

{Voit halutessasi sijoittaa alla olevan kuvan tilalle ao. tutkimusta / projektia koskevan kuvan. F11-näppäimellä pääset kentästä toiseen. Poista kaikki kaarisulkujen sisällä annetut ohjeet}



Sääntelemättömien pakokaasu- päästöjen mittauskehitys 2009-2010

Kirjoittajat: Maija Lappi, Päivi Koponen, Timo Murtonen

Luottamuksellisuus: julkinen

Raportin nimi Sääntelemättömien pakokaasupäästöjen mittauskehitys 2009-2010		
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot VTT	Asiakkaan viite	
Projektin nimi Uusiutuvat polttomoottorien nonreg -päästöt	Projektin numero/lyhytnimi Nonreg2009	
Raportin laatija(t) Maija Lappi, Päivi Koponen, Timo Murtonen	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 34 s.	
Avainsanat ei-säännelty, pakokaasu, päästö, mittaus, analysointi	Raportin numero VTT-R-00498-11	
Tiivistelmä VTT:n perusrahoitteen hankkeen v. 2009 – 2010 (laajuus 158 k€) tarkoituksena on arvioida, ylläpitää ja kehittää osaamisalueen tk504 moottoreista ja ajoneuvoista muodostuvien pakokaasupäästöjen monitorointi- ja laadunarviointitekniikoita. Päästöt ja niiden seurantarpeet elävät tekniikoiden, polttoaineen ja päästörajoitusten muutosten myötä. Hanke on jatkoa aiemmille vastaaville Pera –hankkeille. Ensimmäisen toimintavuoden (1.1.2009 – 17.12.2009) raportti on luokittelematon ja löytyy osoitteesta: X:\TK\TK50\TK504\Projektit\M-asema\TUTOHJ&PROJ\Projektit\Nonreg2009\Raportit ja ohjeet\Väliraportti_171209.doc		
Työsuunnitelmaan sisältyi ja kohteita olivat: <ul style="list-style-type: none"> - Puhtaan pakokaasun PM -laimennustunnelin stabilointi ja käyttöolosuhteet (x) - OC/EC –analysointimen käyttöohje (x) - VTT:n termisten hiilianalyysimenetelmien dokumentointi - SOF- ja PAH -menetelmädokumentointi - Etanolianalyysivertailu FTIR vs GC (x) - Ames –vasteet ja Ames –testin vertailumittaukset (x) - Formaldehydianalyysivertailu DNPH vs. FTIR (x) - SO₄ -analyysimenetelmävertailu (x) - Perinteinen PM-aineosa-analyysi vs. aerosolimassaspektrometrinen (AMS) mittaus (x) - ELPI # to mass –konversioanalyysi (Ademe) (x) - PM -suurtehokeräimen käyttöolosuhteet ja suodatinlaadut - Aldehydi- ja HC- laskenta- & -ohjapäivitykset - Aldehydimittaustekniikoiden state-of-the-art –selvitys & VTT:n päivitystarve - Microtrol-ohjauksen päivitys - VTT:n pakokaasulaimentimien ja niiden käyttöolosuhteiden dokumentointi - Mutageenisuusmittausten "state of the art" -selvitys ja saatavuus - Käyttökoulutus, hankinnat ja mittalaittevarustelu (x) (x):llä merkityt tehtävät on toteutettu vuoden 2010 aikana ja ne raportoidaan tässä.		
Luottamuksellisuus	julkinen	
Espoo 18.2.2011 Laatija	Tarkastaja	Hyväksyjä
Maija Lappi, erikoistutkija	Raimo Turunen, tii- mipäällikkö	Jukka Lehtomäki, teknologiapäällikkö
VTT:n yhteystiedot		
Jakelu (asiakkaat ja VTT) {Tilaaaja, VTT ja muu jakelu. Luottamuksellisissa raporteissa mainittava yritys, henkilö ja kappalemäärä. Tarvittaessa kirjoita seuraavalle sivulle.}		
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>		

Alkusanat

Perusrahoitteisen hankkeen tarkoituksena on kehittää ja ylläpitää VTT:n ajoneuvo- ja moottoritutkimuksen päästöihin liittyvää analytiikkaa ja menetisiä sekä laitevalmiuksia. Keskeisenä ovat tutkimukselliset, päästölainsäädännön mittausvaatimusten ulkopuolella olevat tutkimuskohteet ja metodiikat kuten ei-säänneltyjen päästöjen monitorointi, päästöjen kehitys lainsäädännön mukana sekä päästöjen arvottaminen tätä taustaa vasten.

Hankkeelle myönnettiin rahoitusta ajalle 1.1-31.12.2010 kahdessa vaiheessa: 1.1 – 31.12.2009 80 k€ ja elokuussa 2009 jatkorajoitusta 31.12.2009 saakka 78 k€ 158 k€ vastasi 100 % anottua määrää.

Joulukuussa 2009 VTT teki päätöksen perusrahoitteisten hankkeiden rahoituksen siirtomahdollisuudesta vuodelle 2010, mitä sovellettiin tässä hankkeessa loppuvuoden niukkojen henkilöresurssien vuoksi. Projektin päättymisajankohta siirrettiin 31.12.2010:ksi.

Työn sisällön suunnitteluun osallistuivat pääasiassa tk504 –osaamiskeskuksen BI5 –talon henkilöt, jotka ovat olleet tekemisissä ja vastuussa sääntelemättömien pakokaasupäästöjen mittauksista ajoneuvo- ja moottoriyhteyksissä. Useimmat henkilöt ovat työskennelleet jo pitkään näiden teemojen parissa. Mukana suunnittelussa olivat Päivi Aakko-Saksa, Timo Murtonen, Päivi Koponen, Pekka Piimäkorpi, Maija Lappi, Anu Solla sekä uusimpina Raimo Turunen ja Tuukka Hartikka, ja toteutuksessa lisäksi Sirke Ajanko-Laurikko, Leif Käll ja Sami Nyssönen.

Tutkimusprofessori Nils-Olof Nylund on näkemyksillään tukenut tätä pakokaasupäästöjen ominaisuuksien ja merkittävyyden tutkimustoimintaa, jota pakokaasupäästölainsäädäntö ei ohjaa tai rajoita.

Espoossa 18.2.2011

Tekijät

Sisällysluettelo

Alkusanat	3
Sisällysluettelo	4
1 Vuoden 2010 toiminnot.....	5
1.1 Vähäpäästöisen pakokaasun PM –keräys ja PM –laimennus-tunnelin stabilointi & käyttöolosuhteet.....	5
1.1.1 Yleistä	5
1.1.2 IvecoSCRT eli puhdas dieselbussi –spesifiset PM -päästöt	7
1.2 OC/EC –analyysitekniikka ja -laite	11
1.3 Etanolianalyysivertailu FTIR vs. GC-FID	12
1.4 Gasmetin FTIR -laitevertailu.....	14
1.5 Ames –vasteet ja Ames –testin vertailumittaukset	15
1.5.1 Ames –kantojen vasteet.....	15
1.5.2 Ames –vertailukokeet VTT ja Biosafe.....	16
1.6 Formaldehydianalyysivertailu DNPH vs. FTIR	19
1.7 Sulfaattianalyysimenetelmien vertailu	27
1.8 Perinteinen VTTn PM-aineosa-analyysi vs. aerosolimassaspektrometrinen (AMS) analyysi	27
1.9 ELPI # to mass –konversioanalyysia	29
1.10 Käyttökoulutus, hankinnat ja mittalaitevarustelu	31
2 Jatkosuunnitelmia	32

1 Vuoden 2010 toiminnot

Vuonna 2010 hankkeeseen ovat käytännön toimin osallistuneet Päivi Koponen, Maija Lappi, Timo Murtonen, Pekka Piimäkorpi ja Matti Kytö.

Seuraavia teemoja on edistetty (vastuuhenkilö suluissa):

- Puhtaan laimennustunnelin stabilointi ja käyttöolosuhteet (Lappi, Murtonen)
- OC/EC –analysointimen käyttöohje (Koponen)
- Etanolianalyysivertailu FTIR vs. GC (Koponen)
- Ames –vasteet ja Ames –testin vertailumittaukset (Lappi)
- Formaldehydianalyysivertailu DNPH vs. FTIR (Koponen)
- SO₄ -analyysimenetelmävertailu (Lappi)
- PM-aineosa-analyysi, perinteinen vs. aerosolimassaspektrometrinen (AMS) mittaus (Lappi)
- ELPI # to mass –konversioanalyysi, Ademe (Lappi)
- Käyttökoulutus, hankinnat ja mittalaittevarustelu (Koponen, Kytö, Murtonen)

1.1 Vähäpäästöisen pakokaasun PM –keräys ja PM –laimennustunnelin stabilointi & käyttöolosuhteet

1.1.1 Yleistä

Aiemmassa, vuoden 2009 lopun raportissa on jonkin jo verran analysoitu kahden HD –hiukkaslaimennustunnelin kronologista käyttäytymistä. ”Puhtaiden” autojen CNG -tunnelin ja standardidieseltunnelin stabiloitumista ja puhtautta sekä näistä johtuvia PM –päästötasoja ja niiden eroja on tutkittu. Vuonna 2009 tuli HDENIQ –tutkimushankkeen yhteydessä tilaisuus selvittää lisää tunnelitaustan käyttäytymistä ja sen vaikutusta kerättyyn PM-massaan ja PM –emissiotasoon. PM –päästöjä arvioitiin sekä standardi-PM –keräyksin että ns. suurikapasiteetisella hiukaskeräyksellä. Tässä yhteydessä analysoitiin kolmen uuden kaupunkilinja-auton sekä PM –päästön että ei-säänneltyjen päästöjen osalta. Ajoneuvot olivat uusia, vm. 2008-09, niistä yksi oli CNG- ja kaksi dieselbussia, ja kaikkien tavoiteltu pakokaasupäästötaso EEV:

Scania (EGR+hap kat)	EEV -päästötason ajoneuvo (vm 2008)
Volvo (SCR)	EEV -päästötason ajoneuvo (vm 2009)
MAN CNG (TWC), stoikiom.	EEV-päästötason ajoneuvo (vm 2009).

Tarkemmat ajoneuvo- ja peruspäästötiedot ovat *Taulukossa 1*. Huomattavaa on, että aiempaa toistaen, uudehkon, mutta jo 300 000 km ajatun EEV Scania-bussin PM –päästötaso oli hyvin korkea, vaikka ajoneuvossa on hapetusatalyyzaattori. On todettu, että tämä jälkikäsitteilyteknikka jokseenkin passivoituu ajokilometrien kertyessä n. 200 – 300 tkm:iin.

Taulukko 1. Vuonna 2009 PM –analysoidut EEV –päästötason kaupunkilinjabussit.

Make & Exhaust aftertreatm.	Displ. dm ³	Fuel	Emission level	Model year	Transmission	Mileage km	Driving mode	Test load	Fuel c. kg/100 km	CO g/km	HC g/km	CH ₄ g/km	NO _x g/km	CO ₂ g/km	PM mg/km	NMHC g/km
MAN TWC	11.9	CNG	EEV	2009	A	71300	Br	50 %	44.1	1.41	0.39	0.26	0.85	1230	16.6	0.13
VOLVO SCR	7.15	DIKC 0/-10	EEV	2009	A	17800	Br	50 %	35.6	3.87	0.02	-0.01	5.99	1089	47.3	0.03
SCANIA EGR	8.87	DIKC 0/-10	EEV	2008	A	307500	Br	50 %	37.8	0.53	0.02	0.00	6.83	1171	149.8	0.02

Make & Exhaust aftertreatm.	Nonregulated emission measurements							
	PM h.c. mg/km	Gaseous HCs	CPC PM # > 7 nm	FTIR components	PM high capacity	Aldehydes	PAH PM filter	Ames mutagenic.
MAN TWC	1.25	x		x	x		x ²	(x) ¹
VOLVO SCR	38.1	x	x	x	x	x	x	x
SCANIA EGR	147.3	x	x	x	x	x	x	x

¹standardi-PM -suodattimet eivät ole tallessa; PM -massaa vähän

²standardi-PM -suodattimet eivät ole tallessa

CNG –kaasubussin PM –päästö on matala ja sen standardinmukainen mittaaminen hyvin epävarmaa. Taulukosta 2 nähdään, että ero standardihiukkasmittauksesta ja suurikapasiteettisesta hiukkasmittauksesta lasketun PM -päästön välillä oli 10-15 –kertainen, so. 17 mg/km vs. 1.25 mg/km, taustakorjaamattomille päästöille. Kuvassa standardikeräyksen tunnelitausta on aina dieseltunnelin tausta, koska standardikeräin on dieseltunnelin päässä. Puhtaiden autojen std-PM –päästötulokseen ja erityisesti standardi-PM:stä tehtyihin analyyseihin tulee näin ollen suhtautua suurella varauksella. Päästötasoero oli systemaattinen, ja sitä on esiintynyt myös aiemmin. Syytä voidaan arvioida, mutta varmuutta ei ole. Standardisuodattimen PM -taustapitoisuudet, jotka saatiin ajamalla pelkkää laimennusilmaa tunneleiden läpi ajotilannetta jäljitellen, vaihtelivat välillä 5-13 mg/km, ja korjaamaton PM –tulos välillä 12 – 21 mg/km. Näin ollen todellinen CNG –auton PM –päästö voi olla mitä tahansa välillä 0 – 16 mg/km. Molempien keräystapojen suodatinlaadut ja pintanopeudet ovat normissa hyväksytyllä välillä 35-100 cm/s. Standardikeräyksen TX40 –suodattimen tiedetään pidättävän päästöä jonkin verran kaasumaista artefaktaa, mitä suurikapasiteettisessa keräimessä käytettävä teflonsuodatin (Fluoropore) ei tee. Amerikkalaiset päästömittaustandardit suosittelivatkin nykyään teflonia ensisijaiseksi PM –suodatinmateriaaliksi. Punnittavat massat olivat sekä suurikapasiteettisessä että standardikeräyksessä hyvin matalia, samaa luokkaa 0.1-0.3 mg. Suurikapasiteetti-PM –keräyksessä taustapitoisuus oli myöskin korkea, 9 – 70 % hiukkasmassasta. Näiden lukujen valossa sekä standardi- että suurikapasiteetti –PM –tuloksia ja analyyseja käytettäessä tunnelien taustamittaukset ja -määritykset on aina tehtävä. Rinnakkaiskokeessa suurikapasiteettisen PM -keräimen taustapitoisuus dieseltunnelista oli 1.8 mg/km (keräysnopeus 600 l/min) ja standardikeräimen 5.1 mg/km (80 l/min). Taulukosta myös nähdään, että PM –päästötason noustessa ”riittävän” korkeaksi standardi-PM:n ja suurikapasiteetti-PM:n tasoero häviää. N. 150 mg/km:n PM -päästötasolla Scania vm. 2008:lla mitattu PM –päästö oli molemmilla mittaustavoilla sama. Tällaisia päästötasoja vain ei toimivista uusista Euro V-EEV –tason ajoneuvoista enää emittoitu.

Tämän työn yhtenä tavoitteena olikin arvioida matalapäästöisten ajoneuvojen hiukkaspäästömittauksen ja hiukkanalyysien luotettavuutta, eli mahdollisuuksia tehdä määrityksiä ylipäänsä.

Taulukko 2. V. 2009 tutkittujen EEV –kaupunkibussien hiukaspäästön määrittys- ja epävarmuustekijöitä.

