

Martin Albers, Hannu Helle, Timo Varpula,
Merja Itävaara, Anu Kapanen & Minna Vikman

Kompostointiprosessin monitorointi ja ohjaus

Kirjallisuusselvitys

Kompostointiprosessin monitorointi ja ohjaus

Kirjallisuusselvitys

Martin Albers, Hannu Helle & Timo Varpula
VTT Tietotekniikka

Merja Itävaara, Anu Kapanen & Minna Vikman
VTT Biotekniikka

ISBN 951-38-6165-1 (nid.)

ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-6166-X (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

Copyright © VTT 2003

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT

puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

VTT, Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT

tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland

phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Tietotekniikka, Sinitaival 6, PL 12071, 33101 TAMPERE

puh. vaihde (03) 316 3111, faksi (03) 316 3319

VTT Informationsteknik, Sinitaival 6, PB 12071, 33101 TAMMERFORS

tel. växel (03) 316 3111, fax (03) 316 3319

VTT Information Technology, Sinitaival 6, P.O.Box 12071, FIN-33101 TAMPERE, Finland

phone internat. + 358 3 316 3111, fax + 358 3 316 3319

VTT Tietotekniikka, Tietotie 3, PL 1207, 02044 VTT

puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7029

VTT Informationsteknik, Datavägen 3, PB 1207, 02044 VTT

tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7029

VTT Information Technology, Tietotie 3, P.O.Box 1207, FIN-02044 VTT, Finland

phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7029

VTT Biotekniikka, Tietotie 2, PL 1500, 02044 VTT

puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 455 2103

VTT Bioteknik, Datavägen 2, PB 1500, 02044 VTT

tel. växel (09) 4561, fax (09) 455 2103

VTT Biotechnology, Tietotie 2, P.O.Box 1500, FIN-02044 VTT, Finland

phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 455 2103

Albers, Martin, Helle, Hannu, Varpula, Timo, Itävaara, Merja, Kapanen, Anu & Vikman, Minna. Kompostointiprosessin monitorointi ja ohjaus. Kirjallisuusselvitys [Monitoring and control of industrial composting processes. Literature survey]. Espoo 2003. VTT Tiedotteita – Research Notes 2207. 81 s.

Avainsanat industrial composting processes, electronic nose, biosensors, microsensors, process measurements, wireless systems

Tiivistelmä

Tässä kirjallisuuskatsauksessa on esitetty erilaisia ratkaisumalleja teollisen kompostointiprosessin monitorointiin ja ohjaukseen. Tärkeimmät innovaatiot on alun perin etsitty uudentyyppisestä kaasuanalytiikasta (elektroninen nenä tai ”e-nose”), biosensoreiden käytöstä ja myös langattomista mittausmahdollisuuksista.

Todennäköisesti luotettaviin tuloksiin pääsee edelleen FT-IR- tai massaspektrometrin mittauksin. Nämä järjestelmät mahdollistavat myös kytkemisen hahmontunnistusjärjestelmään, joka kalibrointi- tai oppimisvaiheen jälkeen pystyy suoraan ilmaisemaan prosessin tilaa ja mihin suuntaan prosessi kehittyy. Ennen kaikkea teollisuuden tarpeiden mukaisten ratkaisujen tulisi painottua näytteenottovaiheeseen, jossa langaton mittaus voi olla tärkeä edistysaskel. Elektronisen nenän käyttö ympäristömonitoroinnissa on kirjallisuuden valossa selvästi ajan hermolla ja antaa kiinnostavia mahdollisuuksia kompostin nopeaan karakterisointiin. Kuitenkin näytteenottoa tulisi kehittää niin, että jatkuva analysointi olisi mahdollista. Elektronisen nenän mittausperiaatteen ongelmana on kuitenkin se, ettei nenä anna tarkkaa kemiallista tietoa yksittäisten kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksista, minkä takia nenän opettaminen voi olla pitkä kokeellinen prosessi.

Biosensoreiden käyttö kompostointiprosessin monitoroinnissa on myös kiinnostava mutta vielä nykyään vähän tutkittua. Sähkökemialliset tai (mikro)kalorimetriset entsyymi- ja mikrobianturit olisivat kaikkein houkuttelevin vaihtoehto, koska ne antaisivat reaaliaikaista ja spesifistä mittaustietoa. Kompostoinnin yhteydessä on periaatteessa mahdollista käyttää entsyymiantureita esim. nitraatin, etanolin ja etikkahapon mittaamiseen. Biosensoreiden käyttö prosessin jatkuvassa seurannassa on kuitenkin vielä suurelta osin yksittäisten laboratoriotyyppien varassa (esim. alkoholin jatkuva mittaus fermentaatio-prosesseissa). Kaupallisia laitteita, joita voitaisiin soveltaa kompostointiin, ei vielä ole markkinoilla. Halvat, kaupallisesti saatavilla olevat entsyymianturit ovat yleensä kertakäyttöisiä, ja niitä käytetään vain kliinisissä glukoosin määrittämissä. Jatkuvat toimiset entsyymianturit sen sijaan vaativat kalliita reagensseja ja laboratoriolaitteita.

Kompostin suuret pH-, lämpötila- ja kosteusvaihtelut hankaloittavat bioantureiden toimintaa: ilmaisimet tulisi asettaa vakio­lämpötilaan ja suojata puoliläpäisevällä kalvolla, jonka tulisi kestä­ä hyvin kompostointiolosuhteet. Lämpötilan säätö­mahdollisuus antaa kuitenkin pienen lisäedun: se mahdollistaa entsyymiaktiivisuuden optimoinnin mutta lisää huomattavasti anturin hintaa. Kirjallisuudessa esitettyjen prototyyppien entsyymikalvon stabiilisuutta tulisi kehittää huomattavasti.

Langattomat järjestelmät antaisivat kaksi selvää etua kompostointiprosessien mittaukseen: (1) mittausjärjestelmät voidaan kapseloida, jotta ne kestä­vät paremmin kompostointiolosuhteita, ja (2) prosessinohjaus voidaan siirtää pois itse laitoksesta sopivampaan paikkaan. Erilaiset radiosignaaleilla mittausdataa lähettävät etäanturit, jotka asetetaan jätemassaan ennen kompostointia, ovat hyvin kiinnostavia, koska kompostilaitoksilta tullaan vaatimaan omavalvontajärjestelmien luomista. Tällaiset mittausmenetelmät mahdollistaisivat jatkuvatoimisen valvonnan ilman käsin tehtävää näytteenottoa.

Albers, Martin, Helle, Hannu, Varpula, Timo, Itävaara, Merja, Kapanen, Anu & Vikman, Minna. Kompostointiprosessin monitorointi ja ohjaus. Kirjallisuusselvitys [Monitoring and control of industrial composting processes. Literature survey]. Espoo 2003. VTT Tiedotteita – Research Notes 2207. 81 p.

Keywords industrial composting processes, electronic nose, biosensors, microsensors, process measurements, wireless systems

Abstract

The present report gives an overview of the literature and various approaches to the monitoring and control of industrial composting processes. The most important innovations that have initially been put forward are the use of novel types of gas analysers (electronic nose), biosensors and the possibilities offered by wireless measurement systems.

For reliable results it is quite likely that mass spectrometric or FT-IR-based measurement systems are still required. These systems can also be connected to a pattern recognition system, that after a calibration or learning phase can convey direct information about the state of the compost and in which direction it evolves. In any case, all viable monitoring solutions that would fulfil the needs of the industry would first have to cope with solving the sampling stage, in which wireless measurements already offer some distinct advantages. The use of the electronic nose in environmental monitoring is, in the light of the literature, an emerging subject, and offers interesting possibilities for the rapid characterisation of compost. However, also here the sampling technique would need to be further developed to make continuous measurements from composting processes feasible. The disadvantage of the electronic nose, however, is that it does not provide any specific information about the concentrations of specific gas molecules, and thus the “training” of the nose may become a lengthy, empirical procedure.

The use of biosensors for monitoring composting processes is also interesting, but is still a quite unexplored innovation direction till date. In principle, electrochemical or (micro)calorimetric enzyme or microbial sensors would be the most attractive, because they provide real-time, specific measurements. With composting it would in principle be possible to use enzyme sensors for the measurement of, e.g., nitrate, ethanol and acetic acid. The use of biosensors in process monitoring is, however, still much limited to segregated laboratory-scale prototypes (e.g. for the monitoring of ethanol in bioprocesses), and commercially available enzyme sensors that would be applicable to compost monitoring are presently not available. Cheap, commercial enzyme-based sensors are generally disposable devices, and they have become only commercially viable for clinical glucose measurements. Continuously operating enzyme sensors, on

the other hand, are expensive laboratory instruments and often require the use of reagents.

The large temperature, pH- and humidity changes associated with the composting process make the design of a biosensor more complicated: the detector has to be operated at a controlled temperature and has to be very well shielded with a semi-permeable membrane that can stand the composting conditions. There is one particular advantage to temperature control: the sensor can be operated at a temperature where the enzyme has its optimal activity, but thermal control increases the cost of the sensor significantly. Particularly, the stability of the enzyme membrane has to be increased much further from the prototypes demonstrated in the present literature.

Wireless systems would give two clear advantages in compost process measurements: (1) the measurement system can be much better encapsulated, such that they stand much better the strongly corrosive composting conditions, and (2) process control can be moved to away from the composting plant to a more suitable location. Different types of measurement probes, which can be located in the biomass before composting, and can send measurement data to outside the composting facility, are very interesting, because composting plants will be required to create their own control facilities. These kinds of measurement technologies would allow continuous self-supervision without the need for manual sampling.

Alkusanat

Tämä selvitys on tehty vuosina 2002–2003 MONIKOMP-hankkeessa, joka on osa TEHOKOMP-kompostihankekonsortiota Teknologian kehittämiskeskuksen (Tekes) STREAMS-teknologiaohjelmassa. Hankkeen julkisesta rahoituksesta ovat vastanneet Tekes, VTT Tietotekniikka ja VTT Biotekniikka. Yrityksistä Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta YTV, Vaisala Oy, Vapo Oy ja a-Lab Oy ovat rahoituksen lisäksi osallistuneet hankkeeseen aktiivisesti omalla työpanoksellaan. Kirjoittajat haluavat kiittää kaikkia selvitykseen osallistuneita henkilöitä ja yhteisöjä.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Abstract.....	5
Alkusanat.....	7
1. Johdanto.....	11
2. Kompostoinnin perusteista.....	12
2.1 Yleistä kompostoinnista.....	12
2.2 Kompostista haihtuvat yhdisteet.....	15
3. Kompostista haihtuvien yhdisteiden käyttö prosessin ohjauksessa.....	19
3.1 Kaasuanalytiikan mittausjärjestelmät.....	19
3.2 Solid-State-kaasuilmamittarit.....	19
3.3 Yksittäisten kaasukomponenttien mittaaminen.....	22
3.3.1 VOC:t ja hajuaineet yleensä.....	22
3.3.2 Ammoniakki.....	23
3.4 Elektroninen nenä.....	27
3.5 Polymeerimateriaalien käyttö sensoreissa.....	29
3.5.1 Lämpötila- ja korroosionkestävyyden lisääminen.....	29
3.5.2 Polymeerien läpäisevyyden merkitys kaasumittauksiin.....	30
3.5.3 Tavallisten polymeerien kaasuselektiivisyys.....	32
3.5.4 Lämpötila-, pH- ja kosteusvaikutukset polymeerien kaasuläpäisevyydelle.....	37
4. Suoraan kompostista tehtävät mittaukset.....	39
4.1 Mikrobiologinen aktiivisuus.....	39
4.2 Kompostin rakenne, kypsyys ja laatu.....	41
4.3 Lämpötila.....	42
4.4 Kosteus.....	42
4.5 Bioanturit.....	43
4.5.1 Bioanturin määritelmä.....	43
4.5.2 Kaupallistetut bioanturit.....	44
4.5.3 Bioantureiden ominaisuudet.....	46
4.5.4 Biosensoreiden käyttömahdollisuudet kompostointiprosesseissa.....	47
4.5.5 Kaasumaiset analyytit.....	48
4.5.6 Nestemäiset ja liuoksessa olevat analyytit.....	49
4.5.7 Mittausolosuhteet.....	49

4.6	Mikrosensorit ympäristötutkimuksessa	49
4.7	Langaton tiedonsiirto.....	51
5.	Kompostointiprosessien monitoroinnin nykytilanne	53
5.1	Patentit.....	53
5.2	Olemassa olevat kompostointiin jo kaupallistetut anturiratkaisut.....	58
5.3	Muita kaupallistettuja anturijärjestelmiä	59
6.	Johtopäätökset.....	62
	Lähdeluettelo	63

1. Johdanto

Suomessa ensimmäiset laitosmittakaavan kompostointilaitokset on rakennettu 1990-luvun alussa, ja tällä hetkellä on toiminnassa n. 20 suurehkoa laitosta. Laitokset käsittelevät biojätettä, jätevesilietteitä tai niiden yhdistelmiä. Johtuen tiukkenevista jätehuoltomääräyksistä ja uusista EU-direktiiveistä (kaatopaikkadirektiivi, biojätedirektiivi) lähitulevaisuudessa biojätteen käsittelylaitosten määrä tulee kasvamaan merkittävästi (Ekholm & Lehto 2001, Ekholm 2002).

Kun Suomessa biojätteen käsittelylaitosten rakentaminen on vasta alkamassa, ollaan monissa Euroopan maissa huomattavasti pidemmällä. Esimerkiksi Saksassa on toiminnassa jo noin 800 kompostointilaitosta ja myös tutkimus kompostointilaitosten tehostamiseksi on siellä tutkimuksen alla (Barth 2002). Toisaalta joissakin Euroopan maissa kuten Espanjassa ja Portugalissa kehitys on vasta lähtenyt tällä saralla käyntiin. Euroopassa arvioidaan syntyvän vuodessa 50 miljoonaa tonnia biojätettä, josta tällä hetkellä hyödynnetään 32 %. Varsinaisen erilliskerätyn biojätteen lisäksi Euroopassa on useita kompostointilaitoksia, jotka käsittelevät yhdyskuntajätettä kaatopaikkasijoitusta varten. Tällöin on tavoitteena pienentää yhdyskuntajätteen orgaanisen aineksen määrää ennen kaatopaikkasijoitusta, niin että siitä ei kaatopaikalla synny haitallisia kaatopaikkakasaaja. EU:n ja nyt myös Suomen lainsäädäntö velvoittavat omavalvontajärjestelmän ja seurannan luomisen kompostointilaitoksille. Tällaisten laatuja järjestelmien tavoitteena on asettaa laatuvaatimuksia sekä kompostin laadulle että kompostointilaitosten toiminnalle (Barth 2002).

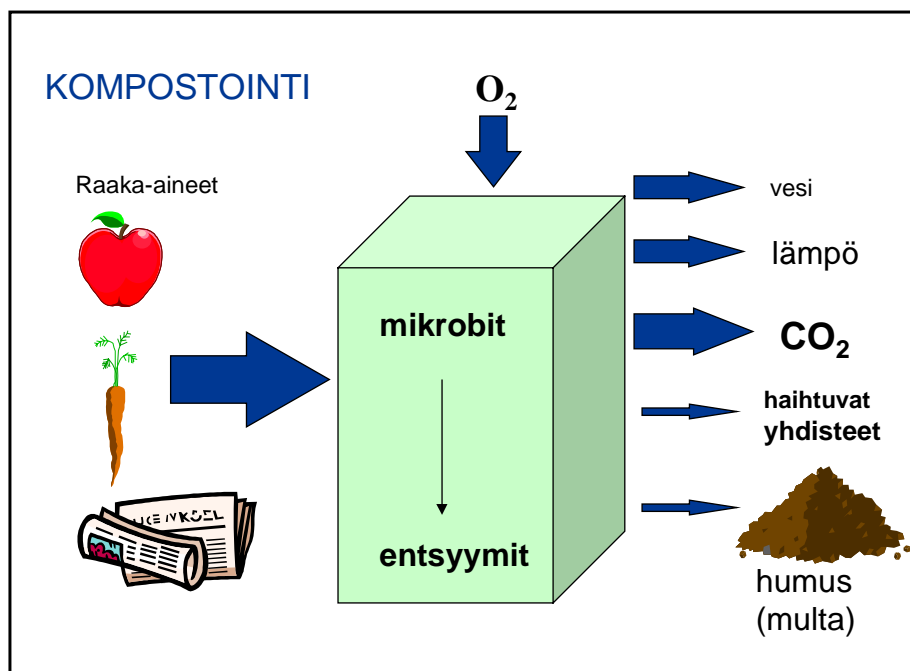
Kompostointiprosessin mittaus- ja seurantajärjestelmiin liittyvät kehitystarpeet on huomioitu useissa selvityksissä (Anhava et al. 2001). Onnistuneella kompostointiprosessin ohjauksella voidaan nopeuttaa biojätteen hajoamista ja varmistaa lopputuotteen korkea laatu. Prosessinohjauksella voidaan myös ehkäistä epämiellyttävien hajujen muodostumista, vaikkakin riittävän happitason ylläpitäminen ei yksinään takaa prosessin hajuttomuutta (Haug 1993).

Suoraan kompostista tehtävien mittausten lisäksi kaasufaasista tehtävät mittaukset kertovat kompostointiprosessin tilasta. Kompostoinnissa kompostimassasta vapautuu erityyppisiä yhdisteitä, esim. erilaisia typpi- ja rikkiyhdisteitä ja lyhytketjuisia orgaanisia happoja. Näiden yhdisteiden muodostuminen on sidoksissa kompostointiprosessin toimintaan ja prosessissa vallitseviin olosuhteisiin sekä kompostin raaka-aineisiin. Monitorimalla kompostista haihtuvia kaasuyhdisteitä, esimerkiksi elektronisen keinoenen avulla, voitaisiin löytää keino kompostointiprosessin ohjaukseen ja ehkäistä epämiellyttävien hajujen muodostumista. Toisaalta tiettyjä yksittäisiä indikaattoryhdisteitä (esim. ammoniakki) voitaisiin myös hyödyntää prosessinohjauksessa.

2. Kompostoinnin perusteista

2.1 Yleistä kompostoinnista

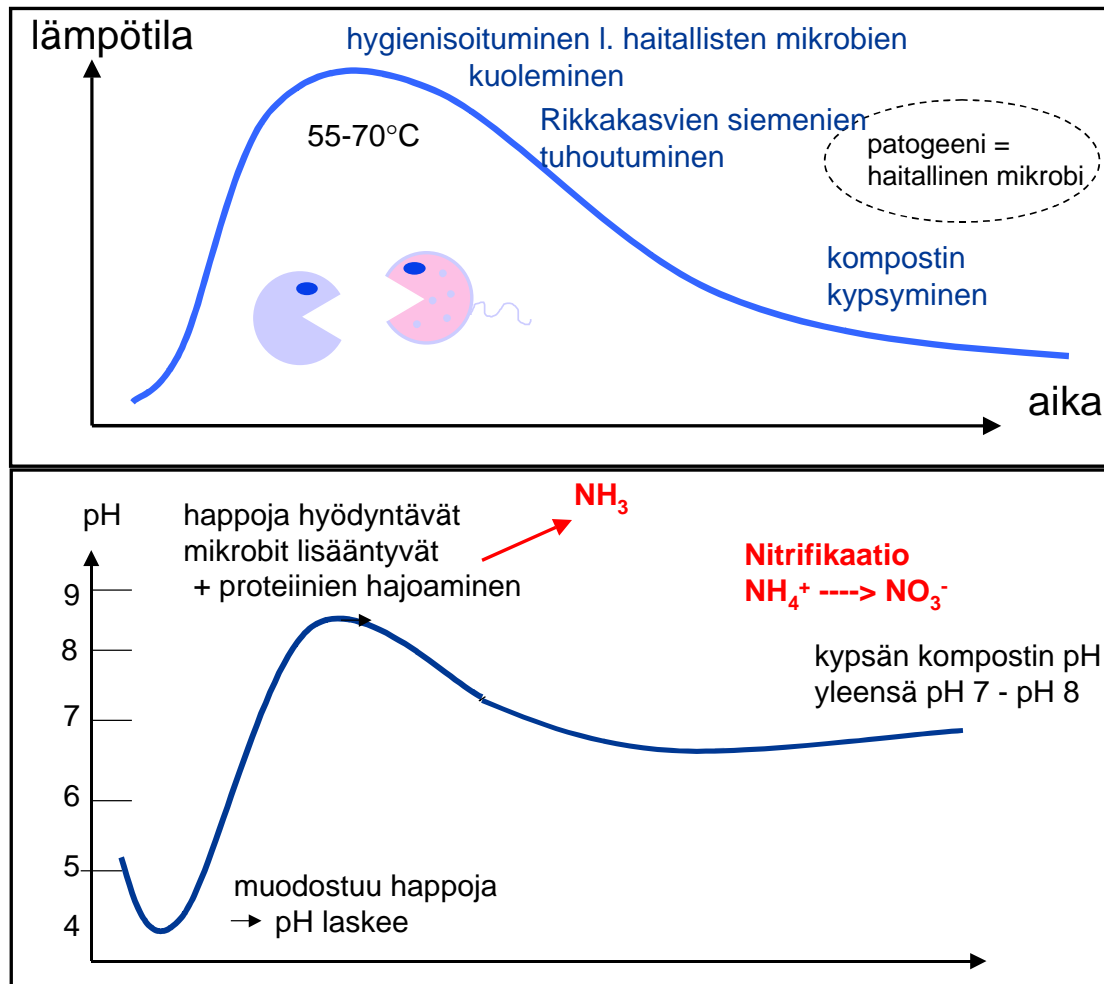
Kompostointi on biologinen prosessi, jossa mikrobien toiminnan tuloksena biohajovista raaka-aineista muodostuu hapellisissa olosuhteissa vettä, hiilidioksidia, lukuisa joukko haihtuvia yhdisteitä, humuspitoista maanparannusainetta sekä lämpöä (kuva 1). Käytetyt raaka-aineet ovat sellaisia, joita mikrobit kykenevät käyttämään hyväkseen energiaksi sekä uusien mikrobisolujen rakenneaineiksi. Kompostointi on hyvin dynaaminen prosessi, jossa toiminnassa olevien mikrobiryhmien koostumus vaihtelee voimakkaasti kompostointivaiheesta toiseen. Hajotustoiminta tapahtuu mikrobien tuottamien entsyymien avulla, jotka katalysoivat hyvin monikirjoista hajoamisprosessia. Hajotusprosessit koostuvat useista eri vaiheista ja voivat olla hyvin pitkiä reaktiosarjoja, mutta tavoitteena on aina tuottaa energiaa ja rakennusaineita (hiiltä, typpeä) mikrobien tarpeisiin (Flauger 1999, Golueke 1991, Haug 1993).



Kuva 1. Kompostointiprosessi.

Mikrobien toiminnan tuloksena muodostuu lämpöä, joka edelleen tehostaa hajoamisprosessia. Kompostointiprosessin etenemistä voidaan seurata mittaamalla kompostin lämpötilaa sekä pH:ta (kuva 2). Kompostoinnissa lämpötila nousee hyvin nopeasti jopa yli +70 °C:seen ja laskee sitten vähitellen ympäristön lämpötilaan. Alkuvaiheessa kompostin pH laskee hieman orgaanisten happojen muodostuessa, mutta alkaa nopeasti nousta happoja aineenvaihdunnassa hyödyntävien mikrobien lisääntyessä sekä proteiinien hajotessa. Kompostoinnin loppuvaiheessa (kun komposti on kypsää) sen pH on tyypilli-

sesti välillä pH 7–pH 8. Lämpöhuipun aikana voi haihtua huomattavia määriä tyypeä ammoniakkina, joka on prosessin hallinnan kannalta ei-toivottu tapahtuma. Kompostoinnin alkuvaiheessa hajoavat helposti mikrobin käytettävissä olevat yhdisteet (esim. sokerit) ja vaikeasti hajoavat komponentit (esim. ligniini) hajoavat vasta prosessin loppuvaiheessa (Golueke 1991, Haug 1993, Vikman et al. 2002, Tuomela et al. 2000).



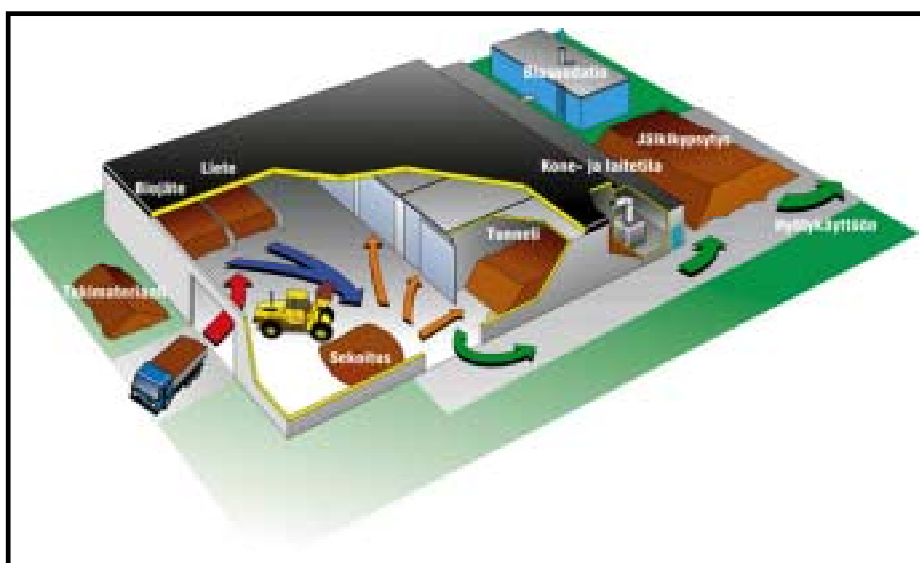
Kuva 2. Lämpötilan ja pH:n muutokset kompostoinnin aikana.

Kompostoinnin edetessä ja lämpötilan laskiessa komposti alkaa vähitellen kypsyä kasveille käyttökelpoiseen muotoon. Kompostin kypsyys koostuu useasta eri tekijästä, josta merkittävimpiä on kompostin stabiilisuus (Itävaara et al. 2001 ja 2002). Stabiilin kompostin mikrobiologinen aktiivisuus on matalalla tasolla, josta ovat osoituksena esim. alhainen hiilidioksidintuotto tai hapenkulutus. Kompostin kypsyessä käynnistyy myös nitrifikaatio eli ammoniumtyppi muuttuu kasveille käyttökelpoiseen muotoon nitraattitypeksi. Raa'alla kompostilla on useita haittavaikutuksia: se mm. lisää raskasmetallien liukoisuutta maaperässä, aiheuttaa kasveille happivajausta ja se voi myös sisältää kasveille myrkyllisiä yhdisteitä kuten haihtuvia rasvahappoja (fytotoksiset yhdisteet). Kompostin kypsyymisen arvioimiseen käytettyjä menetelmiä on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1. Kompostin kypsyyden arvioiminen (Itävaara et al. 2001 ja 2002).

