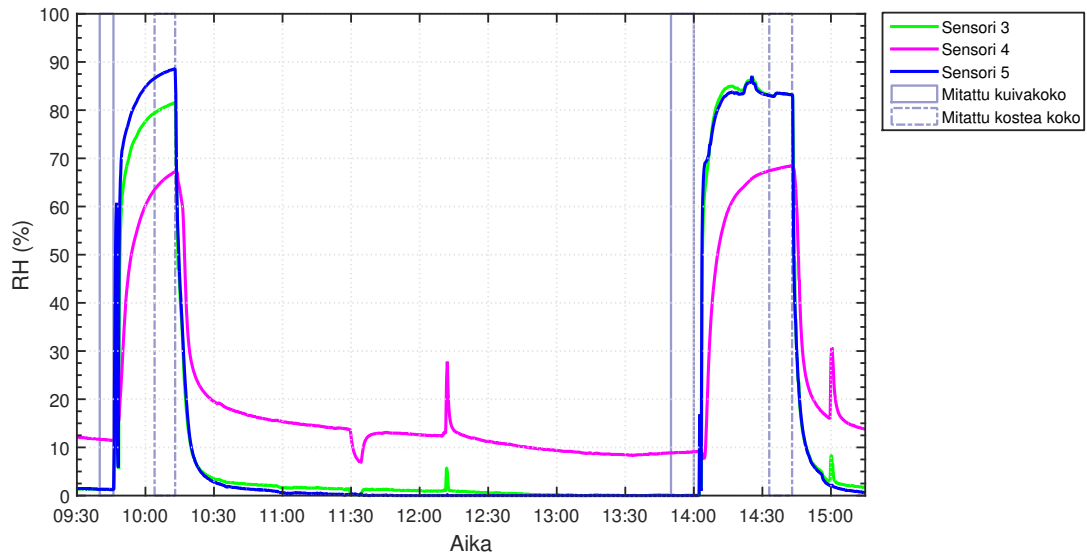
Tässä työssä tutkittiin hiukkasten kokojakaumaa, haihtuvuutta, päästökertoimia sekä hygroskooppisuutta. Tässä luvussa pohditaan esitettyihin mittaustuloksiin mahdollisesti vaikuttavia virhelähteitä. Virhettä mittaustuloksiin saattoi aiheutua hiukcashäviöistä, epävarmuudesta laimennussuhteen määrittämisessä sekä HTDMA:n RH-anturien toiminnasta. Myös yksinkertaistetuista oletuksista datankäsittelyssä voi aiheutua virhettä lopputuloksiin.

Kaikki tässä työssä esitetyt hiukkaspitoisuudet on korjattu lasketulla kokonaislaimennussuhteella. Laimennussuhde määritettiin kaavassa 4.4 esitetyllä tavalla raakapakokaasusta sekä laimennetusta näytteestä mitattujen CO<sub>2</sub>-pitoisuuksien avulla.

la. Myös näytteen laimentamiseen käytettävä paineilma sisältää hiilidioksidia, mikä huomioidaan laimennussuhteen kaavassa. Käytetyn laimennusilman CO<sub>2</sub>-pitoisuus mitattiin vähintään kerran jokaisen mittauspäivän aikana nollamittausten yhteydessä. Taustailman CO<sub>2</sub>-pitoisuutta olisi kuitenkin voinut mitata useammin, sillä osana mittauspäivistä paineilman pitoisuuden huomattiin liukuvan päivän aikana. Liukuma voisi johtua osittain CO<sub>2</sub>-analysointilaitteen ryömimisestä, mutta tyypellä tehtyjen tarkastusmittausten perusteella analysointilaitteen ryömintä ei selittänyt kokonaan muutosta CO<sub>2</sub>-tasoissa. Moottorihallin paineilma-putkeen tulee ilmaa kahdelta eri tiloista sijaitsevalta laitteelta, joten periaatteessa CO<sub>2</sub>-tason muutokset ovat mahdollisia. Päivinä, joina liukuma havaittiin, huomioitiin tason muutos lineaarisesti interpoloimalla. Mikäli taustapitoisuus oli mitattu vain kerran, ei suoraan tiedetä onko pitoisuus muuttunut päivän aikana tai onko muutos tapahtunut lineaarisesti. Tässä työssä käsiteltiin vain PTD-laimennuksen jälkeen tehtyjä mittauksia. Erityisesti tuplaejektorilaimennusta käytettäessä laimennetun näytteen hiilidioksidipitoisuudet olivat matalempia ja laimennuskertoimen suhteellinen herkkyys taustapitoisuuden muutokselle suuri. Aiheutuvaa epävarmuutta voitaisiin vähentää mittaamalla taustailman pitoisuutta useammin tai määrittämällä laimennussuhde esimerkiksi NO<sub>x</sub>-pitoisuudesta.

Hygroskooppisuusmittausten aikana ilmenneeseen ongelmaan DMPS:n jännitteensäädössä ei löytynyt selvää syytä. TUT-HTDMA:n kostuttimen kautta kulkevan ilmavirtauksen osuuden pienentäminen vaikutti auttavan ongelmaan ja loppukampanjan ajan mittaukset pystyttiin suorittamaan ongelmitta. RH-sensoreiden kalibrointiarvoja korjattiin vielä mittauskampanjan jälkeen. Toisin kuin oli oletettu, suhteellinen kosteus HDMA:ssa vaikutti olleen hieman alhaisempi kuin sensorien näyttämä kampanjan aikana. Mittausten aikana HDMA:n kosteus säädettiin niin, että RH3-sensorin mittaaman, HDMA:sta poistuvan virtauksen RH oli noin 80 %. Myöhemmän tarkastelun aikana havaittiin, että HDMA:lle tulevan näytteen kosteus ei ollut yhtä korkealla tasolla, vaan yleisesti noin 10 prosenttiyksikköä matalampi. Esimerkki mitatuista suhteellisista kosteuksista on esitetty kuvassa 5.16. Havainnon perusteella näytteen kosteuttamiseen käytetty Nafion-putki ei toiminut optimaalisesti tai olisi vaatinut pidemmän ajan kosteustasapainon saavuttamiseen. Raakakaasun kosteuspitoisuudesta laskettu laimennetun näytteen RH HTDMA:n lämpötilassa oli 7–10 % kaikkina käsiteltyinä mittauspäivinä, joten laskennallisesti näytteen kosteuden olisi pitänyt nousta Nafion-putkessa riittävästi.