Make & Exhaust aftertreatment	Fuel	Emission level	Test cycle	PM(mg/km) ¹⁾ (no b.g. corrected)	PM (mg/km) ²⁾ high capacity (no b.g. corrected)	PM high capacity mass on filter mg	PM standard / PM high capacity %
MAN 2009 TWC	CNG	EEV	Br	12.3	2.0	0.233	
			Br	20.8	1.1	0.130	1068 %
			Br	21.4	0.93	0.107	
			Br	20.5	1.7	0.193	1593 %
			Br	12.2	0.85	0.098	
			Br	14.9	0.91	0.105	1540 %
			gas tunn b.g. - 1 gas tunn b.g. - 2	Br	9.4 12.9	0.65 0.17	0.089 0.024
Volvo 2009 SCR	DIKC 0/-10	EEV	Br	51.5	38.3	3.521	
			Br	43.1	37.8	3.473	124 %
			diesel tunn b.g.	Br	5.1	1.8	0.247
Scania 2008 EGR (+ox cat)	DIKC 0/-10	EEV	Br	147.4	150.2	10.383	
			Br	152.3	161.4	11.196	96 %
			Ademe	187.3	204.0	9.090	
			Ademe	206.0	232.1	10.303	90 %
Scania 2009 EGR (+ox cat)	DIKC 0/-10	EEV	Br	37.9	33.9	3.055	
			Br	41.3	39.0	3.510	109 %
			diesel tunn b.g.	Br	n.d.	2.5	0.369

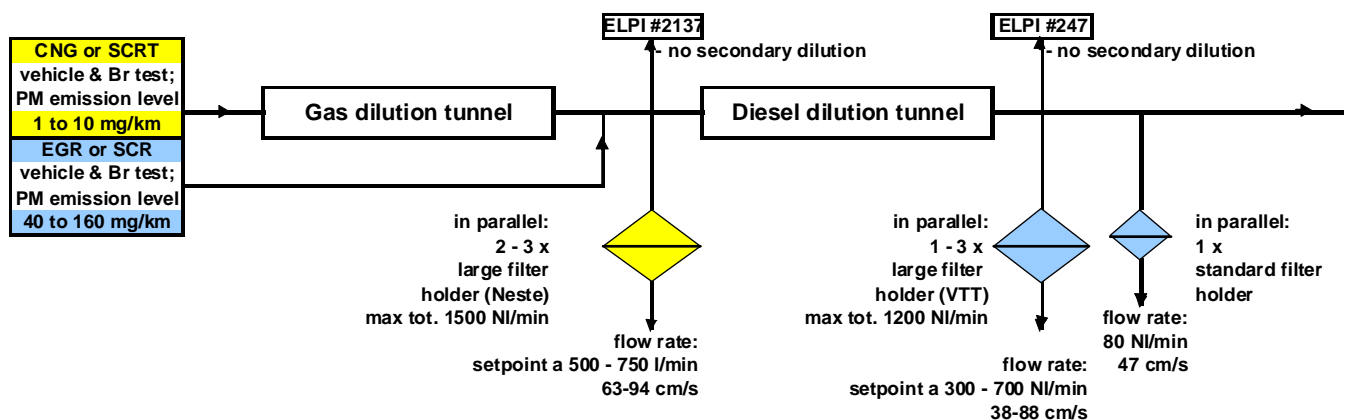
¹⁾ TX40 teflon coated glass fibre filter, d=70 mm, 80 dm³/min & 47 cm/s

²⁾ Fluoropore fluorocarbon membrane filter, d=130 mm, 300-500 dm³/min & 38-63 cm/s

Taulukosta 2 nähdään myös, että myös uuden vm. 2009 Scania EEV –bussin hiukaspäästötaaso on matala. N. 25000 km ajatussa linja-autossa jälkikäsittelylaitteet vielä toimivat, so. PM –päästöt ajoneuvoissa EEV vm. 2008 ja EEV vm. 2009 olivat vastaavasti 150 mg/km ja 40 mg/km Braunschweig -ajokokeessa.

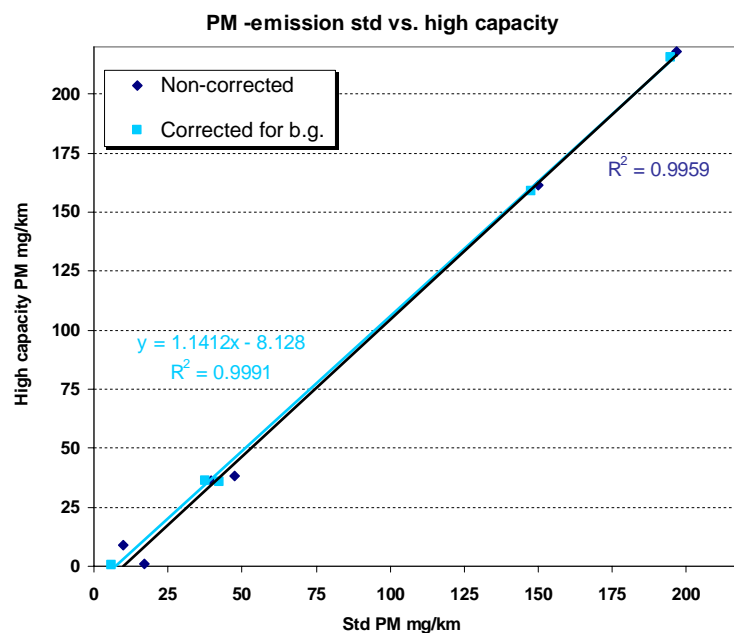
1.1.2 IvecoSCRT eli puhdas dieselbussi –spesifiset PM -päästöt

Mittausjärjestely vuonna 2009 tutkittaessa puhtaiden HD –ajoneuvojen hiukkastunnelien käyttäytymistä ja PM –keräystä oli *Kuvan 1* mukainen.



Kuva 1. HD –ajoneuvojen CVS:n kaasui- ja diesellaimennustunneli- ja hiukaskeräinjärjestelyt (suurikapasiteettiset & standardikeräin) PM-päästötutkimuksissa.

Kuvassa 2 on esitetty standardi-PM -emission ja suurikapasiteettisen keräimen PM -emission vastaavuus tunnelitaustakorjatulle ja taustakorjaamattomille Taulukon 2 ajoneuvojen päästöille. Suurikapasiteettihiukkasmittaukset oli tehty asianomaisesta tunnelista, eli matalapäästöisille autoille kaas- ja korkea-PM -päästöisille autoille dieseltunnelista. Kuvaajista nähdään, että mitattavuusongelma liittyi vain kaasuautoon ja sen hyvin matalaan PM -päästötasoon. Standardikeräyksessä tunnelitausta (so. kaasutunneli+dieseltunneli+standardikeräin kuvassa 1.) oli korkea läpi koko koesarjan eli n. 65 % mitatusta standardihiukkasmassasta 17 mg/km. Tämä korjaus huomioonotettuna PM -päästö oli n. 6 mg/km. Taulukon 3 alla mukaan kaasuauton suurikapasiteettikeräimellä saatu PM -päästötaso oli kuitenkin vain n. 1 mg/km, sekä taustakorjattuna että korjaamattomana. Tämä tarkoittaa, että standardi-PM -keräyksessä suodattimelle kertyi tausta huomioonotettunakin 5/6 massaa, jota ei näy suurikapasiteettisella Fluoropore -suodattimella. Yksi mahdollinen lähde on päästön ei-kiinteä ”artefakta”, koska standardikeräys tehdään TX40 -lasikuitusuodattimelle, joka pidättää aerosolivirrasta ei-kiinteää haihtuvaa orgaanista ainetta. Tätä teflonsuodatin ei tee. Toinen, ehkä ei yhtä todennäköinen mahdollisuus on, että todellisessa emissionäytteenotossa vallitseva hiukan taustamittausta korkeampi lämpötila, 32°C vs. taustailman T, aiheuttaisi dieseltunnelista ja sen jälkeisistä linjoista lisämäärän (kiinteä tai ei-kiinteä) irtoamista standardisuodattimelle. Siinä tapauksessa oletettavaa olisi ollut, että PM -päästötaso olisi laskenut kuuden peräkkäisen kokeen sarjassa tunnelin puhdistuessa. Mikäli CNG:n rikki (max. 5 w-ppm S) muuttuisi palamisessa 100 % SO₄:ksi, se tuottaisi standardihiukkassuodattimelle n. 0.15 mg massaa Br -kokeessa ja vastaisi 6-7 mg/km PM -päästöä. Voimalaitos-PM -näytteistä tiedetään, että sulfaattiaerosoli pidättyy myös Fluoropore -suodattimille. Toisaalta Taulukosta 3 nähdään, että ennen CNG -autoa dieseltunneliin ja standardinäytteenottimeen oli ajettu vanhaa Euro III -tason bussia, jonka PM -päästötaso oli hyvin korkea 365 mg/km. Auto on lisäksi ollut vailla pakokaasun jälkikäsitteilylaitteita, joten päästö on todennäköisesti sisältänyt runsaasti myös ei-kiinteitä, orgaanisia aineosia.



Kuva 1. Standardihiukkasmittaus ja suurikapasiteetti-PM -emission vastaavuus tunnelitaustakorjatulle ja taustakorjaamattomalle päästölle.

Näin ollen, jos standardi-PM -keräintä halutaan käyttää vähäpäästöisille ajoneuvoille, oikean tuloksen saaminen saattaa vaatia pitkällistä dieseltunnelin stabilointia ja PM -taustamittauksia, useita toistokokeita ja suodatinmateriaalin vaihdon teflonsuodattimeen, joka on myös normin sallima laatu. Johtopäätös kaasuautojen PM -päästömäärityksestä ja erityisesti hiukkaskeräyksestä analyyseja varten kuitenkin on, että määritykset olisi luotettavaa tehdä kaasutunnelista, suurikapasiteettisella näytekeraimella. Tässä tutkitun CNG -auton PM -päästötasolla yhdelle 142 mm:n suodattimelle saatavat hiukkasmassat ovat tällöin luokkaa 0.1 – 0.2 mg. Dieseltunnelin stabilointi näin PM -puhtaiden autojen PM -näytteenottoa varten ei ole luotettavaa, koska tunnelin PM -historia on täysin ennakoimaton ja vaihteleva. Suodattimelle kertyvä suuri & laadullisesti erilainen taustasta tuleva lisämassa myös tekee dieseltunnelista kerättyjen ”CNG” -näytteiden analysoinnin mahdottomaksi.

Toinen matalan päästötason bussi, jolle standardi- ja suurikapasiteetti-PM -näytteenoton vertailua tehtiin, oli Ivecon SCRT -bussi, *Taulukko 3*. Ajoneuvon taustakorjaamaton standardi-PM -päästötaso Braunschweig -kokeesta oli keskimäärin 9-10 mg PM/km. Vertailu tehtiin kaasu- ja dieseltunneleihin asennettujen suurikapasiteettisten hiukkassuodattimien ja standardi-PM -suodattimen välillä (*Kuva 1*) samasta kokeesta. Tässä vertailussa eri tavalla mitatut päästötasot olivat hyvin lähellä toisiaan, so. 8.8 mg/km (n=12), 9.4 mg/km (n=12) ja 10 mg/km (n=4x3), vastaavasti. Yhdelle standardisuodattimelle kerättiin 3 peräkkäisen kokeen hiukkasmassa, koska tarkoituksena oli kerätä hiukkasmassaa myös koostumusanalyyseja varten. Tässä kokeessa dieseltunneli oli, sattumalta, hyvin stabiloitunut usealla edeltävällä samalla autolla tehdyllä päästökokeella, samaten emissio oli mahdollisesti laadultaan stabiilia auton kahden pakokaasukatalysaattorin (DPF+SCR) jälkeen. Kuivaa nokea massapäästö ei kuitenkaan ollut, koska päästö oli (täysin) väritöntä. Ajoneuvopäästöistä, missä polttoaine on vähärikkistä, tiedetään voivan muodostua SCR -katalyytin yhteydessä ammoniumnitraattia NH_4NO_3 . Nämä ei-toivottavat, ei-todelliset PM -haitta-aineet voivat myös poistua hitaasti laimennustunnelista ja näytelinjoista. Laiva- ja voimalaitosmoottorien korkearikkisistä polttoaineista puolestaan tiedetään NH_3 -SCR -katalysaattorissa muodostuvan polttoaineen rikistä ammoniumbisulfaattia NH_4HSO_4 ja ammoniumsulfaattia.

Kuvan 2 mukaan kaasutunnelin ja dieseltunnelin jälkeiset taustakorjaamattomat PM -emissiot vastasivat systemaattisesti hyvin toisiaan. Ja ”stabiloituneen” taustan pitoisuudella (0.8 vs. 1.6 mg/km) korjattuna päästötasot olivat lähes identtiset. Se osoittaa, että dieseltunnelista ei irronnut mitään ylimääräistä kiinteää tai muuta ainetta suodattimelle tässä tapauksessa, missä tunneli oli hyvin stabiloitunut ennen koesarjaa. Koesarjaa ennen oli ajettu 6 koetta samalla ajoneuvolla, jolloin tunneli oli ehtinyt puhdistua ja ”lähestyä” mitattavaa päästötasoa. Vielä tässäkin tilanteessa dieseltunnelista tehty ensimmäinen PM -taustamittaus suurikapasiteettikeräimelle antoi korkean PM -päästön 8 mg/km; valitettavasti standardikeräyksen taustamääritystä ei tehty. Tunnelin lisäksi mahdollisia artefaktalähteitä ovat näytelinjat. *Kuvassa 2* on esitetty myös taustakorjaamattoman standardikeräyksen PM-päästön suhde suurikapasiteettisten keräinten PM-päästön keskiarvoon (aniliinit pisteet). Standardikeräimen PM -päästö oli \pm n. 1.5 mg/km tarkkuudella yhtenevä suurtehokeräinten päästön kanssa.

Taulukko 3. PM –päästöjen kannalta puhtaiden ja likaisten kaupunkibussien hiukkaspäästöjen vertailu standardinäytteenotossa ja suurikapasiteetisissa näytteenottojärjestelmissä. Huom. Taulukossa standardikeräimen tunnelitausta (b.g.) on aina dieseltunnelin tausta.

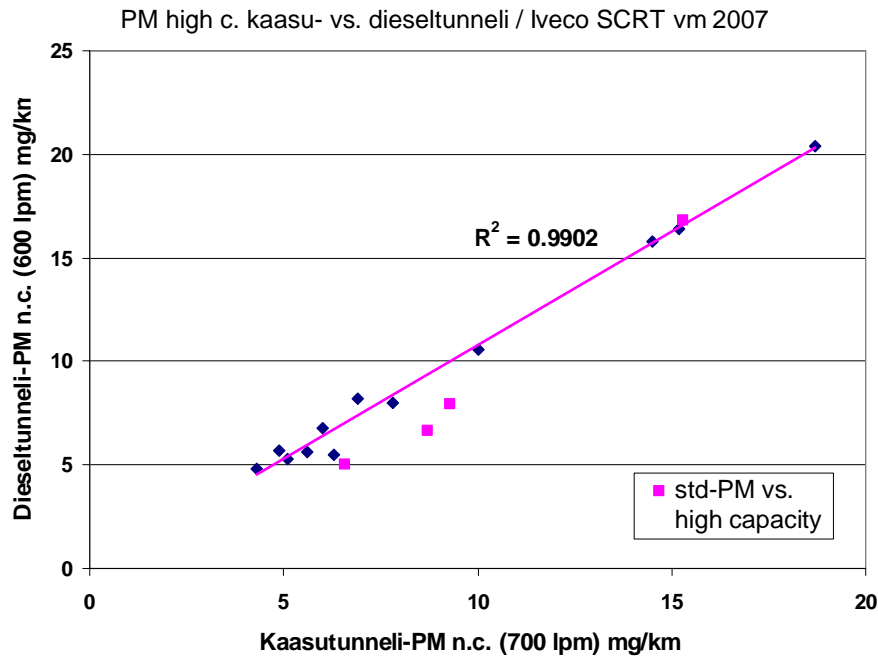
Make & Exhaust aftertreatment	Fuel	Emission level	Test cycle	PM(mg/km) ¹⁾ standard			PM (mg/km) ²⁾ high capacity gas tunnel		PM (mg/km) ³⁾ high capacity di tunnel		PM (mg/km) h.c. corrected average	PM std / PM h.c. non-corr, %		
				non-corr. ⁴⁾	non-corr. av	corrected av	non-corr.	average	non-corr.	average				
Vehicle before	700 tkm no cat		Euro III	Br	365									
MAN 2009 TWC	2.9.2009	CNG	EEV	Br	12.3	17.0	5.9	2.0	1.2		0.84			
				Br	20.8			1.1				1068 %		
	2.9.2009	gas tunn b.g. - 1			Br	9.4			0.65					
					Br	21.4			0.93					
					Br	20.5			1.7				1593 %	
					Br	12.2			0.85					
					Br	14.9			0.91				1540 %	
4.9.2009	gas tunn b.g. - 2		Br	12.9			0.17							
Vehicle before	310 tkm pDPF		Euro III	Br	188									
Volvo 2009 SCR	22.9.2009	DIKC 0/-10	EEV	Br	51.5	47.3	42.2			38.3	38.1	36.3		
				Br	43.1					37.8			124 %	
				Br	5.1					1.8				
Vehicle before	535 tkm no cat		Euro III	Br	654									
Scania 2008 EGR (+ox cat) 300 tkm	27.10.2009	DIKC 0/-10	EEV	Br	147.4	149.9	147.8			150.2	155.8	153.3		
				Br	152.3					161.4			96 %	
	27.10.2009	diesel tunn b.g.			Br	2.1					n.d.			
					Ademe Ademe	187.3 206.0	196.7	194.6			204.0 232.1	218.1	215.6	90 %
Vehicle before	308 tkm EGR		EEV	Br	152									
Scania 2009 EGR (+ox cat) 25 tkm	29.10.2009	DIKC 0/-10	EEV	Br	37.9	39.6	37.5			33.9	36.5	34.0		
				Br	41.3					39.0			109 %	
				Br	n.d.					2.5				
Vehicle before	245 tkm SCRT		EEV	Br	9									
Iveco 2007 SCRT 245 ktkm	17.12.2009	h.c. tunnel b.g.	EEV	Br	n.d.			1.4		8.0				
				Br	15.3		n.d.	14.5	16.1	15.8	17.5		93 %	
	21.12.2009	h.c. tunnel b.g.			Br				18.7		20.4			
					Br				15.2		16.4			
					Br	8.7			6.9	6.4	8.2	6.8		122 %
					Br				6		6.8			
					Br				6.3		5.5			
					Br	6.6			4.9	4.8	5.7	5.3		126 %
					Br				5.1		5.3			
					Br				4.3		4.8			
					Br	9.3			7.8	7.8	8	8.0		117 %
					Br				5.6		5.6			
					Br				10		10.6			
21.12.2009	h.c. tunnel b.g.		Br	n.d.			0.8		1.6					

¹⁾ TX40 teflon coated glass fibre filter, d=70 mm, 80 dm³/min & 47 cm/s

²⁾ Fluoropore fluorocarbon membrane filter, d=142 mm, 500-750 dm³/min & 63-94 cm/s

³⁾ Fluoropore fluorocarbon membrane filter, d=142 mm, 300-700 dm³/min & 38-88 cm/s

⁴⁾ not corrected for background



Kuva 2. Rinnakkaisten suurikapasiteetti-PM -keräinten massapäästöt EEV -tason Iveco SCRT -bussista. Arvot ovat taustakorjaamattomia.