Kompostin kypsyyden arvioimiseen käytettyjä menetelmiä:	
<ul style="list-style-type: none"> • Aistinvaraiset menetelmät: <ul style="list-style-type: none"> – Lämpötila – Haju, väri, rakenne 	<ul style="list-style-type: none"> • Kasvitestit: <ul style="list-style-type: none"> – Itäminen – Juuren pituus – Kasvu
<ul style="list-style-type: none"> • Kemialliset menetelmät: <ul style="list-style-type: none"> – pH, happamuus – Orgaanisen aineksen väheneminen – Hiili/typpisuhde – Kationinvaihtokapasiteetti – Ammonium/nitraattitypen suhde – Humustumisparametrit – Orgaaniset hapot (etikkahappo ym.) 	<ul style="list-style-type: none"> • Mikrobiaktiivisuustestit: <ul style="list-style-type: none"> – Rottegrad-testi – Hiilidioksidin muodostuminen – Hapenkulutus – ATP – Entsyymiaktiivisuus

Käytössä olevissa laitoksissa käytetään pääasiassa tunneli- ja rumputekniikkaa tai näiden yhdistelmiä (Ekholm & Lehto 2001) Tunnelikompostointi tapahtuu lämpöeristetyssä, suljetussa tunnelissa, johon puhalletaan ilmaa lattiassa olevien reikien kautta ja kompostikaasut imetään tunnelin yläosasta pois. Suomalaisissa tunnelikompostointilaitoksissa täyttö- ja purkutyö tehdään pääasiassa pyöräkuormaajilla. Rumpukompostointilaitoksissa käytetään vaaka-akselin ympäri pyöriviä lämpöeristettyjä teräslieriöitä. Kompostia ilmastetaan rumpua pyörittämällä ja puhaltamalla ilmaa joko kompostorin vapaaseen ilmatilaan tai suoraan kompostimassaan. Rummun täyttämiseen ja purkamiseen käytetään kuljettimia. Yhdistetyissä rumpu- ja tunnelikompostointilaitoksissa kompostoitumisprosessi alkaa aluksi rummussa ja jatkuu tämän jälkeen tunnelissa. Jälkikypsytysvaihe tehdään yleensä avoimissa aumoissa jälkikompostointikentillä. Kuvasa 3 on esitetty Vapon tunnelikompostointilaitos.



Kuva 3. Vapon tyypillinen tunnelikompostointilaitos (kuva: Vapo Oy).

2.2 Kompostista haihtuvat yhdisteet

Kompostoinnissa muodostuva haju on pääasiassa peräisin orgaanisen materiaalin hajoamisesta. Haihtuvat yhdisteet voivat olla biologisen hajoamisprosessin väli- tai lopputuotteita. Myös joidenkin kemiallisten reaktioiden, kuten esimerkiksi rasvojen hydrolyysin tai hapettumisen yhteydessä voi syntyä erilaisia hajuyhdisteitä (Poehle & Kliche 1996). Hajuyhdisteet voivat olla joko orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä (Eitzer 1995). Osa haihtuvista yhdisteistä on "haisevia" ja osa hajuttomia. *Orgaanisten rikkiyhdisteiden* on *haihtuvien rasvahappojen* lisäksi todettu useissa tutkimuksissa olevan pääasiallinen epämiellyttävän hajunaiheuttaja kompostoinnissa (Krzymien et al. 1999b). Jos kompostoitava raaka-aine sisältää huomattavia määriä typpeä eli C/N-suhde on matala, *ammoniakki* ja *amiinit* voivat myös olla merkittäviä tekijöitä hajun muodostumisessa (Krzymien et al. 1999a). Jokaisella yhdisteellä on sille tyypillinen hajukynnyksensä. On kuitenkin huomattava, että haihtuvien yhdisteiden hajukynnykset ovat erilaisia, ja prosessin ohjauksessa voidaan käyttää myös hajuttomia yhdisteitä.

Teoriassa hyvin toimivassa ja ilmastetussa kompostissa hiilen, typen ja rikin hajoamisen lopputuotteet ovat CO_2 , NO_3^- ja SO_4^{2-} . Käytännössä kuitenkin myös toimivassa prosessissa on massan joukossa hapettomia eli anaerobisia alueita, jolloin mikrobit käyttävät vaihtoehtoisia metaboliareittejä pystyäkseen hyödyntämään orgaanisen jätteen sisältämän hiilen energianlähteenä. Vaihtoehtoisten metaboliareittien tuloksena voi kompostissa muodostua esim. kaasumaista typpeä ja ammoniakkia, vetykaasua tai rikkivetyä. Orgaaninen materiaali sisältää sekä orgaanista että epäorgaanista typpeä (ammonium, nitraatti, typpioksidi, ammoniakki, typpikaasu). Kisselin ja kumppaneiden (1993) mukaan rikin kierto kompostissa riippuu useista tekijöistä: missä muodossa orgaaninen aines sisältää rikkiä, orgaanisen aineksen luonteesta, kompostin olosuhteista (lämpötila, pH, mikrobipopulaatio) sekä kompostin happitasapainosta. Orgaanisessa materiaalissa rikki on yleensä sitoutuneena orgaanisiin yhdisteihin kuten proteiineihin, ja sen metaboloituminen sulfaatiksi on mikrobiologisen prosessin tulos. Hajoamisreitin välituotteena on sulfidi S^{2-} , joka metaboloituu helposti anaerobisissa olosuhteissa haihtuviksi orgaanisiksi rikkiyhdisteiksi kuten metyylimerkaptaaniksi, dietyylisulfidiksi, dimetyylisulfidiksi, divety-sulfidiksi ja karbonyylisulfidiksi. Matala hiili-rikkisuhde edesauttaa näiden erittäin alhaisen hajukynnyksen omaavien yhdisteiden muodostumista. (Kissel et al. 1993)

Haihtuvien yhdisteiden muodostumiseen vaikuttaa lähtöaineiden koostumus, kompostointiprosessin olosuhteet sekä kompostointiprosessiin muodostuva mikrobilajisto (Huotari & Alasalmi 1994). Raaka-aineena kompostointilaitoksilla ovat tyypillisesti erilliskerätty biojäte, jätevesiliete ja teollisuudesta peräisin olevat orgaaniset jätteet. Erilliskerätty biojäte sisältää sekä viherjätettä että kotitalouksien ruokajätteitä ja sen sisältämät pääravintoaineet ovat hiilihydraatit, proteiinit ja rasvat. Biojätteen koostumus

vaihtelee vuodenajan mukaan ja esimerkiksi kesällä biojätteessä on runsaasti mukana erilaista viherjätettä.

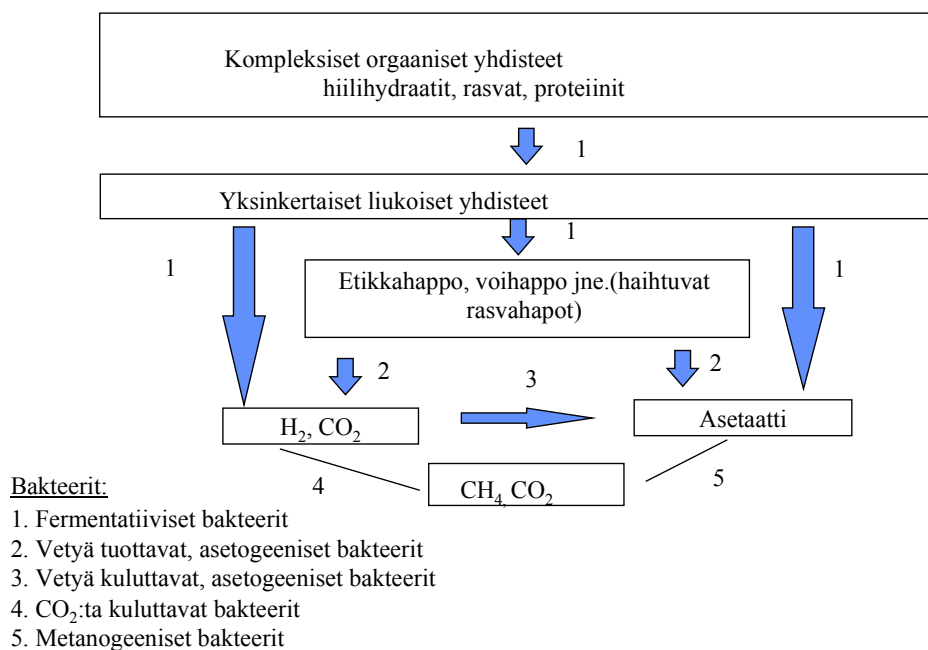
Taulukkoon 2 on koottu kompostoinnissa muodostuvia haihtuvia yhdisteitä sekä tekijöitä, jotka vaikuttavat niiden muodostumiseen. Raaka-ainekoostumuksen lisäksi ilmastustehokkuus, pH, lämpötila, sekoitus, kompostin rakenneominaisuudet (esim. partikkelikoko) ja kosteus ovat tärkeimpiä haihtuvien yhdisteiden muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä (Hentz et al. 1996, Miller 1993). Esimerkiksi pH:lla on suuri merkitys useiden haihtuvien yhdisteiden haihtumiselle kompostista. Ammoniakkia haihtuu eniten korkeassa pH:ssa, kun taas rikkivety käyttäytyy päinvastaisella tavalla. Korkea lämpötila puolestaan edesauttaa yhdisteiden haihtumista sekä lisää esimerkiksi amiinien muodostumista (Witter & Lopez-Real 1988). Raaka-aineen merkitys hajujen muodostumiseen näkyy erityisesti proteiinipitoisuuksissa; mitä enemmän raaka-aineessa on proteiinia sitä enemmän anaerobisissa olosuhteissa muodostuu rikkiyhdisteitä.

Taulukko 2. Kompostoinnin aikana muodostuvia haihtuvia yhdisteitä.

Yhdiste	Miten pääasiassa muodostuu
Ammoniakki, NH ₃	– proteiinien ja aminohappojen hajoamistuote aerobisessa hajoamisessa
Typpioksiidi	
Rasvahapot – etikkahappo – voihappo – propionihappo	– orgaanisen aineksen anaerobinen hajoaminen tai rasvojen kemiallinen hydrolyysi – eivät kovin pysyviä
Amiinit	– proteiinien ja aminohappojen anaerobinen ja/tai lämmöllä indusoitu hajoaminen – kalajätteessä on amiineja --- > hyvin haisevia yhdisteitä (metyyliamiini, etyyliamiini, dimetyyliamiini, trietyyliamiini jne.)
H ₂ S	– orgaanisen aineksen hajoaminen anaerobisesti sulfaatin läsnä ollessa – proteiinien anaerobinen hajoaminen
Muut rikkiyhdisteet: – merkaptaanit – sulfidit (dimetyylisulfidi) – disulfidit (dimetyylidisulfidi)	– muodostuvat rikkiä sisältävistä aminohapoista sekä aerobisessa että anaerobisessa hajoamisessa (muodostuu kuitenkin enemmän anaerobisessa hajoamisessa)
Terpeenit – esim. α-pineeni, limoneeni	– Muodostuu erityisesti lignoselluloosan hajotessa – sykloalkanin derivaattoja, joissa on yksi tai useampi hiilirengas
Aromaattiset yhdisteet ja muut rengasrakenteiset yhdisteet – esim. indoli ja skatoli	– puuperäisen materiaalin hajoamisessa voi muodostua aromaattisia yhdisteitä
MEK (metyyli etyyli ketoni)	vapautuu kompostissa rasvoista, kun happea ei ole riittävästi
Metaani	syntyy anaerobisissa olosuhteissa
Alkoholit	syntyy etupäässä anaerobisissa olosuhteissa

Kompostointiprosessista on todettu vapautuvan myös useita synteettistä alkuperää olevia haihtuvia yhdisteitä kuten bentseeniä, asetonia ja toluenia (Kissel et al. 1993). Näiden yhdisteiden pitoisuudet ovat kuitenkin hyvin pieniä ja ne ovat yleensä terveydelle haitallisten pitoisuuksien alapuolella.

Prosessin hapettomuus on häiriötila, jossa muodostuu monia spesifisiä haihtuvia yhdisteitä, joita voidaan hyödyntää prosessin ohjauksessa. Anaerobinen hajoaminen alkaa polymeerin hydrolyysillä liukoisiksi komponenteiksi (kuva 4). Pääasiallinen hajoamistuote ovat orgaanisten yhdisteiden hajoamisessa haihtuvat rasvahapot eli etikkahappo, voihappo, propionihappo jne. Orgaanisten happojen hajotessa muodostuu edelleen etikkahappoa, vetyä ja hiilidioksidia. Metaania muodostuu edelleen etikkahaposta ja hiilidioksidin pelkistyessä vedyn toimiessa energian lähteenä. Metanogeenien toiminta on yleensä niin nopeaa, että useiden välituotteiden detektoiminen on hankalaa. Teollisuusjätteiden anaerobisessa hajoamisessa esimerkiksi vetyä todetaan erittäin harvoin (Archer 1983). Haihtuvien rasvahappojen kokonaismäärää sekä tiettyjen rasvahappojen kuten etikkahapon, propaanihapon ja voihapon pitoisuutta on käytetty puolikiinteän jätteen hajoamisen prosessinohjausparametrina (Björnsson et al. 1997).

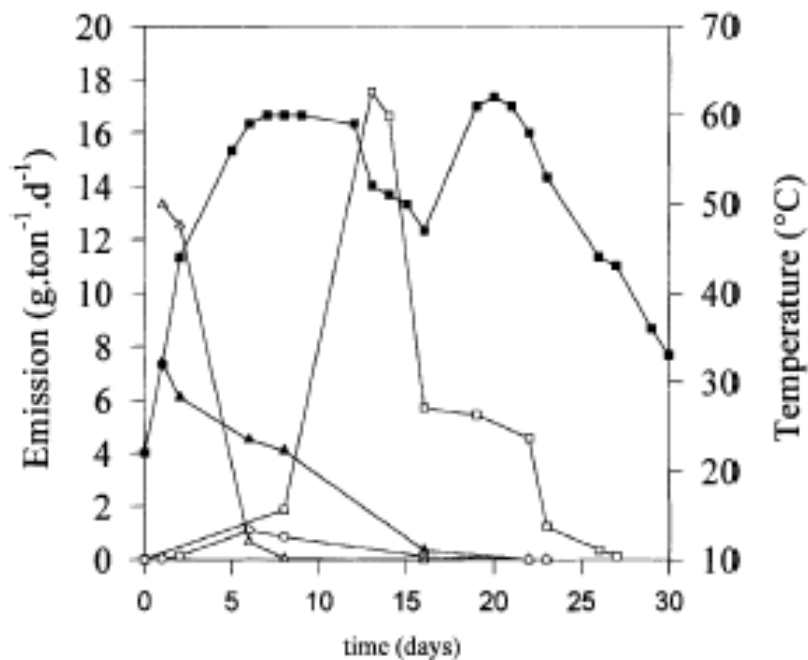


Kuva 4. Orgaanisen jätteen anaerobinen hajoaminen.

Robertsson (2002) selvitti kompostoinnin eri vaiheissa toteutettujen ilmastuskatkosten vaikutusta haihtuvien orgaanisten rasvahappojen muodostumiseen laboratoriomittakaavan kompostoreissa. Kompostoitavana jätteenä oli vihannesjätteen, sahan purun ja oljen muodostama seos. Ilmastuskatkokset aiheuttivat haihtuvien rasvahappojen määrän lisääntymisen, mutta ilmastuksen palauduttua normaalille tasolle rasvahapot hävisivät

kompostista nopeasti. Muodostuvien rasvahappojen koostumukseen vaikutti erityisesti se, missä kompostoinnin vaiheessa ilmastuskatkokset toteutettiin. Rasvahappojen metaboliaa tarkasteltaessa on huomioitava, että haihtuvien rasvahappojen muodostuminen laskee kompostin pH:ta, mikä puolestaan lisää rasvahappojen haihtumista (Brinton 1997).

Smet et al. (1999) ovat tutkineet haihtuvien yhdisteiden muodostumista aerobisen ja yhdistetyn aerobisen/anaerobisen kompostoinnin aikana. Yhdistetty prosessi koostui kolmen viikon anaerobisesta vaiheesta ja kahden viikon aerobisesta vaiheesta (CCP-prosessi). Kompostoitava materiaali oli 70 % puutarhajätettä, 20 % keittiöjätettä sekä 10 % paperia. Molemmista prosesseista mitattiin samoja yhdisteryhmiä: alkoholeja, karbonyyli-yhdisteitä, terpeenejä, estereitä, rikkiyhdisteitä ja eettereitä. Aerobisessa kompostoinnissa alkoholeja muodostui 38 paino-% kokonaishaihtuvien määrästä ja 2-propanolin, etanolin, asetonin, limoneenin ja etyyliasetaatin yhteenlaskettu osuus oli 82 % (kuva 5). CCP-prosessissa terpeenit ja ammoniakki olivat hallitsevimmat yhdisteryhmät.



Kuva 5. Haihtuvien yhdisteiden muodostuminen aerobisen kompostoinnin aikana (Smet et al. 1999): 2-propanoli (Δ), limoneeni (\blacktriangle), dimetyylisulfidi (\circ), ammoniakki (\square). Käyrissä on myös mukana kompostin lämpötila (\blacksquare).

3. Kompostista haihtuvien yhdisteiden käyttö prosessin ohjauksessa

3.1 Kaasuanalytiikan mittausjärjestelmät

Kaasujen ilmaisemiseen on kehitetty monia, hyvin toimivia analyttisiä mittausjärjestelmiä, jotka perustuvat yleensä kaasukromatografiaan (GC), massaspektrometriaan (MS), tai infrapuna spektroskopiaan (IR, FIR ja NIR) ja niiden yhdistelmiin. Edelleenkin suurimpaan mahdolliseen selektiivisyyteen ja resoluutioon pääsee massaspektrometrilla, ja massaspektrometreja on pyritty tästä syystä myös miniatyrisoimaan, muun muassa MEMS-rakenteiden avulla (Arkin et al. 2002, Miller et al. 2001, Sillon & Baptist 2002). Pienten massailmaisimien hinnat ovat nykyään pudonneet jo merkittävästi, esim. Pfeiffer Vacuumin ”Prisma” quadrupole massailmaisimet (<http://www.pfeiffer-vacuum.de>).

Tällä hetkellä ”Membrane Introduction Mass Spectrometry” (MIMS) näyttää parhaiten soveltuvan suoriin ympäristö/biomassa-analyyseihiin (Lauritsen 1998), jossa lämpötila ja kosteus vaihtelevat suuresti. Kuitenkin kompostoinnissa esiintyvät suuret lämpötila- ja kosteusvaihtelut saattavat vaatia näytteenottojärjestelmän kehittämistä.

Toinen vaihtoehto on infrapunaspektrometria, joka on jo osoittautunut soveltuvan hyvin kenttäkäyttöön (Schaefer et al. 1995, Culshaw et al. 1998). Esimerkiksi, Suomessa TEMET Instruments on kehittänyt IR-analysaattoreita, jotka soveltuvat erinomaisesti myös monimutkaisten prosessien monitorointiin. Miniatyrisoituja FTIR-analysaattoreita kehitetään myös pikavauhtia (MEMS-FTIR).

Kolmas kiinnostava analyttinen tekniikka on lähi-infrapunaspektrometria (NIR), jossa myös on kenttäkäyttö- sekä kuvantamismahdollisuuksia. Fabry-Perot-interferometrien avulla voidaan myös miniatyrisoida IR- ja NIR-analysaattoreita.

Tekesin teknologiakatsaukseen ”Ympäristömittausten automatisointi- ja kehittämistarpeet Suomessa” (Hietaniemi ja Lehto 2001) on koottu Saksan ja Suomen markkinoilla olevia ympäristömittalaitteita, jotka ovat automaattisia tai jotka voidaan asentaa automaattiseen seurantaan. Selvityksessä ovat mukana kaasusta, vedestä ja maaperästä tehtävät mittaukset, ja selvitys kuvaa myös hyvin markkinoilla olevat kaasuanturit.

3.2 Solid-State-kaasuilmaisimet

Monentyyppisiä pieniä kaasusensoreita on kaupallisesti saatavilla ja myös kehitteillä, joiden vaste perustuu kaasujen absorboimiseen selektiiviseen (polymeeri)kalvoon tai

adsorboimiseen ilmaisimen pinnalle, joka aiheuttaa massanmuutoksen, johtavuusmuutoksen, dielektrisyysvakion muutoksen, kenttäilmiön, väriaineen (indikaattorin) värimuutoksen tai muun fysikaalisen suureen muutoksen. Näissä antureissa on aina mukana adsorptioprosessi, joka omalta osaltaan rajoittaa anturin vasteen dynaamista toimintaa aluetta ja nopeutta. Kaasuanalytiikan tutkimuksissa on etupäässä käytetty erilaisia kvartsikidemikrovaakoja (Quartz Crystal Microbalance), jotka voivat olla akustisia pinta-aaltoantureita (*Surface Acoustic Wave*, SAW) tai normaaleja kvartsikideresonaattoreita (*Bulk Acoustic Wave*, BAW tai *Thickness Shear Mode*, TSM, sensors), jonka ilmaisu perustuu pinnalle tapahtuvaan massamuutokseen ja pinnoitteen viskoelastiseen muutokseen. QCM-komponentit (kvartsikiteet) ovat yleisesti saattavilla. Johtavuusmuutokset polymeerikalvoissa ja nestekiteissä ovat toinen tärkeä ilmaisumenetelmä, ja kuituoptyikan avulla tuotetut optiset anturit ja anturimatriisit ovat myös erittäin vilkkaan tutkimuksen kohteena.

Erityyppisiä vuorovaikutuksia analysoitavan kohteen ja pinnoitemateriaalin välillä saadaan aikaan modifioimalla pinnoitteen perusrakennetta tai liittämällä siihen erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Selektiiviset materiaalit voidaan suunnitella semiempiirisesti tai molekyyylimallinnuksen keinoin (Dickert & Haunschild 1993). Semiempiirinen menetelmä perustuu LSERs-teoriaan (Linear Solvation Energy Relationships), joka on alun perin käytetty SAW-kaasuantureiden kehittämisen yhteydessä, jossa pinnoitteessa oli käytetty erilaisia kromatografisia faaseja (Grate & Abraham 1991). Molekyyylimallinnus on kuitenkin nykyään kiinnostavampi menetelmä.

Esimerkiksi **keinonenän antureiden selektiivisyys** on optimoitu LSERs-periaatteilla niin, että eri yhdisteryhmät erottuvat selvästi toisistaan (Lau et al. 1998). Nämä kaasujen tunnistusmekanismit ovat kirjallisuudessa pitkälti tutkittu QCM-antureiden avulla. TSM- ja SAW-antureiden välissä on havaittu tärkeä ero ilmaisumekanismissa. Esim. toluenin jakaantumiskerroin (K) neljälle eri polymeerille on tutkittu TSM:llä että SAW:lla, ja SAW-anturin vasteet olivat yleensä herkempia viskoelastisiin muutoksiin kuin TSM-anturit (Grate et al. 1998).

Hyvin erilaisia **menetelmiä ja materiaaleja** on käytetty antureiden pinnoittamiseksi. Tärkeämmät pinnoitusmenetelmät ja klassiset kaasuantureissa (mm. keinonenässä) käytetyt pinnoitemateriaalit on pyritty kuvaamaan taulukossa 3.A ja 3.B (Abbas et al. 1999, Amrani et al. 1993, Okazaki et al. 1999, Clements et al. 1998, Xiang et al. 1999, Janca & Sodomka 1998, Lau et al. 1998, Grate et al. 1999). 'Klassisia' materiaaleja on pääasiallisesti käytetty VOC-aineiden ilmaisuun.

Nykyään käytetään lisääntyvässä määrin ohutkalvotekniikka, sähköjohtavia polymeerejä ja selektiivisiä molekyyilirakenteita antureiden pinnoittamiseksi (taulukko 3.C, Nanto et al. 2000, Zhang 1998, Di Natale et al. 1998, Paolesse et al. 1998, Chance & Purdy 1998, Brousseau et al. 1997, Yano et al. 1997, Ji et al. 1999). Polysiloksaanit ovat

todennäköisesti jo yleisesti käytettyjä materiaaleja kaupallisissa antureissa niiden stabiilisuuden ja muokattavuuden ansiosta (Barié et al. 1998). Organometallisia komplekseja (metalloporphyriinit ja -ftalosyaniinit, nikkelitiosyanaattikompleksit ym.) on tutkittu tunnistinmolekyylinä joko polymeerin sisällä (Leray et al. 1999, Jarrett & Finklea 1999) tai itse-asettuvana kalvona (Paollesse et al. 1998, Cygan et al. 1999). Monet niistä on tarkoitettu VOC-aineryhmien erottamiseen toisistaan. Erilaisia tunnistinmolekyyleja, kuten rengasmolekyylit (crown ethers, valinomycins, nonactin), on käytetty jo pitkään ioni-selektiivisissä elektrodeissa, mutta ei vielä kovin paljon kaasutunnistimissa (Yim et al. 1993, Fujii et al. 2002, Harsanyi 2000, West et al. 1992). Optisia ilmaisimolekyyleja tai -polymeerejä tutkitaan myös vilkkaasti, esim. kaasumatriisiantureissa (Brook & Narayanaswamy 1998, Malins et al. 1998, Rathgeb & Gauglitz 1998, Buehler ja Ryan 1997, Sadaoka et al. 1993, Neurauter et al. 2000, Xavier et al. 2000).

Taulukko 3. (A) Pinnoitusmenetelmiä ja (B) tyypillisiä ja (C) uudempia pinnoitemateriaaleja kaasuerkissä antureissa.

A	B			
Pinnoitusmenetelmä	Klassiset kaasuantureissa käytetyt pinnoitemateriaalit			
	Interaktiotyyppin mukaan			
	van-der-Waals	Polaroitavuus	Bipolaarinen	H-sidos
Spray coating	Poly(isobutylene), PIB	OV 17, 25	OV 215, 225	hexafluorobis-phenol- yhdisteitä, kuten Fluoropolyol, FPOL
Spin coating	Poly(dimethylsiloxane), PDMS	Poly(epichlorohydrin), PECH	Tris(cyanoethoxy) pro-pane, TCEP	Poly(vinylpyrrolidone), PVP
Electropolymerisation	Poly(tetrafluoro-ethylene), PTFE	Poly(vinylchloride), PVC	Cyanopropyl siloxane	Poly(ethylene maleate), PEM
Plasma polymerisation				n-dodecylpyrrolidone, NDP
Langmuir-Blodgett				Poly(propylene glycol), PPG
Self-assembly				Poly(ethylenimine), PEI
Grafting UV-polymerisation)*				Ethylcellulose Poly(ether urethane), PEUT Nafion 117

C				
Uudemmat pinnoitemateriaalit				
Heikko <-----Selektiivisyys-----> vahva				
Poly(siloxane)	Poly(aniline) Poly(pyrrole) Poly(thiophene)	Organic mercaptans Lipids	(metallo)porphyrins (metallo)phthalocyanins Ni or Co thiocya	crown-ethers Valinomycin calicarenes Nonactin

)* yhdistettynä muihin menetelmiin

Adsorptioon tai absorptioon perustuvat kaasuanturit ovat yleensä herkkiä **kosteus- ja lämpötilamuutoksille**. Erilaisia ratkaisumalleja on tähän ongelmaan etsitty (Fukui ja Katsuki 2000, Hirobayashi et al. 1999, Delpha et al. 1999, Romain et al. 2000). Zellers & Han (1996) ovat tutkineet yhteisen lämpötilan ja kosteuden vaikutusta kaasuanturimatriisiin vasteeseen. 8-kennon SAW-anturimatriisille lämpötilavaikutus seitsemälle eri kaasulle oli havaittu olevan yleensä samansuuntainen, mutta eri asteella, joka tarkoittaa, että anturit tarvitsevat vakiolämpötilan reaalityöntöolosuhteissa. Silloin on myös mahdollista vaikuttaa kaasujen erottumiseen käyttölämpötilan avulla. Suhteellinen kosteus

vaikutti myös suuresti antureiden vasteeseen eri asteessa (myös ei-polaaristen anturipinnoitteisiin) niin, että vakiokosteus pitäisi myös säätää mittauksen aikana. Lisäksi lämpötila ja kosteus vaikuttavat perusviivan siirtymään vielä vahvemmin kuin jakaantumiskertoimiin.