Hiukkaspitoisuuksiin vaikuttavat laskennalliset diffuusiohäviöt kullekin mittalait-



**Kuva 5.16** Esimerkki RH-sensoreiden käyttäytymisestä hygroskooppisuusmittausten aikana.

teelle on esitetty luvussa 4.6.1. CS:n ja TD:n läpi mitatut jakaumat korjattiin laitteiden läpäisykäyrillä. Katalyyttisen erottimen läpäisykäyrä on mitattu generoiduilla hopeahiukkasilla mittausjärjestelyssä, jossa näyte jäähdytettiin nopeasti sen poistuttua katalyytistä. Näissä mittauksissa näytevirtaus jäähdytti CS:n jälkeen kuparilinjassa, joten on mahdollista, että näytteelle aiheutui myös termoforeettisia häviöitä. Termodenuuderilla tehtyjen lämpötilaramppien aikana mitatut hiukkasjakaumat on myös korjattu TD:n läpäisyllä. Käytetty läpäisykäyrä on määritetty 265 celsiusasteeseen lämmitetyille termodenuuderille. Koska hiukkasten diffuusiohäviöt ovat pienemmät matalammassa lämpötilassa, tehdyn korjauksen ansiosta yliarvioidaan haihtumattomien hiukkasten lukumäärää erityisesti pienessä hiukkaskoossa. Termodenuuderilla jäähdytyksen lämpötilaramppien alussa nopeasti, joten yhden SMPS-skannin aikana lämpötila voi muuttua useita kymmeniä asteita. Lämpötilaramppien aikana SMPS-skannien mittausaika voitaisiin säätää lyhyemmäksi, käyttää jatkuvatoimista kokojakauman mittalaitetta tai säätää lämpötilaa alussa rampin sijasta portaittain.

Mittauskampanjan aikana käytetty voiteluaine oli sama kaikille polttoaineille, joten voiteluaineen vaikutuksen syntyvien hiukkasten lukumäärään voisi ajatella olevan identtinen kaikille polttoaineille. Artikkelissa Aakko-Saksa *et al.* (2016) esitettyjen tulosten mukaan erityisesti voiteluöljyn sisältämää kalsiumia esiintyy lähes sama pitoisuus kaikilla polttoaineilla mitatuissa hiukkasissa. Voiteluöljy oli kuitenkin valittu niin, että se sopii korkearikkiselle polttoaineelle ja sisälsi noin 6 m-% tuhkaa. To-

dellisissa käyttöolosuhteissa vähempirikkisille polttoaineille voitaisiin mahdollisesti valita puhtaampi voiteluöljy, mikä saattaisi vaikuttaa polttoaineiden kesken vertailtuihin hiukkaspitoisuuksiin.

## 6. YHTEENVETO

Laivojen dieselmoottorit muodostavat merkittävän hiukkaspäästöjen lähteen ja toisin kuin tieliikenteen ajoneuvojen, laivojen hiukkaspäästöjä ei vielä suoraan rajoiteta. MARPOL-sopimuksen liite VI asettaa kuitenkin rajoituksia laivamoottoreiden kaasumaisille päästöille. Lisäksi IMO harkitsee musta hiilen päästöjen rajoittamista erityisesti arktisella alueella. Kaasumaisten päästöjen rajoitukset velvoittavat käyttämään rikkipitoisuudeltaan puhtaampaa polttoainetta tai vaihtoehtoisesti päästöjen vähennysteknologioita, kuten savukaasupesureita. Kaasumaisten päästöjen rajoitukset ovat tiukimmat EU:n satama-alueilla sekä erityispäästöalueilla, kuten Itämerellä.

Tässä työssä tutkittiin laivamoottorin päästöhiukkasten lukumäärää ja ominaisuuksia käyttäen neljää vaihtoehtoista polttoainetta. Diplomityössä esiteltyt mittaukset suoritettiin laboratorio-olosuhteissa 1,6 MW laivakäyttöön tarkoitettulla dieselmoottorilla ja tutkitut polttoaineet olivat meriliikenteessä yleinen raskas polttoöljy, keskiraskas polttoöljy, meridiesel sekä dieselin ja bioöljyn seos.

Lukumääräkokojakaumamittausten perusteella laivamoottorista syntyvien hiukkaspitoisuuksien havaittiin olevan korkeimmillaan alle 100 nm hiukkaskoossa. Jakaumisissa nähtiin polttoaineesta riippuen 2–3 hiukkasmoodia, ja kaikilla tutkituilla polttoaineilla nähtiin korostunut nukleaatiomoodi 30–70 nm hiukkaskoossa. Haihtuvuustarkastelu osoitti, että mikään havaituista hiukkasmoodista ei ollut kokonaan haihtuva, vaan hiukkaset koostuivat osittain yhdisteistä, jotka ovat haihtumattomia ainakin 265 °C lämpötilassa.