Koska Taulukon 3 mukaan raskaiden, CVS -tunnelista mitattujen ajoneuvojen PM -päästövaihtelu on erittäin suuri, tässä 654 mg/km - < 1 mg/km ja ajojärjestys näiltä osin satunnainen, dieseltunnelille kulloinkin tarvittavat ja riittävät stabilointilolosuhteet eivät ole tiedossa taikka helposti määritettävissä. Stabilointi 'puhdistusajoilla' on lisäksi kallista. Matala-PM -päästöisten ajoneuvojen PM -mittaus ja massan keräys analyyseja varten on näin ollen syytä tehdä suurikapasiteetisilla näytteenottimilla puhtaasta, taustastabiloitusta tunnelista, 'puhtaita' näytelinjoja linjoja käyttäen. Taustan taso- ja stabiilisuusmittaukset tulee tehdä aina ennen varsinaisia kokeita.

1.2 OC/EC -analyysitekniikka ja -laite

Kirjoitettiin OCEC-laitteen käyttöohje M26.01_OCEC (Orgaanisen hiilen ja alkuainehiilen määrittäminen dieselhiukkasmassasta OCEC-analysaattorilla). Käyttöohje löytyy osoitteesta X:\TK\TK50\TK504\Projektit\M-asema\Mittaukset\NONREG\M26.01_OCEC.doc. Lisäksi myöhemmin tehtiin ohje OCEC -laitteiston virtauksien kalibroinnista. Ohje laitetaan M26.01-ohjeen liitteeksi seuraavassa päivityksessä. X:\TK\TK50\TK504\Projektit\M-asema\Mittaukset\NONREG\OCEC_kaasuvirtausten_kalibrointiohje.doc

Projektin yhteydessä tehtiin myös OCEC-laitteen uuniputken ja metanaattoriputken vaihdot. Uuniputken vaihto tarkoittaa käytännössä uuniyksikön purkamista alkutekijöihinsä. Jotta uuniyksikkö voidaan purkaa, täytyy myös laseryksikkö irrottaa ja suunnata uudelleen.

OCEC -analyysia varten hiukkasnäyte kerätään kvartsisuodattimelle (ei lasikuitu). Suodattimelle kerättävä hiukkasmassa voi olla hyvin pieni (esim. 0,300 mg) riippuen OC/EC -suhteista ja analyysisovelluksesta. Punnittaessa uunipuhdistetulle kvartsisuodattimelle kerättyä hiukkasmassaa havaittiin, että suodattimet käyttäytyvät vaa'alla epästabiilisti. Tässä projektissa kokeiltiin alu-

miinifolion käyttöä kvartsisuodattimien punnitsemisessa ja selvitettiin kvartsisuodattimille tehtävän orgaanisen hiilen (OC) poiston eli uunikuumentuksen vaikutusta punnitukseen. Alumiinifolion käyttö punnituksessa paransi huomattavasti kvartsisuodattimen stabiilisuutta vaa'alla. Todettiin, että OCEC -analyysiin menevät kvartsisuodattimet täytyy punnita juuri ennen näytteenottoa. Näytteenoton jälkeen suodattimia pidetään punnitushuoneessa 2 h ennen punnitusta. Jos näytteenoton jälkeen suodattimet joutuvat olemaan punnitushuoneessa yön yli, punnitaan vertailusuodatin, jonka massan nousun perusteella tehdään tarvittaessa korjaus näytteen massaan. Yhteenveto alumiinifolion ja uunikuumentuksen vaikutuksesta kvartsisuodattimen punnitukseen löytyy osoitteesta: X:\TK\TK50\TK504\Projektit\M-asema\TUTOHJ&PROJ\Projektit\Nonreg-2009\Työn aikaiset dokumentit\Kvartsisuodattimien punnitseminen_nonreg.doc

OC/EC -analyysiin on todettu ISO8178 -mukaisesti otetuissa voimalaitos-PM -näytteissä tulevan korkearikkisten polttoaineiden tapauksessa H₂O- ja/tai H₂SO₄ -häiriö. Suuri määrä edellä mainittuja aiheuttaa lasertransmission muutoksen jo matalassa, alle 100°C:n lämpötilassa. Tämä ei aiheudu OC:n haihtumisesta suodattimelta, vaan veden tai rikkihapon. Transmission muutos johtaa virheelliseen pyrolyysikorjaukseen OC/EC -jakosuhteen määrittelyssä. Tämä asia on tarkoitettu tutkia seuraavassa Nonreg Pera -hankkeessa.

Suunnitteilla on myös vertailumittauksia toisen organisaation Vario-Max. C -laitteen kanssa. Tässä laitteessa hiilen mahdollista pyrolysoitumista ei korjata. Alifaattisten hiilivetyjen tapauksessa pyrolyysi on vähäistä tai epätodennäköistä (esim. NExBTL), huonojen polttoaineiden tapauksessa pyrolysoituminen voi olla huomattavaa (esim. HFO).

1.3 Etanolianalyysivertailu FTIR vs. GC-FID

Etanolia polttoaineena käyttävien FFV -autojen etanolipitoisuuden määrittämisestä jatkuvatoimisesti Gasmatin CR2000 -FTIR:llä ei juuri ole ollut aikaisempaa kokemusta. Menetelmän toimivuus ja luotettavuus haluttiin varmistaa vertaamalla tuloksia perinteisellä vesi-impinger-näytteenottomenetelmällä ja GC -analyysillä saatuihin tuloksiin. Vertailu tehtiin VTT:llä toteutetun julkisrahoitteen biopolttoaineiden kylmäkäyttöominaisuuksia tutkineen hankkeen Transbiopolttoaine (Vertti 37937), alatehtävän ”ReFUELOpt” yhteydessä. Tutkimushankkeen tavoitteena oli löytää paras hiilivety-yhdistekoostumus, jolla vähintään 80 % bioetanolia sisältävä polttoaine toimii hyväksyttävästi myös pakkasolosuhteissa.

Kokeita tehtiin kolmella vakiokuntoisella tehdasvalmisteisella ns. FFV -autolla (fuel flexible vehicle), joissa voidaan käyttää polttoaineena etanolia aina 85 til-% seokseen asti. Alla on lueteltu eräitä koeautojen perustietoja:

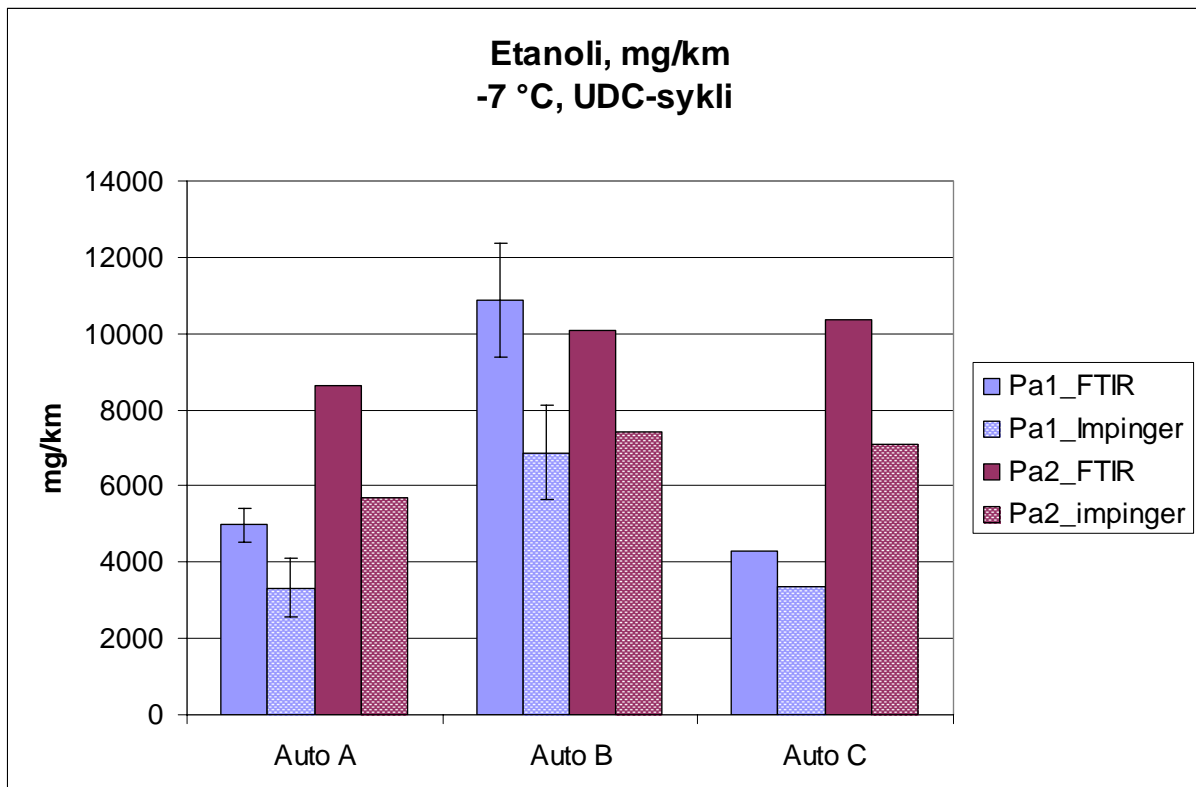
Auto A	Auto B	Auto C
Ford Mondeo	Saab 9-3	Volvo V70
2.0 Flexifuel	1.8t BioPower	2.5 FT DRIVE
PFI	PFI	PFI
vm 2009	vm 2009	vm 2009
15000 km	500 km	4000 km

Koesyklinä oli NEDC (kylmäkäynnistys). Impinger-näyte otettiin UDC-syklistä (UDC1 + UDC2). FTIR –emissio mitattiin koko NEDC -syklin yli, mutta tulokset laskettiin UDC-syklin osuudelta. Vertailutestit tehtiin -7 °C:ssa kolmella autolla ja kahdella polttoaineella.

FTIR:ssä käytettiin 1 s mittausresoluutiota. Koematriisi on *Taulukossa 4* ja tulokset *Kuvassa 3*.

Taulukko 4. Etanolikoematriisi

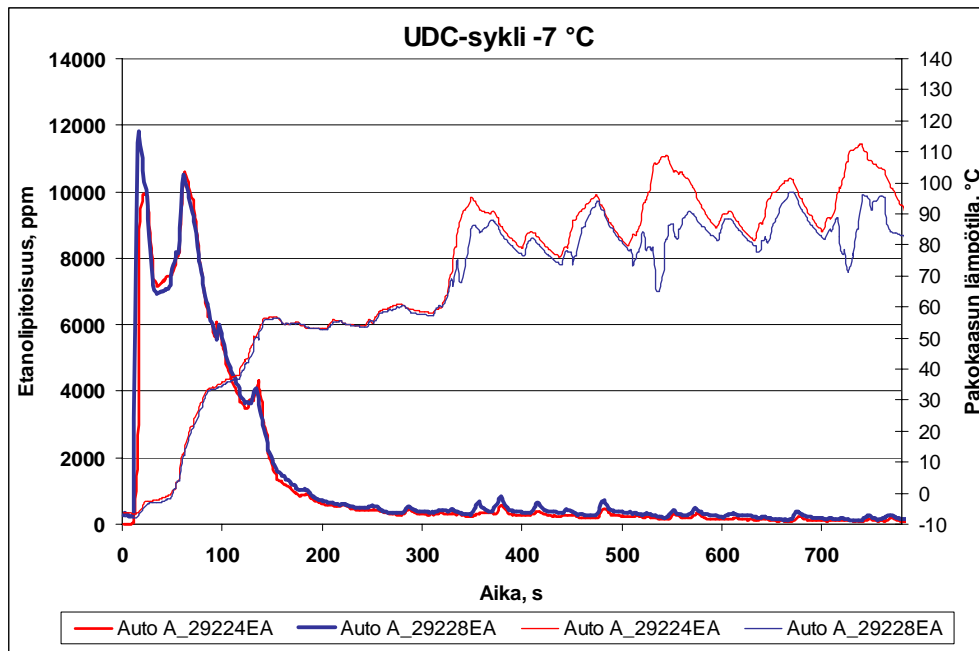
Sykli	Auto	Polttoaine	Testien lkm
	Auto A		
UDC	PFI, vm. 2009, 15 000 km	PA1	2
	Auto B		
UDC	PFI, vm. 2009, 500 km	PA1	2
	Auto C		
UDC	PFI, vm. 2009, 4000 km	PA1	1
	Auto C		
UDC	PFI, vm. 2009, 4000 km	PA2	1
	Auto B		
UDC	PFI, vm. 2009, 500 km	PA2	1
	Auto A		
UDC	PFI, vm. 2009, 15 000 km	PA2	1



Kuva 3. Etanolipitoisuus -7 °C:ssa määritettynä raakakaasusta Gasmets FTIR:llä ja laimennetusta pakokaasusta impingerkeräys- & GC -analyysimenetelmillä.

Ero impinger/GC- ja FTIR –analyysitulosten välillä oli systemaattinen. Impigernäytteiden etanolipitoisuus oli keskimäärin noin 30 % pienempi kuin FTIR:llä analysoidut. Analyysien välistä

eroa selittänee osaltaan se, että impingernäytteet otettiin laimennetusta CVS -tunnelin jälkeisestä pakokaasusta, jolloin (eristettyyn, ei-lämmitettyyn!) siirtolinjaan tiivistyneeseen veteen oli liuenneena myös etanolia. FTIR –raakakaasunäytteenottopiste oli heti pakoputken jälkeen, missä lämpötila oli myöskin kokeen ensimmäisten minuuttien ajan (liian) matala, *Kuva 4*. Kylmämittausten ei-helposti haihtuvien nonreg-päästöjen analysointiin tarkoitettujen yhdyslinjat edellyttäisivät tehokasta paikallista pakokaasun lämmitystä tiivistymisen estämiseksi. Yhteenvedo etanolianalyysien vertailusta on osoitteessa X:\TK\TK50\TK504\Projektit\M-asema\TUTOHJ&PROJ\Projektit\Nonreg2009\Työn aikaiset dokumentit\ETOH_FTIR_CG.doc



Kuva 4. -7 °C:ssa aloitetun ajokokeen pakokaasun lämpötilan kehitys kokeen aikana.