Kosteuden ja lämpötilavaikutusten hallintaan voidaan päästä ”lämpötilaohjelmoitujen” sensoreiden avulla, joissa mittaus tapahtuu jonkin termisen prosessin monitorointiin, ja jolla veden vaikutus voidaan poistaa tai kompensoida. Tätä periaatetta on esimerkiksi käytetty Vaisalan uudessa ammoniakianturissa. Lämpötilan moduloimista on myös tutkittu erotuskyvyn parantamiseen (Hiranaka et al. 1992, Nakata et al. 1996, Kunt et al. 1998).

Viime aikoina on myös kehitetty etäluettavia antureita eri sovelluksiin. Varsinkin suu-remmalla taajuusalueella toimivat anturit, kuten SAW ja kapasitiiviset anturit, sopivat kyseisiin mittaustapoihin erinomaisesti. Anturit, joita on kaavailtu suurempiin pitoisuusalueisiin, voisivat toimia selektiivisesti turpoavilla polymeereillä yhdistettynä kapasitiiviseen mittaukseen. Uusin trendi on magnetoelastiset sensorit, joita on sovellettu kosteuden, pH:n, hiilidioksidin, ammoniakkin tai glukoosin mittaamiseen (Grimes et al. 2002, Ong et al. 2001, Cai et al. 2001).

3.3 Yksittäisten kaasukomponenttien mittaaminen

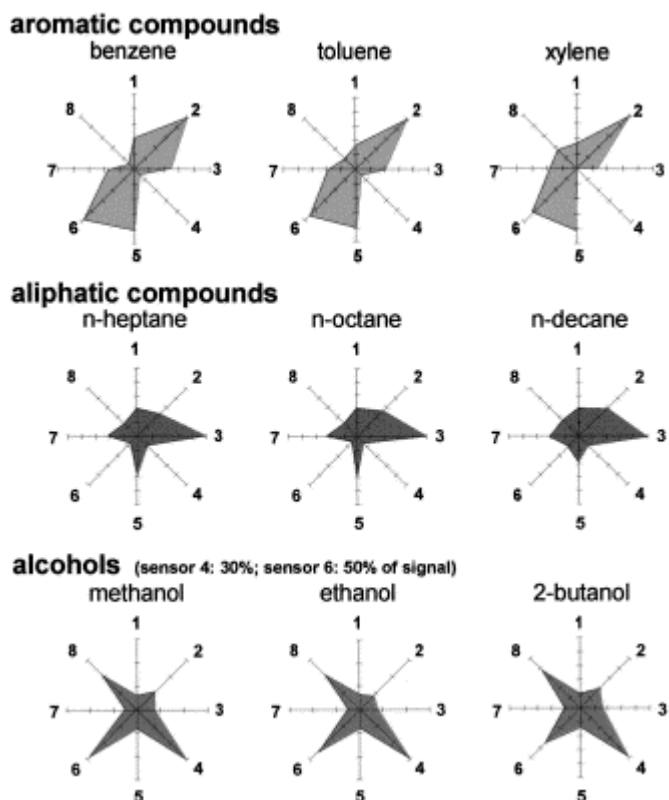
3.3.1 VOC:t ja hajuaineet yleensä

Kuten on kuvattu luvussa 3.2, VOC:lle herkkiä antureita on kehitetty hyvin laajasti, mutta yleensä anturimatriisin (ja keinononän) spesifisyys on parhaimmassa tapauksessa vain aine-ryhmän tasolla (Chaudry et al. 2000). Barié et al. (1998) kuvasivat 8-elementin SAW-anturimatriisin vasteet, joissa käytettiin UV-ristisilloitettuja polysiloksaaneja. Tämä on hyvä esimerkki, miten sensorimatriisi kykenee erottamaan toisistaan aromaattiset hiilivedyt, alifaattiset hiilivedyt ja alkoholit (kuva 6).

Toinen esimerkki on Lau et al. (1998), jotka selvittivät laajemmin GC-faasien ja joidenkin omien syntetisoitujen polymeerien soveltuvuutta VOC-aineiden erottamiseen tavallisille (8-elementin) kvartsikideanturimatriiseille LSERs-teorian käyttäen. VOC-yhdisteiden erottamista on voitu optimoida, niin, että myös samaan aineryhmään kuuluvat aineet voidaan erottaa toisistaan, käyttämällä PCA- ja DFA-analyysialgoritmeja. Jarret & Finklea (1999) esittivät vastikään nikkeli-pikoliinikomplekseja selektiivisinä aineina tolueenin ja ksyleenien ppb-tason ilmaisuun. Adsorptiomekanismina oli esitetty klatraatin muodostaminen verkkomaiseen matriisin kanssa, joka mahdollistaa erittäin reversiibelin vasteen.

Selektiivisiä materiaaleja käytetty anturimatriisissa:

1. Poly(dimethylsiloxane), PDMS
2. poly(methylphenylsiloxane)
3. poly(methyloctylsiloxane)
4. poly(dimethylethylene oxide) copolymer
5. poly(methyl, 3,3,3-trifluoropropylsiloxane)
6. poly(cyanopropylsiloxane)
7. poly(methylchloropropylsiloxane)
8. polysiloxane with hydrolysed Si-H groups



Kuva 6. Erilaisten haihtuvien orgaanisten aineiden erotus 8-elementin SAW-anturille, jossa pinnoitteina ovat erilaisia UV-ristisilloitettuja polysiloksaaneja.

Kaupallisissa antureissa on pääasiallisesti kaksi pääsovellusalueita, joissa osittainen selektiivisyys VOC-aineille riittää: ilman laadun tarkkailussa ("air quality sensors") ja keinonenissä ("electronic nose").

Orgaaniset klooriyhdisteet ovat yksi luokka VOC-aineista, joiden tarkkailu ympäristössä on erityisen tärkeää, kun monet näistä ovat syöpävaarallisia aineita. Kompostissa kuitenkin pitoisuudet ovat aika pieniä, ja niiden jatkuva seuranta ei ole prosessiohjauksen kannalta oleellinen. Esimerkiksi PCB, DDT, chlordanes, lindane, klooribentseenit ja dieldrin on määritetty kompostista SPDM-tekniikalla (Strandberg et al. 1997, ks. myös luku 3.5.2).

3.3.2 Ammoniakki

Ammoniakki on kompostoinnin osalta oleellinen indikaattori, jota on mitattu koekellisesti vielä suhteellisen harvoin. Kuitenkin kompostointiin liittyvissä patenteissa mainitaan jo erilaisia ammoniakiantureita. Vuosina 1996–2002 julkaistuja tutkimuksia ammoniakki-antureista löytyi suppeassa tiedon-

haussa (Science Direct) 30 artikkelia (taulukko 4). Vaikka haku ei ole täydellinen, se kuvaa tutkimuksen aktiivisuutta ja painotuksia. Esimerkiksi, kaupallisia ammoniakiantureita ja infrapuna-analysointilaitteita on vertailtu keskenään hedelmien varastovonnassa (Griffin et al. 2000).

Taulukko 4. NH₃-antureiden tutkimus viimeaikaisen kirjallisuuden perusteella.

Kaasuherkkä materiaali	Ilmaisun periaate tms.	Viite	Vuosi
Iridiumoksidi	FET (field effect transistor)	Karthigeyan et al.	2002
Y:Ba:Cu:O	FET	Gupta et al.	2000
Pt-dopattu CdSnO ₃	Kalvon resistanssi	Zhang et al.	1996
TiO ₂	TiO ₂	Manno et al.	1997
TiO ₂	Puolijohde	Shimizu et al.	2000
Pt-dopattu SiO ₂	Geneerinen mater. tutkimus	Wang et al.	2001
Zeoliitti	Kapasitiivinen	Moos et al.	2002
CuBr	Impedanssianalyysi	Lauque et al.	2002
Cu _x S	Resistanssi	Setkus et al.	2001
Cu _x S	Resistanssi	Galdikas et al.	2000
TiN	Irrotustyö (work function)	Ostrick et al.	2000
Polyaniliini	Kalvon resistanssi	Kukla et al.	1996
	Kalvon resistanssi	Dhawan et al.	1997
	Optinen	Nicho et al.	2001
	Kalvon resistanssi	Chabukswar et al.	2001
	Optinen	Jin et al.	2001
Polypyrroli	Amperometrinen	Heiduschka et al.	1997
	Amperometrinen	Lähdesmäki et al.	2000
Polymeerikalvo	Resistanssi	Lin et al.	1999
Polymeerin massanmuutos	Magnetoelastinen, langaton	Cai et al.	2001
Turpoava polymeerikalvo	Optinen	Rathgeb et al.	1998
Orgaaninen kalvo	Kvartsikideresonaattori	Schramm et al.	1999
Orgaaninen suola	Kvartsikideresonaattori	Schramm et al.	2000
Reagenssi, optinen kuitu	Lähi-infrapuna, NIR	Simon et al.	1997
Optinen kuitu	Lähi-infrapuna, NIR	Malins et al.	1998
Optinen kuitu	Hermoverkko	Raimundo Jr. et al.	2001
pH-herkkä väriaine	Optinen	Trinkel et al.	1996
Väriaine	Optinen	Malins et al.	2000
Väriaine	Lähi-infrapuna, NIR	Landl et al.	1998
Väriaine	Fluoresenssi	Mohr et al.	1998

Markkinoilla olevia ammoniakkaasuantureita ja analysaattoreita

Markkinoiden ammoniakianturit ovat yleisesti metallioksidipohjaisia puolijohdeantureita ('puolijohdeanturit' = 'metallioksidianturit' = MOS-anturit) (Moseley & Willaims 1990, Nanto et al. 1986) ja sähkökemiallisia kennoja ml. amperometriset elektrodit ja yksi kapasitiivinen anturi (taulukko 4). Markkinoilla olevat laitteet voivat sisältää useita, eri periaatteella toimivia antureita, joiden kaasuselektiivisyys voi olla keinonien tapaan merkittävästi parempi kuin yksittäisten antureiden selektiivisyys erikseen.

Puolijohdeantureiden kaasuselektiivisyys on jatkuvasti parantunut (Aslam 1999). Yhdenkään puolijohdeanturin ominaisuuksissa ei kuitenkaan ollut mainintaa ammoniakki-spesifisyydestä. Markkinoilla on myös useita ammoniakiantureiksi mainittuja laitteita, jotka eivät mittaa ammoniakia spesifisesti. Selvyyden vuoksi taulukossa 5 ei ole useita antureita sisältäviä laitteita eikä myöskään puolijohdeantureita. Sähkökemialliset kennot ovat periaatteessa kaasuspesifisiä. Niiden haittana on ammoniakin mittauksessa kuluva elektrolyytti, minkä vuoksi niiden käyttöikä on rajallinen (Bakker & Telting-Diaz 2002). Ns. kiinteä elektrolyytti pidentää näiden anturien huoltovapaata käyttöikää hidastamalla kennon kuivumista verrattuna antureihin, joissa elektrolyytti on liuotettuna veteen. Mittauksessa, jossa ammoniakkipitoisuus on suurimman osan ajasta pieni (esim. valvontamittaukset), odotettavissa oleva sähkökemiallisen ammoniakikennon käyttöikä vaihtelee muutamista kuukausista yli vuoteen.

Aineiston ainoa kaupallinen kalvoanturi on Vaisala Oy:n valmistama ammoniakianturi. Sen spesifisyys perustuu polymeerikalvoon, jossa ilman kosteuden aiheuttama signaali erotetaan ammoniakin aiheuttamasta signaalista syklisen lämmityksen tai jäädytyksen avulla. Ohutkalvoantureiden toivottuja ominaisuuksia ovat pieni huollontarve ja suuri käyttöikä.

Analysaattorit

Taulukossa 5 on esimerkkinä kaksi ammoniakin mittaamiseen soveltuvaa analysaattoria. TEMET Oy:n GASMET FT-IR-analysaattoreiden ammoniakin havaitsemisraja on noin 0,5 ppm. Eräs sarjan laite voidaan säätää mittaamaan kahdeksaa eri kaasua samanaikaisesti. Koska FT-IR on menetelmänä herkkä ja suhteellisen spesifinen orgaanisten yhdisteiden kenttämittauksessa, saattaa usean orgaanisen kaasun tai höyryn samanaikainen määrittäminen ammoniakin ohella onnistua. GASMETissa näyteilma voidaan johtaa lämmitettynä analysaattorin lämmitettyyn mittauskyvetiin, eikä veden poistoa tarvita (Leikas 2002).

Taulukko 5. Kaupallisia ammoniakiantureita ja analysointilaitteita ja niiden ilmoitettuja ominaisuuksia.

Valmistaja	Maa	Tunniste, #	Toimintaperiaate	Mittausalue		Olosuhdevaatimukset				Spesifisyys	Ristiherkkyys	LÄHDE
				ppm (ppb)		lämpötila, °C		suht. kosteus-%				
				alin	ylin	alin	ylin	alin	ylin			
Anturit												
Gellert	USA	NH3 sensor	Sähkökemiall. kenno	0	200	0	+50	5	95	on	ei tietoa	http://www.gellert.com/
Vaisala	Suomi	Ammonicap	Kapasit. polym.kalvo	0	100	-40	+60	0	100	on	ei	http://www.vaisala.com/
			2. Mittausalue ->	0	1000							
Dräger	Saksa	NH3 LC6809680	Sähkökemiall. kenno	0	100	-40	+65	15	95	NH ₃ +amiinit	H ₂ S	http://www.draeger.com/
		NH3 HC6809645	Sähkökemiall. kenno	300	1000	-40	+65	15	95	on	H ₂ S	http://www.draeger.com/
City Technology	UK	7NH CiTiceL	Sähkökemiall. kenno	0	200	-40	+50	15	90	on	H ₂ S	http://www.citytech.com/
Scott Industries	USA	NH3 sensor	Sähkökemiall. kenno?	0	50	-20	+50	0	99	ei tietoa	ei tietoa	http://www.scottinstruments.com/
			2. Mittausalue ->	0	200							
Thermo Gas Tech	USA	useita	Amperometr. elektrodi	0	100	-20	+45	10	95	on	H ₂ S, (NO)	http://www.thermo.com/eThermo/
Lumidor Safety	USA	EGS257	Ei tietoa	0	100	-15	+45	0	90	ei tietoa	ei tietoa	http://www.lumidor.com/
Bionics Instrument	Japani	GS-2460DY	Sähkökemiall. kenno	0	75	-20	+55	0	95	on	ei tietoa	http://www.bionics-instrument.com/
			2. Mittausalue ->	0	1000							
Detcon	USA	NH3 sensor	Sähkökemiall. kenno	0	100	-20	+40	10	95	on	ei tietoa	http://www.detcon.com/
BW Technologies	Kanada	NH3 sensor	Sähkökemiall. kenno	0	100	-10	+50	5	95	todennäk.	ei tietoa	http://www.gasmonitors.com/
			2. Mittausalue ->	0	1000							
Gastronics	USA	TR11-D sensor	Sähkökemiall. kenno	0	100	-30	+40	0	100	todennäk.	ei tietoa	http://www.gasmonitors.com/
			2. Mittausalue ->	0	1000							
CEA Instruments	USA		Sähkökemiall. kenno	0	50	-15	+40	0	99	todennäk.	ei tietoa	http://www.ceainstr.com/
Industrial Scientific	USA		Sähkökemiall. kenno	0	200	-20	+50	15	95	todennäk.	ei tietoa	http://www.indsci.com
Analysointilaitteet												
Temet	Suomi	Gasmet	FT-infrapuna-fotom.	0	133		+50			on	ei	http://www.gasmet.fi
Thermo Environm.	USA	Model 17C	Kemiluminesenssi	0	100	+5	+40			on	ei	http://www.thermo.com/eThermo/
			2. Mittausalue ->	(1)	(10)							

Huom. Luetellut valmistajat eivät välttämättä ole anturien alkuperäisvalmistajia.

Thermo Environmental Instruments valmistaa toimintaperiaatteiltaan erilaisia mittalaitteita, joista monet soveltuvat ammoniakkin mittaamiseen. Esimerkkinä huippuherkkyydestä on kemiluminesenssiin perustuva analysaattori, jonka määrittäysraja ammoniakille ja typen oksideille on yli kolme kertalukua pienempi kuin tyypillisesti ammoniakiantureilla (ks. taulukko 5).

Mittaus kompostointilaitoksessa

Kaikille mainitulle antureille on yhteistä se, että ne vaativat toimiakseen veden suhteen ei-kondensoivat olosuhteet. Tähän pääsemiseksi täytyy kompostointilaitokseen sijoitettu anturi pitää ympäristöään korkeammassa lämpötilassa. Lämmityksellä estetään veden tiivistyminen anturiin ja hajotetaan näytteen mahdollisesti sisältämä aerosoli kaasumaiseen muotoon. Jos komposti silmin nähtynä höyryää, näyteilmää ei voi kuivata, koska ammoniakia ja muita vesiliukoisia yhdisteitä on liuenneena aerosolin pisaroihin. Kompostointilaitokseen sijoitettu anturi pitää varustaa hiukkassuodattimella, jonka tulee olla myös lämmitettävä. Tämän selvityksen ainoana ohutkalvoanturina Vaisalan anturi edustaa alan uusinta teknologiaa. GASMET-analysaattorin etuina ovat usean kaasun samanaikainen mittaus, soveltuvuus kenttämittauksiin, ja se että sitä voidaan mahdollisesti käyttää myös suurten kompostointilaitosten prosessinohjaukseen.

3.4 Elektroninen nenä

Elektroninen nenä eli keinonenä on mittalaite, joka sisältää useita erilaisia sensoreita, joilla on osittainen spesifisyys suurelle joukolle haihtuvia yhdisteitä ja ne on kytketty näytteen tunnistamiseen kykenevään hahmontunnistusjärjestelmään. Elektronisen nenän tärkeimmät osat ovat näytteensyöttöjärjestelmä, sensorikammio sekä tietokone (Weimar & Göpel 1998, Göpel, 1998, Dickinson et al. 1998, Kaipainen et al. 1998, Kress-Rogers, 1997). Haihtuvan yhdisteen adsorboituessa sensorin pinnalle sen johtokyky, resonanssitaajuus tai optiset ominaisuudet (fluoresenssi, adsorptio) muuttuvat sensortyyppin mukaisesti. Nämä muutokset voidaan rekisteröidä tietokoneella spektreinä. Näytteiden tunnistamisessa eli niiden "sormenjälkiprofiilien" muodostamisessa voidaan käyttää erilaisia tilastollisia menetelmiä. Sopivia tilastollisia menetelmiä ovat pääkomponenttianalyysi (PCA, Principal component analysis), multilineaarinen regressio (MLR) ja keinotekoiset neuroverkot (ANN, Artificial Neural Network) (Suutarinen, 1997). Monimuuttujamenetelmiin perustuvan mallinnuksen avulla elektronisen nenän muistiin voidaan luoda malli tunnettujen näytteiden avulla ja pyrkiä ennustamaan kelpoiseksi havaitun mallin avulla tuntemattomien näytteiden haluttuja ominaisuuksia. Keinonenän tärkeimpiä ominaisuuksia ovat osittainen selektiivisyys (aineryhmille), herkkyys sekä nopeat reaktio- ja palautumisajat. Kuitenkin sensoreiden olisi oltava mahdollisimman epäherkkiä ulkoisten olosuhteiden muutoksia kohtaan. Erityisesti

kompostointiprosessissa sensorit eivät saisi olla herkkiä lämpötilaa ja kosteutta kohtaan. Elektronisen nenän sovellutuksia etsittäessä on aina syytä käyttää vertailumenetelmiä, joista saatavan tiedon perusteella voidaan arvioida elektronisen nenän kykyä erotella tutkittavia näytteitä ja etsiä perusteita näytteiden erottumiselle. Sopivia vertailumenetelmiä ovat esimerkiksi aistinvarainen arviointi, haihtuvien yhdisteiden määritykset kaa-sukromatografisesti, mikrobiologiset määritykset jne.

Taulukossa 6 on esitetty kaupallisesti saatavilla olevia elektronisia neniä sekä niissä käytössä oleva sensoriteknologia. Kaupalliset laitteet eroavat toisistaan sensoreiden suorituskyvyn ja käyttötarkoituksen suhteen. Elektronisia neniä on saatavilla sekä laboratoriomalleja että on-line analysointilaitteita. Kaupallisissa keinojen seurauksena seuraavat neljä sensoriteknologiaa ovat yleisesti käytettyjä: metallioksidisensorit (MOS), polymeeri-sensorit (conductive polymers, CP), metallioksidikanavatransistorisensorit (MOSFET) ja pietsosähköiset kidesensorit (BAW, SAW).

Elektronisen nenän käyttömahdollisuuksia on tutkittu erityisesti elintarviketeollisuuden sovellutuksissa, mutta myös lääketieteellisiä ja ympäristösovelluksia on kehitteillä (Brezmes et al. 2000, Dickinson et al. 1998, Baby et al. 2000). Elektronisella nenällä on tunnistettu eri mikrobilajeja sekä seurattu mikrobien kasvua ja niiden aktiivisuutta (Gibson et al. 1997, Gardner et al. 1998, McEntegart et al. 2000, Magan & Evans 2000, Magan et al. 2001).

Taulukko 6. Kaupallisia elektronisia neniä (Strike et al. 1999, Sarig 2000, VTT:n tutkijoiden omakohtaiset tiedot).

Yrityksen nimi	Maa	Sensoriteknologia
Airsense Analysentechnik	Saksa	10 MOS
Alpha MOS	Ranska	2 x 6 MOS, 20 CP, 6 SAW
Applied Sensor (AS ent. NST)	Ruotsi	2 x 5 MOSFET, 12 MOS, 6 QMB, (IR)
AromaScan	Englanti	32 CP
Bloudhound Sensors	Englanti	14 CP
Cyrano Sciences	USA	32 CP
Electronic Sensor Technology	USA	SAW
Hewlett Packard	USA	Massaspektrometria
HKR Sensorsysteme	Saksa	6 QMB
Lennartz Electronic	Saksa	16-40 QMB/MOS
MicroSensor Systems	USA	SAW
Neotronics	Englanti	12 CP
Perkin Elmer	Saksa	6 QMB
RST Rostock	Saksa	6 - 10 QMB/ MOS / SAW
Marconi Applied Technologies (ent. EEV)	Englanti	32 CP / MOS/ QMB / SAW
Sawtek	USA	SAW
Shimadzu	Japani	?
Scientex Pty	Australia	Massaspektrometria
Environix Oy	Suomi	Ioniliikkuvuuskenno

Magan et al. (2001) käyttivät elektronista nenää maidon pilaantumisen osoittamiseen jo aikaisessa pilaantumisvaiheessa, Gibson et al. (1997) tutkivat lihan pilaantumista elektronisella nenällä ja Magan & Evans (2000) ovat selvittäneet jyvien pilaantumisen analysointia elektronisen nenän avulla. Liden et al. (1998a, 1998b) puolestaan monitoroivat bakteerien kasvatusta bioreaktorissa.

Dickinson et al. (1998) mukaan ympäristösovellutukset ovat eräs potentiaalinen elektronisen nenän sovellusalue. Elektronista nenää on käytetty jätevedenpuhdistusprosessien monitoroinnissa (Stuetz et al. 1999a ja 1999b, Dewettinck et al. 2001). Elektroninen nenä soveltui hyvin jätevedenpuhdistusprosessien hajujen monitorointiin, mutta jokaisella laitoksella on todettu oma tyypillinen hajuprofiilinsa (Stuetz et al. 1998, 1999a, 1999b, Fenner & Stuetz 1999). Lisäksi hankaluutena on vuodenaikojen aiheuttamat vaihtelut hajuprofiilissa sekä muutokset jätevedenpuhdistamon syötteessä. Stuetz et al. (1999c) totesivat myös voimakkaan korrelaation elektronisen nenän antaman profiilin sekä mikrobiaktiivisuutta kuvaavan biologisen hapenkulutuksen välillä (BOD₅). Biologinen hapenkulutus BOD kuvaa jätevesilietteen sisältämän biohajoavan materiaalin määrää ja sen avulla monitoroidaan ja ohjataan jätevedenpuhdistusprosessia. Ongelmana BODin käytössä ovat vaikeudet jatkuvien mittausten toteuttamisessa, minkä takia mittausmenetelmälle on etsitty uusia vaihtoehtoja.

Useissa saksalaisissa tutkimuksissa on selvitetty elektronisen nenän käyttöä päästöjen mittaamisessa kompostointilaitosten läheisyydessä (Heining & Wiese 2000). Keinonenen käytöstä kompostointiprosessin monitoroinnissa ei ole julkaistua tietoa, mutta kompostoinnin yhteydessä esiintyvät hajuongelmat on tutkittu elektronisella nenällä (Nicolas et al. 2000). Nopeaa kaasukromatografiaan perustuvaa elektronista nenää on myös käytetty, ja sen luotettavuus ympäristömittauksissa on väitetty olevan luotettavamman kuin muiden elektronisten nenien (Staples 2000).

3.5 Polymeerimateriaalien käyttö sensoreissa

3.5.1 Lämpötila- ja korroosionkestävyyden lisääminen

Laitosmaisessa kompostoinnissa erotuskalvomateriaaleja todennäköisesti tullaan tarvitsemaan, koska kaasujen koostumus on monimutkainen ja anturit tulisivat toimimaan korrosiivisissä olosuhteissa (Ekholm & Lehto 2001). Polymeerit voivat kompostoinnin yhteydessä toimia sekä kemialliseen suojaamiseen (bulkkimateriaalina) että kaasujen esierotukseen (ohuena kalvona).

Tunnetuin kemiallisesti kestävä polymeerimateriaali on poly(tetrafluoroetyleeni), PTFE, joka kestää erittäin hyvin happoja ja emäksiä myös korkeissa lämpötiloissa. Esim. PTFE

ei edes reagoi ”piranha”-liuoksessa” (1:3 vakevä vetyperoksidi/rikkihapoa) 80 asteessa. PTFE:n prosessoitavuus on kuitenkin huono. Termoplastisia fluoropolymeerejä, joita on helppo venyttää ja kuusasaumata, ovat esimerkiksi FEP ja ETFE (Tefzel), ja ne olisivat ensisijaisesti sopivimpia sensoreiden kapselointiin. Joitakin polymeerimateriaaleja, jotka kävisivät hyvin kapselointimateriaaleina kompostilaitoksessa, on listattu taulukossa 7.

Taulukko 7. Kemiallisesti kestävimät polymeerit (Chemical Resistance Volume 1, 1994).