Hiukkasille määritettiin hiukkasmoodikohtaiset päästökertoimet ja sekä polttoaineen että moottorin kuorman havaittiin vaikuttavan syntyviin päästöihin. Kokonaispäästökertoimet olivat matalimmat raskaalle polttoöljylle, mikä osoittaa, että vaihtaminen rikkipitoisuudeltaan puhtaampaan polttoaineeseen kaasumaisten päästöjen vähentämiseksi ei välttämättä pienennä syntyviä hiukkaspäästöjä. Suodatin-keräysten perusteella nähtiin polttoaineen kuitenkin vaikuttavan syntyvään hiukkas-

massaan. Kokonaishiukkaspäästökertoimet tutkituille polttoaineille vaihtelivat välillä  $1,16-4,31 \times 10^{15} \text{ \# / kWh}$ , ollen yleisesti korkeita esimerkiksi raskaalle tieliikenteelle asetettuun päästöstandardiin nähden. Hygroskooppisuusmittaukset osoittivat sekä kuorman että käytetyn polttoaineen rikkipitoisuuden vaikuttavan tutkittujen hiukasten taipumukseen kasvaa veden absorptiolla kosteissa olosuhteissa.

## LÄHTEET

- AAKKO-SAKSA, P., MURTONEN, T., VESALA, H., KOPONEN, P., PUUSTINEN, H., NYSSÖNEN, S., LEHTORANTA, K., TIMONEN, H., TEINILÄ, K., HILLAMO, R., KARJALAINEN, P., KUITTINEN, N., SIMONEN, P., RÖNKKÖ, T., KESKINEN, J., SAUKKO, E., TUTUIANU, M., FISCHLEITNER, R., PIRJOLA, L., BRUNILA, O.-P. JA HÄMÄLÄINEN, E. (2016). Black carbon measurements using different marine fuels. *In 28th CIMAC congress. Helsinki, Finland. Submitted.*
- AERODYNE RESEARCH (2016). Soot Particle - Aerosol Mass Spectrometer. Data Sheet.
- AGRAWAL, H., WELCH, W. A., MILLER, J. W. JA COCKER, D. R. (2008). Emission Measurements from a Crude Oil Tanker at Sea. *Environmental Science and Technology*, 42, 7098–7103.
- AIRMODUS (2014). *Butanol Condensation Particle Counter Model A20, User Manual Version 1.6.*
- AIRMODUS (2016). A20 Butanol Condensation Particle Counter, kaaviokuva. Sähköposti. 27.1.2016.
- ALANEN, J. (2014). *Kaasumoottorin pakokaasun pienhiukkasten ominaisuudet.* Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- AMANATIDIS, S., NTZIACHRISTOS, L., GIECHASKIEL, B., KATSAOUNIS, D., SAMARAS, Z. JA BERGMANN, A. (2013). Evaluation of an oxidation catalyst ('catalytic stripper') in eliminating volatile material from combustion aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 57, 144–155.
- ANDERSON, M., SALO, K., HALLQUIST, . M. JA FRIDELL, E. (2015). Characterization of particles from a marine engine operating at low loads. *Atmospheric Environment*, 101, 65–71.
- ANDERSSON, C., BERGSTRÖM, R. JA JOHANSSON, C. (2009). Population exposure and mortality due to regional background PM in Europe - Long-term simulations of source region and shipping contributions. *Atmospheric Environment*, 43, 3614–3620.

- ARNOLD, F., PIRJOLA, L., SCHUCK, T., LÄHDE, T. JA HÄMERI, K. (2006). First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation. *Atmospheric Environment*, 40(37), 7097–7105.
- BOND, T. C., DOHERTY, S. J., FAHEY, D. W., FORSTER, P. M., BERNTSEN, T., DEANGELO, B. J., FLANNER, M. G., GHAN, S., KÄRCHER, B., KOCH, D., KINNE, S., KONDO, Y., QUINN, P. K., SAROFIM, M. C., SCHULTZ, M. G., SCHULZ, M., VENKATARAMAN, C., ZHANG, H., ZHANG, S., BELLOUIN, N., GUTTIKUNDA, S. K., HOPKE, P. K., JACOBSON, M. Z., KAISER, J. W., KLIMONT, Z., LOHMANN, U., SCHWARZ, J. P., SHINDELL, D., STORELMO, T., WARREN, S. G. JA ZENDER, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 5380–5552.
- BROCKMANN, J. E. (2011). Aerosol transport in sampling lines and inlets. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Kulkarni, P. A. Baron ja K. Willeke, ss. 69–105. John Wiley & Sons, Inc., 3 painos.
- CASTRANOVA, V. (2011). Factors governing pulmonary response to inhaled particulate matter. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Kulkarni, P. A. Baron ja K. Willeke, ss. 793–803. John Wiley & Sons, Inc., 3 painos.
- CHENG, Y.-S. (2011). Condensation particle counters. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Kulkarni, P. A. Baron ja K. Willeke, ss. 382–391. John Wiley & Sons, Inc., 3 painos.
- CORBETT, J. J. JA KOEHLER, H. W. (2003). Updated emissions from ocean shipping. *Journal of Geophysical Research*, 108(D20).
- CORBETT, J. J., LACK, D. A., WINEBRAKE, J. J., HARDER, S., SILBERMAN, J. A. JA GOLD, M. (2010). Arctic shipping emissions inventories and future scenarios. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9689–9704.
- CORBETT, J. J., WINEBRAKE, J. J., GREEN, E. H., KASIBHATLA, P., EYRING, V. JA LAUER, A. (2007). Mortality from ship emissions: A global assessment. *Environmental Science and Technology*, 41(24), 8512–8518.
- DEKATI (2003). *Dekati Thermodenuder. User Manual. Ver. 4.6.*