1.4 Gasmetin FTIR -laittevertailu

Gasmet Oy:n FTIR-laitteiden vertailu tehtiin Transbiopolttoaine –projektin (Vertti 37937), alatehtävän ”Biobensiini” yhteydessä marraskuussa 2010. Verrattiin VTT:n konventionaalista Gasmet CR2000 -laitetta (virtausnopeus noin 4-5 dm³/min, kyvetin tilavuus 0,22 dm³, valotien pituus 2 m, kyvetin lämpötila 180 °C) ja Gasmetin uutta ”automotive” -CR2000 -laitetta, jossa on samanlainen kyveti, detektor ja valotien pituus kuin VTT:n laitteessa. Erona uudessa laitteessa on a) tehokkaampi pumppu (huoneenlämmössä virtaus 30 dm³/min; 185 °C koelämpötilassa virtauksen arvioidaan olevan noin 15 dm³/min) ja b) Calcmets Pro -ohjelma, jossa mittaussyklin pituutta ja skannaustaajuutta voidaan säätää, jolloin tarvittaessa saadaan nopeutettua mittauksia. Parametrien muuttaminen vaikuttaa toisaalta mittausrésoluutioon, so. S/N –suhteeseen. Itse laite antaa signaalia parhaimmillaan 7 Hz:n taajuudella ja ottaa 14 skannia sekunnissa (aikaisemmin 5 Hz). Mittausajaksi voi valita 2, 4, 6, 8, 10, 12 tai 14 skannia, ja sitä voidaan säätää Calcmets Pro -ohjelmasta vapaammin kuin aikaisemmin. Uuden Calcmets Pro -ohjelman etuna on fast measurement - moodi, jolla mittaustiedot saadaan tasan 1 s:n välein, kun VTT:n nykylaitteen mittaustiedot saadaan tiedonsiirtoviiveen takia noin 1,85 s:n välein.

Vertailun tuloksia ei ole vielä käsitelty.

1.5 Ames –vasteet ja Ames –testin vertailumittaukset

1.5.1 Ames –kantojen vasteet

Ames –kokeita *Salmonella typhimurium* –testikannoilla TA98 ja TA98NR (\pm S9) on teetetty rutiininomaisesti VTTn nyky nimeltään Bioprosessointi -osaamiskeskuksessa (tk404) vuosia.

Yhtenä tavoitteena tässä hankkeessa on päivittää systemaattisesti mutageenisuustestauksen, ja erityisesti Ames –testikantojen soveltuvuus ja riittävyys genotoksisuuden yksinkertaiseen ja huokeaan arviointiin. Tätä varten oli tarkoitus tehdä kirjallisuuskooste PM-emissioiden ”skriinaukseen” sopivista testikannoista tk4046:ssa. Se ei toteutunut, mutta tultaneen teettämään mahdollisissa jatkohankkeissa. Työssä käydään läpi, miten edullisin menetelmin mutageenisuutta voidaan tänä päivänä arvioida ja mitä kantoja on perusteltua / mielekästä käyttää, kun otetaan huomioon alati madaltuvat ja ominaisuuksiltaan muuttuvat päästötasot.

Alla on kooste Eija Skytän (VTT tk4046) kanssa käydyistä keskusteluista siitä, mitä eri Salmonella –kantojen vasteet todellisuudessa kuvaavat.

Salmonella TA98NR-S9 –testikannalla saatu mutageenisuusvaste antaa välillisesti informaationa nitro-PAHien aktiivisuudesta, kun sen rinnalla sama näyte testataan myös systeemillä TA98-S9. Kantojen ero on nitroreduktaasiaktiivisuudessa. Kannasta TA98NR entsyymiaktiivisuus puuttuu, joten se ei metaboloiki nitroareeneja mutageeniseen muotoon, kuten TA98. Testikanta TA98NR-S9 reagoi siis vain päästön suoravaikutteisesti mutageeniin PAH-hiilivetyihin. PAH-hiilivedyt ovat kuitenkin pääasiassa epäsuoravaikutteisia mutageeneja, jotka vaativat metabolisen aktivaation S9 –entsyymiaktivaattorilla.

Testisysteemintä TA98-S9 ja TA98+S9 mittaavat eri tyyppisten mutageenisten yhdisteiden aktiivisuutta. Jos TA98-S9 –vaste on suurempi kuin +S9, tulos kertoo, että ko. näytetyypissä on enemmän suoria mutageeneja kuin epäsuoria mutageeneja (PAH + substituoidut PAH). Dieselpäästöjen kohdalla suorat mutageenit ovat todennököisemmin nitropyreenin (NO₂-Py) tyyppisiä NO₂-PAH -yhdisteitä. Matalampi mutageenisuusvaste testisysteemissä TA98+S9 johtunee siitä, että S9:n sisältämät, rotan maksasta eristetyt nisäkkään vierasaine-entsyymit ovat inaktivoineet nitro-PAHien aktiivisuuden, ja jäljellä olevan aktiivisuuden voidaan olettaa olevan PAH –yhdisteiden ja / tai muiden epäsuorien yhdisteiden aiheuttamaa aktiivisuutta. Esimerkiksi bentso(a)pyreeniä (PAH) ja 2-aminoantraseenia (NO₂-PAH) käytetään positiivisina kontrollinäytteinä testattaessa S9-mixin toimivuutta. Kumpikaan yhdisteistä ei anna vastetta testattaessa kannalla TA98 –S9, so. ilman S9 –miksiä. Sama pätee myös useimpiin muihin PAH –hiilivetyihin, jotka ovat siis epäsuoria mutageeneja..

S9 koostuu sytokromi P450 –entsyymikompleksin entsyymeistä, joilla on keskeinen rooli nisäkkään vierasainevaihdunnassa. Amesin testissä niitä käytetään simuloimaan niitä biokonversioreaktioita, joita tapahtuu nisäkkään elimistössä sen altistuessa mutageeneille. P450 –kompleksin entsyymeistä osa aktivoi epäsuoria mutageeneja mutageenisiksi, mutta osa voi toimia toiseen suuntaan ja inaktivoi suoria mutageeneja.

Eli yhteen vedettynä edellinen: osa yhdisteistä vaatii metabolisen aktivaation (+S9) antaakseen positiivisen mutageenisuusvasteen. Tällaisia ovat pääsääntöisesti PAH –hiilivedyt, toiset taas ovat suoraan mutageenisia, mm. nitro-PAH:it. Sen vuoksi Amesin testi suositellaan tehtäväksi usealla eri kannalla, jotka mittaavat eri tyyppisiä pistemutaatioita: frameshift / base-pair, sekä metabolisen aktivaation kanssa että ilman niitä. Vain siten voidaan tulosten perusteella arvioida, mikä on minkäkin tyyppisen yhdisteryhmän osuus tutkittavien päästöjen mutageenisuusvasteesta. Lähestymistapa on merkityksellinen, kun tarkastellaan mitä tahansa kompleksisia PAH –seospohjaisia näytteitä, kuten ilma- ja prosessipäästönäytteitä. Dieselpäästöissä suurin osa mutageenisuudesta on perinteisesti sen sijaan ollut suoraa, todennäköisesti NO₂-PAHien aiheuttamaa mutageenisuutta.

Edellä puhuttu tarkoittaa, että jos Amesin testi voidaan tehdä vain yhdellä testikannalla, turvallisin valinta on TA98-S9. Hapettavien jälkikäsittelytekniikoiden yleistymisen myötä (hapetuskatalyysaattorit, DPF, osittain myös SCR), nitro-PAHien merkitys hiukkasissa on todennäköisesti viime aikoina vain korostunut. Jos PAH –hiilivetyjä oletetaan esiintyvän ja on mahdollista käyttää esim. kahta testiseosta, testaus TA98-S9:llä tuo esiin NO₂-PAH –aktiivisuuden ja TA98+S9 täydentää sitä muiden PAH -yhdisteiden aktiivisuudella. Mutta, koska entsyymiseos S9 saattaa myös inaktivoida NO₂-PAH –yhdisteitä, vaihtoehtoinen testikantapari olisi TA98NR-S9 (positiivinen vaste) ja TA98-S9 (negatiivinen vaste).

1.5.2 Ames –vertailukokeet VTT ja Biosafe

VTTn vakiintuneiden mutageenisuustestien tuloksia verrattiin Biosafe Oy:n vastaaviin. Ajoittain on saatu mm. dieselbusseista hyvin matalia mutageenisuusvasteita, ja testien vastaavuus haluttiin todeta. Salmonella typhimurium –kantoina käytettiin TA98-S9, TA98+S9 ja TA98NR-S9. Kolmesta EEV –tason kaupunkidieselbussista, joissa kussakin oli erilainen pakokaasun jälkikäsittely (Volvo 2009 SCR, Scania 2009 EGR+hap kat ja Iveco 2007 SCRT) kerättiin Fluoropore- ja TX40 -hiukkassuodatinnäytteitä sekä HDENIQ- että Nonreg2009 –projektien yhteydessä vertailuvia mutageenisuusmäärittämiä varten. Ajoneuvojen PM –päästötasot olivat hyvin vaihtelevat (Braunschweig –koe): Volvo 38 mg/km, Scania 150 mg/km ja Iveco 6 mg/km. Sekä suodattimia että eri vaiheiden uutteita kummastakin laboratorion vaihdeltiin laboratorion kesken.

Biosafe Oy tutki näytteiden mutageenisuuden bakteerimutaatiotestillä (Ames –testi) OECD -471 –ohjeen mukaisesti. Biosafe Oy:n käyttämä *Salmonella typhimurium* –bakteerikanta TA98NR toimitettiin VTTstä Biosafelle, koska laboratorion ei ollut kyseistä kantaa. VTTn tiimi tk4046 tutki näytteet

Tulokset on ilmoitettu OECD –ohjeen mukaisesti taulukoituna. Tavallisesti Biosafe Oy ilmoittaa Ames –kokeen tuloksen pelkästään muodossa ”mutageeninen” tai ”ei-mutageeninen” eli näytteen todetaan joko aiheuttavan mutaatioita tai ei-aiheuttavan. Tulos saadaan vertaamalla näytteen aikaansaamaa revertanttien lukumäärää kontroleihin. Näytteen yleensä tulkitaan olevan mutageeninen, jos revertanttien lukumäärä maljalla on vähintään kaksinkertainen negatiiviseen kontrolliin verrattuna ja lisäksi annoksen ja vasteen välillä on positiivinen korrelaatio. Jos pitoisuuksia käytetään riittävän suuressa skaalassa, tulos on lopulta sigmoidinen, S-muotoinen käyrä. Eli tarpeeksi pienillä pitoisuuksilla saadaan vasteita, jotka eivät eroa toisistaan ja toisaalta, kun pitoisuudet ovat tarpeeksi suuria, saavutetaan testissä jonkinlainen kyllästyspiste, jolloin konsentraation lisääminen ei enää lisää revertanttien määrää. Ames –kokeen tuloksia tulkittaessa yksi eh-

doista on, että näytteen pitoisuuden ja revertanttien määrän välillä tulee olla korrelaatio. Jos korrelaatiota ei ole, vaikka revertanttien määrä on yli kaksinkertainen kontrolliin verrattuna, tulos voi olla väärä positiivinen (väärä mutageeninen) ja tulee tarkistaa. Tässä tapauksessa oikean tuloksen varmistamiseksi säädetään näytepitoisuutta, jotta mahdollinen vastaavuus pitoisuuden ja revertanttien välillä nähtäisiin. Jos Ames –kokeessa testataan esim. vain yksi pitoisuus, tulos on hypoteettinen, suuntaa antava, ja se on aina varmistettava. Regressioanalyysi ei kuulu Biosafen tavanomaiseen tulosten esittämistapaan, koska se ei ole OECD –menetelmän mukainen menetelmä; lisäksi regressioanalyysimenetelmiä on useita.

Yleensä laskujen ja vertailun helpottamiseksi sigmoidiselle käyrälle (jota matemaattisesti kuvaavat 2. tai korkeamman asteen yhtälöt) tehdään lineaarinen sovitus sen suoralle osalle. Eli koko käyrä tulee saada näkyviin, jotta suoran sovitus sattuu oikeaan kohtaan ja kulmakerroin saadaan oikein. Jos pitoisuusskaala on lyhyt tai pitoisuuksia vain muutama, ei käyrän molempien päiden kaartumista todennäköisesti nähdä (tai nähdään vain käyrän toisen pään kaartuminen). Suoran sovittaminen tällaisessa tapauksessa on hakuammuntaa, kulmakerroin vaihtelee valittujen pisteiden mukaisesti. Lisäksi, jos kulmakerrointa haluttaisiin käyttää mutageenisen potentiaalın vertailussa eli laittaa näytteet jonkinlaiseen mutageenisuusjärjestykseen, pitoisuuden yksikkönä tulisi käyttää molaarisuutta, koska massayksikkö (/g) vääristää tulosta. Rajoituksena kuitenkin on, että molaarisuutta on mahdollista käyttää vain puhtaille aineille. Jos seoksen pitoisuus on molaarisena, seoksen mutageenisessa tuloksessa voi olla paljon heikosti mutageenista ainetta tai vastaavasti vähän vahvasti mutageenista ainetta.

Käytännössä paras vertailuluku, jos näytteiden mutageenisuuspotentiaalia on tarpeen verrata, on, että piirretään tuloksista sovitus suoralle (tai käyrälle) ja katsotaan millä pitoisuudella näyte saavuttaa ns. mutageenisuusrajan, joka on kaksi kertaa kontrollin antama revertanttien määrä. Tässä näytteen pitoisuus voi olla myös ”grammoina”. Saatuja lukuja tulee käsitellä suhteellisina näytteitä verrattaessa siten, että näyte I on kaksi kertaa vahvempi mutageeni kuin näyte II.

VTT:ssä lasketaan mutageenisuus per mg regressiosuoran kulmakertoimesta. Mutageeniseksi luokiteltavan näytteen on useammalla kuin yhdellä testatulla pitoisuustasolla vähintään kaksinkertaistettava revertanttimäärä liuotinkontrolliin verrattuna ja annettava selkeä annosvaste ts. korkeamman näytepitoisuuden tulee nostaa vastetta. Regressioanalyysiin eli lineaarisen osan kulmakertoimen laskemiseen käytetään lisäksi vain niiden pitoisuustasojen vasteet, jotka eivät ole vielä toksisia. Pitoisuuden tullessa toksiseksi vasteet laskevat ja käyrä kaartuu. Ideaalitulanteessa joka annostasolla testataan kolme rinnakkaisnäytettä, koska biologisissa testeissä hajontaa aina on.

VTT:ssä ei myöskään kvantitatiivisesti vertailla mutageenisuuden voimakkuutta. Kuitenkin, jos tulos on laskettu em. tavalla ja ilmoitettu rev/mg, niin vertailu ei toisaalta ole täysin perusteeton-takaan. Vasteiden voimakkuuksiaahan vertaillaan joka tapauksessa mutageenisuuden toteamiseksi. Tk4046:n näkemys on, että perustellusti voidaan myös sanoa, että toinen näyte on toista voimakkaammin mutageeninen, jättämällä mahdolliset suhteellista voimakkuutta kuvaavat attribuu-tit pois.

Toinen VTT tk4046 -tiimin tapa on vertailla tuloksia puolikvantitatiivisesti ”in-home” –kriteeristöllä, jolloin korkeimmalla ei-toksisella pitoisuudella saatua vastetta verrataan kontrolliin. Asteikkoa ei ole standardoitu, mutta se voisi olla esimerkiksi seuraava, eli kun vaste on:

- tausta x 2, näyte = (+) marginaalisesti mutageeninen
- tausta x 3, näyte = + lievästi mutageeninen
- tausta x 4, näyte = ++ mutageeninen
- tausta x 5-9, näyte = +++ melko voimakkaasti mutageeninen
- tausta x 10-15, näyte = ++++ voimakkaasti mutageeninen
- tausta x >15, näyte = +++++ erittäin voimakkaasti mutageeninen.

Tiedossa ei ole, että mutageenisuuden voimakkuuden kvantitatiiviseen ilmaisuun olisi ohjetta tai konsensusta.