Polymeerin nimi, lyhenne ja kaupan nimi	Valmistaja*)	Internet-viite
Polytetrafluoroethylene, PTFE, Ethylene tetrafluoroethylene copolymer, ETFE,	<i>Teflon</i> ---’’--- <i>Tefzel</i>	Dupont de Nemours http://www.dupont.com/ tai http://www.teflon.com/
Perfluorosulfonic acid, Fluorinated ethylene propylene copolymer, FEP,	<i>Nafion</i> ---’’--- <i>FEP Teflon</i>	---’’--- ---’’---
Perfluoroalkoxy resin, PFA,	<i>Hyflon</i>	Solvay Solexis http://www.solvaysolexis.com/ Resources.htm
Ethylene chlorotrifluoroethylene copolymer, ECTFE, polyChlorotrifluoroethylene, CTFE,	<i>Halar</i> <i>Kel-F 81</i>	---’’--- ---’’---
Poly epoksidit:	<i>Vicor & Arcor</i>	Arcor Epoksi technologies http://www.arcorepoxy.com/pr oducts/
Polyketonit: PEEK & PEK, <i>Victrix (ICI), Thermocomp N (LNP)</i>		LNP Engineering Plastics http://www.lnp.com/
High Density Polyethylene, HDPE, Polypropylene, PP,	<i>Hostalen</i> <i>Fortilene</i>	Hoechst ---’’--- http://www.hoechst.com/

*) Valmistajia voi olla useita.

3.5.2 Polymeerien läpäisevyyden merkitys kaasumittauksiin

Polymeerimateriaalien kaasuläpäisevyyttä (tai *kaasupermeabiliteetti*) on tutkittu erittäin kauan. Se on olennainen ilmiö käytettäväksi näissä sovelluksissa, joissa tarvitaan VOC-aineiden esierotusta muista aineista (vedestä, bioaerosoleista ja kiinteistä isommista partikkeleista) vaativissa prosesseissa. Polymeerikalvot (tai ohuet putket) mahdollistavat mittauksia suuremmissa kaasukonsentraatioissa, joita on yleensä kaupallisten antureiden dynaamisen alueen ylläpuolella. Siis, tarvitaan polymeerimateriaaleja, jotka eivät kompostoidu, mutta läpäisevät mitattavat kaasut tiettyyn asteeseen, ja säilyvät stabiilina tarpeeksi kauan. Polymeerimateriaalit ovat yleensä edullisia, ja siksi niitä voidaan myös vaihtaa tietyn käyttöajan jälkeen. Kaupallisten uudentyyppisten polymeerien saatavuus, myös niiden jotka kestäisivät kompostointia hyvin, on valtavasti kasvanut ja mahdollistaa valintamahdollisuudet.

Kaasuläpäiseviä materiaaleja käytetään monissa sovelluksissa. Elintarviketeollisuudessa on esim. ollut vilkas polymeerimateriaalitutkimus, jossa pyritään vähentämään kaasuläpäisevyyttä (etenkin hapelle, ns. ”*barrier materials*”). Kaasuselektiivisiä materiaaleja tarvitaan myös polttokennoissa (esim. alkoholille, metanolille ja vedylle). Analyyttisen kemian sovelluksissa kaasuläpäiseviä kalvomateriaaleja on myös yleisesti käytetty. Ensimmäinen tunnettu sovellus oli Severinghaus-tyyppiset sensorit hiilidioksidille ja ammoniakille, jotka oli suunniteltu niiden kaasujen mittaamiseen liuoksesta. Käytetyt kalvomateriaalit näissä antureissa voivat olla PDMS, PTFE, PP tai PE (Severinghaus & Bradley 1958, Lopez & Rechnitz 1982). Toinen merkittävä analyttinen sovellus on ”Membrane Inlet Mass Spectroscopy” (MIMS), joka oli alun perin suunniteltu mittaamaan verikaasuja (happi, hiilidioksidi) *in vivo* jo 1960-luvulla (Woldring et al. 1966), mutta on nyt saavuttanut tärkeän aseman ympäristöanalytiikassa ja käymisprosessien monitoroinnissa (Mendes et al. 1996, Cooks & Kotiaho 1992). Kaikissa MIMS-sovelluksissa on käytetty ohuita polysiloksaanikalvoja (PDMS), joiden kaasunläpäisevyys voi olla 1000-kertainen muihin polymeerikalvoihin verrattuna, mutta ne eristävät veden hyvin pois. Tämä permeabiliteettiero mahdollistaa VOC-aineiden monitoroinnin hyvin kosteista kaasunäytteistä. Lisäksi PDMS-kalvoja lämmitetään useasti niin, että läpäisevyys kasvaa vielä paljon suuremmaksi.

Eri ympäristömonitorionnin sovelluksissa (myös kompostoinnissa) on viime aikoina alettu käyttää passiivisia näytteenottojärjestelmiä (”*semipermeable membrane devices*”, SPDMs: Södergren 1987, Petty et al. 2000, Rantalainen et al. 2000, Koistinen et al. 1998). SPDM koostuu pitkästä, ohuesta, hydrofoobisesta polymeeriputkesta, joka on täytetty liuoksella ja jonka liuoksessa on putken seinämään adsorboivia aineita (esim. lipidejä), jotka säätävät putken läpäisevyyden eri orgaanisille aineille. Strandberg et al. (1997) käyttivät SPDM:eja erilaisten myrkyllisten orgaanisten klooriyhdisteiden määrittämiseen kompostista (PCB, DDT, chlordanes, lindane, klooribentseenit, dieldrin). Materiaalina käytettiin low-density polyeteeniä (LDPE) ja liuoksena erilaisia trioleiinejä.

Polymeerimateriaalien kaasupermeabiliteettierot voivat olla erittäin suuria (Comyn, 1985). Materiaalin kaasuläpäisevyys (”*gas permeability*”) ja sen selektiivisyys (”*permselectivity*”) riippuvat suuresti kemiallisesta ja mesoskoopisesta rakenteesta. Polymeerien kaasuläpäisevyyden suunnittelu ja mallinnus on viime vuosina selvästi kehittynyt (Aoki 1999, Fried & Ren 2000). Huokoisessa aineessa, jossa huokoskoko on 5–500 nanometria, erottelu on yleensä seulontamekanismi (*ultrafiltration, microfiltration*). Nanohuokoisissa materiaaleissa (huokoskoko 1–5 nm) erotus perustuu seulontaan ja osmoosiin (”*Knudsen flow*”).

Ei-huokoisessa kalvoissa kaasujen läpäisevyys perustuu aineen liukoisuuteen kalvomateriaaliin ja diffuusion:

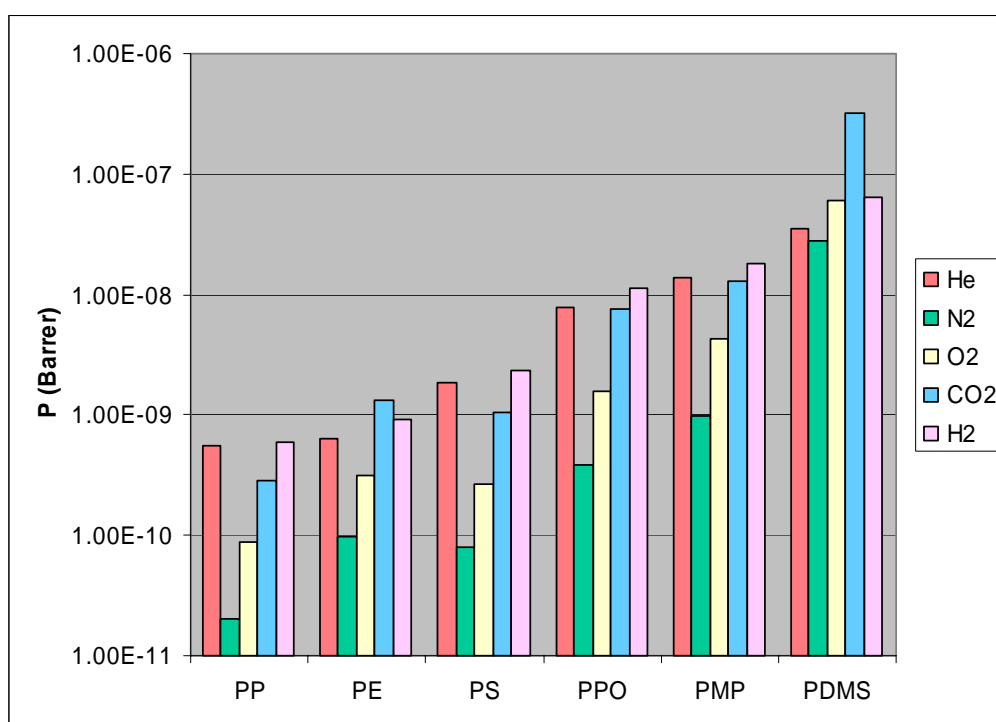
$$P = S \times D$$

jossa P on kaasuläpäisevyys ("permeability", jonka yksikkö on $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$, joka tunnetaan "barrer"-yksikkönä), S on liukoisuus ("solubility coefficient", yksikkö: $10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$) ja D diffuusiokerto (diffusion coefficient" yksikkö: $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Eri raporteissa kuitenkin löytyy myös muita yksiköitä eri paineyksiköille (esim. Pa, bar jne). Kaasuselektiivisyys (tai erotuskerroin) määritellään yleisesti jonkin analysoitavan kaasun (*permeant*) ja standardikaasun (monesti typen) läpäisevyyden suhteella (α):

$$\alpha = P_{\text{permeant}} / P_{\text{nitrogen}}$$

3.5.3 Tavallisten polymeerien kaasuselektiivisyys

Polymeerien kaasuläpäisevyys ja -selektiivisyys riippuu suuresti polymeerityypistä (kemialliset erot ja lisäaineet, esim. pehmittimet) ja siitä miten polymeeri on prosessoitu (morfologiset ja mesoskoopisen rakenteen erot, kuten tiheys, kiteisyys, orientointiaste). Kuuden peruspolymeerin läpäisevyys viidelle pienimmälle kaasumolekyylille on esitetty kuvassa 7, josta voi huomata, että eri peruspolymeerien välillä on varsin suuria eroja (Yasuda & Rosengren 1970).

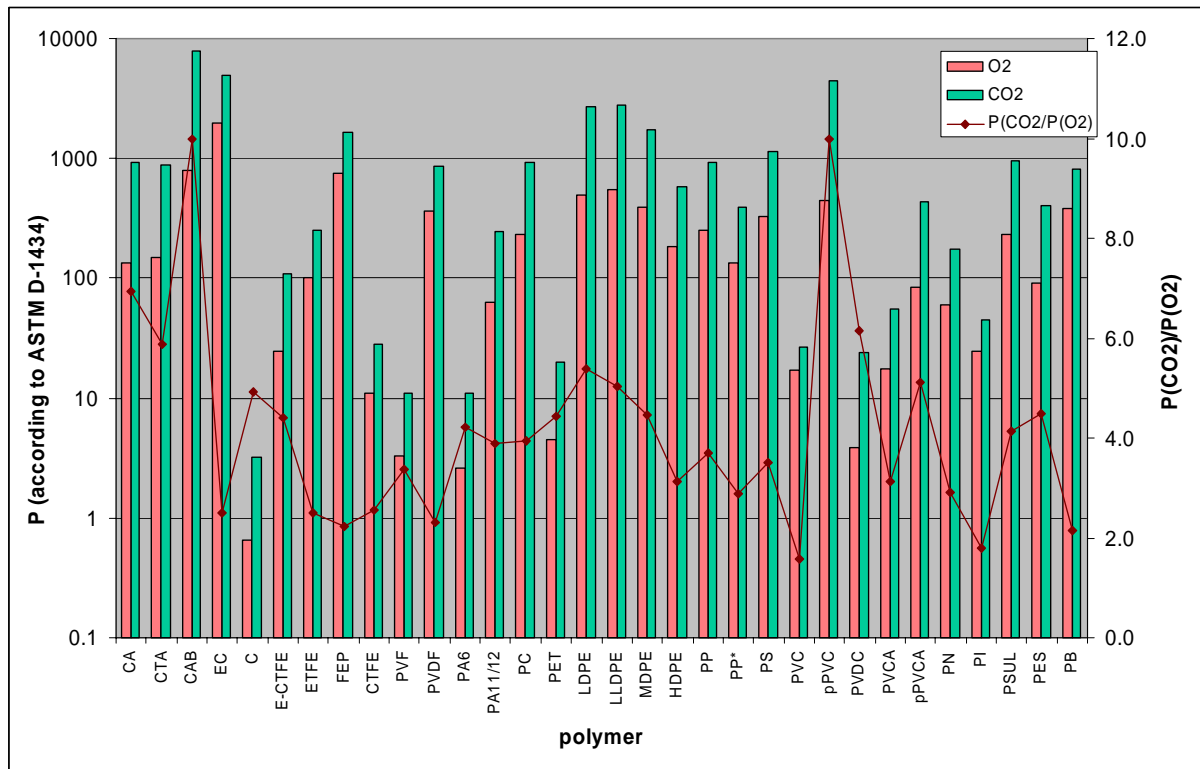


Kuva 7. Erilaisten kaupallisten polymeerien kaasuläpäisevyysarvot (Yasuda & Rosengren, 1970). PP = polypropeeni, PE = polyeteeni, PS = polystyreeni, PPO = polyfenyleenioksidi, PMP = polymetyylipenteeni, PDMS = polydimetyylisiloksaani.

Yleinen läpäisevyys kasvaa järjestyksessä: polypropeeni (PP) < polyeteeni (PE) < polystyreeni (PS) < polyfenyleenioksidi (PPO) < polymetyylipenteeni (PMP) < polydimetyhyylisiloksaani (PDMS). Vaikka yleensä vedyn ja hiilidioksidin läpäisevyys on suurempi kuin muiden kaasujen läpäisevyys, ja $P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2)$, voidaan kuitenkin havainnoida, että nämä peruspolymeerit jakaantuvat kolmeen eri ryhmään:

- (1) PS+PMP+PP+PPO, jossa $P(\text{H}_2) > P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2)$,
- (2) PE, jossa $P(\text{CO}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{He}) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2)$
- (3) PDMS, jossa $P(\text{CO}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{He}) > P(\text{N}_2)$.

Siis, kun valitaan PE, PDMS ja yksi muista polymeereistä voidaan periaatteessa erottaa (elektronisen nenän tapaan) He ja H₂ kaasuista N₂, O₂ ja CO₂. Kuvassa 8 on esitetty hiilidioksidin ja hapen läpäisevyysarvoja suuremmalle joukolle polymeerejä (arvot



Kuva 8. Polymeerien läpäisevyys hapelle ja hiilidioksidille (R. W. Tock 1983) ja CO₂-selektiivisyys ($P(\text{CO}_2)/P(\text{O}_2)$).

CA = selluloosa-asettaatti, CTA = selluloosa-triasetaatti, CAB = selluloosa-asettaattibutyraatti, EC = etyyli selluloosa, C = selluloosa, E-CTFE = etyleeni-chlorotrifluoroetyleeni kopolymeeri, ETFE etyleeni-tetrafluoroetyleeni kopolymeeri, FEP = fluoroetyleeni-propyleeni kopolymeeri, CTFE = polychlorotrifluoroetyleeni, PVF = polyvinylifluoridi, PVDF = polyvinylideenifluoridi, PA6 = Nylon 6, PA11/12 = Nylon 11 ja 12, PC = polykarbonaatti, PET = polyeteenitereftalaatti, LDPE = "low-density" polyeteeni, LLDPE = "linear low density" polyeteeni, MDPE = "medium density" polyeteeni, HDPE = "high density" polyeteeni, PP = polypropeeni, PP* = biakiaalisesti orientoitu polypropeeni, PS = polystyreeni, PVC = polyvinylidikloridi, pPVC = pehmitetty PVC, PVDC = polyvinylideeni-kloridi, PVCA = polyvinylidikloridi-asettaatti kopolymeeri, pPVCA = pehmitetty PVCA, PN = polynitriili, PI = polyimidi, PSUL = polysulfoni, PES = polyeetterisulfoni, PB = polybutyleeni.

otettu julkaisusta: R. W. Tock 1983). Yleensä erot ovat erittäin suuret (O₂: 0.65–2000, CO₂: 3.2–8000). Vaikka P(CO₂) on yleensä suurempi kuin P(O₂), hiilidioksidille suurin selektiivisyys happeen verrattuna saavutetaan selluloosa-asetaabityraatilla (CAB) ja pehmitetylle PVC:llä (pPVC). Sen sijaan pienin selektiivisyys CO₂:lle saavutetaan polyimidillä (PI) ja kovalla PVC:llä. Pehmittimen käyttö lisää hapen permeabiliteettiä 26 kertaa ja hiilidioksidin permeabiliteettiä 167 kertaa. Fluoropolymeereistä etenkin FEP ja PVDF ovat kiinnostavia niiden suhteellisen suuren läpäisevyyden ja kemiallisen kestävyuden ansiosta.

Kaasuläpäisevyys on kaasumolekyylin liukoisuus ja diffuusion tulo. Suuret polaariset orgaaniset kaasumolekyylit, kuten metyyli-etyyliketoni (MEK), joiden liukoisuus polaariseen polymeeriin on erittäin suuri, saavuttavat läpäisevyysarvoja, jotka voivat olla monta kertaluokkaa suurempia kuin pienimpien kaasumolekyylien arvot (taulukko 8.A). Samoin veden läpäisevyys voi olla, polymeerin hydrofiilisyydestä riippuen, joko erittäin pieni (esim. teflonilla) tai erittäin suuri (PVA) (taulukko 8.B). Ammoniakille selektiiviset kalvot sen sijaan voivat perustua ioninvaihtoperiaatteen esim. käyttämällä sulfonoituja fluoropolymeerejä (Tricoli & Cussler 1995).

Taulukko 8.A. Polybutadieeni-akrylonitriili, PBAN (35 %) kumin kaasuläpäisevyys eri kaasuille (Comyn 1985, s. 62).

Molekyylit	P (Barrer)	Molekyylit	P (Barrer)
N ₂	0.0042	H ₂ O	17,5
O ₂	0.016	MeOH	246
CH ₄	0.032	CCl ₄	465
Diisobutyleeni	0.045	Etyyliasettaatti	3280
He	0.084	Bentseeni	6050
H ₂	0.095	Metyylietyyliketoni (MEK)	6100
CO ₂	0.13		

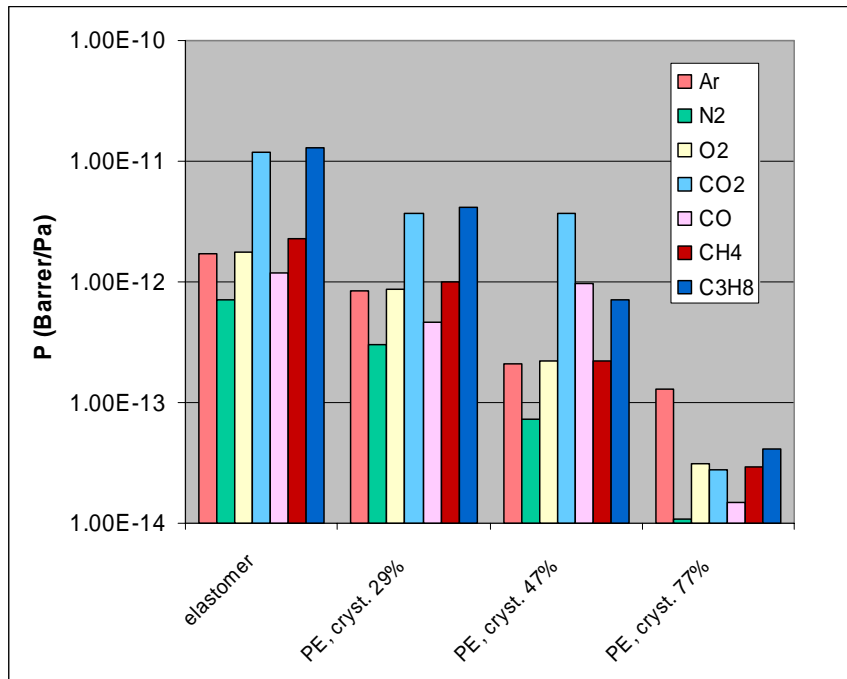
Taulukko 8.B. Eri polymeerien läpäisevyysarvot vedelle (Comyn 1985, s. 63). Polymeerien lyhennykset kuten kuvassa 8, PAN = polyakrylonitriili, PBD = polybutadieeni, PSB = polystyreeni-butadieeni, PBAN = polybutadieeni-akrylonitriili, PIP = Polyisopreeni, CA-DBP = selluloosa-asettaatti + 15 % dibutyylitalaatti.

Polymeeri	P (Barrer)	Polymeeri	P (Barrer)
PVDC (saran)*	0.3-1.0	PBD	47
PTFE	0.3	PSB	9
Butyylikumi	1.3	PBAN	15
PE)**	1.2-9.0	PIP	30
PP	5.1	PA66 (Nylon 66)	68
PVC	6,1	CA	550
PVCA	7.0	CA-DBP	740
PET (Mylar)	13	pEC	1300
PS	12	PVA	4200
PAN	13		

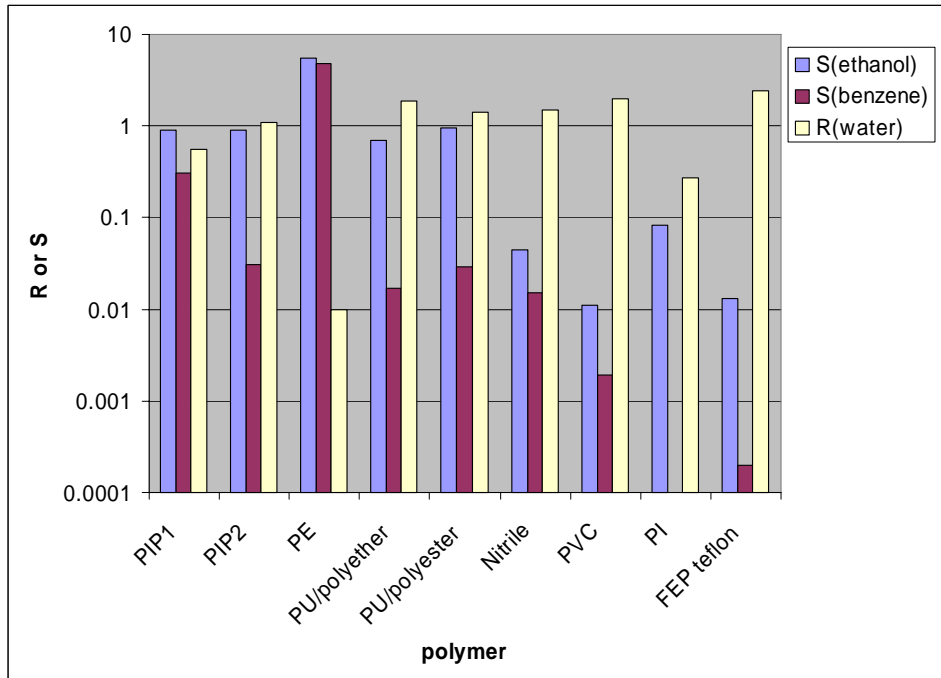
)* laadusta riippuen,)** tiheydestä riippuen

Kemiallisen rakenteen lisäksi polymeerien fyysinen olomuoto ja nanorakenne on tärkeää kaasuläpäisevyyden säätämiseksi. Esimerkiksi kiteisyysasteella on tietty merkitys, kuten esitetty kuvassa 9 (Michaels & Bixler 1961). Kuvasta havaitaan, että kiteisyyden lisääminen vähentää yleisesti kaasuläpäisevyyttä, mutta myös jonkin verran muuttaa kaasuselektiivisyyttä. (77-prosenttisessä kiteisessä PE:ssä läpäisevyys hapelle jää suuremmiksi kuin hiilidioksidille.)

Kuvassa 10 esitetään yhteenveto MIMS-analytiikassa testatuista polymeerimateriaaleista, joissa verrattiin etanolin ja bentseenin selektiivisyyttä ja veden vastetta referenssimateriaalina PDMS (Maden & Hayward 1996). Vaikka etanolin selektiivisyysvakio on yleensä suurempi kuin bentseenin, niissä arvoissa on suuria eroja. Ilmaisurajat ja vaste-ajat MIMS-sovelluksissa myös tutkittiin lämpötilan funktiona. MIMS-järjestelmissä nitrillikalvot eivät osoittautuneet kovin sopiviksi, koska polynitrilli (tavallinen materiaali laboratoriokäsitelmissä) oli mekaanisesti heikko ja sulaa nopeasti. Esim. 60 °C:n lämpötila on käytetty paljon PDMS-kalvoille, jolla nostetaan kaasuläpäisevyys halutulle tasolle. PVC-, PI- ja FEP-kalvot eivät antaneet riittäviä ilmaisurajoja ja aiheuttivat pitempiä vasteaikoja. PE:n ilmaisurajat ja vasteaika eivät riittäneet alkoholimittauksiin käymisprosesseissa, mutta mahdollistivat bentseenin mittauksen ympäristömonitoroinnissa. Pidempi vasteaika (ehkä maksimissa 1 tunti) sekä suurempi ilmaisuraja voidaan sallia teollisen kompostoinnin aikana, jolloin MIMS-menetelmä voi hyvinkin onnistua muidenkin polymeerimateriaalien kanssa kompostointilaitoksessa.



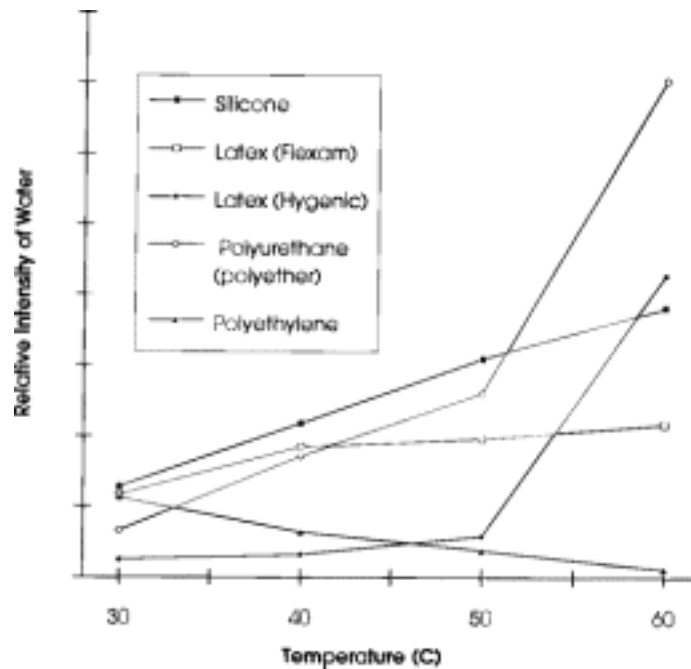
Kuva 9. Polymeerien kaasuläpäisevyys kiteisyyden funktiona (Michaels & Bixler 1961).



Kuva 10. Eri polymeerien kaasuselektiivisyys ja veden vaste verrattuna PDMS:ään (60 °C) (Maden & Hayward 1996).