- DEKATI (2011). *ELPI+ User Manual Ver. 1.14*.
- DEKATI (2014). *Dekati Diluter. Data Sheet*.
- DIESELNET (2016). Saatavissa: <https://www.dieselnet.com/>.
- EEA (2013). *The impact of international shipping on European air quality and climate forcing*. Tekninen raportti 4, European Environment Agency, Copenhagen.
- ENDRESEN, Ø. JA SØRGÅRD, E. (2003). Emission from international sea transportation and environmental impact. *Journal of Geophysical Research*, 108(D17).
- EYRING, V., ISAKSEN, I. S. A., BERNTSEN, T., COLLINS, W., CORBET, J. J., ENDRESEN, O., GRAIGNER, R. G., MOLDANOVA, J., SCHALGER, H. JA STEVENSON, D. S. (2009). Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. *Atmospheric Environment*, 44(37), 4735–4771.
- EYRING, V., KÖHLER, H. W., VAN AARDENNE, J. JA LAUER, A. (2005). Emissions from international shipping: 1. The last 50 years. *Journal of Geophysical Research*, 110(D17305).
- FABER, J., NELISSEN, D., HON, G., WANG, H. JA TSIMPLIS, M. (2013). *Regulated Slow Steaming in Maritime Transport: An Assessment of Options, Costs and Benefits*. Tekninen raportti, CE Delft.
- FRIDELL, E., STEEN, E. JA PETERSON, K. (2008). Primary particles in ship emissions. *Atmospheric Environment*, 42, 1160–1168.
- HAPPONEN, M., HEIKKILÄ, J., AAKKO-SAKSA, P., MURTONEN, T., LEHTO, K., ROSTEDT, A., SARJOVAARA, T., LARMI, M., KESKINEN, J. JA VIRTANEN, A. (2013a). Diesel exhaust emissions and particle hygroscopicity with HVO fuel-oxygenate blend. *Fuel*, 103, 380–386.
- HAPPONEN, M., MYLLÄRI, F., KARJALAINEN, P., FREY, A., SAARIKOSKI, S., CARBONE, S., HILLAMO, R., PIRJOLA, L., HÄYRINEN, A., KYTÖMÄKI, J., NIEMI, J. V., KESKINEN, J. JA RÖNKKÖ, T. (2013b). Size distributions, Chemical Composition, and Hygroscopicity of Fine Particles Emitted from an Oil-Fired Heating Plant. *Environmental Science and Technology*, 47, 14 468–14 475.
- HEIKKILÄ, J., RÖNKKÖ, T., LÄHDE, T., LEMMETTY, M., ARFFMAN, A., VIRTANEN, A., KESKINEN, J., PIRJOLA, L. JA ROTHE, D. (2009). Effect of Open

- Channel Filter on Particle Emissions of Modern Diesel Engine. *Journal of Air & Waste Management Association*, 59, 1148–1154.
- HEYWOOD, J. B. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill.
- HINDS, W. C. (1999). *Aerosol Technology. Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons.
- HOLMAN, J. P. (1972). *Heat Transfer*. McGraw-Hill.
- HUSSEIN, T., DAL MASO, M., PETÄJÄ, T., KOPONEN, I. K., PAATERO, P., AALTO, P. P., HÄMERI, K. JA KULMALA, M. (2005). Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions. *Boreal Environment Research*, 10, 337–355.
- IPCC (2007). *Climate Change 2007. Synthesis Report*. Tekninen raportti, Intergovernmental Panel on Climate Change.
- ISAKSON, J., PERSSON, T. A. JA SELIN LINDGREN, E. (2001). Identification and assessment of ship emissions and their effects in the harbour of Göteborg, Sweden. *Atmospheric Environment*, 35, 3659–3666.
- JAYARAM, V., AGRAWAL, H., WELCH, W. A., MILLER, J. W. JA COCKER, D. R. (2011). Real-Time Gaseous, PM and Ultrafine Particle Emissions from a Modern Marine Engine Operating on Biodiesel. *Environmental Science and Technology*, 45, 2286–2292.
- JOHN, W. (2011). Size distribution characteristics of aerosols. Teoksessa *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Kulkarni, P. A. Baron ja K. Willeke, ss. 41–54. John Wiley & Sons, Inc., 3 painos.
- JOKINIEMI, J. JA KAUPPINEN, E. (2002). Polttoprosessien aerosolit. Teoksessa *Poltto ja palaminen*, toimittanut R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa ja I. Kurki-Suonio, ss. 174–209. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylän.
- JONSSON, Å. M., WESTERLUND, J. JA HALLQUIST, M. (2011). Size-resolved particle emission factors for individual ships. *Geophysical Research Letters*, 38(LI3809).
- JÄRVINEN, A., AITOMAA, M., ROSTEDT, A., KESKINEN, J. JA YLI-OJANPERÄ, J. (2014). Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science*, 69, 150–159.

- KAMPICHLER, G., HEINER, B., KOCH, F. JA HEIM, K. (2010). Industrial and Marine Engines. Teoksessa *Handbook of Diesel Engines*, toimittanut K. Mollenhauer ja H. Tschoeke, s. 636. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- KANG, E., ROOT, M. J., TOOHEY, D. W. JA BRUNE, W. H. (2007). Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5727–5744.
- KARJALAINEN, P. (2014). *Vehicle Nanoparticle Emissions under Transient Driving Conditions*. Väitöskirja, Tampere University of Technology.
- KASPER, A., AUFDENBLATTEN, S., FORSS, A., MOHR, M. JA BURTSCHER, H. (2007). Particulate Emissions from a Low-Speed Marine Diesel Engine. *Aerosol Science and Technology*, 41, 24–32.
- KESKINEN, J., PIETARINEN, K. JA LEHTIMÄKI, M. (1992). Electrical Low Pressure Impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23, 353–360.
- KHALIZOV, A. F., ZHANG, R., ZHANG, D., XUE, H., PAGELS, J. JA MCMURRY, P. H. (2009). Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internal mixing with sulphuric acid vapor. *Journal of Geophysical Research*, 114 (D05208).
- KITTELSON, D. B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5), 575–588.
- KULKARNI, P., BARON, P. A. JA WILLEKE, K. (2011). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 3 painos.
- LAMMEL, G. JA NOVAKOV, T. (1995). Water nucleation properties of carbon black and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 29(7), 813–823.
- LAUER, A., EYRING, V., HENDRICKS, J., JÖCKEL, P. JA LOHMANN, U. (2007). Global model simulations of the impact of ocean-going ships on aerosols, clouds, and the radiation budget. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5061–5079.
- LYYRÄNEN, J., JOKINIEMI, J., KAUPPINEN, E. JA JOUTSENSAARI, J. (1999). Aerosol characterisation in medium-speed diesel engines operating with heavy fuels. *Journal of Aerosol Science*, 30(6), 771–784.
- MAGEE SCIENTIFIC (2016). Saatavissa: <http://www.mageesci.com/>.