Taulukossa 5 alla sekä VTTn että Biosafen tulokset on taulukoitu OECD:n mukaisesti. Mutageniseksi todetut näytteet ja annokset on merkitty keltaisella. Tuloksista nähdään, että VTTn ja Biosafen tulokset mutageenisilla annoksilla 0.4 – 0.8 mg PM / plate ovat jokseenkin yhtenevät (0-kontrollia ei ole vähennetty). Biosafen arvio on, että niissä tapauksissa, missä revertanttien lukumäärä seurasi hyvin konsentraatiota alemmilla kuin mutageenisuutta osoittavilla pitoisuuksilla, olisi suuremman näytepitoisuuden käytettävissä ollessa saatu myös näistä näytteistä mutagenisia tuloksia. Ei-mutagenisten, mutta Ames –testissä reagoivia, vastetta ja lineaarista muutosta osoittavia näytteitä oli Biosafen tutkimissa näytteissä enemmän, mm. Volvo EEV 2009:n että Scania EEV 2009:n kohdalla. Biosafen käyttämät annokset 0.05 – 0.6 mg / plate olivat hiukan alhaisemmat kuin VTTn 0.1 – 0.8 mg / plate. Tästä syystä VTTn tuloksissa olikin hiukan runsaammin viitteitä mutageenisuudesta. Osa suodattimista jaettiin molempiin laboratorioihin. Nämä suodattimet kumpikin käsitteli toisistaan riippumattomasti. Osa suodatinnäytteitä uutettiin ja käsiteltiin eteenpäin kummassakin laboratoriossa. Näitä, eri käsittelyvaiheiden näytteitä vaihdettiin laboratorioiden kesken niiden Ames –testejä varten. Näytteiden käsittely käy ilmi *Taulukon 5* alaviitteistä. Osa toistokoesuodattimista oli peräisin HDENIQ –projektista, minkä yhteydessä ne analysoitiin VTT:ssä noin ½ vuotta aiemmin kuin Nonreg2009 –projektin näytteet, ks *Taulukko 5*. Kummankin laboratorion mukaan Scania EEV 2009:n (EGR + hapkat) ja Iveco EEV 2007:n (SCRT) PM –emissio oli lievästi mutageenista. Scania EEV 2009:n hiukkasmassa analyysija varten oli helppo kerätä, koska ajoneuvo oli epäkuntoinen ja sen hiukkaspäästö Br –kokeessa hyvin korkea, n. 150 mg/km. Kiinnostavaa on, että Scania EEV 2009 –auton Ademe –kokeen PM –hiukkasmassa oli selvästi mutageenisempi kuin Braunschweig –kokeen. Ademe-kokeiden PM –suodattimia ei valitettavasti PAH –analysoitu (*Taulukko 6*). Iveco EEV 2007:n kaltaisen vähä-PM –päästöisen, PM < 10 mg/km Br, kaasubussin hiukkasmassakeräys analyysija varten on hyvin suuri työ. Tässä tapauksessa hyvin rajallisiinkin Ames –kokeisiin tarvittiin 18 suurta suodatinta ja 9 ajokoetta. Lisäksi kaasutunnelitausta edusti näissä kokeissa 20-25 % hiukkaspäästöä.

Vastaavien emissioiden PAH –analyysitulokset ovat *Taulukossa 6*. Eniten fenantreenia ja sitä raskaampia PAH –yhdisteitä (µg/km) oli Scania EEV 2009 –bussin päästössä, mikä on luonnollistakin, koska epätydyttävästi toimivan bussin PM –päästötaso (mg/km) oli hyvin korkea. Kuitenkaan karsinogeenisia PAH –yhdisteitä ei ollut paljon, mikä mahdollisesti näkyi myös Ames –kokeen tuloksessa: mutageenisuutta olisi todennäköisesti voitu havaita suuremmilla malja-

annospitoisuuksilla, nyt revertanttirendi oli vain nouseva annoksen kasvaessa, mutta mutageeniin vasteeseen saakka ei päästy. Eniten karsinogeenisen kokoalueen PAH –yhdisteitä analysoitiin Iveco EEV 2007 –autosta, mikä korreloi myös PM –emission mutageenisuuden kanssa kannalla TA98+S9. Volvo EEV 2009 –auton karsinogeenisten PAH:ien pitoisuudet ja Ames –vaste olivat lähellä Scania EEV 2009 –auton vastaavia arvoja Braunschweig –kokeesta. Kumpaakin oli niukasti.

Scania EEV 2009 –auton Fluoropore- ja TX40 –suodattimilta analysoiduista PAH –yhdisteistä voidaan todeta, että TX40 –suodatin pidättää Fluoroporea selvästi huonommin pienimolekyylipainoisia PAHeja naftaleenista fluoreeniin. Sitä raskaampien PAHien osalta pitoisuudet molemmista suodatintyypeistä olivat yhtenevät, fenatreenista kryseeni/trifenyleeniin. Vertailun vuoksi taulukossa on myös vastaavan uuden EEV –päästötason maakaasubussin PM –emission PAH –päästöt. Tunnelitausta huomioituna PAHeja ei esiinny lainkaan määritystarkkuuden rajoissa.

1.6 Formaldehydianalyysivertailu DNPH vs. FTIR

VTT:llä toteutetun julkisrahoitteen biopoltoaineiden kylmäkäyttöominaisuuksia tutkineen hankkeen Transbiopoltoaine (Vertti-proj.no 37937) alatehtävän ”ReFUELOpt” yhteydessä tehtiin vertailuja pakokaasujen sisältämien aldehydien määrittämiseksi Gasmetin FTIR -tekniikalla ja VTT tk504:ssä perinteisellä DNPH -patruunanäytteenottoon perustuvalla nestekromatografia-analyysillä.

Kappaleen 1.3 FFV -autoille tehtyjen etanolimittauksien yhteydessä tehtiin toissijaisesti myös formaldehydi- ja asetalddehydianalyysivertailumittauksia +23, -7, -15 ja -20 °C:n lämpötiloissa, kuvat 5a-5d. Kokeissa käytetty Gasmetin FTIR -metodi oli optimoitu mittaamaan etanolipitoisuutta, joten formaldehydin ja asetalddehydin mittausten menetelmään (residuaalien minimointi) ei kiinnitetty erityistä huomioita. Toisaalta FTIR –perusteinen analyysi on parhaimmillaan monikomponenttianalyysitekniikka, vs. Sesam FTIR, ja sen tulisi olla optimoitavissa useiden komponenttien yhtäaikaiseen analysointiin. Vertailupoltoaineiden etanolipitoisuudet vaihtelivat välillä 10- 90 til-%.

Taulukko 5. EEV -päästöaston kaupunkibussien Ames –vasteita Salmonella –kannoilla TA98-S9, TA98+S9 ja TA98NR-S9. Vastaavat PM –näytteet PAH –analysoitiin (Taulukko 6).

Bus	Volvo								Scania											
	EEV 2009 SCR				EEV 2009 EGR (ox cat)															
Tests	29R541- 29R542	29R541p	29R541	29R542	29R616p	29R616p	29R616	29R616	29R617	29R617	29R516 29R517	29R618p	29R618p	29R618	29R618	29R619	29R619			
Tunnel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel			
PM for analysis, mg	10.6	6.4	3.6	3.7	16.6	11.6	15.3	11.0	17.1	11.4	3.8	13.6	13.6	13.5	13.8	15.5	15.5			
PM (no backgr subtr), mg/km	38.1	57.4	38.3	37.8	144.4	144.4	150.2	150.2	161.4	161.4	149.9	202.9	202.9	204.0	204.0	232.1	232.1			
Filter type	FI	FI	FI	FI	FI	FI	FI	FI	FI	FI	TX40	FI	FI	FI	FI	FI	FI			
Filter size d, mm	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	47	142	142	142	142	142	142			
Tot. no. of filters for analysis N	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
No. of PM samplings per anal. N	2 x 1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2			
Dynamometer test type	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Ademe	Ademe	Ademe	Ademe	Ademe	Ademe			
Project	HDENIQ	Nonreg	Nonreg	Nonreg	HDENIQ	HDENIQ	HDENIQ	Nonreg	HDENIQ	Nonreg	HDENIQ	HDENIQ	Nonreg	Nonreg	Nonreg	Nonreg	Nonreg			
Pretreatment	VTT	VTT	Biosafe	Biosafe	A	VTT	VTT	VTT	A	VTT	A	VTT	VTT	C	C	B	B			
Analysis	VTT	VTT	Biosafe	Biosafe	A	VTT	VTT	VTT	A	VTT	E	VTT	VTT	C	C	B	B			
	Dose mg PM / plate	rev / plate (non-corrected for blank filters or Ames 0 control)																		
		rev / plate			rev / plate (non-corrected for blank filters or Ames 0 control)															
	0	0 control	0 control	0 control																
	0.05	29	16.3	30																
	0.1	18		33	34				23.5				30.5				26.0			
	0.2			36	37				26.0				31.0				27.5			
	0.4				37				27.5				34.0				33.0			
	0.6								25.0				30.0				29.0			
	0.8				58				27.0				27.0				32.5			
	0	46	32.3	38													34.3			
	0.05	24		42													34.3			
	0.1			39	51				42				41.0				47.5			
	0.2				46				49				45.5				31.0			
	0.4				54				49				60.5				41.0			
	0.6				68				36.5				60				45.0			
	0.8				83				54.0				77.0				55.5			
	0	n.d.	28.7	17																
	0.05			19																
	0.1			20					24.5				20.5				40.0			
	0.2								21.0				24.0				22.5			
	0.4								27.5				22.0				28.0			
	0.6								17.0				40.0				37.0			
	0.8								21.5				30.5				26.5			

- A** Ames extraction at VTT ES & DCM concentration to 50 ml, no solvent change. Whole DCM concentrate shipped to Biosafe.
- B** Ames extraction at VTT ES. Ames test both at VTT and in Biosafe. Extract 6 is concentrated by VTT to 100 ml. Equal DCM liquid shares to VTT and Biosafe. 85 % of 100 ml extracts of 10 and 12 are treated like 6. 15 % of the extract is analysed for PAHs in Nablabs .
- C** Ames extraction for 5 and 7 at Biosafe. Equal 50 ml DCM extract shares Ames tested both at VTT and Biosafe.
- D** Sample 11A extracted and solvent changed (DCM to DMSO) by VTT ES. Ames test in Biosafe.
- E** Filters 11 B ja 4 shipped to Biosafe for extraction and Ames test.
- F** Samples 8 and 9 only extracted at VTT ES and analysed for PAH in Nablabs.

Taulukko 5, jatkuu. EEV -päästötason kaupunkibussien Ames –vasteita Salmonella –kannoilla TA98-S9, TA98+S9 ja TA98NR-S9. Vastaavat PM –näytteet PAH –analysoitiin (Taulukko 6).

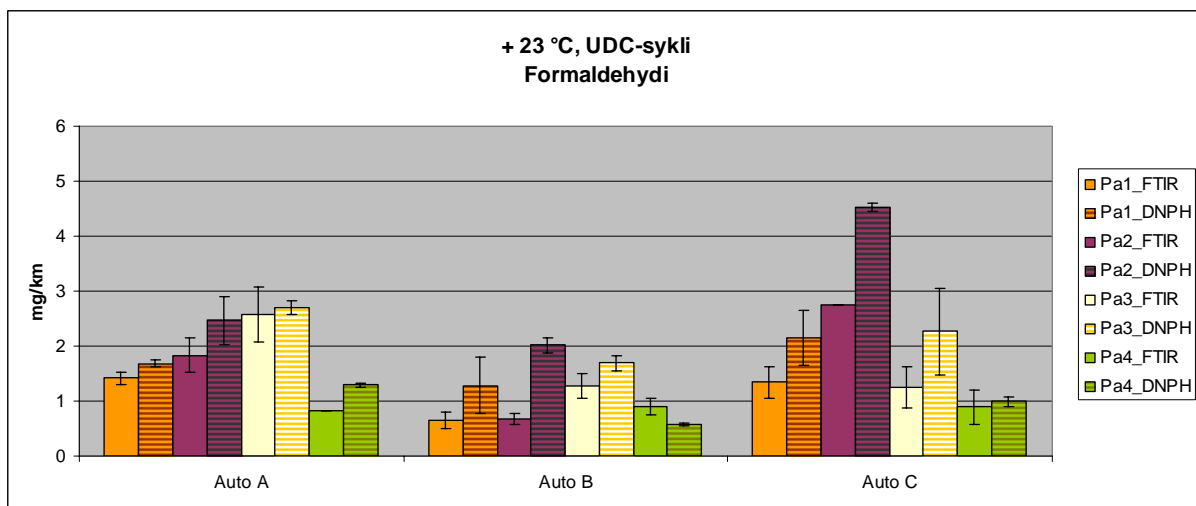
Bus				TX40 blank	Fluoropore blank	Iveco EEV 2007 SCRT						Tunnel background	
Tests						29R724p 29R724 29R725	29R726p 29R727 29R728 29R730 29R731	29R726 29R728p & 728 29R729 29R730p & 730 29R731	29R726p & 726 29R727 29R728p & 728 29R729 29R730p & 730 29R731				
Tunnel						gas	gas	diesel	diesel	gas	gas	diesel	gas
PM for analysis, mg				0	0	6.4	6.4	7.1	5.1	8.4	8.2	1.57	0.29
PM (no backgr subtr), mg/km				0	0	16.1	16.12	7.0	6.3	6.34	6.34	8.0	1.4
Filter type				TX40	FI	FI	FI	FI	FI	FI	FI	FI	FI
Filter size d, mm				47	142	142	142	142	142	142	142	142	142
Tot. no. of filters for analysis N				2	2	6	6	5	4	18	18	1	1
No. of PM samplings per anal. N				1	1	3	3	5	4	9	9	1	1
Dynamometer test type						Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br
Project	HDENIQ	Nonreg	Nonreg	HDENIQ	HDENIQ	Nonreg	Nonreg	Nonreg	Nonreg	Nonreg	Nonreg	Nonreg	Nonreg
Pretreatment	VTT	VTT	Biosafe	VTT	VTT	B	B	E	D	B	B	F	F
Analysis	VTT	VTT	Biosafe	VTT	VTT	Biosafe	VTT	Biosafe	VTT	Biosafe	VTT	VTT	VTT
	Dose mg PM / plate	rev / plate			rev / plate (non-corrected for blank filters or Ames 0 control)								
TA98-S9	0	0 control	0 control	0 control								-	-
	0.05	29	16.3	30								-	-
	0.1	18		33	41.0	33.7						-	-
	0.2			36	32.0	31.3						-	-
	0.4											-	-
	0.6											-	-
TA98+S9	0	46	32.3	38								-	-
	0.05	24		42			37	34.3		34.3		34.3	-
	0.1			39	42.0	44.3	48	35.7	58	32.0	41	30.7	-
	0.2				40.7	38.0	44	38.7	58	39.0	50	35.7	-
	0.4						72	49.7	72	86.5	55	49.7	-
	0.6						74	55.0	103	102.5	70	47.3	-
TA98NR-S9	0	n.d.	28.7	17								-	-
	0.05			19								-	-
	0.1			20								-	-
	0.2											-	-
	0.4											-	-
	0.6											-	-
0.8											-	-	
A	Ames extraction at VTT ES & DCM concentration to 50 ml, no solvent change. Whole DCM concentrate shipped to Biosafe.												
B	Ames extraction at VTT ES. Ames test both at VTT and in Biosafe. Extract 6 is concentrated by VTT to 100 ml. Equal DCM liquid shares to VTT and Biosafe. 85 % of 100 ml extracts of 10 and 12 are treated like 6. 15 % of the extract is analysed for PAHs in Nablabs .												
C	Ames extraction for 5 and 7 at Biosafe. Equal 50 ml DCM extract shares Ames tested both at VTT and Biosafe.												
D	Sample 11A extracted and solvent changed (DCM to DMSO) by VTT ES. Ames test in Biosafe.												
E	Filters 11 B ja 4 shipped to Biosafe for extraction and Ames test.												
F	Samples 8 and 9 only extracted at VTT ES and analysed for PAH in Nablabs.												

Taulukko 6. EEV -päästöaston kaupunkibussien PAH –pitoisuuksia. Vastaavat PM –näytteet Ames –testattiin (Taulukko 5).