3.5.4 Lämpötila-, pH- ja kosteusvaikutukset polymeerien kaasuläpäisevyydelle

Kun kompostointilaitoksessa prosessilämpötila, kosteus ja pH vaihtelevat suuresti ja nämä tekijät vaikuttavat myös polymeerien kaasuselektiivisyyteen, tarkastellaan tässä lyhyesti näitäkin ilmiöitä. Yleisesti kaasuläpäisevyys nousee lämpötilan funktiona normaalin aktivaatioenergian mukaan (*"pervaporation activation energy"*), jossa on termien ja entropiaosa. Nämä energiatermit voidaan määrittellä normaalin *Arrhenius*-käyrän kautta, jossa mitataan kaasuläpäisevyys lämpötilan funktiona. Joissakin tapauksissa (esim. veden ja hydrofobisen polymeerin interaktiossa) aktivaatioenergia voi olla negatiivinen, koska on olemassa suuri entropiavaikutus. Esimerkiksi MIMS-spektroskopiassa määritetyn veden vaste lämpötilan funktiona eri polymeerikalvoille on esitetty kuvassa 11 (Maden & Hayward 1996), jossa huomataan, että lämpötilariippuvuus on eri polymeereille erilainen, ja PE käyttäytyy PDMS:ään verrattuna päinvastaiseen suuntaan.



Kuva 11. Veden suhteellinen vaste eri polymeerikalvoilla lämpötila-alueella 30–60 °C (Maden & Hayward 1996).

Kun lämpötila vaikuttaa eri polymeereihin hyvin eri tavalla, se monimutkaistaa mittauksia kompostoinnin yhteydessä. Siis, näytteenottokalvo (tai -putki) pitäisi operoida korkeammalla vakiolämpötilalla (esim. 80 asteessa). Myös kosteuden vaikutus olisi silloin pienempi.

Yllä esitetyistä materiaaleista voidaan siis tehdä alustava yhteenveto semiselektiivisistä kalvomateriaaleista erilaisille kompostointiprosessin kaasumaisille analyteille, kuten on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Kompostoinnissa mahdollisesti esiseparointiin käytettävät semiselektiiviset kalvot eri prosessin kuvaaville kaasuille.

Analyytti	Polymeeri	Viitteet
O ₂	PDMS, PTFE, erikoispolymeerit	Tock 1983, Aoki 1999
CO ₂	PDMS	Tock 1983
H ₂ O/kosteus	PVA, PES	Comyn 1985
NH ₃	PP + Nafion	Tricoli & Cussler 1995
Etikkahappo	PDMS	Teeter et al. 1994
Etanoli	PIP+50%PMMA, PMSP+PDMS, PPP+PDMS graft copolymers	Comyn 1985, Aoki 1999
MEK	PBAN (35%),	Comyn 1985
Etyyliasettaatti	PBAN (35%),	Comyn 1985

4. Suoraan kompostista tehtävät mittaukset

Kompostointiprosessin seuraamiseen liittyviä oleellisia mittaussparametreja on koottu taulukkoon 10. Suoraan kompostista tehtävien mittausten suurimpana ongelmana on massan epähomogeenisyys eli miten voidaan tehdä edustavia mittauksia kompostimassasta. Tärkeimmät perusparametrit ovat kompostin lämpötila, kosteus sekä pH.

Taulukko 10. Kompostointiprosessin mittaussparametrit suoraan kompostimassasta tehdyistä mittauksista.

Mittaussparametrit	Kommentit
Lämpötila	Kertoo prosessivaiheesta tai prosessin ongelmista
Kosteus	Tavoitearvo 40–65%
PH	Kertoo prosessivaiheesta tai prosessin ongelmista
Redox	Mitä alhaisempi redox, sitä vähemmän kompostissa on happea
Johtokyky	Kuvaa kompostiin liuenneiden ionien (ravinteet, suola) määrää
Ammonium	Kompostin ammoniumpitoisuus on korkea raa'assa kompostissa
Nitraatti	Kompostin kypsyyssä nitraattipitoisuus kasvaa
DOC	Kuvaa liukoisten ravinteiden määrää kompostissa, laskee kompostoinnin edetessä
ATP	Adenosiinitrifosfaatti, kuvaa kompostin mikrobiaktiivisuutta
Entsyymiaktiivisuudet	Kuvaavat mikrobien aktiivisuutta, eri entsyymit ovat aktiivisia riippuen prosessivaiheesta sekä hajotettavasta materiaalista
Hapen kulutus	Kuvaa mikrobiaktiivisuutta
Kompostin rakenne	Vaikuttaa merkittävästi kompostointiprosessin etenemiseen

4.1 Mikrobiologinen aktiivisuus

Perusparametrien (kosteus, pH, redox, johtokyky, lämpötila) lisäksi eräs mielenkiintoinen mittaussuure on biologinen aktiivisuus. Biologisen aktiivisuuden mittaamisen ongelmana on mittauksen toteuttaminen suoraan kompostista. Yleensä mittaus suoritetaan niin, että kompostista otetaan näyte, joka analysoidaan laboratoriossa useimmiten vesiuutteesta. Potentiaalisia mittaussuureita ovat mm. ATP (adenosiinitrifosfaatti) sekä entsyymiaktiivisuudet. Entsyymiaktiivisuudet voivat olla sekä yleisaktiivisuutta tai spesifistä aktiivisuutta kuvaavia. Esimerkiksi fluoreskeiinidiasetaatin (FDA) hydrolysoituminen kuvaa kompostin yleisaktiivisuutta. FDA:ta hydrolysoivat useat entsyymiryhmät kuten lipaasit, esteraasit ja proteaasit. β -glukosidaasi puolestaan on kompostin hiilen kiertoon liittyvä hydrolyyttinen entsyymi, joka katalysoi selluloosan hajoamisen loppuvaihetta.

Biologista hapenkulutusta (BOD) on käytetty erityisesti jätevedenpuhdistusprosessien monitoroinnissa. BOD₅-arvolla tarkoitetaan sitä määrää liuennutta happea, joka tarvitaan orgaanisten yhdisteiden biokemialliseen hapettumiseen viidessä päivässä. Perinteinen BOD-testi on työläs ja aikavievä suorittaa, mutta BOD:n mittaamiseksi on kehitetty kemiallisiin, optisiin ja biologisiin reaktioihin perustuvia sensoreita (Bilitewsky & Turner 2000). Yoshida et al. (2001) käyttivät hapenkulutusta mittaavaa biosensoria kompostointiprosessin monitorointiin ja havaitsivat selvän korrelaation hapenkulutuksen ja kompostin kypsyyden välillä. BOD:n mittaaminen vaatii kuitenkin näytteenottoa ja vesiliuoksen valmistamista.

ATP-mittaus suoraan kompostista olisi erittäin kiinnostava, koska ATP on paras mahdollinen indikaattori mikrobien aktiivisuudesta. Parhaiten soveltuu luciferiini/luciferaasi-entsyymiin perustuva bioluminisenssimittaus (DeLuca 1978, Stanley 1992). Käytännössä voidaan saada myös reaaliaikaisia mittauksia, jos biomassassa on selvä vesifaasi. VTT:llä on jonkin verran kokemusta ATP:analyseista ympäristömittauksiin (Calder 1997, Jones 1998) ja VTT on esimerkiksi rakentanut ATP-analysaattorin paperinkoneiden bakteerikontaminaation (biofilmin) havaitsemiseen (kuva 12). Menetelmä kuitenkin käyttää kalliita reagensseja ja näytteenottojärjestelmä olisi monimutkainen kompostoinnin yhteydessä.



Kuva 12. VTT:n on-line ATP-bioluminisenssiin perustuva analysaattori.

4.2 Kompostin rakenne, kypsyys ja laatu

Komposti on rakenteeltaan monimutkainen sekoitus amorfisia, polymeerisiä ja polyelektrolyyttisiä orgaanisia yhdisteitä, joita on vaikea erottaa homogeenisiin fraktioihin ja joita on jopa vaikeaa määrittellä kemiallisesti. Kompostin lukuisat fraktiot ovat sekundaarisen orgaanisen synteessin tuotteita, jotka syntyvät orgaanisten aineiden mikrobiologisen hajoamisen tuloksena (Pullicino 2002). Kypsän kompostiin tarvittavat humusaineet ("humic substances", HS) muodostavat noin 60–80 % kompostin orgaanisen aineen massasta, jonka molekyylipaino on 200–300 000. Humusaineet voidaan jakaa 3 eri ryhmään niiden liukoisuuden perusteella:

1. fulvohapot ("fulvic acids" FA), joiden molekyylipaino on 1 000–5 000 ja jotka liukenevat yleensä hyvin
2. humushapot ("humic acids" HA), molekyylipaino 10 000–100 000 ja jotka syntyvät fulvohapoista polymerisoimalla esterisidosten kautta. Humushapot liukenevat emäksiin, mutta ei happoihin
3. humiinit ("humin"), jonka molekyylipaino on suurempi kuin 100 000 ja jotka muodostuvat kun humushapot adsorboivat/sitovat epäorgaaniseen kantaja-aineisiin. Humiini ei liukene happoihin tai emäksiin, ja se on myös vaikeasti hajoava.

Muut orgaaniset aineet kompostissa ("non-humic substances", NHS) ovat yleensä polysakkaridit, peptidit, aminohapot, rasvat, vahat ja orgaaniset hapot. Näitä aineita kuitenkin ei ole kypsässä kompostissa enää kovin paljon.

Kompostin laatu määritellään yleensä sen stabiilisuuden ja kypsyuden mukaan. Kypsyys yleensä viittaa kompostin vähäiseen fytotoksisuuteen kun sitä käytetään maanparannuksessa. Stabiilisuus yleensä viittaa biologiseen jäännösaktiivisuuteen ja riippuu kompostissa saavutetusta hajoamisasteesta.

Kompostin orgaanisen aineen muutoksia on mitattu monella eri tavalla, ja eräät menetelmät antavat myös mahdollisuuksia reaaliaikaiseen kypsyuden/laadun mittaamiseen, kuten esim. on-line FT-IR. Käytännössä redoxpotentiaalimittaus ei näytä olevan käyttökelpoinen tapa kuvata kompostin kypsyyttä, (Mathur et al. 1993). Viimeisissä tutkimuksissa on käytetty lähinnä termistä analyysiä (differential thermal analysis, DTA tai differential scanning calorimetry, DSC), FT-IR ja ¹³C-NMR (Dell'Abate 1998, 2000, Chefetz et al. 1998a, 1998b, Hsu & Lo 1999). Joitakin näistä on kuitenkin vaikea soveltaa prosessin ohjaukseen.

Kompostin rakenne voidaan mahdollisesti helpommin karakterisoida impedanssispektroskopian avulla. Impedanssispektroskopialla mitataan materiaalien impedanssi (Z) tai admittanssi (Y) eri taajuuksilla, jolla voidaan määrittää materiaalin dielektrisyysvakio (*permittivity*, ϵ) ja johtavuus (*conductivity*, σ) taajuuden funktiona (Kell 1987, Macdonald 1987). Impedanssi-spektroskopiaa on jo pitkään käytetty solujen määrittämiseen biomassassa, ja Aber Instruments on kehittänyt äskettäin uuden biomassamonitorin (Biomass monitor 220, www.aber-instruments.co.uk), joka perustuu impedanssimittauksiin yhdistettynä neuroniverkon laskentamenetelmiin (Nicholson et al. 1996).

4.3 Lämpötila

Lämpötilan mittaus on periaatteessa yksinkertaisin ja hyödyllisin parametri kompostoinnin seurannassa, kuitenkin yhdistettynä muihin parametreihin (Noguiera et al. 1999). Lämpötilan kuvaus lämpökameralla mahdollistaisi vielä enemmän prosessinhalintamahdollisuuksia.

4.4 Kosteus

Kiinteän aineen kosteusmittauksissa käytetyt menetelmät voidaan yleisesti jakaa suoriin ja epäsuoriin (Nummila et al. 2000). Suorissa menetelmissä vesi poistetaan näytteestä kuivaamalla tai jollakin fysikaaliskemiallisella tavalla ja kosteuspitoisuus määritetään punnitsemalla. Epäsuorissa menetelmissä kosteutta ei poisteta näytteestä, vaan veden määrä pyritään selvittämään mittaamalla jotakin kosteudesta riippuvaa parametria. Suorilla menetelmillä absoluuttinen kosteuspitoisuus voidaan määrittää tarkasti ja luotettavasti, mutta ne ovat liian hitaita prosessien ohjaukseen ja työläitä suorittaa. Suoria kosteusmittausmenetelmiä ovat mm. gravimetriset menetelmät (kuivaus uunissa, infrapunasäteilyllä tai mikroaallolla ja senjälkinen punnitus), Karl Fischer -titraus, kalsiumkarbidimenetelmä, azeotrooppinen tislauk, kaasukromatografia sekä refraktometria.

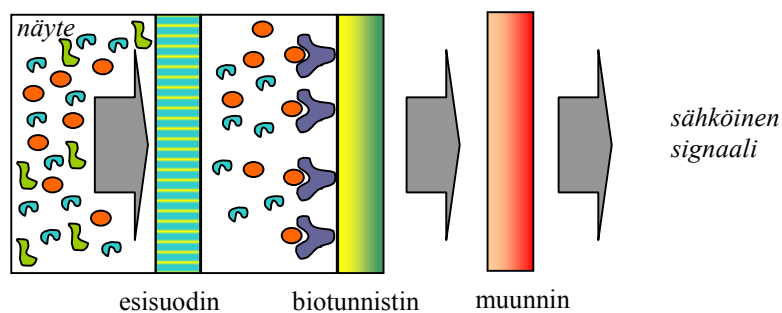
Epäsuorat mittaukset ovat yleensä nopeita ja mahdollistavat prosessien kosteuspitoisuuden on-line-seurannan ja ohjaamisen. Veden sitoutuminen kantaja-aineeseen, kuten kompostimateriaaliin, rajoittaa oleellisesti useiden epäsuorien mittausmenetelmien tarkkuutta. Menetelmä täytyy kalibroida erikseen kullekin kantaja-aineelle. Lisäksi mitattava parametri muuttuu usein myös muiden tekijöiden kuin kosteuden seurauksena, joiden vaikutus on määritettävä ja korjattava. Epäsuoria kosteusmittausmenetelmiä ovat mm. materiaalin sähköisten parametrien mittaus, kuten johtavuus tai permittiivisyys, tiheysmittaukset, ultraäänimittaukset, NMR-spektroskopia ja neutronisirona.

Epätarkkuudestaan huolimatta sähköisen johtokyvyn mittaaminen on yleisimmin käytetty menetelmä määrittäessä maaperän yms. kosteuspitoisuutta. Menetelmä soveltuu hyvin myös kompostin kosteuspitoisuuden monitorointiin, vaikka mittauksen absoluuttitarkkuus on keuhko. Johtokykyyn perustuvia kosteusmittareita on nykyään hyvin saatavilla eri valmistajilta.

4.5 Bioanturit

4.5.1 Bioanturin määritelmä

Bioanturit ovat kemiallisia antureita, jotka käyttävät hyväksi luonnossa esiintyviä selektiivisiä molekyylejä kiinteänä ja tunnistavana osana anturia. Itse anturi voi olla optinen, sähkökemiallinen, pietsosähköinen, kalorimetrinen tai muu detektor, joka voi olla laite tai siru tai osa sirua (Kress-Rogers 1997, Turner et al. 1987, Göpel et al. 1991). Biomolekyylina käytetään yleisesti entsyymejä, vasta-aineita tai (membraani)reseptoreita (Subrahmanyam et al. 2002). Myös voidaan käyttää kokonaisia mikrobeja tai kudoksia biosensoreissa (kuva 13). Useasti biomolekyylit eivät ole suoraan kosketuksissa näytteen kanssa, mutta se on suojamembraanin avulla eristetty ulkoisesta ympäristöstä, jolloin se suojaa anturia likaantumislta ja mekaaniselta vahingoittumiselta, ja mahdollistaa analysoitavien molekyylin ("analyyttien") esiseparoinnin. Esisuodin kuitenkin aiheuttaa jonkin verran vasteajan pidentämistä ja herkkyuden vähentymistä, mutta laajentaa anturin lineaarista mittausaluetta.



Kuva 13. Bioanturin periaatekuva.

Biosensoreiden ehdottomana etuna on niiden selektiivisyys ja herkkyys sekä niiden soveltuvuus etämittauksiin. Biosensoreita on käytetty lähinnä lääketieteellisissä sovelluksissa ja diagnostiikassa, mutta tulevaisuudessa ne voivat yleistyä myös muihin käyttötarkoituksiin, kuten bioprosessimittauksiin (Ferreira et al. 2001, Niculescu et al. 2002). Ympäristöanalytiikassa biosensoreita on hyödynnetty esimerkiksi BOD-mittauksissa, ilman epäpuhtauksien monitoroinnissa, raskasmetallimäärityksissä sekä erilaisten haitta-ainepitoisuuksien analysoinnissa (Karube & Noruba 2000, O'Sullivan & Alcock 1999, Rogers 1995).

4.5.2 Kaupallistetut bioanturit

Bioanturiteknologian tärkeämmät kaupallistetut sovellukset on kuvattu taulukossa 11. Tämä taulukko osoittaa, että bioanturi-käsite on hyvin laaja. Parhaiten tunnetut bioanturit ovat glukoosioksidaasilla tai glukoosidehydrogenaasilla toimivat glukometrit, jotka diabeetikot käyttävät päivittäisissä glukoosimittauksissa. Vähän aikaa sitten näissä antureissa käytettiin vielä suurelta osin kertakäyttöliuskoja, johon piti sormenpiston avulla saada pieni tippa verinäytettä. Nykyään on jo saattavilla jatkuvatoimisia glukoosiantureita. Esimerkiksi Minimed on kehittänyt ihon alla mittaavan glukoosianturin, joka on jo varsin laajasti käytössä.

Glukoosiantureiden rinnalle on tullut markkinoille kirjava joukko optisia bioanturijärjestelmiä, joita yleensä käytetään laboratoriolaitteena, joiden avulla tutkitaan biomolekyylien interaktioita reaaliajassa, ilman leima-aineiden käyttöä ("real-time biointeraction analysis", BIA). Myös pietsosähköisiä ilmaisumenetelmiä on ilmestynyt samaan tarkoitukseen.

Taulukko 11. Kaupallisiin bioanturiteknologiaan perustuvia tuotteita ja tuottajia (Newman et al. 2000, Bilitewski ja Turner 2000, VTT:n tutkijoiden omat tiedot).

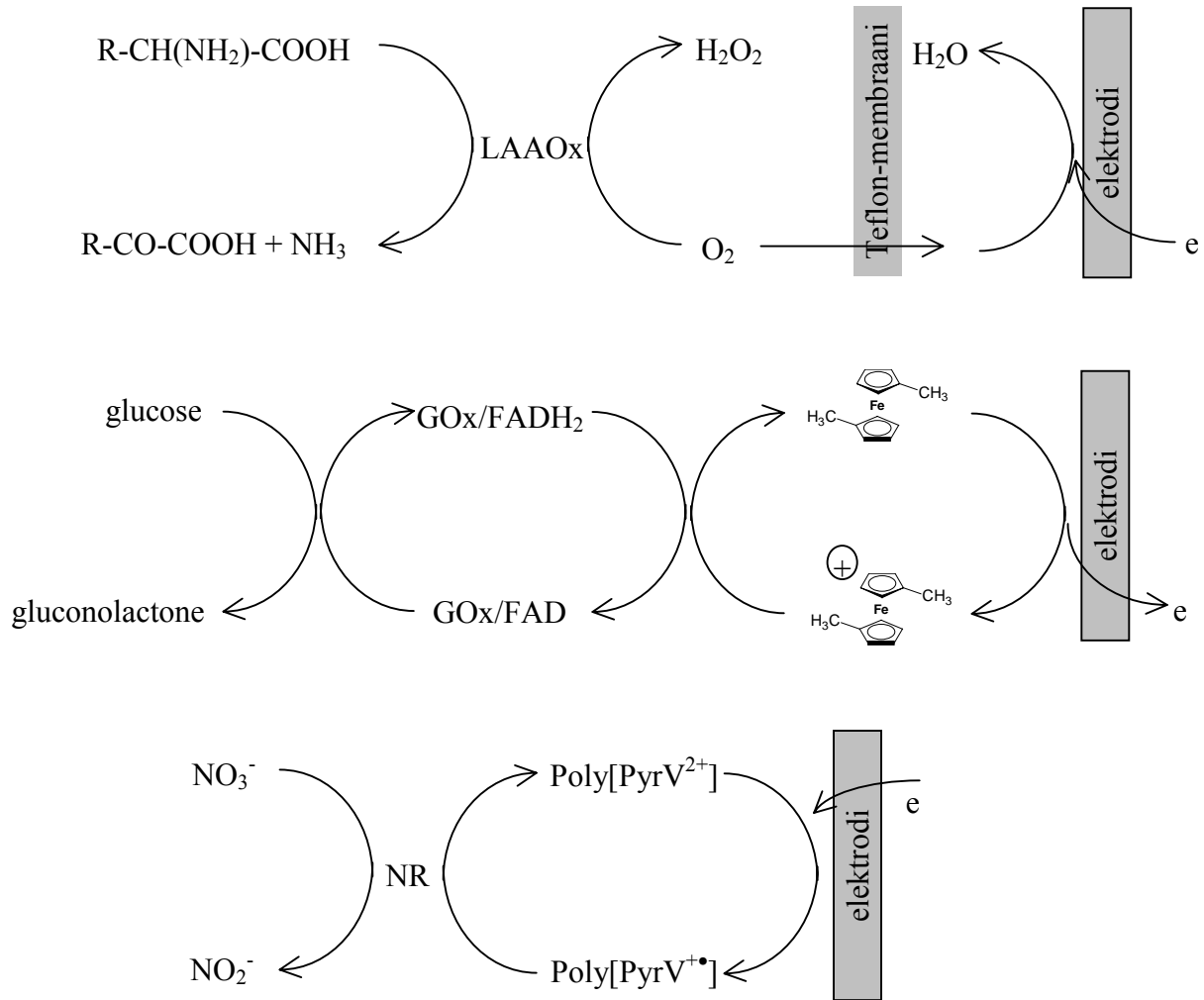
Valmistaja	Tuotenimi	Bioanturityyppi	Analyytit	Internet-osoite
”Top Ten”				
Abbot Laboratories	ExacTech and Precision QID	Amperometrinen entsyymianturi	Glukoosi	www.abbott.com
Bayer Diagnostics/ Kyoto Daiichi/ Menarini	Glucometer + microlet	Amperometrinen entsyymianturi	Glukoosi	www.bayerdiag.com
Roche Diagnostics	Accu-Chek + Accutrend	Amperometrinen entsyymianturi	Glukoosi	www.roche-diagnostics.com
Lifescan (Inverness Medical)	Fast-Take, Pocket Scan, EuroFlash and One Touch Ultra	Amperometrinen entsyymianturi	Glukoosi	www.invernessmedical.com
Molecular Devices	Threshold	Immunoassay DNA assay	Immunomääritykset	www.moleculardevices.com
i-STAT	i-STAT järjestelmä	Miniaturisoitu potentiometrinen, amperometrinen tai konduktimetrinen mittaus	Ym. glukoosi, creatiniini, laktaatti, urea	www.i-stat.com
Biacore	Biacore X, 1000, 2000, 3000, S51	SPR:ään perustuva anturi biologisten sitoutumisreaktioiden analysointiin	Proteiinit + lääkeaineet	www.biocore.com
YSI	YSI 2300 STAT Plus, YSI 2700 YSI 1500 Sport	Verianalysointorit	Glukoosi, laktaatti	www.ysi.com
Eppendorf	ABIO plus, ja BIOSEN 5130	Verianalysointorit	Glukoosi, laktaatti	www.eppendorf.com
Nova Biomedical	Nova 1 – Nova 16	Entsyymielektrodi	Glukoosi, laktaatti, glutamiini, glutamaatti	www.novabiomedical.com
Muita				
Affinity Sensors	Iasys	Optinen, resonant mirror	Proteiinit + lääkeaineet	www.affinity-sensors.com
IBIS Technologies BV Winsor Scientific Ltd	IBIS	SPR, vibrating mirror	Proteiinit + lääkeaineet	www.windsor-ltd.co.uk
Texas Instruments	SPREETA	Integroitu SPR	Proteiinit + lääkeaineet	http://www.ti.com/sc/docs/products/msp/control/spreeta/index.htm
TechnoBioChip	Libra	Pietsosähköinen	Proteiinit + lääkeaineet	www.technobiochip.com
Qsense	QCM-D	Pietsosähköinen	Proteiinit + lääkeaineet	www.qsense.se
Abtech Scientific Inc	BioSenSys, ToxSen, EnVOCSys	Bioanalyttiset ja ympäristö-analysointorit	Veri, lääkeet, toksisuus, VOC:t	www.abtechsci.com
Nissin MiniMed	BOD sensor CGMS System	Jatkuva glukoosimittaus ihon alta	Glukoosi	www.minimed.com
Cygnus	GlucoWatch (kehitteillä)	Ei-invasiivinen glukoosimittaus perustuu käänteisiosionoforeesiin ihon läpi	Glukoosi	www.glucoWatch.com

4.5.3 Bioantureiden ominaisuudet

Ideaalinen bioanturi antaa vasteen, joka on suoraan verrannollinen analyytin konsentraatioon, pystyy suoraan mittaamaan näytteestä ja pystyy seuraamaan konsentraatiomuutokset reaaliaikaisesti (Scheller et al. 2001). Tämän ideaalin mukaiset bioanturit ovat vielä kovin harvinaisia. IUPAC on pari vuotta sitten asettanut tiukempia rajoja bioanturikäsitteelle. Minimivaatimus on nykyään, että bioanturi pystyy antamaan nopean (reaali-aikaisen) määrittelyn *ilman reagenssien lisäystä*, ja jos on kyse vain yhdestä mittauksesta, anturi tulisi kutsua kertakäyttöbioanturiksi ("single-use biosensor") (Thévenot et al. 1999). Käytännössä jatkuvatoimisia antureita pystytään tekemään vain, kun tunnistava biomolekyyli on jatkuvatoiminen (esim. kun käytetään entsyymejä tai mikrobeja/kudoksia, joissa on jatkuva metabolismi). Muussa tapauksessa, bioanturi pitäisi osata "regeneroida", ja vielä ilman reagensseja. Tämä pätee erityisesti affiniteettiantureille (esim. kun käytetään vasta-aineita).

Biomolekyylien integroiminen mittalaitteeseen tai "immobilisoiminen" sirun pintaan ei ole aina ongelmaton. Bioantureiden käyttöikä on tästä syystä useasti hyvin lyhyt, etenkin kun mitataan suoraan näytteessä. Päälystysmenetelmä pitää aina optimoida. Herkkyyttä ja stabiilisuutta voidaan kasvattaa, mutta kuitenkin vain rajoitetusti (Albers et al. 2001). Uusien biosensoreissa käytettävien materiaalien (kopolymeerit ja sooligeelitekniikat) kehittyessä pystytään myös lisäämään biosensoreiden käyttöikää ja toimivuutta kompleksisissa ympäristöolosuhteissa (Pandey et al. 2001, Katrlík et al. 1998, Zhang et al. 2000, Boujtita et al. 1996, 2000, Cai et al. 1997). Kuitenkin tällä hetkellä parhaimmissa tapauksissa bioanturia voidaan käyttää pari kuukautta laboratorioolosuhteissa (MacGraith et al. 1995).