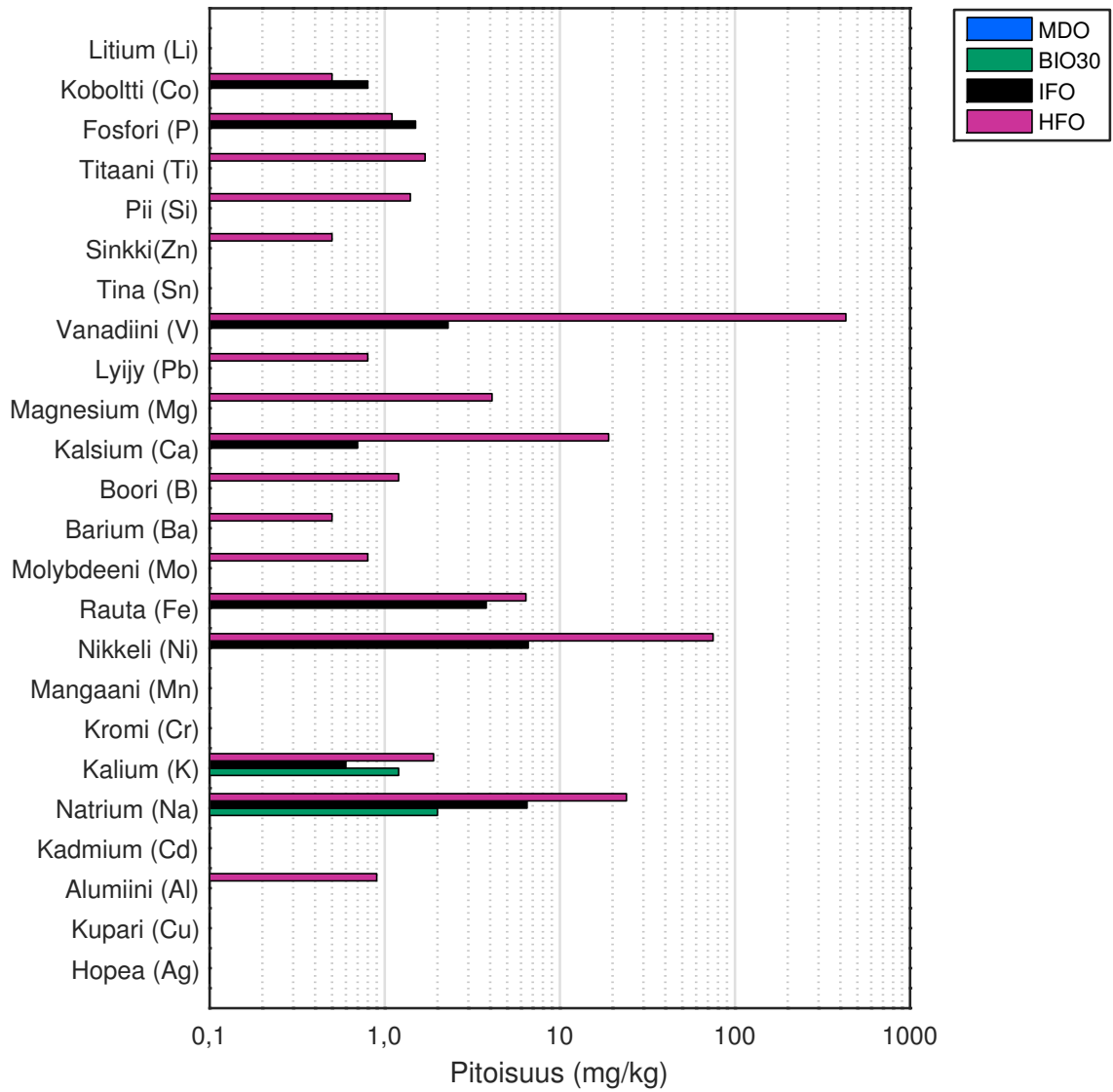
- MAIHAK, S. (2006). *SIDOR Extractive Multi-Component Gas Analyzer, Operating Instructions*.
- MÄKELÄ, J. M., KOPONEN, I. K., AALTO, P. JA KULMALA, M. (2000). One-year data of submicron size modes of tropospheric background aerosol in southern Finland. *Journal of Aerosol Science*, 31(5), 595–611.
- MOLDANOVA, J., FRIDELL, E., WINNES, H., HOLMIN-FRIDELL, S., BOMAN, J., JEDYNSKA, A., TISHKOVA, V., DEMIRDJIAN, B., JOULIE, S., BLADT, H., IVLEVA, N. P. JA NIESSNER, R. (2013). Physical and chemical characterisation of PM emissions from two ships operating in European Emission Control Areas. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 3577–3596.
- NTZIACHRISTOS, L., LEHTORANTA, K., TIMONEN, H., KESKINEN, J., SAUKKO, E., KARJALAINEN, P. JA RÖNKKÖ, T. (2016a). Impact of sampling conditions and procedure on particulate matter emissions from a marine diesel engine. *Submitted to the 28th CIMAC World Congress*.
- NTZIACHRISTOS, L., SAUKKO, E., LEHTORANTA, K., RÖNKKÖ, T., TIMONEN, H., SIMONEN, P., KARJALAINEN, P. JA KESKINEN, J. (2016b). Particle Emissions Characterization from a Medium-Speed Marine Diesel Engine with two Fuels at Different Sampling Conditions. *Submitted to Fuel*, ss. 813–823.
- OBERSDÖRSTER, G., OBERSDÖRSTER, E. JA OBERSDÖRSTER, J. (2005). Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 823–839.
- ONASCH, T. B., TRIMBORN, A., FORTNER, E. C., JAYNE, J. T., KOK, G. L., WILLIAMS, L. R., DAVIDOVITS, P. JA WORSNOP, D. R. (2012). Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer: Development, Validation, and Initial Application. *Aerosol Science and Technology*, 46, 804–817.
- PETERS, G. P., NILSSEN, T. B., LINDHOLT, L., EIDE, M. S., GLOMSRØD, S., EIDE, L. I. JA FUGLESTVEDT, J. S. (2011). Future emissions from shipping and petroleum activities in the Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 5305–5320.
- PETZOLD, A., HASSELBACH, J., LAUER, P., BAUMANN, R., FRANKE, K., GURK, C., SCHLAGER, H. JA WEINGARTNER, E. (2008). Experimental studies on particle emissions from cruise ship, their characteristic properties, transformation and