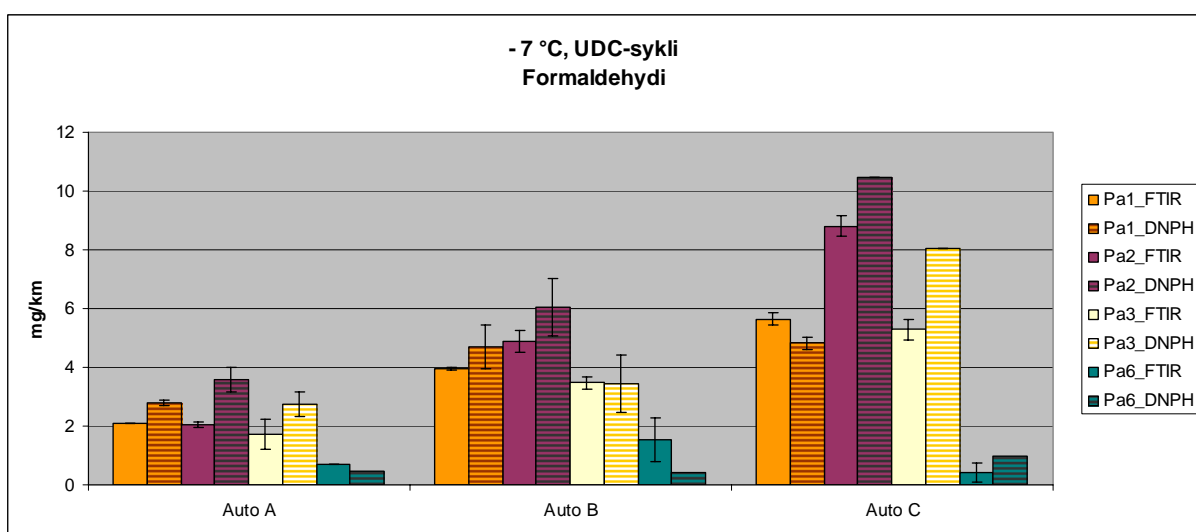
Bus	MAN CNG EEV 2009 TWC		Volvo EEV 2009 SCR				Scania EEV 2009 EGR (ox cat)				Gas tunnel background		Diesel tunnel background		TX40 blank	Fluoropore blank	Iveco EEV 2007 SCRT		Diesel tunnel background	Gas tunnel background
	29R518p 29R524p 29R526p	29R518- 29R527	29R541p	29R541	29R542	29R541- 29R542	29R616p	29R616	29R617	29R516 29R517	2.9.2009	4.9.2009	22.9.2009	22.9.2009			29R724p 29R724 29R725	29R726p- 29R731	Iveco SCRT background	Iveco SCRT background
Tunnel	gas	gas	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	diesel	gas	gas	diesel	diesel			gas	gas	diesel	gas	
PM for analysis, mg	1.964	2.6	9.14	5.092	5.277	1.686	16.694	15.801	16.395	5.458	0.089	0.024	0.247	0.08	0	0	2.302	2.934	1.571	0.293
PM (no backgr subtr), mg/km	1.9	1.2	57.4	38.3	37.8	47.3	144.4	150.2	161.4	149.9	0.65	0.17	1.8	5.1	0	0	16.1	6.3	8	1.4
Filter type	FI	FI	FI	FI	FI	TX40	FI	FI	FI	TX40	FI	FI	FI	TX40	TX40	FI	FI	FI	FI	FI
Filter size d, mm	142	142	142	142	142	47	142	142	142	47	142	142	142	47	47	142	142	142	142	142
No. of filters in analysis N	9	18	1.5	1.5	1.5	2	1.5	1.5	1.5	2	1	1	1	1	2	2	6	18	1	1
No. of tests in analysis N	3	6	1	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	3	9	1	1
	µg/km background subtracted										µg/km	µg/km	µg/km	µg/km	µg/km	µg/km	µg/km backgr subtr		µg/km	µg/km
Naphthalene	0.02	0.02	0.84	0.75	0.48		15.28	9.82	9.52	5.49							1.37	0.72		
2-Methylnaphthalene	0.03	0.03	1.88	1.25	1.43		32.87	17.11	20.02	6.41							1.37	0.58		
1-Methylnaphthalene	0.02	0.01	0.63	0.25	0.24		10.96	5.07	6.56	1.83								0.43		
Biphenyl	0.01	0.00	1.05	0.50	0.48		21.62	18.06	22.97	9.15										
Acenaphthyl			0.21				2.31	2.85	2.63	0.92										
Acenaphthene			0.00	0.00			0.58	0.63	0.66	0.00										
Dibenzofuran	0.03	0.01	1.67	0.75	1.19		6.63	8.24	5.91	3.66										
Fluorene	0.01	0.01	1.05	0.50	0.72		5.19	5.39	4.27	1.83										
Dibenzothiophene		0.00	0.63	0.75	0.48		1.15	2.22	0.98	0.92										
Phenanthrene	0.00	-0.02	6.68	6.24	6.09	0.488	16.00	18.87	14.29	17.95	0.073	0.071	0.146	0.634			2.15	1.15	0.153	0.143
Anthracene	0.01			0.50	0.72		1.73	1.58	1.64	1.83							0.46	0.14		
2-Methylantracene	-0.02	-0.05	5.42	4.97	4.65	0.488	13.04	14.36	10.94	11.54	0.073	0.071	0.219	0.634			9.77	0.34	1.018	1.672
1-Methylphenanthrene	-0.05	0.00	1.66	1.74	2.14	0.281	3.39	3.10	3.21	5.49	0.073		0.073				1.54	0.00	0.102	0.287
2-Phenylnaphthalene			0.42	0.25	0.24		0.86	1.27	0.98	0.92							1.28	0.19	0.051	0.096
Fluoranthene	0.03	0.01	0.84	0.50	0.72		1.73	2.53	2.30	1.83							3.64	0.53	0.102	0.478
Pyrene	0.06	0.02	3.98	2.99	3.08	0.561	14.27	25.84	19.87	22.88			0.146				0.92	1.01	0.102	
Benzo[a]fluorene	0.01	0.01																		
Benzo[b]fluorene	0.01	0.00	1.26	1.00	0.72	0.281	6.92	17.43	11.16	11.90										
Benz[a]anthracene	-0.18	-0.19	1.19	1.19	0.88	-1.061	0.93	1.37	1.75	0.77	0.219	0.213	0.219	1.903			1.69	0.43	0.153	0.143
Chrysene/triphenylene	0.01	0.00	0.21	0.25	0.24		0.29	0.32	0.33								0.92	0.14	0.102	
Benzo[b]fluoranthene	0.02	0.01															0.92		0.102	
Benzo[k]fluoranthene		0.00																	0.051	
7,12-Dimethylbenzo[a]anth																				
Benzo[e]pyrene																				
Benzo[a]pyrene																				
Perylene																				
Indeno[1,2,3-cd]pyrene																				
Dibenzo[a,h]anthracene	0.01	0.00															0.07	0.02		
Benzo[g,h,i]perylene																				
Coronene																				

punainen = karsinogeenisten PAH -yhdisteiden molekyylikokoalue

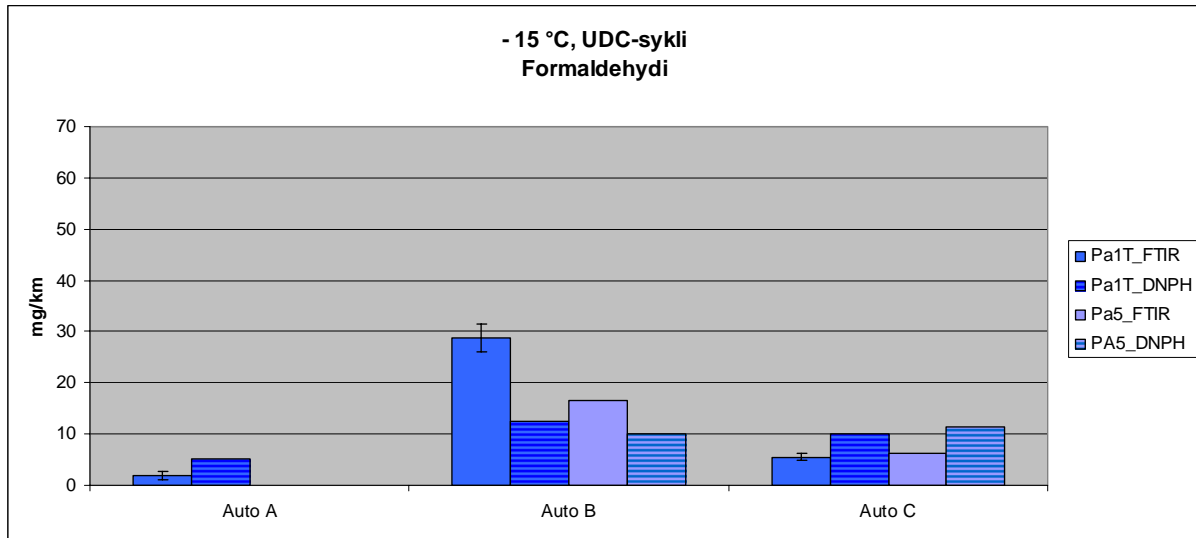
Kuvissa 5a-5d on tuloksia kokeista eri polttoaineilla (Pa1 – Pa6). Lukuun ottamatta auton B kylmimpiä kokeita -15 - 20°C :ssa, ero DNPH -menetelmällä ja FTIR –menetelmällä mitattujen formaldehydipitoisuuksien välillä oli täysin systemaattinen, DNPH:lla mitatut arvot olivat aina korkeampia. Autolla A ne olivat noin 5 – 50 % korkeampia kuin FTIR:llä mitattuna. Autolla B ja C erot olivat vielä suuremmat $+23^{\circ}\text{C}$:n ja -7°C :n kokeissa. Vain auton B matalimmissa lämpötiloissa -15 ja -20°C FTIR –perustainen formaldehydiemissio oli (huomattavasti) suurempi kuin DNPH -menetelmällä saatu. Tätä selittää osittain se, että -15 ja -20°C :ssa auton B hiilivetypäästöt ovat noin 2-3 kertaa suuremmat kuin autoilla A ja C. Hiilivedyillä on voimakas absorptio formaldehydin analyysialueella ja formaldehydipitoisuuden ollessa hyvin pieni alueella voimakkaasti absorboivat muut aineet häiritsevät analyysia. Formaldehydin havaitsemisraja 1 s:n FTIR -mittauksessa on noin 5 ppm, mikä vastaa UDC-syklissä 7 mg/km tulosta. Kuvien 5a-5d matalammat pitoisuudet muodostuvat ainoastaan kokeen alussa havaitsemisrajan ylittävistä formaldehydipitoisuuksista.



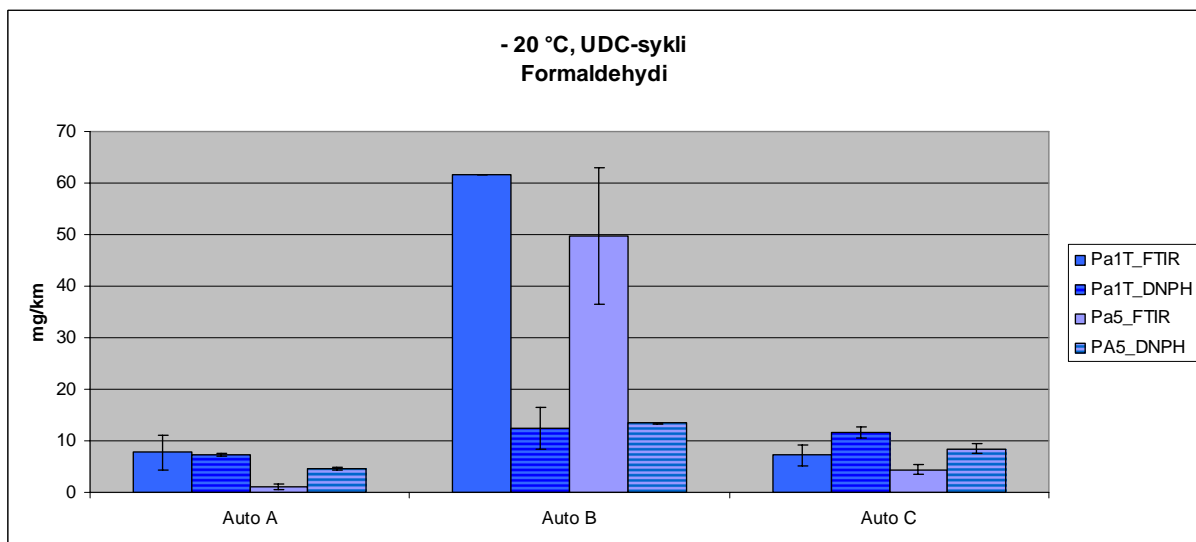
Kuva 5a. Formaldehydipitoisuus mitattuna $+23^{\circ}\text{C}$:ssa FTIR:llä ja DNPH:lla.



Kuva 5b. Formaldehydipitoisuus mitattuna -7°C :ssa FTIR:llä ja DNPH:lla.



Kuva 5c. Formaldehydipitoisuus mitattuna -15°C:ssa FTIR:llä ja DNPH:lla

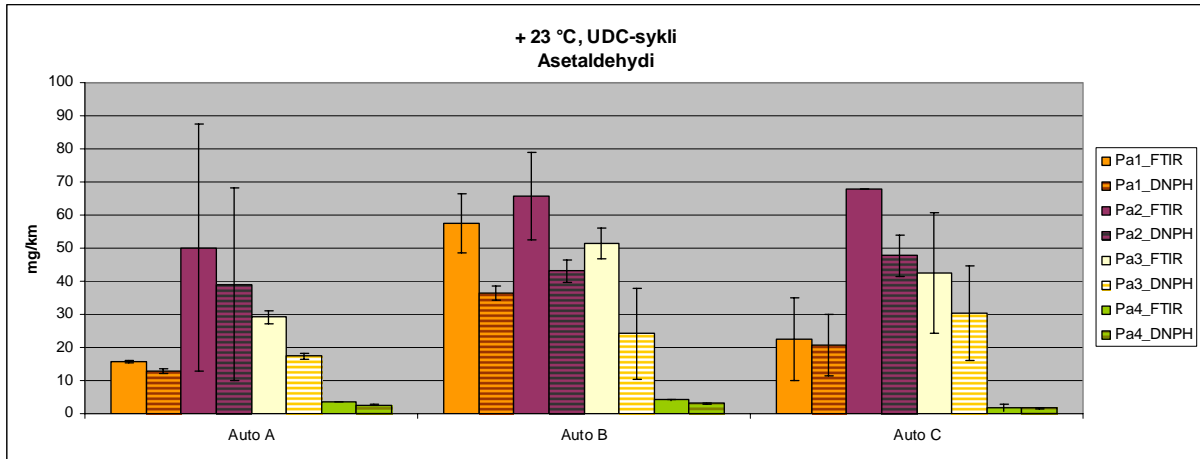


Kuva 5d. Formaldehydipitoisuus mitattuna -20 °C:ssa FTIR:llä ja DNPH:lla

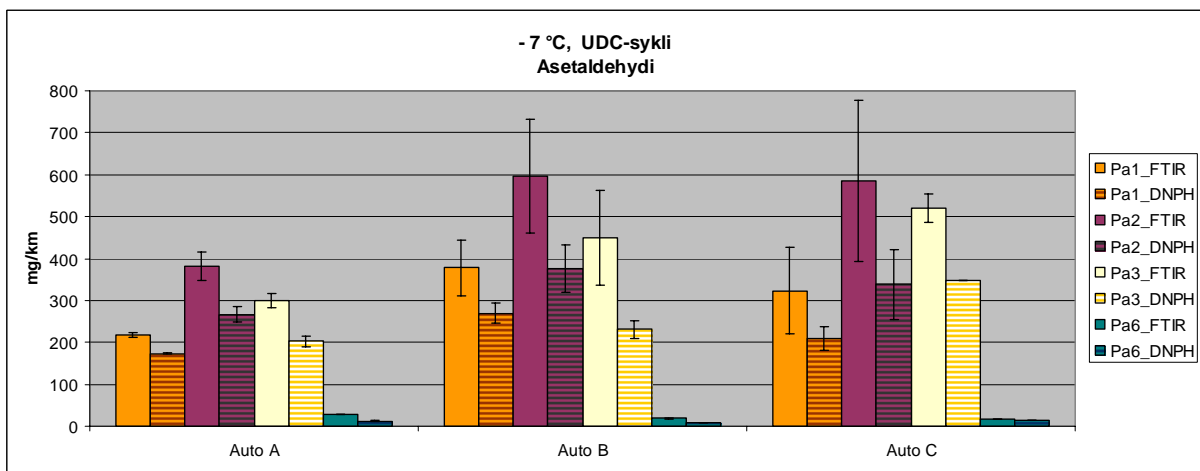
Kuvien 6a-6d asetalddehydipitoisuudet FTIR -menetelmällä mitattuna olivat kaikilla autoilla, kaikissa lämpötilaolosuhteissa systemaattisesti korkeampia, n. 7 – 50 %, kuin DNPH -menetelmällä. Tulos oli vastaava kuin etanolimittauksissa kappaleessa 1.3. Asetalddehydin analyysialueella, formaldehydin tapaan, monella hiilivedyllä on voimakasta absorptiota. Myös etanoli absorboi vahvasti tällä alueella. Kylmäkäynnistyksessä (kaikki koelämpötilat?) etenkin hiilivety- ja etanolipitoisuudet ovat hetkellisesti hyvin korkeita, mikä vaikuttaa analyysin epä-tarkkuuteen, koska näiden häiritsevien aineiden pitoisuudet ovat hyvin suuret verrattuna analysoitavaan komponenttiin. DNPH -partuunatulosten oletetaan olevan oikeat tulokset.