Kaikkein tunnetuin bioanturityyppi on entsyymianturi, ja sen toimintaperiaate on yleensä sähkökemiallinen, kalorimetrinen tai optinen. Entsyymireaktiot ovat periaatteessa jatkuvatoimisia, koska ne perustuvat katalyysiin. Amperometrinen entsyymianturi voidaan tehdä eri tavalla, ja mittaus on mahdollista sekä liuoksesta että kaasufaasissa (Park et al. 1995, 1999). Ensimmäinen tyyppi perustuu ko-substraatin amperometriseen ilmaisuun. Esim. hapen kulutusta tai muodostumista voidaan mitata Clark-kennolla, ja sitä voidaan silloin yhdistää happea tuottavaan tai kuluttavaan entsyymiin. Näihin antureihin käytetään yleisesti oksidaasi-entsyymejä, kuten L-aminohappo-oksidaasia ja glukoosi oksidaasia, mutta voidaan myös käyttää reduktaseja (kuva 14) (Morales et al. 1998). Toinen entsyymielektrodityyppi perustuu dehydrogenaasientsyymien toimintaan, jossa NAD^+ hapetetaan modifioidulla elektrodilla (Chi et al. 1994, Dennison et al. 1996, Garcia Mullor et al. 1996, Malinouskas et al. 1978).



Kuva 14. Erilaisten amperometrinen entsyymiantureiden toimintaperiaate. (A) *L*-aminohapon detekointi oksidaasientsyymin (LAAOx) ja Clark-kennon avulla, (B) glukosin detekointi glukosioksideasilla (GOx/FAD) käyttämällä redoxmediaatorina dimetyyliferroseenia (Cass et al. 1984), (C) nitraatin detekointi nitraattireduktaasi (NR) entsyymilla polypyrroli-viologeenin (Poly[PyrV]) avulla (Cosnier et al. 1997).

4.5.4 Biosensoreiden käyttömahdollisuudet kompostointiprosesseissa

Biosensoreiden käyttö kompostointiprosessissa on myös kiinnostava, mutta on nykyään vielä erittäin vähän tutkittua. Sähkökemialliset tai (mikro)kalorimetriset entsyymianturit (tai mikrobianturit) ovat kaikkein houkuttelevimpia anturityyppejä, koska ne antavat reaaliaikaista ja spesifistä mittaustietoa. Kompostoinnin yhteydessä on periaatteessa mahdollista käyttää entsyymiantureita seuraaviin analyytteihin:

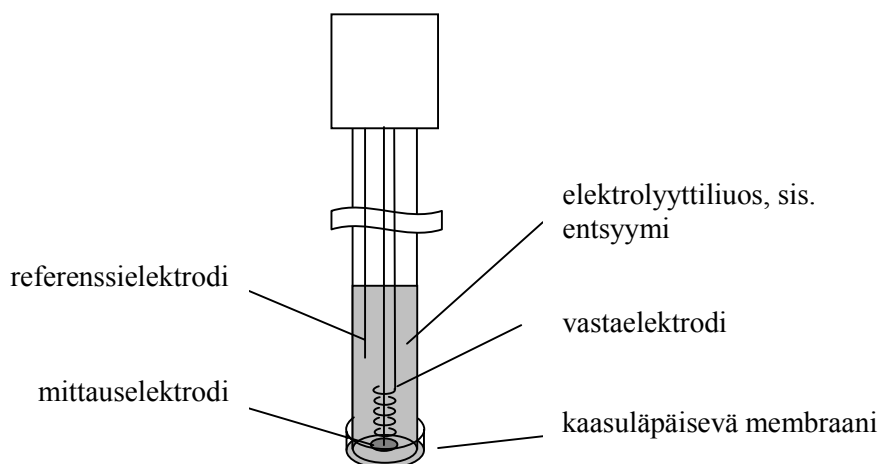
- ◆ nitraatti
- ◆ etanoli
- ◆ aminohapot
- ◆ etikkahappo

Biosensoreiden käyttö prosessin jatkuvassa seurannassa on kuitenkin vielä suurelta osin yksittäisten laboratoriotyyppien varassa (esim. alkoholin jatkuva mittaus fermentaatioprosesseissa). Kaupallisia elektrodeja tai laitteita, joita voitaisiin soveltaa kompostointiin, ei vielä ole markkinoilla.

4.5.5 Kaasumaiset analyytit

Kaasumaiset yhdisteet ovat kompostin monitoroinnissa tärkeitä. Kaasumaisia aineita vapautuu jatkuvasti kompostimassasta. Koska tärkeimpien kaasumaisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet ovat usein korkeita, spesifinen ilmaisu entsyymiantureilla on periaatteessa mahdollista. Lisäksi laitosmaisessa kompostoinnissa ilmastus mahdollistaa prosessin jatkuvan seurannan. Kompostoinnin aikana tapahtuvat lämpötilan ja pH:n muutokset eivät ilmatilasta tehtäviin mittauksiin vaikuta niin voimakkaasti kuin jos mittaus tapahtuu suoraan kompostista. Tällaisessa tapauksessa anturin termostoiminen on myös helpompaa.

Kaasuihin soveltavassa bioanturirakenteessa käytetään puoliläpäiseviä kalvoja, joiden takana on 2- tai 3-elektrodikkenno ja jotka sisältävät lisäksi entsyymimembraanin tai entsyymiä liuoksessa (kuva 15). Periaatteessa sisäisen liuoksen pH:n ja lämpötilan muutoksia voidaan seurata ja anturin vaste voidaan kompensoida.



Kuva 15. Kaasuherkän entsyymianturin mittauskenno. Amperometrinen mittaus tapa sisältää mittauselektrodi lähellä kaasuselektiivinen semi-permeaabeli membraania, vasta-elektrodi (esim. platinaa) ja referenssielektrodi (esim. Ag/AgCl).

4.5.6 Nestemäiset ja liuoksessa olevat analyytit

Vaikka nestemäisten ja liuoksissa olevien analyyttien määrittäminen kompostin mas-
sasta on suhteellisen hankalaa, biosensoreita on mahdollista soveltaa myös erälle kom-
postointiprosessin aikana esiintyvien ionien ja pienten metabolisten merkkiaineiden
detektointiin. Parhaiten soveltuvat suorat entsyymianturit, mutta myös enemmän analy-
saattorityyppistä laitetta voidaan käyttää. Analyysaattorijärjestelmät ovat kuitenkin suh-
teellisen kalliita. Ne voivat vaatia reagenssin jatkuvaa syöttöä, kalibrointia ja muita
huoltotoimenpiteitä, kuten pumppujen ja venttiilien ylläpitoa.

4.5.7 Mittausolosuhteet

Vaikka biosensoreiden käyttö kompostointiprosessin monitoroinnissa on erittäin kiin-
nostavaa, niitä ei vielä esiinny kirjallisuudessa. Syy on kompostoinnin yhteydessä
esiintyvät suuret pH-, lämpötila- ja kosteusvaihtelut, jotka hankaloittavat bioantureiden
toimintaa: ilmaisimet tulisi asettaa vakiolämpötilaan ja suojata puoliläpäisevällä mem-
braanilla, jonka tulisi kestää hyvin kompostointiolosuhteet.

Suuret lämpötilavaihtelut vaikuttavat kuitenkin suuresti entsyymiaktiiviteettiin, ja anturi
pitäisi silloin asettaa vakiolämpötilaan, joka mahdollistaa entsyymille optimaalisen
lämpötilan asettamisen. pH-vaihteluja voidaan jonkin verran vähentää elektrolyytti-
liuoksen puskuroinnin avulla. Lämpötilan säätömahdollisuus antaa kuitenkin pienen
lisäedun: se mahdollistaa entsyymiaktiivisuuden optimoinnin, mutta lisää huomattavasti
anturin hintaa. Etenkin kirjallisuudessa esitettyjen prototyyppien entsyymimembraanin
stabiilisuutta tulisi kehittää edelleen huomattavasti. Sooli-geelitekniikka näyttää olevan
tällä hetkellä kiinnostavin entsyymien immobilisointitapa. Kosteusvaihtelut eivät yleen-
sä häiritse entsyymiantureiden toimintaa, mutta niiden kuivumista tulisi välttää.

4.6 Mikrosensorit ympäristötutkimuksessa

Mikro-organismeille merkittävän maailman mittakaavaa voidaan kuvata mikrometreis-
sä. Monet mikrobit eivät useimmiten esiinny yksittäisinä soluina vaan tarttuvat toisiin,
muodostavat biofilmejä ja erilaisia aktiivisia pesäkkeitä ns. ”Hot spots”, joissa mikrobit
vaikuttavat tehokkaasti ympäristöönsä (Amann & Kühn 1998). Tällaisissa mikrobiyhteis-
söissä vallitsee fysikaalis-kemiallisia gradientteja suuruudeltaan mikrometreistä milli-
metreihin, jotka vaikuttavat mikrobiaktiivisuuteen ja toisaalta taas muuttavat mikrobien
ympäristöä. Näitä vuorovaikutussuhteita voidaan tarkastella mikrosensoreilla.

Mikrosensorit, joiden kärjen halkaisija on $< 1 \mu\text{m}$, on kehitetty mikrobiologisiin tutkimuksiin ja niillä voidaan tutkia mikrobiyhteisöjen toimintaa ”häiriintymättömistä” näytteistä. Mikrosensoreilla mitattavia suureita ovat pH, lämpötila, diffuusiokyky, virtaus, O_2 , CO_2 , H_2 , H_2S , NO_3^- , NO_2^- , NO , NH_4^+ , CH_4 , Ca_2^+ , S_2^- , glukoosi, DOC, VFA, fluoresenssi ja valon säteily (Amann & Kühl, 1998, Kühl & Revsbech, 2000, Revsbech & Jørgensen, 1986, Meyer et al. 2002a).

Mikrosensorien toiminta voi perustua erilaisiin tekniikoihin; sähkökemialliset, optiset, ja bioanturit (Kühl & Revsbech, 2000). Sähkökemialliset mikrosensorit voidaan jakaa seuraavasti; 1) Ag/Ag^+ puolikenno, 2) ioninvaihtoon perustuvat elektrodi, 3) katodit tai anodit (jatkuva tai vaihtuva polarisaatio tai polarisoimaton) ja 4) Clark-tyyppinen kaasusensori. Optiset mikrosensorit jaetaan kuituoptisiin mikroantureihin, jotka mittaavat valon intensiteettiä, spektriä tai fluoresenssia ja kuituoptisiin mikrosensoreihin eli mikro-optrodeihin, joilla mitataan fysikaalis-kemiallisia muuttujia optisten muutosten kautta. Tällainen optinen muutos voi olla esimerkiksi mikrosensoriin immobilisoidun indikaattoriväriaineen värin muutos. Jos elektrokemiallista reaktiota edeltää biologinen reaktio, on kyseessä mikrobioanturi. Mikrobioanturin toiminta voi perustua joko entsyymien (esim. glukoosisensori) tai kokonaisten solujen (esim. CH_4 , NO_3^- , NO_2^- , VFA ja DOC-sensorit) toiminnan muutosten seuraamiseen.

Mikrosensoreita on hyödynnetty hyvin eri tyyppisissä ympäristötutkimuksissa (<http://biology.au.dk/microb.eco/research/research.html>). Mikrosensoreita on käytetty paljon sedimenttien mikrobitoiminnan ja fysikaalis-kemiallisen tilan kartoittamisessa (Kühl & Revsbech 2000, Lorenzen et al. 1998, Meyer et al. 2001). Meyer et al. (2002b) kuvasi VFA-mikrosensorin kehitystä jätevesien puhdistuslaitoksen biofilmien anoksisen mikroympäristön tutkimuksen yhteydessä, jossa tarkasteltiin anaerobisen hajoamisen aikana syntyviä VFA-pitoisuuksia (asettaatti, propionaatti, isobutyraatti ja laktaatti). Edellä mainitun tyyppinen VFA-sensori on mahdollista suunnitella ja valmistaa myös makrosensori-mittakaavassa. Tutkittaessa monimutkaisia mikrobiyhteisöjä mikrosensoreilla voidaan tarkastella yhteisön mikrobiaktiivisuuksia ja ympäristön fysikaalis-kemiallista tilaa. Yhdistämällä nämä havainnot molekyylibiologisiin menetelmiin voidaan tarkastella mikrobiyhteisön rakennetta ja toimintaa suhteessa solujen aktiivisuuteen ja mikroympäristön muutoksiin (Amann ja Kühl 1998). Tällä tavoin on tutkittu esimerkiksi ammoniumia hapettavien organismien toimintaa biologisessa suodattimessa ja tutkittu maanäytteitä (<http://biology.au.dk/microb.eco/research/research.html>). Nitriitti-nitraatti mikrobioanturilla seurattiin nitrifikaatio- ja denitrifikaatioprosessien kulkua maa-lantarajapinnassa (Meyer et al. 2002a).

Kaupallisia mikrosensoreita markkinoivat mm. Unisense A/S Microsensor Development and Consulting (diffuusiosensori, vetysensori, virtausnopeussensori, NO-sensori, happisensori, pH-elektrodi, redox-elektrodi, sulfidisensori, lämpötilasensori:

<http://www.unisense.com>, Diamond Electrodes Inc. (O₂⁻, pH, S₂⁻, LIX) ja MasCom GmbH (O₂⁻, pH, S₂⁻, redox ja H₂S) (Kühl & Revsbech 2000).

4.7 Langaton tiedonsiirto

Langattomalla tiedonsiirrolla tarkoitetaan mittausinformaation siirtämistä kompostissa olevasta anturista keskusyksikköön radiosignaalin avulla. Näin kommunikoidaan anturia kutsutaan etäanturiksi. Langattomassa tiedonsiirrossa on otettava huomioon useita reunaehtoja. Niistä tärkeimpiä ovat viranomaisten sallimat taajuusalueet, tehotasot ja kais-tanleveydet. Lisäksi vaikuttavat antennien koko, kompostimateriaalin vaimennus, etä-anturin tehontarve, kommunikaatioprotokollan mutkikkuus yms.

Taulukko 12. Eräitä yleisesti Euroopassa etäanturisovelluksiin sallittuja radiotaajuus-kaistoja ja niiden rajoituksia.

Kaista [MHz]	ISM ¹	Sallittu teho[W]/ magneettikenttä	Duty Cycle	Kanavaväli	Maksimi kaijanleveys
6.765– 6.795	k	42 dBmA/m @10 m	Ei	Ei	30 kHz
7.400– 8.800	e	9 dBmA/m @10 m	Ei	Ei	1400 kHz
13.553– 13.567	k	42 dBmA/m @10 m	Ei	Ei	14 kHz
26.825– 27.260	k	42 dBmA/m @10 m tai 100 mW erp ²	ei	Ei	326 kHz
40.660– 40.700	k	100 mW erp	ei	Ei	40 kHz
138.200–138.450	ei	500 mW erp	<10%	Ei	250 kHz
434.040–434.790	k	10 mW erp	ei	25 kHz	25 kHz
869.400–869.650 (902 –928)	k	500 mW erp 4 W eirp	<10%	25 kHz	250 kHz (USA)
2400.0 –2483.5	k	10–500 mW eirp ³	ei	1 MHz	1 MHz

¹ ISM = Industrial Scientific Medical, ² erp = equivalent radiated power, ³ eirp = equivalent isotropically radiated power

Etäanturit jaetaan kolmeen päätyyppiin: passiiviset, semipassiiviset ja aktiiviset anturit (Varpula & Jaakkola 2001). Passiivisessa anturissa ei ole erillistä teholähdettä kuten paristoa vaan se saa tarvitsemansa käyttösähkön tasasuuntaamalla lukijan sille lähettämää radiosignaalia. Passiivinen etäanturi kommunikoi moduloimalla sen antennista si-roavaa, lukijan lähettämää radiosignaalia. Semiaktiivisessa langattomassa anturissa on ulkopuolinen teholähde, useimmiten paristo, mutta se käyttää sitä ainoastaan saatuaan lukijalta herätesignaalin. Semiaktiivinen anturi kommunikoi myös takaisinsironnalla. Aktiivisessa etäanturissa on erillinen teholähde. Se kommunikoi lähettämällä oman ra-diosignaalin.

Markkinoilla on tai on tulossa Bluetooth-, GSM- tai GPRS-kommunikaatioon perustu-via aktiivisia etäantureita. Monissa anturisovelluksissa nämä protokollat ovat kuitenkin

turhan raskaita. Esimerkiksi GSM-yhteys jatkuvassa monitoroinnissa on merkittävä kustannus. Yksinkertainen radioprotokolla joko 434 MHz:n tai 869 MHz:n taajuusalueella on riittävä useimpiin käyttötarkoituksiin. Markkinoilla on näille taajuusalueille pienikokoisia radiopiirejä. Anturielektroniikka täytyy kuitenkin rakentaa tapauskohtaisesti.

Kompostimateriaalin sisältämä vesi vaimentaa voimakkaasti radiosignaalia. Esimerkiksi 900 MHz:n taajuudella tyypillisen kompostin vaimennus on luokkaa 100 dB/m. Näin suuri vaimennus merkitsee, että passiiviset etäanturit soveltuvat ainoastaan kompostin pinnalta suoritettaviin mittauksiin. Kompostin sisällä vain aktiiviset etäanturit ovat toimintakelpoisia.

5. Kompostointiprosessien monitoroinnin nykytilanne

5.1 Patentit

Kirjallisuushaussa haettiin sekä kompostointiin että käymisprosesseihin liittyvää anturitekniikkaa Chemical Abstracts ja WPIIndex tietokannoista. Haun tulos on tiivistetty taulukossa 13. Kompostoinnin osalta haun tulos oli 156 viitettä.

Kun viitteitä verrataan käymisprosesseihin, ilmenee, että anturointiaktiivisuus on vilkkaampi käymisprosesseissa kuin kompostoinnissa. Patenttikirjallisuudessa antureiden kaavailtu käyttö kompostoinnin yhteydessä on suhteessa isompi kuin tiedekirjallisuudessa, joka viittaa siihen, että on tulossa uusia anturijärjestelmiä kompostointiin. Tähän katsaukseen valittiin 33 patenttia, joiden tulokset on esitetty taulukossa 14. Muutama kotitalouksien kompostoihin liittyvä patentti jätettiin tämän katsauksen ulkopuolelle. Suomenkielinen luonnehdinta patentin sisällöstä tehtiin viiteen mukana olleen lyhennelmän perusteella. Patentit on listattu patentin myöntöpäivämäärän (esim. 20020220) mukaisesti, uusimmista vanhempiin.

Taulukko 13. Sensoreiden ja biosensoreiden käyttö fermentaatiossa ja kompostoinnissa.

Tietokanta	Sensorityyppi	Fermentaatio		Kompostointi	
		Viitteiden lukumäärä	%	Viitteiden lukumäärä	%
CAPLUS		141157		11577	
	kaikki sensorit	1572	100	52	100
	virtausanturi	0	0.0	0	0.0
	paineanturi	11	0.7	2	3.8
	lämpötila-anturi	7	0.4	4	7.7
	kaasuanturi	50	3.2	12	23.1
	kosteus	7	0.4	2	3.8
	happi	28	1.8	5	9.6
	hiilidioksidi	13	0.8	2	3.8
	ammoniakki	4	0.3	0	0.0
	air quality	0	0.0	0	0.0
	bioanturi	257	16.3	2	3.8
	entsyymi	89	5.7	0	0.0
	immuno	4	0.3	0	0.0
	mikrobi/kudos	26	1.7	1	1.9
WPIINDEX		38133		7177	
	kaikki sensorit	645	100	113	100
	virtausanturi	5	0.8	0	0.0
	paineanturi	16	2.5	2	1.8
	lämpötila-anturi	64	9.9	22	19.5
	kaasuanturi	25	3.9	1	0.9
	kosteus	14	2.2	4	3.5
	happi	16	2.5	3	2.7
	hiilidioksidi	13	2.0	4	3.5
	ammoniakki	0	0.0	1	0.9
	air quality	1	0.2	1	0.9
	bioanturi	30	4.7	0	0.0
	entsyymi	2	0.3	0	0.0
	immuno	0	0.0	0	0.0
	mikrobi/kudos	0	0.0	0	0.0

Taulukko 14. Antureihin ja kompostointiin liittyviä patenteja.

Patentti no. ja myöntöpäivä	Otsikko	Kuvaus	
		mittaukset	kommentit
JP 2002055708 20020220	Fermentation monitor used in waste fermentation device for compost.	hiilidioksidi, happi, lämpötila, kosteus, ammoniakki	Monitori, jossa useita antureita. Lisäksi I/O-etäohjauksikkö ja robotiikkaa.
FR 2000-14687 20001115	Gas content measuring and regulating system for compost or waste treatment platforms has measuring probes, suction pump and valves.	hiilidioksidi, happi	Happianturissa zirkoniumoksididetektori.
US 6281801 20010828	System and method for monitoring water content or other dielectric influences in a medium.		Sähkömagneettiseen signaaligeneraattoriin ja siirtolinjaan perustuva kaasuanturi, joka mittaa kosteutta ja/tai muita detektoitavia ominaisuuksia. Ominaista, että mittaus tehdään pitkältä matkalta. Tämä patentti saattaa olla lähellä ideaa mitata kaasuja optisesti putken sisältä (sähkömagneettinen signaaligeneraattori voi olla myös valonlähde).
JP 2001342089, 20011211	Compost management system with monitoring sensors.	lämpötila, pH, sähkönjohtavuus, veden määrä	Systeemi koostuu useista antureista, jotka sijoitettu kompostikekoon. Mitataan: Mittaussignaalin siirto telemetrinen.
DE 10002883 20010719	Method and apparatus for measurement and registration of physical and chemical microbiological and macrobiological data resulting from natural or chemically disturbed substrates.		Lysimetri (tutkittavaa maata tai vastaavaa massaa sisältävä putki). Putken sisällä olevaa näytettä häiritään halutulla tavalla ja sitä tutkitaan mittausikkunoista antureilla tai optisesti putken seinämän läpi.
DE 19860983, 20010705	Composting reactor controlled by micro-processor, useful for converting domestic and other waste to organic fertilizer, includes optimization of temperature and moisture content.		Kompostori, jonka toimintaa ohjataan mikroprosessorilla. Sisältää antureita ja erityisesti ekoteknologiaan kehitetyn säätö- ja mittauselektroniiikan. Mittaustekniikasta vain yleinen kuvaus.
WO 2000026337 20000511	Method and apparatus for controlled composting and bioremediating.		Menetelmä ja laite (= kompostori), jossa olosuhteet pidetään edeltä valituissa rajoissa. Mitataan ilmaa tai muita kompostoitumisen kannalta merkityksellisiä kaasuja.
JP 2000143376 20000523	Apparatus and method for adjusting the atmosphere of rotary drum in compost production.	ilman virtaus hiilidioksidi, lämpötila, kosteus	Laite, jossa pyörivä rumpu, ruuvi, suppilo, joiden avulla säädetään kompostointiolosuhteita.

Taulukko 14. jatkuu.

Patentti no. ja myöntöpäivä	Otsikko	Kuvaus	
		mittaukset	kommentit
KR 2000024581, 20000506	Aerobic fermenter of organic waste.	lämpötila, kosteus. hiilidioksidi, ammoniakki	Energiaa säästävä aerobinen fermentori. Prosessi pidetään optimaalisessa tilassa teknisen rakenteen ja mittauksen ja säädön avulla.
WO 2000042164, 20000720	In-vessel composting apparatus for continuous processing of food waste into bulk composting material and liquid compost tea, comprising a shredder feeding a horizontal drum with connected chambers.	happi	Silppurilla varustettu laite ruokajätteen kompostoimiseksi.
WO 9931502 19990624	Methods for measuring the sorbate content of substrates, especially the moisture content of compost.	kosteus	Menetelmä, joka perustuu pääasiassa kahteen tapaan mitata kompostoitavan massan kosteus antureilla.
JP 11309433 19991109	Organic waste treatment apparatus for fermentation of kitchen garbage.	kosteus	Menetelmä ja laite keittöjätteen kompostoimiseksi. Suojataan keino pitää kosteusanturi toimintakuntoisena.
US 6001641 19991214	Rotary waste material composter.	lämpötila, hiilidioksidi, ammoniakki	Moniosastoinen rumpukompostori.
US 5925561, 19990720	Control system for rotary composter handling manure, garbage, etc.	lämpötila, hiilidioksidi, ammoniakki	Kiertokompostori, jonka poistoilmasta mitataan.
DE 19734800, 19990218	Detection of environmental toxins in soil, composts and substrates – comprises preparing extracts from samples, concentrating and applying the extract to cell organelle-containing unit and measuring the physiological parameters.		Menetelmä toksiinien mittaamiseksi mm. kompostinäytteistä. Sisältää näytteen uuttamisen, väkevöinnin ja analysoinnin soluelimiä hyödyntävällä laitteella (bio-sensor).
AT 9800605, 19990315	Composted matter rendered hygienic by combined steam heating and hot air – under computer control, process suitable for immediate coupling to composting assembly.	lämpötila	Kompostoidun massan hygienisointi paineistetun vesihöyryn avulla.
KR 2000024581, 20000506	Aerobic fermenter of organic waste.	lämpötila, kosteus. hiilidioksidi, ammoniakki	Energiaa säästävä aerobinen fermentori. Prosessi pidetään optimaalisessa tilassa teknisen rakenteen ja mittauksen ja säädön avulla.

Taulukko 14. jatkuu.