- atmospheric lifetime in the marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2387–2403.
- PETZOLD, A., WEINGARTNER, E., HASSELBACH, J., LAUER, P., KUROK, C. JA FLEISCHER, F. (2010). Physical Properties, Chemical Composition, and Cloud Forming Potential of Particulate Emissions from a Marine Diesel Engine at Various Load Conditions. *Environmental Science and Technology*, 44, 3800–3805.
- QUINN, P. K., STOHL, A., ARNETH, A., BERNTSEN, T., BURKHART, J. F., CHRISTENSEN, J., FLANNER, M., KUPIAINEN, K., LIHAVAINEN, H., SHEPHERD, M., SHEVCHENKO, V., SKOV, H. JA VESTRENG, V. (2011). *The Impact of Black Carbon on Arctic Climate*. Tekninen raportti 4, Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).
- RÖNKKÖ, T., LÄHDE, T., HEIKKILÄ, J., PIRJOLA, L., BAUSCHKE, U., ARNOLD, F., SCHLAGER, H., ROTHE, D., YLI-OJANPERÄ, J. JA KESKINEN, J. (2013). Effects of Gaseous Sulphuric Acid on Diesel Nanoparticle Formation and Characteristics. *Environmental Science and Technology*, 47, 11 882–11 889.
- RÖNKKÖ, T., VIRTANEN, A., VAARASLAHTI, K., KESKINEN, J., PIRJOLA, L. JA LAPPI, M. (2006). Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study. *Atmospheric Environment*, 40, 2893–2901.
- ROSTEDT, A., ARFFMAN, A., JANKA, K., YLI-OJANPERÄ, J. JA KESKINEN, J. (2014). Characterization and Response Model of the PPS-M Aerosol Sensor. *Aerosol Science and Technology*, 48, 1022–1030.
- SAKURAI, H., TOBIAS, H. J., PARK, K., ZARLING, D., DOHERTY, K., KITTELSON, D., MCMURRY, P. H. JA ZIEMANN, P. (2003). Online measurements of diesel nanoparticle composition and volatility. *Atmospheric Environment*, 37, 1199–1210.
- SHELL (2013). *Lubricants product data guide 2013. Shell Argina XL 40, medium-speed trunk-piston diesel engine oil*. Shell Australia. Saatavissa: <http://s02.static-shell.com/content/dam/shell-new/local/country/aus/downloads/pdf/lubricants/product-data-guide-marine-2013.pdf>.
- SIMONEN, P. (2015). *Aerosolin nopea hapetus laminaarisessa läpivirtauskammiossa*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.

- SINHA, P., HOBBS, P. V., YOKELSON, R. J., CHRISTIAN, T. J., KIRCHSTETTER, T. W. JA BRUIN TJES, R. (2003). Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment*, 37, 2139–2148.
- SIPPULA, O., STENGEL, B., SKLORZ, M., STREIBEL, T., RABE, R., ORASCHE, J., LINTELMANN, J., MICHALKE, B., ABBASZADE, G., RADISCHAT, C., GRÖGER, T., SCHNELLE-KREIS, HARNDORF, H. JA ZIMMERMANN, R. (2014). Particle Emissions from a Marine Engine: Chemical Composition and Aromatic Emission Profiles under Various Operating Conditions. *Environmental Science and Technology*, 48, 11 721–11 729.
- SWANSON, J. JA KITTELSON, D. (2010). Evaluation of thermal denuder and catalytic stripper methods for solid particle measurements. *Journal of Aerosol Science*, 41, 1113–1122.
- SWIETLICKI, E., HANSSON, H.-C., HÄMERI, K., SVENNINGSON, B., MASSLING, A., McFIGGANS, G., McMURRY, P. H., PETÄJÄ, T., TUNVED, P., GYSEL, M., TOPPING, D., WEINGARTNER, E., BALTENSBERGER, U., RISSLER, J., WIEDENSOHLER, A. JA KULMALA, M. (2008). Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments - a review. *Tellus*, 60B, 432–469.
- THERMO SCIENTIFIC (2016). Saatavissa: <http://www.thermoscientific.com/content/tfs/en/product/5012-multiangle-absorption-photometer-maap.html>.
- TSCHOEKE, H., GRAF, A., STEIN, J., KRÜGER, M. JA SCHALLER, J. (2010). Diesel Engine Exhaust Emissions. Teoksessa *Handbook of Diesel Engines*, toimittanut K. Mollenhauer ja H. Tschoeke, s. 636. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- TSI (2015). *Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) Spectrometer. Model 3090/3090AK. Operation and service manual*.
- TURUNEN, R. (2002). Palaminen polttomoottorissa. Teoksessa *Poltto ja palaminen*, toimittanut R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa ja I. Kurki-Suonio, ss. 504–533. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä.
- UNCTAD (2015). *Review of Maritime Transport 2015*. Tekninen raportti, United Nations Conference on Trade and Development.