Asetalddehydin havaitsemisraja on 1 s FTIR-mittauksessa noin 5 ppm, mikä vastaa UDC-syklissä pitoisuutta 10 mg/km. Kuvien 6a-6b havaitsemisrajaa alemmat keskimääräiset pitoisuudet muodostuvat kylmäkäynnistyksen alussa emittoituvista korkeammista pitoisuuksista. Vaikka mittauksissa pitoisuudet ja kaasumatriisi vaihtelivat suuresti, polttoaineiden väliset

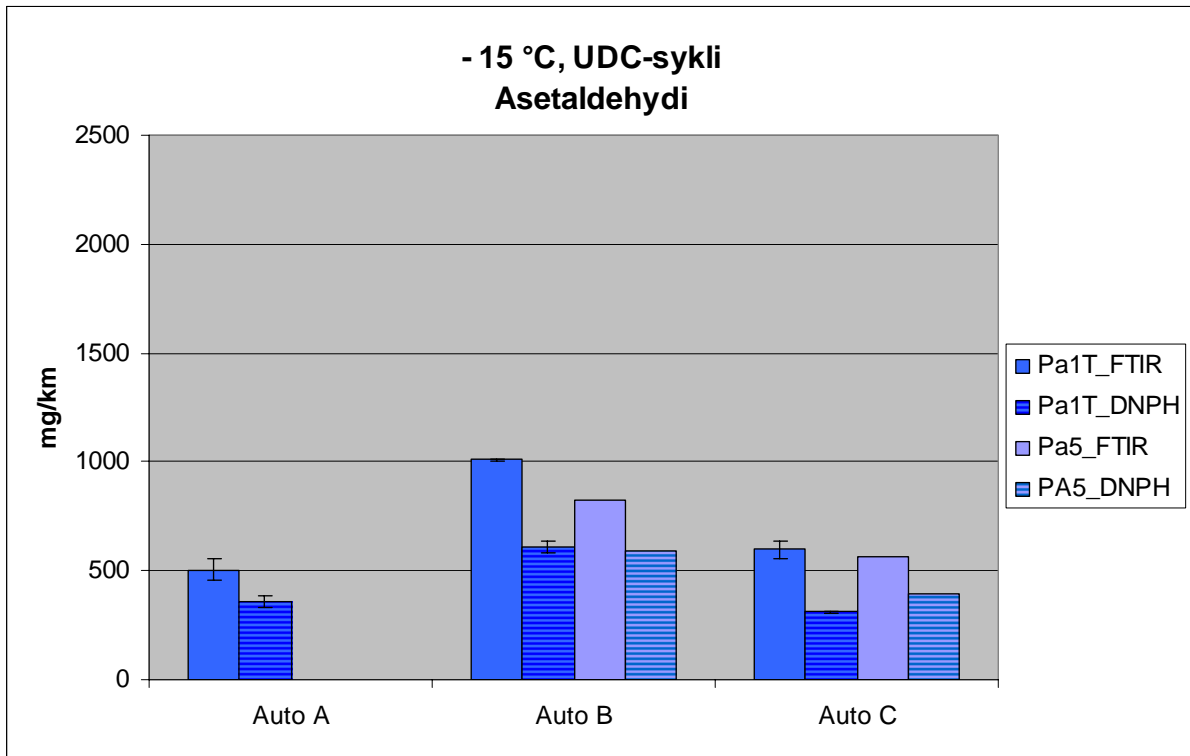
erot saatiin varsin hyvin aldehydimittauksissa FTIR-menetelmällä esille. Näin ollen, vaikka asetaldehdyin Gasmeter FTIR –menetelmä sisältäisi systemaattisen epätarkkuuden, sitä voidaan käyttää polttoaineiden suhteellisten päästöjen arviointiin.



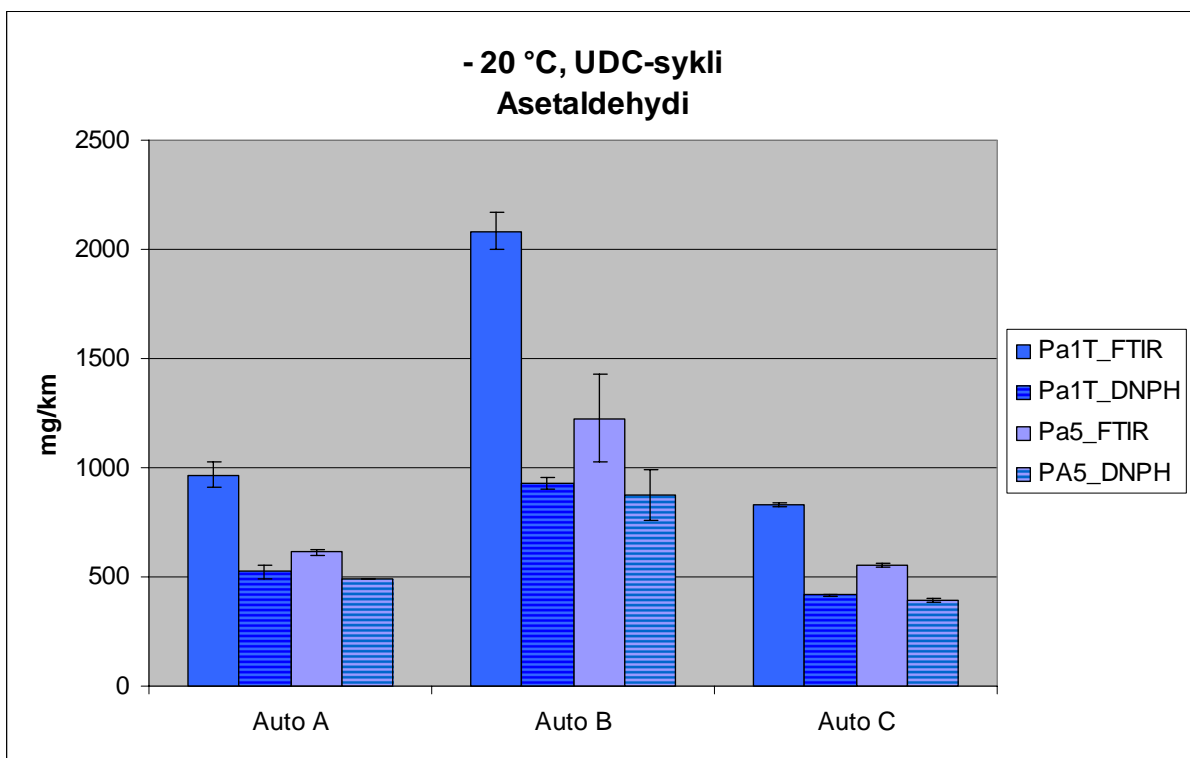
Kuva 6a. Asetaldehdyipitoisuus mitattuna +23 °C:ssa FTIR:llä ja DNP:lla



Kuva 6b. Asetaldehdyipitoisuus mitattuna -7°C:ssa FTIR:llä ja DNP:lla



Kuva 6c. Asetaldehydipitoisuus mitattuna - 15°C:ssa FTIR:llä ja DNPH:lla



Kuva 6d. Asetaldehydipitoisuus mitattuna - 20°C:ssa FTIR:llä ja DNPH:lla

1.7 Sulfaattianalyysimenetelmien vertailu

Otaniemessä on useita laboratorioanalyysija tekeviä tahoja, joissa voidaan analysoida voimalaitoshiukkassuodattimen sulfaattipitoisuus. Menetelmillä on erilaiset herkkyudet ja ne käytävät oletusarvoisesti erilaisia liuottimia. VTTn kapillaarielektroforeesia (CE) varten näyte liuotetaan 10 % IPA-H₂O –seokseen, yksi menetelmä on VTTn uusi ja hyvin pienillekin pitoisuuksille soveltuva ICP-MS –tekniikka, missä liuotin on tavanomaisesti mineraalihappo tai vesi ja kolmas Labtium Oy:n hyvin edullinen ICP-OES –analyysi, missä näyte tyypillisesti liuotetaan mineraalihappoon HNO₃. Kaikkia näitä menetelmiä on käytetty voimalaitosmoottorien PM –emission analysointiin. Menetelmien antamia tuloksia oli mahdollisuus verrata VTTn Hercules β –projektin (raportti VTT-R-01866-10) hiukkassuodattimille. PM oli kerätty käytettäessä raskasta polttoainetta, jonka S-pitoisuus 1.23 p-%. Kolmen näytteenkäsittely- ja analyysimenetelmän antamat tulokset ovat *Taulukossa 7* alla. Kiinnostavaa on, että VTTn vesiliukoisen CE –menetelmän ja VTT:n happoliukoisen ICP-MS –menetelmän antamat rikkitulokset sekä n. 350°C:ssa otetulle ”kuivalle” in-stack -suodattimelle että ISO8178 –mukaiselle suodattimelle olivat käytännössä samat tai lähes samat. Se tarkoittaa, että myös in-stack –suodattimella oleva rikki olisi kokonaan vesiliukoista. Tulos ei ole aivan odotettu; aiemmin on todettu, että in-stack PM:n 80-90 % rikistä on ollut vesiliukoisessa muodossa. VTTn ICP-MS– ja Labtium Oy:n ICP-OES –tuloksissa sen sijaan oli systemaattinen ero sekä in-stack –PM:n että ISO8178 –mukaisen PM:n osalta samalle 7M HNO₃ –uutteelle, Labtiumin tulokset olivat 78-83 % VTTn ICP-MS:llä saaduista.

Taulukko 7. Voimalaitosmoottorin PM –emission sulfaattianalyysivertailu 3 menetelmällä. Polttoaineen rikkipitoisuus 1.23 p-% S.

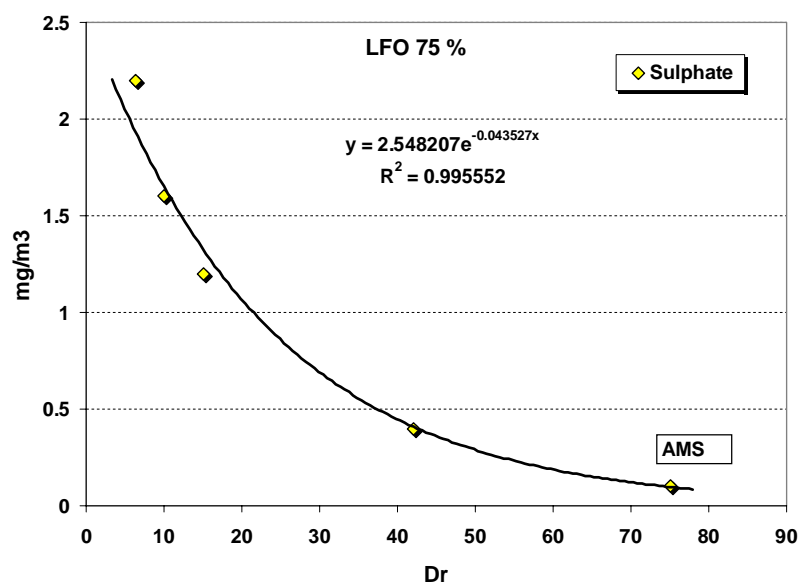
Test id	Date	Filter type	T filter mean oC	Filter type	Dr	Analysed mass on filter mg	PM mg/Nm ³ dry	SO ₄ , % of PM		
								CE VTT 10 % IPA-H ₂ O SO ₄ %	ICP-OES Labtium 7M HNO ₃ same extract as SO ₄ %	ICP-MS VTT 7M HNO ₃ same extract as SO ₄ %
1	26.-27. 11. 2009	in-stack	stack T 360°C	quartz	1	3.6	55	11.7	11.7	14.2
2				quartz	1	3	72			
3				quartz	1	4.5	63			
4				quartz	1	2.6	64			
blank				quartz						
09188wd	25.11.2009	ISO8178 native	50	TX 40	7.6	5.1	132	34.4	27.3	34.4
09189wd				TX 40	7.5	5.0	130	34.5	27.6	33.6
09194wd				TX 40	10.8	5.3	108		27.5	35.4
09195wd				TX 40	10.9	5.2	106		28.8	36.9
09196wd				quartz	10.9	5.8	116			
09197wd				quartz	10.5	5.9	112			
09198wd				TX 40	8.1	2.5	71	29.4		
09200wd	TX 40	8.0	2.4	65	32.5					
09205wd	TX 40	11.3	2.7	56		28.2	36.1			
09206wd	TX 40	11.2	2.9	61		27.7	34.9			
09203wd	TX 40	38	3.7	50	29.3					
09204wd	TX 40	38	3.6	48	30.8					
09192wd	TX 40	41	5.5	80	31.1					
09193wd	TX 40	45	4.6	74	34.1					

1.8 Perinteinen VTTn PM-aineosa-analyysi vs. aerosolimassaspektrometrinen (AMS) analyysi

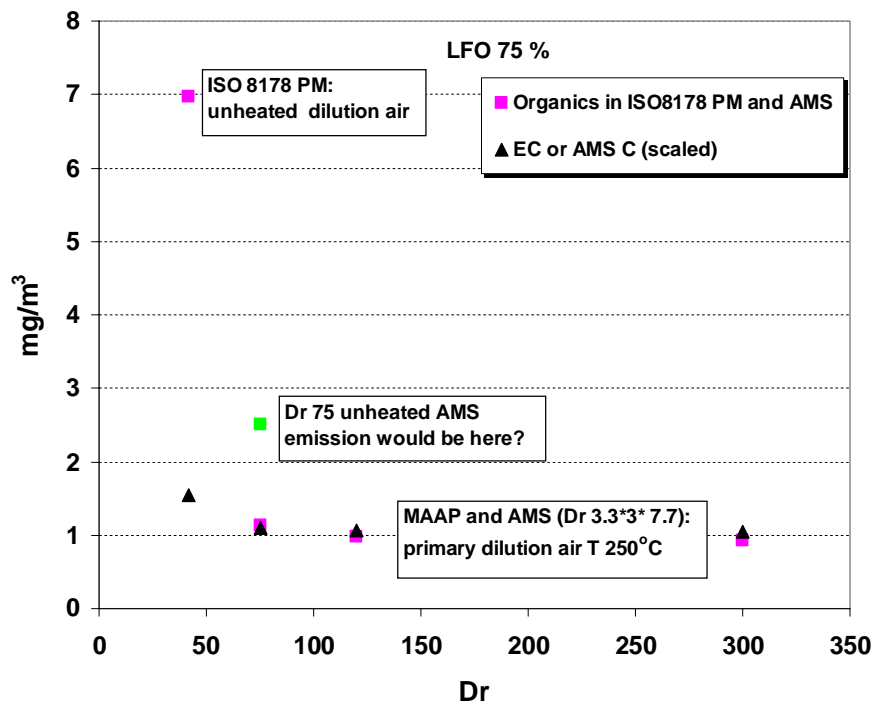
Alla oleva teksti on alkuperäisestä englanninkielisestä tutkimusraportista /Saarikoski et al. 2010/, mistä syystä kappale on englanniksi.

Potential of an aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) in online monitoring of components of marine engine exhaust aerosol was tested. The online chemical composition of particles was measured by using a High-Resolution Time-of-Flight Soot-Particle Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-SP-AMS, Aerodyne Research Inc., USA). The Soot-Particle module SP is an additional, supplementary device for AMS that allows evaporation and analysis of soot carbon (EC) at 900°C, instead of the default working T of 600°C for the instrument. Comparative analyses of exhaust PM constituents were made by using sampling on PM filters and the successive off-line OC / EC analysis methodology of VTT and wet chemical SO₄ analysis at VTT.

Native exhausts of the 1.6 MW_m medium speed diesel engine using LFO fuel (S < 0.05 %) and 75 & 100 % load points were measured. Results were compared with results of traditional chemical analysis of PM constituents, analysed at VTT. For additional comparison EC was measured using a semi-continuous instrument MAAP (Finnish Meteorological Institute, FMI) also. AMS (of FMI), is capable of measuring majority of at 600°C volatilized particle constituents as a function of particle size (D_a 40 – 1000 nm), and with SP2 module addition also elemental carbon after volatilization at 900°C. This EC signal of SP2 was non-calibrated, and it was calibrated against MAAP BC trace during the test period. Total dilution ratio (Dr) for AMS monitoring ranged between 75 and 300 accomplished using partial diluters of VTT, and for PM sampling Dr 40 was accomplished with the Nova Microtrol sampling device. The main constituents of interest were analysed, i.e. organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and sulphate (SO₄). Due to the high mass resolution of the AMS instrument other ions like NO₃ and NH₃, plus a very versatile set of specific and individual chemical compounds can be monitored. Also certain fuel/lube metals and elements could be, unexpectedly, detected. For the time being EC, OC, sulphate, ash, metals and other relevant constituents of marine exhaust emission are being analysed offline, after collecting on filters. Compared with the results of the conventional off-line methods of chemical analysis AMS showed plausible emission concentrations for sulphate, organics and elemental carbon (*Kuva 7, Kuva 8*). Interest was also shown towards the capability of monitoring fuel or lube metals. Detailed results are presented in a comprehensive report /*Saarikoski et al. 2010*/.