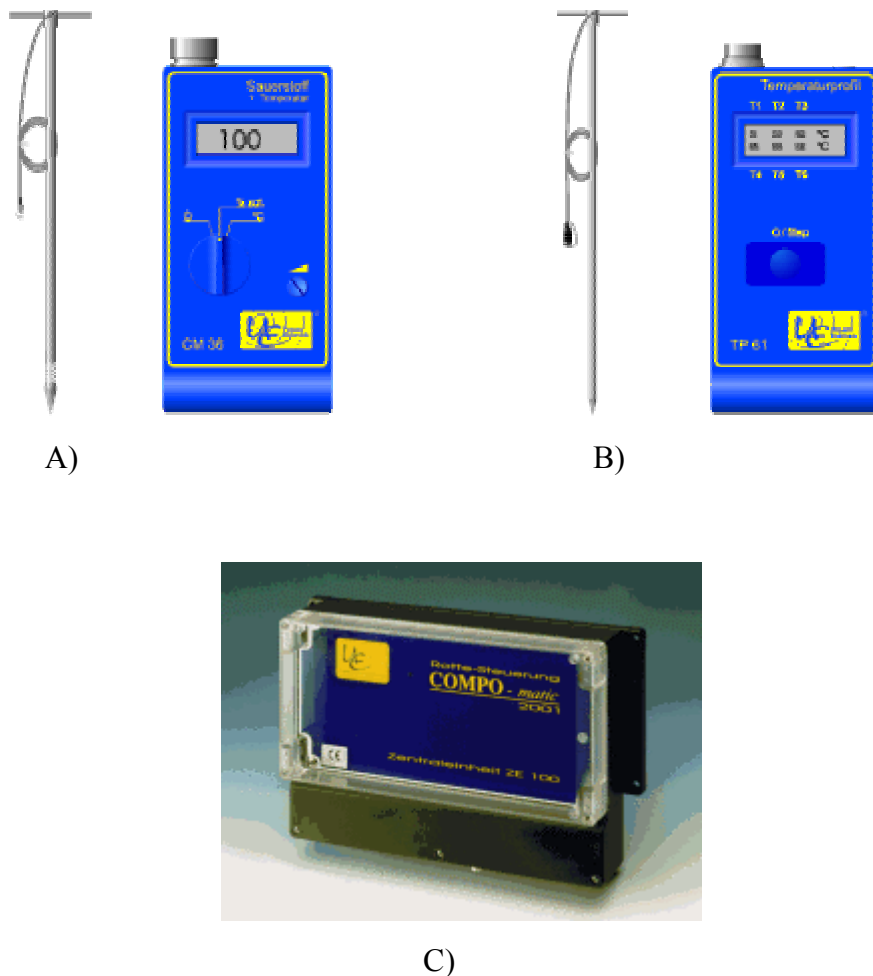
Patentti no. ja myöntöpäivä	Otsikko	Kuvaus	
		mittaukset	kommentit
DE 29801673 19980604	Electrochemical oxygen sensor – comprises electrolyte chamber containing electrolyte, air, and electrodes, for controlling the rotting process in a composter.	happi	Kalvolla päällystetty sähkökemiallinen happianturi kompostointilaitokseen. Etu: anturia voidaan käyttää laajalla lämpötila-alueella.
JP 09132490, 19970520	Organic waste solid composting apparatus.	kosteus	Kompostori, jossa mitataan veden määrää punnitsemalla (kompostoria?).
DE 19604600, 19970814	Sensor for determinations and apparatus for the targeted reduction of odors.		Simulointiin perustuva menetelmä ja laite hajujen vähentämiseksi. Hajujen ja tuoksujen tunnistukseen käytetään 13 anturin tuottamaa hajukuvaa.
JP 09290171, 19971111	Garbage disposing system – comprises compost producing mechanism, disposer, compost producing mechanism and sensor to detect operation abnormalities.	massaa tilavuuden muutosta	Mitataan massaa (weight of the compost producing mechanism), tilavuuden muutosta (to detect of the increase of the volume of a content contained in the disposing container of the compost producing device.). Etu: Hajujen muodostus estyy.
DE 19616176, 19971016	System for identifying characteristics of moving objects on conveyor belt – employs infra-red CCD line camera and optical filter array for simultaneous generation of images by multi-wavelength light.		Kuljetushihnalla kulkevien esineiden / massan tunnistus CCD-kameran kuvan perusteella. Käytetään vähintään kahta aallonpituutta.
DE 19541920, 19970515	Method of reducing the emission of odours in bio-waste plant – by assisting decomposition using illumination of topmost layer.	valo	Mitataan hajua muodostavia aineita hajottavien fototrooppisten bakteerien tuottamaa.
JP 08276169, 19961022	Process for biological treating kitchen wastes to form compost.	kosteus	Mitataan mikrobeilla ennalta ladatun kompostorin ilmatilasta.
US 5451523, 19950919	Appts. for composting organic waste to create stable humus – monitors internal temps. and analyses gas content and has manifold for distributing variable amounts of air to control temperature and oxygen level.	lämpötila, happi	Keksintö on sauva, jossa tasaisin välimatkoin lämpötila-antureita ja kaasun syöttöjä. Keksintö työnnetään kompostikekoon.

Taulukko 14. jatkuu.

Patentti no. ja myöntöpäivä	Otsikko	Kuvaus	
		mittaukset	kommentit
WO 9317091, 19930902	Composting bin for organic domestic or industrial waste – receives temperature controlled air from blower and has agitation bladder underneath compost.	lämpötila	Mitataan läpi kompostikeon
DE 4137909, 19930519	Microprocessor-controlled continuous composting reactor – suitable for kitchen, garden or agricultural use.		Mitataan, mutta antureita ei määritetty.
DE 4109474, 19920924	Composting drum with intermittent drive control system – includes gas and temperature sensors and inlet-outlet systems on either end plate connected by hollow shafts to gas and air pipes.	lämpötila, kaasut	
DE 3722983, 19890119	Abatement of unpleasant smells – by olfactory sensors activating blowers for chemisorption filters if threshold is exceeded.		Hyödynnetään hajuantureita käynnistämään tuulettimet, jotka ohjaavat hajut kemisorptiosuodattimiin.
DE 3642626, 19880623	Biological waste composting channel – moving waste across several climatic zones with sensors for optimising conditions.	ilmavirta, kosteus, höyryvirta	
DE 3531605, 19870521	Organic waste processing reactor – sub-divided in several and dives for descending zigzag flow next to compost silo.	materiaalin raken- netta, metaani, hiilidioksidi	
DE 3401889, 19850725	Device and methods for converting wastes in compost.	metaani, hiilidioksidi. kosteus, lämpötila	Epämiellyttävien hajujen synty estetään kompostin ilmastuksella.
SU 706760, 19791230	Compost moisture-content determining equipment – has fan and heater, with compost in magazine with pins, through which the moisture is moved by warm air and measured.	kosteus	Menetelmä ja laite mitata kompostin kosteutta
US 3845939, 19741105	Compost processing waste matl – having agitating and damping apparatus in a closed drum.		Laite ja menetelmä, jossa lämpötila-anturi aktivoi kompostin sekoituksen ja kostutuksen.

5.2 Olemassa olevat kompostointiin jo kaupallistetut anturiratkaisut

Kompostointiin soveltuvat anturijärjestelmät ovat vielä harvinaisia markkinoilla. Saksassa on toiminut tällä alalla kuitenkin jo noin 20 vuotta yritys: Umwelt Elektronik GmbH & Co (internet: <http://www.ue-online.com/>). Sen tuotevalikkoon sisältyy happi- ja lämpötila-anturi sekä kompostointiprosessin ohjausyksikkö (kuva 16). Lisäksi, Green Mountain Technologies USA:ssa (<http://www.gmt-organic.com/>) markkinoi kahta erilaista kompostointiin sopivaa mittaus/ohjaus-yksikköä: CompDACSTTM ja MACS-järjestelmät. Niissä käytetään "fuzzy logic" -tyyppistä prosessinohjausta. Molemmat perustuvat kuitenkin vain lämpötilamittaukseen.



Kuva 16. Umwelt Electronik -anturiratkaisuja kompostointiin. A) happianturi (CM36), B) lämpötila-anturi (TP61), ja C) kompostointiprosessin ohjausyksikkö (COMPO-matic).

5.3 Muita kaupallistettuja anturijärjestelmiä

Sovellettaessa muihin tarkoituksiin kehitettyjä anturijärjestelmiä kompostin monitorointiin tulee näytteenottopaikka valita tarkoin sekä suojata anturit korroosiota vastaan. Antureita on markkinoilla runsaasti, mutta useimmat niistä eivät sovellu vaativiin kompostiolosuhteisiin.

Yksi Amerikkalainen anturivalmistaja (Gellert, www.gellert.com) markkinoi erilaisia kaasuantureita biomassamittauksiin. Esimerkiksi ”Galaxy”-järjestelmä, joka toimii ”fuzzy-logic” -periaatteella, ilmaisee mädäntävän biomassan. Gellertin kombinoitu O₂/CO₂/NH₃-anturi on kiinnostava analysaattori kompostointilaitokseen (kuva 17). Järjestelmän korroosionkestävyydestä ei ole tietoa.



Kuva 17. Gellertin kombinoitu O₂/CO₂/NH₃-kaasuanalyysaattori.

Muista kaasuanalytiikkaan liittyvistä antureista, jotka ovat hinta-laatusuhteeltaan sopivia kompostointilaitokseen, on aikaisemmin mainittu, pienikokoinen ja edullinen Pfeiffer ”Prisma”-sarjan quadrupoolimassa-spektrometri (kuva 18, ko, <http://www.pfeiffer-vacuum.de>). Perinteinen MIMS yhdistettynä tähän massadetektoriin voisi olla käytännöllinen ratkaisu kompostoinnin VOC-mittauksiin. Esim. ammoniakki, etanoli ja etikkahappo on mitattu konsentraatioalueella 2–8 000 ppm (NH₃), tai 10–1 000 ppm (EtOH ja AcOH) (Teeter et al. 1994).

Suomessa on kaksi valmistajaa, joiden anturiratkaisut ovat todennäköisesti soveliaita: Vaisala Oyj ja TEMET Instruments. TEMET Instrumentsin FT-IR:ään perustuva GASMET-järjestelmä (kuva 19. <http://www.gasmet.fi/>) mainittiin edellä. Vaisala on juuri tuonut markkinoille uudentyyppisen ammoniakianturin (ATM-101 tai ATM 102, kuva 20), josta voitaneen tuotekehittää kompostointilaitokseen soveltuva versio.



Kuva 18. Pfeifferin Prisma quadrupole -massaspektrometri.



Kuva 19. TEMET-instrumentsin Fcx-kaasuanalysaattori.



A)

B)

Kuva 20. Vaisalan AMMONICAP-ammoniakkianturi (A) ja AMT101- ja AMT102-mittausyksiköt (B).

6. Johtopäätökset

Tärkein kirjallisuusselvityksessä ilmennyt asia on, että kompostointiprosessien monitorointiin on löydetty jo jonkin verran käytännön ratkaisuja maailmalla, mutta ne ovat vielä hyvin alustavia. Patenttikirjallisuudessa on selvästi tullut vahvistusta siitä, että uusia mittaussparametreja pyritään mittaamaan uusilla antureilla (esim. ammoniakki) ja että langattomia mittaustapoja on etsitty.

Ainoastaan yksi saksalainen yritys (Umwelt Elektronik) on kehittänyt antureita nimenomaan kompostointiin. Vaikka kompostointilaitoksen prosessin ohjausta pystytään tekemään muutaman hyvin valitun parametrin perusteella, suljetun tilan VOC-mittaukset (esim. tunnelissa) onnistuvat vain luotettavasti FT-IR:ää tai massaspektrometria käyttäen. Näitä järjestelmiä voidaan tarpeen tullen kytkeä hahmotunnistusjärjestelmään, etenkin jos mitattavia suureita on paljon. Ensimmäiset varteenotettavat anturijärjestelmät olisivat silloin (prioriteettijärjestyksessä):

- ◆ GASMET-järjestelmä (TEMET Instruments, Helsinki), tai
- ◆ Prisma quadrupole-massaspektrometri (Pfeiffer Vacuum) kytketty MIMS-näytteenottojärjestelmään tai on-line-kaasukromatografiaan.

Kaasuanturijärjestelmiä, jotka mittaavat vain tiettyjä kaasuja on löydetty seuraavat:

- ◆ Umwelt Electronikin lämpötila- ja happianturi (Saksa) kompostimittauksiin
- ◆ Vaisalan AMMONICAP-sensori (ammoniakille) ja
- ◆ Gellert-kaasuanalysaattori (USA), joka mittaa happea, hiilidioksidia ja ammoniakkaa samanaikaisesti.

Kaikkien mainittujen anturijärjestelmien soveltuminen kompostointilaitokseen voi vaatia mittaavaa R&D-panostusta.

Elektronisen nenän käyttö ympäristömonitoroinnissa on kirjallisuuden valossa selvästi ajan hermolla ja se antaa kiinnostavia mahdollisuuksia kompostin nopeaan karakterisointiin. Kuitenkin näytteenottoa tulisi kehittää niin, että jatkuva analysointi olisi mahdollista. Elektronisen nenän mittauseriaatteen ongelmana on kuitenkin se, ettei se anna tarkkaa kemiallista tietoa yksittäisten kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksista, minkä takia nenän opettaminen voi olla pitkä kokeellinen prosessi.

Joidenkin analysoitavien aineiden osalta myös bioanturit voivat olla hyödyllisiä, esim. nitraatin, alkoholin, aminohappojen ja asetaatin mittaamiseen. Bioantureiden stabiiliisuutta ja käyttöikää pitäisi parantaa oleellisesti nykyisestä. Kompostointiprosessien suuret lämpötilavaihtelut tulevat edellyttämään bioanturin lämpötilan säätöä, jolloin anturia voidaan käyttää myös lämpötilassa, jossa entsyymiaktiivisuus on parhaimmillaan. Tämä kuitenkin lisää huomattavasti anturin hintaa. Entsyymimembraanin stabiiliisuutta tulisi kehittää edelleen huomattavasti nykyisistä kirjallisuudessa esitetyistä prototyypeistä.

Lähdeluettelo

Abbas, M. N., Moustafa, G. A., Mitrovics, J. & Göpel, W. (1999). Multicomponent gas analysis of a mixture of chloroform, octane and toluene using a piezoelectric quartz crystal sensor array. *Anal. Chim. Acta* 393, 67–76.

Albers, W. M., Vikholm, I., Viitala, T. & Peltonen, J. (2001). *Interfacial and Materials Aspects of the Immobilisation of Biomolecules onto Solid Surfaces*. Teoksessa: Nalwa, H. S. (toim.) *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Academic Press, New York.

Amann, R. & Köhl, M. (1998). In situ methods for assessment of microorganisms and their activities. *Current Opinion in Microbiology* 1, 352–358.

Amrani, M. E. H., Ibrahim, M. S. & Persault, K. C. (1993). Synthesis, chemical characterisation and multifrequency measurements of poly N-(2-pyridyl) pyrrole for sensing volatile chemicals. *Mat. Sci. & Eng. C1*, 17–22.

Anhava, J., Ekholm, E., Ikäheimo, E., Koskela, K., Kurvi, M. & Walavaara, M. (2001). Jätehuollon ja materiaalinkierrätyksen teknologiat ja niiden kehittämistarpeet, *Teknologiakatsaus* 102/2001.

Aoki, T. (1999). Macromolecular design of permselective membranes. *Prog. Polym. Sci.* 24, 951–993.

Arkin, C. R., Griffin, T. P., Ottens, A. K., Diaz, J. A., Follistein, D. W., Adams, F. W. & Helms, W. R. (2002). Evaluation of small mass spectrometer systems for permanent gas analysis. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. (Painossa)

Aslam, M., Chaudhary, V. A., Mulla, I. S. Sainkar, S. R. Mandale, A. B., Belhekar, A. A. & Vijayamohan, K. (1999). A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide. *Sensors & Actuators A* 75, 162–167.

Baby, R. E., Cabezas, M. & Walsöe de Reça, E. N. (2000). Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination. *Sensors and Actuators B* 69, 214–218.

Bakker, E. & Telting-Diaz, M. (2002). Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* 74, 2781–2800.

Barié, N., Rapp, M. & Ache, H. J. (1998). UV crosslinked polysiloxanes as new coating materials for SAW devices with high long-term stability. *Sensors & Actuators B* 46, 97–103.

Barth, J. (2002). Composting in Europe, BIOTEHO-seminaari, 18.3.2002, Espoo.

Bier, G. (1969). *Adv. Chem. Ser.* 612–627.

Bilitewski, U. & Turner, A. P. F. (2000). *Biosensors for environmental monitoring*. Harwood Acad. Publ. Amsterdam, the Netherlands.

Björnsson, L., Mattiasson, B. & Henryson, T. (1997). Effects of support material on the pattern of volatile fatty acid accumulation at overload in an anaerobic digestion of semi-solid waste. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 640–644.

Boujtita, M., Hart, J. P. & Pittson, R. (2000). Development of a disposable ethanol biosensor based on a chemically modified screen-printed electrode coated with alcohol oxidase for the analysis of beer. *Biosens. and Bioelectron.* 15, 257–263.

Boujtita, M., Chapleau, M. & El Murr, N. (1996). Biosensors for analysis of ethanol in food: effect of the pasting liquid. *Anal. Chim. Acta* 319, 91–96.

Brinton, W. F. (1997). Compost volatile organic acids – production and odorant aspects, *Proceedings of 6th annual conference on composting*, October 11–13, Beltsville, USA.

Brezmes, J., Llobet, E., Vilanova, X., Saiz, G. & Correig, X. (2000). Fruit ripeness monitoring using an electronic nose. *Sensors and Actuators B* 69, 223–229.

Brook, T. E. & Narayanaswamy, R. (1998). Polymeric films in optical gas sensors. *Sens. & Act. B* 51, 77–83.

Brousseau, L. C. & Mallouk, T. E. (1997). Molecular design of intercalation-based sensors. 1. Ammonia sensing with quartz crystal microbalances modified by copper biphenylbis(phosphonate) thin films. *Anal. Chem.* 69, 679.

Buehler, M. G. & Ryan, M. A. (1997). Temperature and humidity dependence of a polymer-based gas sensor. *Proc. SPIE Int. Society Opt. English*, 3082 (Electro-Optical Technology for Remote Chemical Detection and Identification II), 40–48.

Cai, C.-X., Xue, K.-H., Zhou, Y.-M. & Hui, Y. (1997). Amperometric biosensor for ethanol based on immobilization of alcohol dehydrogenase on a nickel hexacyanoferrate modified microband gold electrode. *Talanta* 44, 339–347.

Cai, Q. Y., Jain, M. K. & Grimes, C. A. (2001) A wireless, remote query ammonia sensor. *Sensors and Actuators B* 77, 614–619.

Calder, K. M. (1997). Assessment of eutrophication in Finnish lakes. MSc thesis, Cranfield University.

Cass, A. E. G., Davis, G., Francis, G. D., Hill, H. A. O., Aston, W. J., Higgins, I. J., Plotkin, E. V., Scott, L. D. L. & Turner, A. P. F. (1984). Ferrocene-mediated enzyme electrode for amperometric determination of glucose. *Anal. Chem.* 56, 667–671.

Chabukswar, V. V., Pethkar, S., Athawale, A. et al. (2001). Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 77, 657–663.

Chance, J. C. & Purdy, W. C. (1998). Evaluation of amine-functionalised coatings for liquid-phase QCM applications. *Thin Solid Films* 335, 237–244.

Chaudry, A. N., Haekins, T. M. & Travers, P. J. (2000). A method for selecting an optimum sensor array. *Sensors and Actuators B* 69, 236–242.

Chefetz, B., Hadar, Y. & Chen, Y. (1998a). Dissolved organic carbon fraction formed during composting of municipal solid waste: properties and significance. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26, 172–179.

Chefetz, B., Adani, F., Genevini, P., Tambone, F. Hadar, Y. & Chen, Y. (1998b). Humic-acid transformations during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* 27, 794–800.

Chemical Resistance. Volume 1 (1994). 2nd ed. *Plastics Design Library*. Morris, NY, USA.

Chi, Q. & Dong, S. (1994). Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at Methylene Green-modified electrodes and fabrication of amperometric alcohol biosensors. *Anal. Chim. Acta* 285, 125–133.

Clements, J., Boden, N., Gibson, T. D., Chandler, R. C., Hulbert, J. N. & Ruck-Keene, E. A. (1998). Novel, self-organizing materials for use in gas sensor arrays: beating the humidity problem. *Sens. Actuators B* B47(1–3), 37–42.

Comyn, J. (toim.) (1985). *Polymer Permeability*. Elsevier Applied Science Publ. London.

Cooks, R. G. & Kotiaho, T. (1992). *ACS Symp. Ser.* 508, 127.

Cosnier, S., Galland, B. & Innocent, C. (1997). New electropolymerizable amphiphilic viologens for the immobilization and electrical wiring of a nitrate reductase. *J. Electroanal. Chem.* 433, 113–119.

Culshaw, B., Stewart, G., Dong, F., Tandy, C. & Moodie, D. (1998). Fibre optic techniques for remote spectroscopic methane detection – from concept to realisation. *Sensor & Actuators B* 51, 25.

Cygan, M. T., Collins, G. E., Dunbar, T. D., Allara, D. L., Gibbs, C. G. & Gutsche, C. D. (1999). Calixarene monolayers as quartz crystal microbalance sensing elements in aqueous solution. *Anal. Chem.* 71, 142–148.

Delpha, C., Siadat, M. & Lumbreras, M. (1999). Humidity dependence of a TGS gas sensor array in an air-conditioned atmosphere. *Sensors and Actuators B* 59, 255–259.

Dell'Abate, M. T., Benedetti, A. & Sequi, P. (1998). Thermal analysis in the evaluation of compost stability: a comparison with humification parameters. *Nutrient cycling in Agroecosystems* 51, 217–224.

Dell'Abate, M. T., Benedetti, A. & Sequi, P. (2000). Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *J. Thermal Anal. Calorim.* 61, 389–396.

DeLuca, M. A. (Ed.) (1978). *Bioluminescence and chemiluminescence*. *Meth. Enzymol.*, Vol. 57.

Dennison, M. J., Hall, J. M. & Turner, A. P. F. (1996). Direct monitoring of formaldehyde vapor and detection of ethanol vapor using dehydrogenase-based biosensors. *Analyst* 121, 1769–1773.

Dewettinck, T., Van Hege, K. & Versraete, W. (2001). The electronic nose as a rapid sensor for volatile compounds in treated domestic wastewater. *Wat. Res.* 35, 2475–2483.

Dhawan, S. K., Kumar, D., Ram, M. K. ym. (1997). Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia, *Sensors and Actuators B: Chemical* 40, 99–103.

Dickert, F. L. & Haunschild, A. (1993). Sensor materials for solvent vapor detection. Donor-acceptor and host-guest interactions. *Advanced Materials* 5, 887–895.

Dickinson, T. A., White, J., Kauer, J. S. & Walta, D. R. (1998). Current trends in 'artificial-nose' technology. *Tibtech* 16, 250–258.

Di Natale, C. D., Paolesse, R., Macagnano, A., Mantini, A., Goletti, C. & D'Amico, A. (1998). Characterisation and design of porphyrins-based broad selectivity chemical sensors for electronic nose applications. *Sensors & Actuators B* 52, 162–168.

Eitzer, B. D. (1995). Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29, 896–902.

Ekholm, E. & Lehto, T. (2001). Suomalaisten kompostointilaitosten toimivuus ja tehostaminen. Tiivistelmä. www.jatelaitosyhdistys.fi.

Ekholm, E. (2002). Kompostoinnin nykytila Suomessa. BIOTEHO-seminaari, 18.3.2002, Espoo.

Flaiger, W. (1999). Modern measuring and control techniques for the oxygen-regulated composting. *Chemical-Tech. (Heidelberg)*, (Special Ed.), 50–51.

Fenner, R. A. & Stuetz, R. M. (1999). The application of electronic nose technology to environmental monitoring of water and wastewater treatment activities. *Water Environ. Res.* 71 (3), 282–289.

Ferreira, L. S., De Souza, M. B. Jr. & Folly, R. O. M. (2001). Development of an alcohol fermentation control system based on biosensor measurements interpreted by neural networks. *Sensors and Actuators B* 75, 166–171.

Fried, J. R., Ren, P. (2000). *Comp. & Theor. Polym. Sci.* 10, 447–463.

Fujii, E., Koike, T., Nakamura, K., Sasaki, S.-I., Kurihara, K., Citterio, D., Iwasaki, Y., Niwa, O. & Suzuki, K. (2002). Application of an absorption-based surface plasmon resonance principle to the development of SPR ammonium ion and enzyme sensors. *Anal. Chem.* 74, 6106–6110.

Fukui, K. & Katsuki, A. (2000). Improvement of humidity dependence in gas sensor based on SnO. *Sensors and Actuators B* 65, 316–318.

Galdikas, A., Mironas, A. & Strazdiene, V. (2000). Room-temperature-functioning ammonia sensor based on solid-state Cu_2S films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 67, 76–83.

García Mullor, S., Sánchez-Cabezudo, M., Ordieres, A. J. M. & López Ruiz, B. (1996). Alcohol biosensor based on alcohol dehydrogenase and Meldola Blue immobilized into a carbon paste electrode. *Talanta* 43, 779–784.

Gardner, J. W., Craven, M., Dow, C. & Hines, E. L. (1998). The prediction of bacteria type and culture growth phase by an electronic nose with a multi-layer perception network. *Meas. Sci. Technol.* 9, 120–127.

Gibson, T. D., Prosser, O., Hulbert, J. N., Marshall, R. W., Corcoran, P., Lowery, P., Ruck-Keene, E. A. & Heron, S. (1997). Detection and simultaneous identification of microorganisms from headspace samples using an electronic nose. *Sensors and Actuators B* 44, 413–.

Golueke, C. G. & Diaz, L. F. (1991). Potential useful products from solid wastes. *Waste Manag. Res.* 415–23.

Grate, J. W. & Abraham, M. H. (1991). Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays (Review article). *Sensors & Actuators B* 3, 85–111.

Grate, J. W., Kaganove, S. N. & Bhethanabotla, V. R. (1998). Comparisons of polymer/gas partition coefficients calculated from responses of thickness shear mode and surface acoustic wave vapor sensors. *Anal. Chem.* 70, 199–203.

Grate, J. W., Patrash, S. J. & Kaganove, S. N. (1999). Hydrogen bond acidic polymers for surface acoustic wave vapor sensors and arrays. *Anal. Chem.* 71, 1033–1040.

Griffin, J., Eschbach, P. & Poulson, J. (2000). Monitoring the Controlled Atmosphere Storage Environment: Ammonia Sensors and Infrared Vapor Analysis. 16th Annual Postharvest Conference, Yakima, WA. USA, March 14–15, 2000.

Grimes, C. A., Mungle, C. S., Zeng, K., Jain, M. K., Dreschel, W. R., Paulose, M. & Ong, K. G. (2002). Wireless Magnetoelastic Resonance Sensors: A Critical Review. *Sensors* 2, 294–313.

Gupta, R. P., Gergintschew, Z., Schipanski, D., Vyas, P. D. ym. (2000). YBCO-FET room temperature ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 63, 35–41.

Göpel, W. (1998). Chemical imaging: I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses. *Sensors and Actuators B* 52, 125–142.

Göpel, W., Jones, T. A., Kleitz, M., Lundström, I. & Seijama, T. (1991). (toim.) Chemical and biochemical sensors. Part I, Vol. 2 of *Sensors. A comprehensive survey*. Göpel, W., Hesse, J. & Zemel, J. N. (Eds.), VCH Weinheim.

Harsányi, G. (2000). Polymer films in sensor applications. *Sensor Review* 20, 98–105.

Haug, R. T. (1993). *The practical handbook of compost engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA.

Heiduschka, P., Preschel, M., Rösch, M. & Göpel, W. (1997). Regeneration of an electropolymerised polypyrrole layer for the amperometric detection of ammonia. *Biosensors and Bioelectronics* 12, 1227–1231.

Heining, K. & Wiese, B. (2000). Electronic odor measurement systems and applicability in ambient air pollution control. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 60 (5), 195–200. Artikkelin saksan kielellä.

Hentz, L. H., Toffey, W. E. & Schmidt, C. E. (1996). Air emission from Philadelphia's biosolids composting facilities. 89th Annual meeting and exhibition, June 23–28, 2–16.

Hietaniemi, L. & Lehto, A. (2001). Ympäristömittausten automatisointi- ja kehittämistarpeet Suomessa, *Teknologiakatsaus* 117/2001, Paino-Center Oy. 118 s.

Hiranaka, Y., Abe, T. & Murata, H. (1992). Gas-dependent response in the temperature transient of SnO₂ gas. *Sensors & Actuators B* 9, 177–182.

Hirobayashi, S., Kimura, H. & Oyabu, T. (1999). Dynamic model to estimate the dependence of gas sensor characteristics on temperature and humidity in environment. *Sensors and Actuators B* 60, 78–82.