- USHAKOV, S., VALLAND, H., NIELSEN, J. B. JA HENNIE, E. (2013). Particle size distributions from heavy-duty diesel engine operated on low-sulfur marine fuel. *Fuel Processing Technology*, 106, 350–358.
- VERMEIRE, B. M. (2012). *Everything You Need to Know About Marine Fuels*. Chevron. Saataavissa: [https://www.chevronmarineproducts.com/docs/Chevron\\_EverythingYouNeedToKnowAboutFuels\\_v3\\_1a\\_DESKTOP.pdf](https://www.chevronmarineproducts.com/docs/Chevron_EverythingYouNeedToKnowAboutFuels_v3_1a_DESKTOP.pdf).
- WANG, S. C. JA FLAGAN, R. C. (1990). Scanning Electricity Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 13, 230–240.
- WEINGARTNER, E., BURTSCHER, H. JA BALTENSPERGER, U. (1997). Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 31 (15), 2311–2327.
- WIEDENSOHLER, A., BIRMILI, W., NOWAK, A., SONNTAG, A., WEINHOLD, K., MERKEL, M., WEHNER, B., TUCH, T., PFEIFER, S., FIEBIG, M., FJÄRAA, A. M., ASMI, E., SELLEGRI, K., DEPUY, R., VENZAC, H., VILLANI, P., LAJ, P., AALTO, P., OGREN, J. A., SWIETLICKI, E., WILLIAMS, P., ROLDIN, P., QUINCEY, P., HÜGLIN, C., FIERZ-SCHMIDHAUSER, R., GYSEL, M., WEINGARTNER, E., RICCOBONO, F., SANTOS, S., GRÜNING, C., FALON, K., BEDDOWS, D., HARRISON, R., MONAHAN, C., JENNINGS, S. G., O'DOWD, C. D., MARINONI, A., HORN, H.-G., KECK, L., JIANG, J., SCHECKMAN, J., MCMURRY, P. H., DENG, Z., ZHAO, C. S., MOERMAN, M., HENZING, B., DE LEEUW, G., LÖSCHAU, G. JA BASTIAN, S. (2012). Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(3), 657–685.
- WINTHER, M., CHRISTENSEN, J. H., PLEJDRUP, M. S., RAVN, E. S., ERIKSSON, O. F. JA KRISTENSEN, H. O. (2014). Emission inventories for ships in the arctic based on satellite sampled AIS data. *Atmospheric Environment*, 91, 1–14.
- ZHANG, R., KHALIZOV, A., PAGELS, J., ZHANG, D., XUE, H. JA MCMURRY, P. (2008). Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(30), 10 291–10 296.

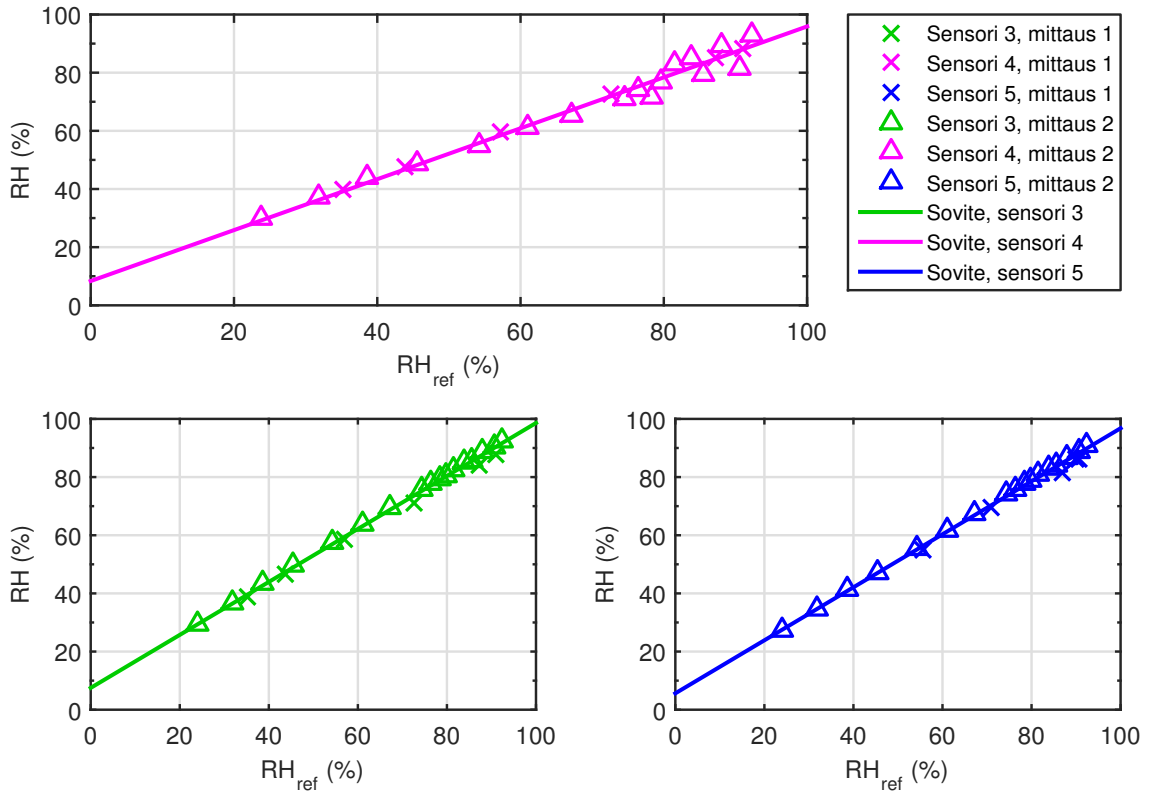
# LIITE A. POLTTOAINEIDEN ALKUAINEANALYYSIN TULOKSET.