Kuva 7. Sulfaattipäästön suuruus laimennussuhteen Dr funktiona päästön ISO8178 – mukaisessa PM -faasissa ja AMS –mittauksessa.



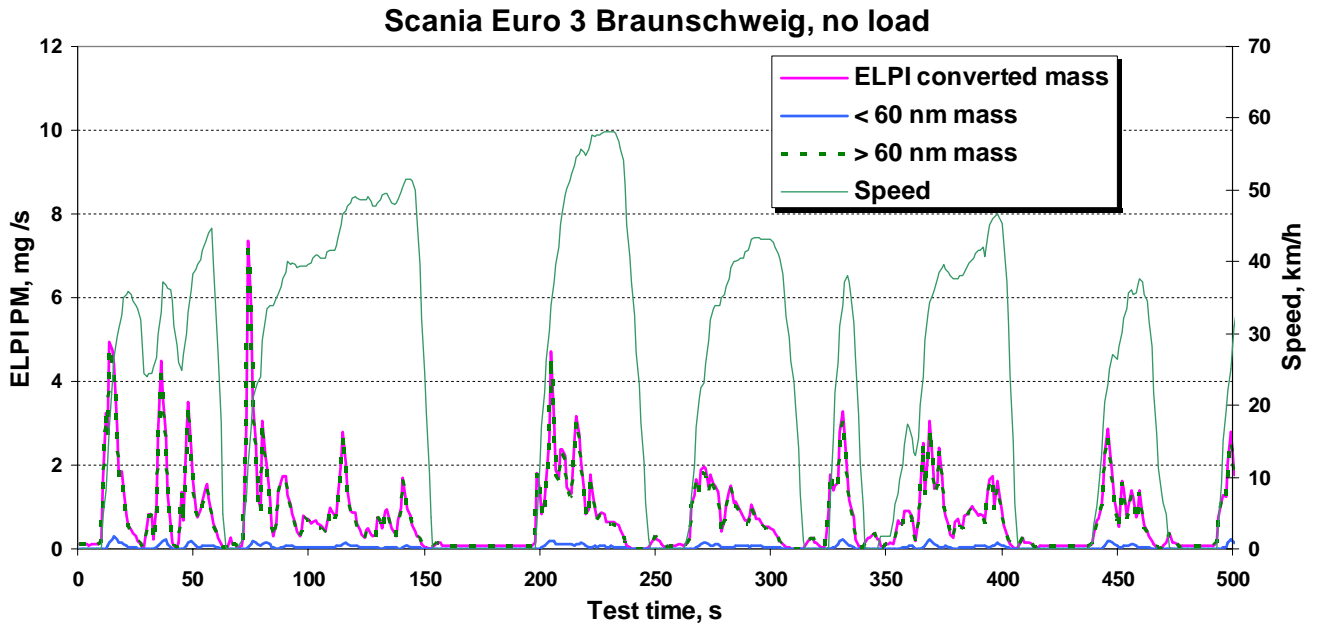
Kuva 8. MAAP:lla skaalattu AMS –nokipitoisuus ja AMS –perusteiset orgaanisen aineen pitoisuudet (kuumailmalaimennus 250°C) vs. ISO8178 PM –aineosat OC ja EC eri laimennussuhteilla. Dr 40: ISO8178, Dr 75-300: AMS. LFO 75 % kuorma.

1.9 ELPI # to mass –konversioanalyysia

Hiukkasen tiheys muuttuu hyvin voimakkaasti primäärihiukkaskokojen hiilivety- tai rikki-happoaerosolista tai metallihiukkasista nokiagglomeraattien löysiin rakenteisiin. Näin ollen massamuunnoksessa ei ole mahdollista käyttää yksikkötiheyttä 1 g/cm^3 , se johtaa tarkasteltavalla aerodynaamisella hiukkaskokoalueella D_a n. $20 \text{ nm} - 6.5 \mu\text{m}$ helposti 10-15 –kertaiseen hiukkasmassapäästöarvioihin.

VTT:ssä on aiempien sääntelemättömien päästöjen tutkimushankkeiden aikana arvioitu Dekati Oyn kaskadi-impaktorien massa- ja lukumäärämittauksia, vs. DLPI ja ELPI, hyväksikäyttäneen dieselpakokaasuhiukkasten tiheyttä koon funktiona. Kokeissa on ollut sekä henkilöautoja että busseja, ja ajoneuvoja on ajettu usealla testimoodilla. Näiden yksittäiskokeiden tiedot ovat alkuperäisraportissa /Lappi et al. 2002/. Vastaavasti Tampereen teknillinen korkeakoulu (nyk. Tampereen teknillinen yliopisto TUT) on korreloinut dieselhiukkasten sähköistä liikkuvuuskokoa ja aerodynaamista kokoa ja laskenut korrelaatiosta ns. hiukkasen efektiivisen tiheyden. Näitä, ja muita yksinkertaisempia dieselhiukkastiheydestimateja käytettiin kesällä 2010 arvioitaessa Scania Euro 3 –kaupunkibussin erilaisissa kaupunkiajotavoissa syntyvää jatkuvaa hiukkasmassapäästöä Ranskan ympäristö- ja energianhallintavirasto ADEMelle. Tarkoituksena oli arvioida, onko primäärisen ELPI –lukumääräpäästön perusteella mahdollista arvioida hetkellinen PM –massapäästö, ja ennustaa, missä tilanteissa päästö autosta syntyy.

Kuvassa 9 on erään kaupunkiajotilanteen konvertoitu jatkuva hiukkasmassavirta, kun tiheys-approksimaatioissa $f(D_g)$ käytettiin alempana tekstissä kuvattua keskiarvotiheyttä VTT + TUT. Kuvasta nähdään, että hiukkasmassapäästöön vaikuttavat, mittaustarkkuuden rajoissa, vain akkumulaatiomoodin hiukkaset $D_{50} > 60$ nm, ja että suurin massapäästö syntyi aina kiihdytysmoodin alussa tällä ajoneuvolla. Tasaisen ajon aikaista PM –päästöä ei kuitenkaan voi jättää täysin huomiotta, koska emissio palautuu nollassa vasta, kun jarrutus alkaa eli polttoaineen syöttö loppuu.



Kuva 9. Suodatinasteellisen ELPI:n (laskenta ELPIVi4) jatkuva hiukkaslukumääräpäästö kokoalueella D_g 22 nm – 5.15 μ m kokonaismassaemissioksi muunnettuna. Ademe-aineisto, kesäkuu 2010.

Taulukossa 8 on tarkasteltu kuuden käytetyn $f(D_g)$ -tiheysestimaatin antamaa tulosta suhteessa lasikuitusuodattimelta mitattuun standardin mukaiseen PM –päästöön. Ademea varten valittiin tiheys suure, jossa on otettu keskiarvo VTT:n DLPI/ELPI –tiheysarviosta ja TUTin efektiivisestä tiheydestä, koska kumpikin perustuu mittauksiin. Toinen aliarvioi PM –päästöä, toinen yliarvioi. Käytännössä dieselajoneuvon massapäästö muodostuu impaktoriasteilta stage 3 -10 (missä stage 1 on suodatinaste), so. D_g 60 nm – 2 μ m, ks. Taulukko 8. Näitä astekohtaisia tiheysvalintoja käyttäen kumulatiivinen, ELPIstä laskettu kokonaishiukkasmassapäästö oli kahdeksasta bussikokeesta 100 – 121 % standardinmukaisesta PM –päästöä. Muissa tiheysestimaateissa käytettiin nukleatiomoodin hiukkasille $D_g < 60$ nm veden tai hiilivedyn tiheyttä, 1 tai 0.8 g/cm³, tai yksikkötiheyttä koko hiukkasalueelle. Yksikkötiheys 1 g/cm³ johtaa vahvaan PM –päästön yliarviointiin. Jos puolestaan auton hiukkasemissiosta on voimakas nukleatiomoodi, jolloin on todennäköistä, että se on hiilivetyperäistä matalarikkisillä polttoaineilla, kahden alimman asteen tiheydelle voidaan perustellusti käyttää arvoa 0.8 g/cm³. Jos nukleatiomoodia ei ole, parempi tiheysarvio pienimmille hiukkasille on grafiitin 1.75 g/cm³ tai poltto- tai voiteluaineen metallien tiheys, so. yli 2 g/cm³. Korkearikkisten polttoaineiden kyseessä ollen nukleatiomoodi voi olla myös rikkihappoaerosolia, jolloin tiheytenä voidaan käyttää rikkihappo-vesiseoksen tiheyttä.

Ns. täyshiukkassuodatin DPF hankittiin hyvin pienten hiukkasmassojen mittaussuodattimien parantamiseksi työkonemoottori- (& bussimoottorikokoluokan, sylinteritilavuus 7-10 dm³) päästölähteisiin). DPF on suodatin, jossa pakokaasu joutuu kulkemaan huokoisten seinämien läpi, ja valtaosa hiukkasista jää suodattimeen. Suodatin regeneroidaan aika ajoin sen vastapaineen kohottua. Puhdistus perustuu ns. passiiviseen regeneraatioon, missä jalometallikatalyyttisesti (tässä Pt) pinnoitetusta suodattimesta poltetaan noki pois siten, että ajoittain pakokaasun lämpötila nostetaan sopivalla ajotavalla riittävän korkeaksi, vähintään 300°C:ksi. (Vastakohta olisi aktiivinen regenerointi, joka tapahtuu polttoaineylimäärän ajoittaisella syötöllä suodattimeen. Passiivisesti regeneroitava suodatin on toimintatavaltaan yksinkertaisempi kuin aktiivisesti regeneroitava, ja myös laboratorio-olosuhteissa suodattimen regenerointi voidaan helposti tehdä nostamalla moottorin tai auton kuormitus riittävän korkeaksi. Ajoneuvojen ja moottoreiden tulevaisuuden tyyppihyväksynnän valossa jatkossa on tarve mitata paitsi dieselmoottorien ja -ajoneuvojen hiukkasmassaa myös hiukkasten lukumäärää nimenomaan hiukkassuodattimilla varustetuista ajoneuvoista.

Projektissa valmisteltiin ja hankittiin helposti liikuteltava tiedonkeruulaitteisto, joka on monipuolisesti hyödynnettävissä eri mittausyhteyksissä. Laitteistossa on 14 mittauskanavaa lämpötiloille ja 16 mittauskanavaa jännite-/virtasignaaleille. Laitteistolle tehtiin myös mittausohjelma. Sille pystytään tallentamaan mittaustietoa 1 Hz taajuudella.

Laitteisto sisältää komponentit:

- ADAM-5000/485-AE ”alusta” moduleille
- ADAM-4520 RS232 / 485 –muunnin
- ADAM-5018, 7-kanavainen tiedonkeruumoduli K-tyypin termoelementeille, 2 kpl
- ADAM-5017H, 8-kanavainen tiedonkeruumoduli virta- / jännitesignaaleille, 2 kpl

Hankittiin vakio-olosuhdehuoneeseen kamera hiukkassuodattimien ja impaktorikalvojen kuvaamiseen.

Hankittiin Sunset Laboratories Ltd:n OC/EC –analysointilaitteita: metanaattori- eli pelkistysputki, happiträppi.

2 Jatkosuunnitelmia

Alla on mainittu luettelonomaisesti aiheita, joiden käsittelyä tai tarvetta on sivuttu Non-reg2009 –hankkeen yhteydessä. Näitä aiheita pyritään ottamaan esiin seuraavissa vastaavissa hankkeissa.

OC/EC –analyysin ISO8178 –mukaisesti otettujen laivamoottori-PM –näytteiden H₂O- ja/tai H₂SO₄ –häiriö korkearikkisten polttoaineiden yhteydessä. Lasertransmissiomittaus antaa väärän split-pointin OC/EC –suhteelle johtuen näiden nestemäisten ja helposti haihtuvien PM –komponenttien suuresta määrästä suodattimella. Näytteen esikäsittelymahdollisuuksia ja/tai manuaalista OC/EC –jakosuhteen määrittelyä tutkitaan virheen poistamiseksi.

Suunnitellaan OC/EC -vertailumittauksia toisen organisaation Vario-Max. C –laitteen kanssa.

Otetaan käyttöön sintratut alustat ELPIin. Asteiden kuormittavuus ja vasteen stabiilisuus paranevat.

FTIR –perustaisen NO_x –analyysin luotettavuus varmistetaan. Kaasumaisten yhdisteiden ”piippumittaukset” ovat VTT:ssä akkreditoituja mittauksia. Erilaisissa ao. yhteyksissä on kuitenkin todettu, että tulos ei ole vastannut konventionaalista kemiluminesenssi(CLD) –mittausta. Samaten Hercules β –projektissa (Vertti 18078 5.1) todettiin, että pesurissa, jonka ei oleteta poistavan NO_x:ia, NO_x –reduktio FTIR:llä mitattuna oli 18 %. Eroja mittauspisteissä oli ainoastaan aerosolin vesi- ja PM –pitoisuuksien osalta.

Käytännöllisistä SI- ja CI –moottoreiden päästöille sopivista Ames –testikannoista tehdään selvitys (VTT tk4046).

Oxidative stress –kokeen merkitys päästön terveyshaitallisuuden arvioinnissa; arvioidaan menetelmän hyöty- ja käyttötarpeita. Otetaan tarvittaessa käyttöön.

EPA202 –emissiokondensointiproseduuri. Arvioidaan, ja harkinnan mukaan otetaan käyttöön päästöjen kokonaiskasteluihin. Menettelyssä otetaan talteen kaikki 0°C:ssa kondensoituva päästö, mikä läpäisee kuuma-PM-suodattimen ja ei ole kaasumaista 0°C:ssa.. Menetelmä täyttää aukon, mikä emissioiden karakterisointiin jää, jos emissiotarkastelussa on mukana vain PM-päästö ja kaasumainen päästö.

Biobensiinihankkeen yhteydessä toteutetut, uuden CVS:n aiheuttamat muutostyöt Nonreg –analytiikkaan liittyen raportoidaan 2011.

Arvioidaan ELPIä parempiresoluutioisen reaaliaikaisen hiukkasmonitorointitekniikan tarve moottoripäästöjen karakterisointiin. Esim. FMPS (TSI Inc.). Mahdollinen hankinta.

Osaamiskeskukessa on tehty hiukkasnäytteenottolaitteisto, joka vastaa toimintaperiaatteeltaan AVL:n Smart Sampleria. Laitteistoa voi käyttää yhdessä muiden laimentimien kanssa ja sitä voi hyödyntää myös kaasumaisten päästöjen mittaamisessa. Ko. laitteisto verifioidaan ja toimintaparametrit dokumentoidaan. Laite voi korvata Smart Samplerin matkatyössä.

Ajoneuvo- ja moottoripakokaasupäästöistä tehtävien, tulevaisuuden normien mukaisten hiukkaslukumäärämittausten arviointi. Työ jäi osittain kesken PMP -projektissa.

Suuritehoisen hiukkaskeräyslaitteiston instrumentoinnin kehittäminen. Tarvitaan sähköiset paine-, virtaus- ja lämpötilamittaukset, jotka voidaan tallentaa jatkuvatoimisesti kokeen yli. Vähentää mittaajan työtä ja antaa lisäinformaatiota koetapahtumasta.

Lähdeviitteet

Saarikoski, Sanna, Lappi, Maija & Hillamo, Risto 2010. Comparative aerosol mass spectrometer (AMS) measurements of particle emissions from a medium speed marine engine. VTT-R-07361-10. 23 p.

Lappi, M., Savela, K. & Isotalo, S. 2002. Ajoneuvopakokaasun sääntelemättömät päästöt. Mittaus ja biologisten vaikutusten arviointi. Vuosiraportti 2001. Mobile² – tutkimuskokonaisuus 1999-2003. Raportti M2T9905. Toukokuu 2002. 23 s.