*Polttoaineista analysoidut alkuaineet. Mukana pitoisuudet, joiden suuruus on yli 0,5 mg/kg.*



## LIITE B. SOVITTEET RH-SENSOREILLE



*TUT-HTDMA:n RH-sensoreiden kalibrointiin käytetyt sovitteet. Y-akselilla RH-sensorin korjaamaton näyttämä ja x-akselilla referenssianturin näyttämä.*

# LIITE C. PÄÄSTÖKERTOIMIEN LASKENNASSA KÄYTETYT ARVOT.

*Päästökertoimien laskennassa käytetyt tiedot polttoaineista.*

	MDO	IFO	HFO	BIO30
Polttoaineen lämpöarvo (MJ/kg)	42,5	42,1	40,3	40,7
Hiilipitoisuus (m-%)	87,4	87,2	85,5	83,5

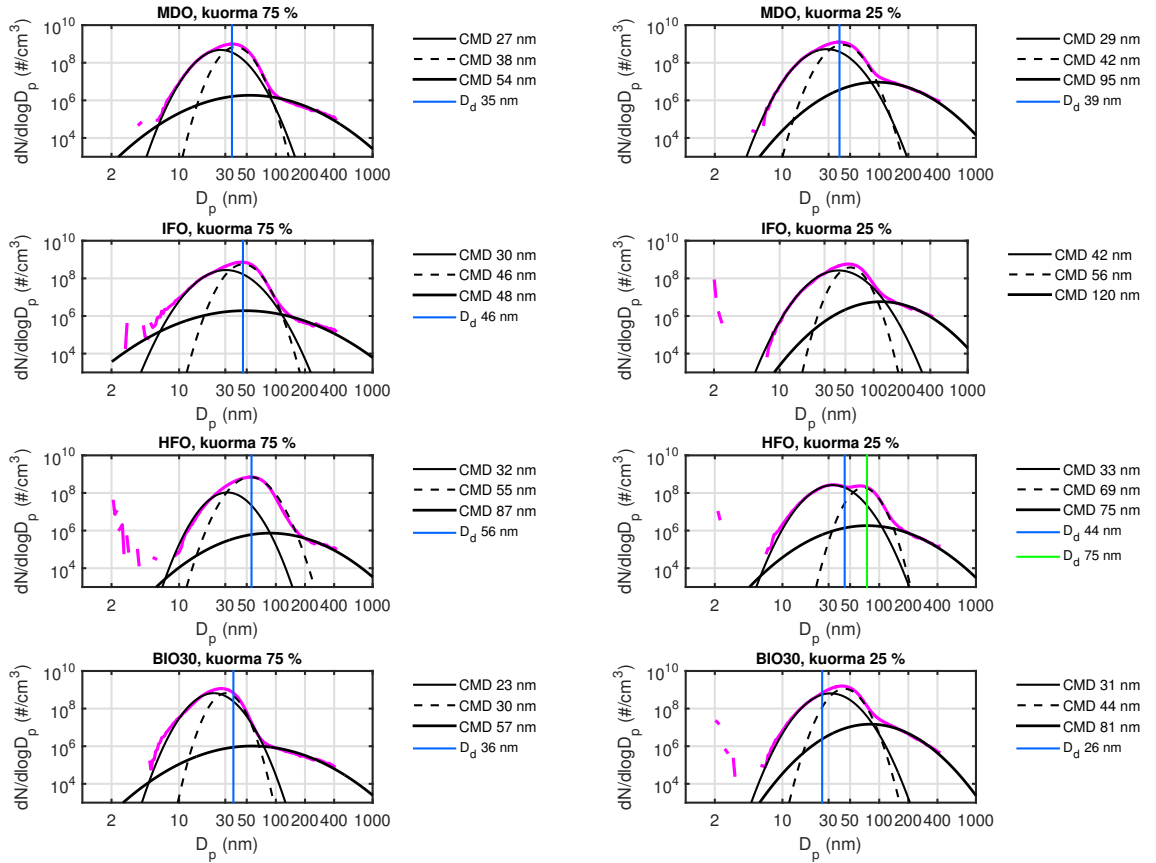
*Moottorin parametrit kuorman ollessa 75 %.*

	MDO	IFO	HFO	BIO30
Savukaasun tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	1,289	1,290	1,296	1,288
Moottorin teho (kW)	1229,3	1229,7	1230,6	1230,6
Savukaasun massavirta (kg/h)	8695,1	8733,1	8872,5	8555,0
Polttoaineen kulutus (kg/h)	246,2	250,1	265,9	255,1

*Moottorin parametrit kuorman ollessa 25 %.*

	MDO	IFO	HFO	BIO30
Savukaasun tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	1,288	1,289	1,295	1,289
Moottorin teho (kW)	415,2	414,7	415,6	415,5
Savukaasun massavirta (kg/h)	4128,2	4212,9	4108,6	4043,7
Polttoaineen kulutus (kg/h)	97,4	99,4	104,6	99,4

# LIITE D. KOKOJAKAUMIIN TEHDYT MOODISOVITTEET.



*Lukumääräkokojakaumiin tehdyt lognormaalit moodisovitteet. Kuviin on merkitty myös HTDMA-mittauksessa käytetty kuivakoko ( $D_d$ ).*