Hsu, J. H. & Lo, S. L. (1999). Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environmental Pollution* 104, 189–196.

Itävaara, M., Vikman, M., Venelampi, O. & Kapanen, A. (2001). Milloin komposti on kypsää – testimenetelmät kompostointilaitoksille. *Ympäristö ja terveys* 9, 60–63.

- Itävaara, M., Venelampi, O., Vikman, M. & Kapanen, A. (2002). Compost maturity – Problems associated with testing. Teoksessa: *Microbiology of composting* (toim. Insam, H., Riddech, N. & Klammer, S.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 373–382.
- Janča, J. & Sodomka, L. (1998). Plasma-polymerised organosiloxane thin films as selective gas sensors. *Surface and Coatings Technology* 98, 851–854.
- Jarrett, M. R. & Finklea, H. O. (1999). Detection of nonpolar vapors on quartz crystal microbalances with Ni(SCN)₂(4-picoline)₄ coatings. *Anal. Chem.* 71, 353–357.
- Ji, H.-S., McNiven, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Bornscheuer, U. T., Schmid, R. D. & Karube, I. (1999). Highly sensitive trilayer piezoelectric odor sensor. *Anal. Chim. Acta* 387, 39–45.
- Jin, Z., Su, Y. & Duan, Y. (2001). Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 72, 75–79.
- Jones, A. (1998). The analysis of eutrophication in the bathing waters of Tampere, Finland. MSc Thesis, Cranfield University.
- Kaipainen, A., Raatikainen, O. & Pitkänen, M. (1998). Elektroninen nenä haistaa laadun *Kemia–Kemi* 25, 112–115.
- Karthigeyan, A., Gupta, R. P., Scharnagl, K. ym. (2002). A room temperature HSGFET ammonia sensor based on iridium oxide thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical* 85, 145–153.
- Karube, I. & Nomura, Y. (2000). Enzyme sensors for environmental analysis. *Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 10, 177–181.
- Katrlík, J., Svorc, J., Stred'anský, M. & Miertu, S. (1998). Composite alcohol biosensors based on solid binding matrix. *Biosens. & Bioelectron.* 13, 181–191.
- Kell, D. B. (1987). The principles and potential of electrical admittance spectroscopy: an introduction. Teoksessa: Turner, A. P. F., Karube, I. & Wilson, G. S. (toim.) *Biosensors. Fundamentals and applications*. Oxford Univ. Press., Oxford.
- Kissel, J. C., Henry, C. L. & Harrison, R. B. (1993). Potential emissions of syntetic VOCs from MSW composting. *BioCycle* 34(2) 76–78.

Koistinen, J., Lehtonen, M., Tukia, K., Soimasuo, M., Lahtiperä, M. & Oikari A. (1998). Identification of lipophilic pollutants discharged from a Finnish pulp and paper mill. *Chemosphere* 37, 219–235.

Kress-Rogers, E. (1997). *Handbook of Biosensors and Electronic noses*. CRC Press, Boca Raton, USA 1997.

Krzymien, M., Day, M., Shaw, K., Mohmad, R. & Sheehan, S. (1999a). The role of feed composition process II. Effect on the release of volatile organic compounds and odours. *J. Environ. Sci. Health A34* (6), 1369–1396.

Krzymien, M., Day, M., Shaw, K. & Zarembe, L. (1999b). An investigation of odors and volatile organica compounds released during composting. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 49, 804–813.

Kukla, A. L., Shirshov, Y. M. & Piletsky, S. A. (1996). Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 37, 135–140.

Kunt, T. A., McAvoy, T. J., Cavicchi, R. E. & Semancik, S. (1998). Optimization of temperature programmed sensing for gas identification using micro-hotplate sensors. *Sensors and Actuators B* 53, 24–43.

Kühl, M. & Revsbech, N. P. (2000). Biogeochemical microsensors for boundary layer studies. *Teoksessa: The benthic boundary layer: Transport Processes and Biogeochemistry*. Boudreau, P. & Jørgensen, B. B. (toim.). Oxford University Press. Oxford. S. 180–210.

Landl, M., Simon P. & Kvasnik, F. (1998). New NIR methine dyes as sensing agents for ammonia. *Sensors and Actuators B: Chemical* 51, 114–120.

Lau, K.-T., Micklefield, J. & Slater, J. M. (1998). The optimisation of sorption sensor arrays for use in ambient conditions. *Sensors and Actuators B*, 69–79.

Lauque, P., Laugier, J.-M., Jacolin, C., Bendahan, M., Lemire, C. & Knauth, P. (2002). Impedance analysis of CuBr films for ammonia gas detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* 87, 431–436.

Lauritsen, F. R. (1998). Membrane inlet mass spectrometry for the characterization and monitoring of biotechnological processes. *Teoksessa: Advanced Instrumentation, Data Interpretation, and Control of Biotechnological Processes*. Van Impe, J. F. M., Vanrolleghem, P. A. & Iserentant, D. M. (toim.). Kluwer, Dordrecht, the Netherlands. S. 67–103.

Leikas, Jani. Henkilökohtainen puhelinkeskustelu, joulukuu 2002.

Leray, I., Vernières, M.-C. & Bied-Charreton, C. (1999). Porphyrins as probed molecules in the detection of gaseous pollutants: detection of benzene using cationic porphyrins in polymer films. *Sensors & Actuators B* 54, 243–251.

Liden, H., Buttler, T., Jeppsson, H., Marko-Varga, G., Volc, J. & Gorton, L. (1998a). Online monitoring of monosaccharides and ethanol during a fermentation by microdialysis sampling, liquid chromatography, and two amperometric biosensors. *Chromatographia* 47, 501–508.

Liden, H., Mandenius, C.-F., Gorton, L., Meinander, N. Q., Lundstrom, I. & Winquist, F. (1998b). On-line monitoring of a cultivation using an electronic nose. *Anal. Chim. Acta* 361, 223–231.

Lin, W., Hwang, B., Lee, C. ym. (1999). Sensing behaviors of the electrochemically co-deposited polypyrrole-poly(vinyl alcohol) thin film exposed to ammonia gas. *Materials Chemistry and Physics* 58, 114–120.

Lopez, M. E. & Rechnitz, G. A. (1982). Selectivity of the Potentiometric Ammonia Gas Sensing. Electrode. *Anal. Chem.* 54, 2085.

Lorenzen, J., Larsen, L. H., Kjær, T. & Revsbech, N. P. (1998). Biosensor Determination of the Microscale Distribution of Nitrate, Nitrate Assimilation, Nitrification, and Denitrification in a Diatom Inhabited Freshwater Sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 64: 3264–3269.

Lähdesmäki, I., Kubiak, W., Lewenstam, A. ym. (2000). Interferences in a polypyrrole-based amperometric ammonia sensor. *Talanta* 52, 269–275.

Macdonald, J. R. (1987). *Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems.* John Wiley & Sons, New York.

MacGraith, B. D., McDonagh, C. M., O'Keefe, G., McEvoy, A. K., Butler, T. & Sheridan, F. R. (1995). Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors. *Sensor and Actuators B* 29, 51–57.

Maden, A. J. & Hayward, M. J. (1996). Sheet Materials for Use as Membranes in Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 68, 1805–1811.

- Magan, N. & Evans, P. (2000). Volatiles as an indicator of fungal activity and differentiation between species, and the potential use of electronic nose technology for early detection of grain spoilage. *J. Stored Products Res.* 36, 319–340.
- Magan, N., Pavlou, A. & Chrysanthakis, I. (2001). Milk-sense: a volatile sensing system recognises spoilage bacteria and yeasts in milk. *Sensors and Actuators B*.
- Malinauskas, A. & Kulys, J. (1978). Alcohol, lactate and glutamate sensors based on oxidoreductases with regeneration of nicotinamide adenine dinucleotide. *Anal. Chim. Acta* 98, 31–37.
- Malins, C., Butler, T. & MacCraith, B. (2000). Influence of the surface polarity of dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response. *Thin Solid Films* 368, 105–110.
- Malins, C., Landl, M., Simon P. ym. (1998). Fibre optic ammonia sensing employing novel near infrared dyes. *Sensors and Actuators B: Chemical* 51, 359–367.
- Manno, D., Micocci, G., Rella, R., Serra, A., Taurino, A. & Tepore, A. (1997). Titanium oxide thin films for NH₃ monitoring: structural and physical characterisation. *J. Appl. Phys.* 82, 54–59.
- Mathur, S. P., Owen, G., Dinel, H. & Schnitzer, M. (1993). Determination of Compost Biomaturity. *Biological Agriculture and Horticulture* 10, 65–85.
- McEntergart, C. M., Penrose, W. R., Strathmann, S. & Stetter, J. R. (2000). Detection and discrimination of coliform bacteria with gas sensor arrays. *Sensors and Actuators B* 70, 170–176.
- Meyer, R. L., Kjær, T. & Revsbech, N. P. (2001). Use of NO_x-microsensors to estimate the activity of sediment nitrification and NO_x-consumption along an estuarine salinity, nitrate and light gradient. *Aquatic Microbial Ecology* 26, 181–193.
- Meyer, R. L., Kjær, T. & Revsbech, N. P. (2002). Nitrification and Denitrification near a Soil/Manure Interface Studied with a Nitrate-Nitrite Biosensor. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 498–506.
- Meyer, R. L., Larsen, L. H. & Revsbech, N. P. (2002b). Microscale Biosensor for Measurement of Volatile Fatty Acids in Anoxic Environments. *Applied and Environmental Microbiology* 68, 1204–1210.

Mendes, M. A., Pimpim, R. S., Kotiaho, T. & Eberlin, M. N. (1996). A Cryotrap Membrane Introduction Mass Spectrometry System for Analysis of Volatile Organic Compounds in Water at the Low Parts-per-Trillion Level. *Anal. Chem.* 68, 3502–3506.

Michaels, A. S. & Bixler, H. J. (1961). *J. Polym. Sci.* 413.

Miller, R. A., Nazarov, E. G., Eiceman, G. A. & King, A. T. (2001). A MEMS radio-frequency ion mobility spectrometer for chemical vapor detection. *Sensors and Actuators A* 91, 301–312.

Miller, F. C. (1993). Minimizing odor generation. *Teoksessa: Science and engineering of composting (toim. Hoitink & Keener)*, s. 219–241.

Mitsubayashi, K., Yokoyama, K., Takeuchi, T. & Karube, I. (1994). Gas-Phase Biosensor for Ethanol. *Anal. Chem.* 66, 3297–302.

Mohr, G., Draxler, S., Trznadel, K. et al. (1998). Synthesis and characterization of fluorophore-absorber pairs for sensing of ammonia based on fluorescence. *Anal. Chim. Acta* 360, 119–128.

Moos, R., Müller, R., Plog, C., Knezevic, A., Leye, H., Irion, E., Braun, T., Marquardt, K.-J. & Binder, K. (2002). Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* 83, 181–189.

Morales, A., Céspedes, F., Martínez-Fàbregas, E. & Alegret, S. (1998). Ethanol amperometric biosensor based on an alcohol oxidase-graphite-polymer biocomposite. *Electrochim. Acta* 43, 3575-3579.

Moseley, P. T. & Williams, D. E. (1990). A selective ammonia sensor. *Sensors & Actuators B* 1, 113–115.

Nakata, S., Akakabe, S., Nakasuji, M. & Yoshikawa, K. (1996). Gas sensing based on a nonlinear response: discrimination between hydrocarbons and quantification of individual components in a gas mixture. *Anal. Chem.* 68, 2067–2072.

Nanto, H., Minami, S. & Takata, S. (1986). Zinc oxide thin film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity. *J. Appl. Phys.* 60, 482.

Nanto, H., Yokoi, Y., Mukai, T., Fujioka, J., Kusano, E., Kinbara, A. & Douguchi, Y. (2000). Novel gas sensor using polymer-film-coated quartz resonator for environmental monitoring. *Mater. Sci. English* C12(1–2), 43–48.

Neurauter, G., Klimant, I. & Wolfbeis, O. S. (2000). Fiber-optic microsensor for high resolution pCO₂ sensing in marine environment. *Fresenius' J. Anal. Chemical* 366(5), 481–487.

Newman, J. D., Warner, P. J., Tigwell, L. J. & Turner, A. P. F. (2000). Biosensors: Boldly going into the new millennium. Cranfield Biotechnology Centre, Cranfield University, Cranfield, UK 2000. (Biosensortechnologian kauppallistamisselvitys.)

Nicho, E., Trejo, M., García-Valenzuela, A. ym. (2001). Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. *Sensors and Actuators B: Chemical* 76, 18–24.

Nicholson, D. J., Kell, D. B. & Davey, C. L. (1996). Deconvolution of the dielectric spectra of microbial suspensions using multivariate calibration and artificial neural networks. *Bioelectrochem. & Bioenerg.* 39, 185–193.

Nicolas, J., Romain, A.-C., Wiertz, V., Maternova, J. & André, Ph. (2000). Using the classification model of an electronic nose to assign unknown malodours to environmental sources and to monitor them continuously. *Sensors and Actuators B* 69, 366–371.

Niculescu, M., Erichsen, T., Sukharev, V., Kerenyi, Z., Csöregi, E. & Schuhmann, W. (2002). Quinohemoprotein alcohol dehydrogenase-based reagentless amperometric biosensor for ethanol monitoring during wine fermentation. *Anal. Chim. Acta* 463, 39–51.

Nummila, K., Varpula, T. & Saari, J.-M. (2000). On-line moisture measurements – potential microwave applications. Teoksessa: Kelhä, V. (toim.) VTT Automation technology review, Libris Oy, Helsinki.

Okazaki, M., Maruyama, K., Tsuchida, M. & Tsubokawa, N. (1999). A novel gas sensor from poly(ethylene glycol)-grafted carbon black. Responsibility of electric resistance of poly(ethylene glycol)-grafted carbon black against humidity and solvent vapor. *Polym. J. (Tokyo)* 31, 672–676.

Ong, K. G. Paulose, M., Jain, M. K., Gong, D., Varghese, O. K., Mungle, C. & Grimes, C. A. (2001). Magnetism-Based Remote Query Glucose Sensors. *Sensors* 1, 138–147.

Ostrick, B., Pohle, R., Fleischer M. et al. (2000). TiN in work function type sensors: a stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity. *Sensors and Actuators B* 68, 234–239.

O'Sullivan & Alcock (1999). BIOSET: Biosensors for Environmental Technology EU Workshop – 'Biosensors for Environmental Monitoring: Technology. Biosensors and Bioelectronics 14, 541–544.

Pandey, P. C., Upadhyay, S., Tiwari, I. & Tripathi, V. S. (2001). An organically modified silicate-based ethanol biosensor. Anal. Biochem. 288, 39–43.

Paolesse, R., Di Natale, C., Macagnano, A., Davide, F., Boschi, T. & D'Amico A. (1998). Self-assembled monolayers of mercaptoporphyrins as sensing material for quartz crystal microbalance chemical sensors. Sensors & Actuators B 47, 70–76.

Park, J.-K., Yee, H.-J., Lee, K. S., Lee, W.-Y., Shin, M.-C., Kim, T.-H. & Kim, S.-R. (1999). Determination of breath alcohol using a differential-type amperometric biosensor based on alcohol dehydrogenase. Anal. Chim. Acta 390, 83–91.

Park, J. K., Yee, H. J. & Kim, S. T. (1995). Amperometric biosensor for determination of ethanol vapor. Biosens. Bioelectron. 10, 587–94

Petty, J. D., Orazio, C. E., Huckins, J. N., Gale, R. W., Lebo, J., AMeadows, J. C., Echols, K. R. & Cranor, W. L. (2000). Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants. Journal of Chromatography A 879, 83–95.

Poehle, H. & Kliche, R. (1996). Emission of odor substances from composting processes. Zentralbl. Hyg. Umweltmed. 199(1), 38–50.

Pullicino, D. S. (2002). Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of municipal solid waste: a review. Available from the Internet at: <http://staff.um.edu.mt/dsai1/research.html>.

Raimundo, I. M. Jr. & Narayanaswamy, R. (2001). Simultaneous determination of relative humidity and ammonia in air employing an optical fibre sensor and artificial neural network. Sensors and Actuators B 74, 60–68.

Rantalainen, A.-L., Cretney, W. J. & Ikonou, M. G. (2000). Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment. Chemosphere 40, 147–158.

Rathgeb, F. & Gauglitz, G. (1998). Dyeless optical detection of ammonia in the gas phase using pH-responsive polymers with reflectometric interference spectroscopy. Anal. Chim. Acta 372, 333–340.

Revsbech, N. P. & Jørgensen, B. B. (1986). Microelectrodes: Their use in Microbial Ecology. Teoksessa: Marschall, K. C. (toim.) *Advances in Microbial Ecology*. Vol. 9, Plenum Publishing Corporation.

Robertsson, M. (2002). Effects of interrupted air supply on the composting process – Composition of volatile organic acids, Compost maturity – Problems associated with testing, Teoksessa: Insam, H., Riddech, N. & Klammer, S. (toim.) *Microbiology of composting*. Springer-Verlag, Berlin Heidenberg, 189–202.

Rogers, K. R. (1995). Biosensors for environmental applications. *Biosensors & Bioelectronics* 10, 533–541.

Romain, A.-C., Nicola, J., Wierz, V., Maternova, J. & André, Ph. (2000). Use of a simple tin oxide sensor array to identify five maldours collected in the field. *Sensors and Actuators B* 62, 73–79.

Sadaoka, Y., Sakai, Y. & Murata, Y. (1993). Optical humidity and ammonia gas sensor. *Sens. Actuators B* 13(1–3), 420–3.

Sarig, Y. (2000). Potential Applications of Artificial olfactory sensing for quality evaluation of fresh produce. *J. Agrig. Eng. Research* 77, 239–258.

Schaefer, K., Haus, R., Heland, J. & Werner, Ch. (1995). Determination of emission sources by remote sensing. *Air Pollut. III, Proc. Int. Conf., Volume 2*. Power, H., Moussiopoulos, N. & Brebbia, C. A. (toim.). Computational Mechanics Publications, Southampton, UK. S. 355–362.

Scheller, F. W., Wollenberger, U., Warsinke, A. & Lisdat F. (2001). *Curr. Opin. Biotechnol.* 12, 35.

Schramm, U., Meinhold, D., Winter, S. ym. (2000). A QMB-based temperature-modulated ammonia sensor for humid air, *Sensors and Actuators B: Chemical* 67, 219–226.

Schramm, U., Roesky, C., Winter, S. ym. (1999). Temperature dependence of an ammonia sensor in humid air based on a cryptophane-coated quartz microbalance. *Sensors and Actuators B* 57, 233–237.

Setkus, A. et al. (2001). The room temperature ammonia sensor based on improved CuxS-micro-porous-Si structure. *Sensors and Actuators B* 78, 208–215.

Severinghaus, J. W. & Bradley, A. F. J. (1958). *Appl. Physiol.* 13, 515.

- Shimizu, Y., Okamoto, T., Takao, Y., Egashira, M. ym. (2000). Desorption behavior of ammonia from TiO₂-based specimens – ammonia sensing mechanism of double-layer sensors with TiO₂-based catalyst layers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 155, 183–191.
- Sillon, N. & Baptist, R. (2002). Micromachined mass spectrometer. *Sensors and Actuators B* 83, 129–137.
- Simon, P., Sekretár, S. & MacCraith, B. ym. (1997). Near-infrared reagents for fibre-optic ammonia sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 39, 252–255.
- Smet, E., van Langenhove, H. & Bo, I. D. (1999). The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmospheric Environment* 33, 1295–1303.
- Sprules, S. D., Hartley, I. C., Wedge, R., Hart, J. P. & Pittson, R. (1996). A disposable reagentless screen-printed amperometric biosensor for the measurement of alcohol in beverages. *Anal. Chim. Acta* 329, 215–221.
- Stanley, P. E. (1992). A survey of more than 90 commercially available luminometers and imaging devices for low-light measurements of chemiluminescence and bioluminescence. *J. Bioluminesc. & Chemiluminesc.* 7, 77–108, 157–69.
- Staples, E. J. (2000). First quantitatively validated electronic nose for environmental testing of air, water, and soil. *Book of Abstracts of the 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA, March 26–30, 2000.* American Chemical Society, Washington, D.C.
- Strandberg, B., Wagman, N., Bergqvist, P.-A. Haglund, P. & Rappe, C. (1997). Semipermeable membrane devices as passive samplers to determine organochlorine pollutants in compost. *Environ. Sci. Technol.* 31(10), 2960–2965.
- Strike, D. J., Meijerink, G. H. & Koudelka-Hep, M. (1999). Electronic noses – A minireview. *Fresenius J. of Anal. Chem.* 363, 499–505.
- Stuetz, R. M., Engin, G. & Fenner, R. A. (1998). Sewage odour measurements using a sensory panel and an electronic nose. *Wat. Sci Tech.* 38, 331–335.
- Stuetz, R. M., Fenner, R. A. & Engin, G. (1999a). Assesment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. *Wat. Res.* 33 (2), 453–461.

Stuetz, R. M., Fenner, R. A. & Engin, G. (1999b). Characterization of wastewater using an electronic nose. *Wat. Res.* 33 (2), 422–452.

Stuetz, R. M., Gerorge, S., Fenner, R. A. & Hall, S. J. (1999c). Monitoring wastewater BOD using a non-specific sensor array. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1069–1074.

Subrahmanyam, S., Piletsky, S. A. & Turner, A. P. F. (2002). Application of Natural Receptors in Sensors and Assays. *Anal. Chem.* 74, 3942–3951.

Suutarinen, J. (1997). Elektroninen nenä laadunarvioinnin apuna. *Kehittyvä elintarvike* 2, 33–34.

Södergren, A. (1987). Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental Science & Technology* 21, 855–859.

Teeter, B. K., Dejarne, L. E., Choudhury, T. K. & Cooks, R. G. (1994). Determination of ammonia, ethanol and acetic acid in solution using membrane introduction mass spectrometry. *Talanta* 41, 1237–1245.

Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A. & Wilson, G. S. (1999). *Pure Appl. Chem.* 71, 2333–2348.

Tock, R. W. (1983). Permeabilities and Water Vapor transmission rates for commercial polymer films. *Adv. Polym. Technol.* 3(3), 223–231.

Tricoli, V. & Cussler, E. L. (1995). Ammonia selective hollow fibers. *Journal of Membrane Science* 104, 19–26.

Trinkel, M., Trettnak, W., Reininger, F. ym. (1996). Study of the performance of an optochemical sensor for ammonia. *Anal. Chim. Acta* 320, 235–243.

Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A. & Itävaara, M. (2000). Biodegradation of lignin in the compost environment – a review. *Bioresource Technology* 72, 169–183.

Turner, A. P. F., Karube, I. & Wilson, G. (1987). *Biosensors, Fundamentals and Applications.* Oxford Univ. Press, Oxford, UK.

Varpula, T. & Jaakkola, O. (2001). *Low Cost Wireless RF Sensors.* Teoksessa: Kelhä, V. (toim.) *Automation Technology Review 2001,* VTT Automation, Espoo.

Vikman, M., Karjomaa, S., Kapanen, A., Wallenius, K. & Itävaara, M. (2002). The influence of lignin content and temperature on the biodegradation of lignocellulose in composting conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 59, 591–598.

Wang, Y.-D., Wu, X.-H., Su, Q., Li, Y.-F., Zhou, Z.-L. ym. (2001). Ammonia-sensing characteristics of Pt and SiO₂ doped SnO₂ materials. *Solid-State Electronics* 45, 347–350.

Weimar, U. & Göpel, W. (1998). Chemical imaging: II. Trends in practical multi-parameter sensor systems. *Sensors and Actuators B* 52, 143–161.

West, S. J., Ozawa, S., Seiler, K., Tan, S. S. S. & Simon, W. (1992). Selective ionophore-based optical sensors for ammonia measurement in air. *Anal. Chem.* 64, 533–540.

Witter, E. & Lopez-Real, J. (1988). Nitrogen losses during the composting of sewage sludge and the effectiveness of clay soil, zeolite and compost in absorbing the volatiles ammonia. *Biological Wastes* 23, 279–294.

Woldring, S., Owens, G. & Woolford, D. C. (1966). *Science* 153, 885.

Xavier, M. P., Orellana, G., Moreno-Bondi, M. C. & Diaz-Puente, J. (2000). Carbon dioxide monitoring in compost processes using fibre-optic sensors based on a luminescent ruthenium(II) indicator. *Quim. Anal. (Barcelona)*, 19 (Supl. 1), 118–126.

Xiang, J.-N., Cao, Z., Yin, X., Wang, K.-M., Lin, H.-G. & Yu, R.-Q. (1999). Thickness-shear-mode acoustic-wave sensor based on n-butylamine plasma-deposition film for detection of carboxylic acid vapours. *Anal. Chim. Acta* 384, 37–44.

Yano, K., Yoshitake, H., Bornscheuer, U. T., Schmid, R. D., Ikebukuro, K., Yokoyama, K., Masuda, Y. & Karube, I. (1997). Development of a chemical vapor sensor using piezoelectric quartz crystals with coated unusual lipids. *Anal. Chim. Acta* 340, 41–48.

Yasuda, H. & Rosengren, K. J. (1970). Isobaric Measurement of Gas Permeability of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 14, 2839–2877.

Yim, H. S., Kibbey, C. E., Ma, S. C., Kliza, D. M., Liu, D., Park, S. B., Torre, C. E. & Meyerhoff, M. E. (1993). Polymer membrane-based ion-selective, gas-selective and bio-selective potentiometric sensors. *Biosensors & Bioelectronics* 8, 1–38.

Yoshida, N., Hoashi, J., Morita, T., McNiven, S.J., Yano, K., Yoshida, A., Nakamura, H. & Karube, I. (2001). Monitoring of the composting process using a mediator-type biochemical oxygen demand sensor. *Analyst* 126, 1751–1755.

Zellers, E. T. & Han, M., (1996). Effects of temperature and humidity on the performance of polymer-coated surface acoustic wave vapor sensor arrays. *Anal. Chem* 68, 2409–2418.

Zhang, S., Wright, G. & Yang, Y. (2000). Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosensors and Bioelectronics* 15, 273–282.

Zhang, T., Shen, Y., Zhang, R., Liu, X. ym. (1996). Ammonia-sensing characteristics of Pt-doped CdSnO₃ semiconducting ceramic sensor. *Materials Letters* 27, 161–164.

Zhang, S., Chen, Z. K., Bao, G. W. & Li, S. F. Y. (1998). Organic vapor detection by quartz crystal microbalance modified with mixed multilayer Langmuir-Blodgett films. *Talanta* 45, 727–733.

Tekijä(t) Albers, Martin, Helle, Hannu, Varpula, Timo, Itävaara, Merja, Kapanen, Anu & Vikman, Minna			
Nimeke Kompostointiprosessin monitorointi ja ohjaus Kirjallisuusselvitys			
Tiivistelmä Tässä kirjallisuuskatsauksessa on esitetty erilaisia ratkaisumalleja teollisen kompostointiprosessin monitorointiin ja ohjaukseen. Tärkeimmät innovaatiot on alun perin etsitty uudentyypisestä kaasuanalytiikasta (elektroninen nenä tai ”e-nose”), biosensoreiden käytöstä ja myös langattomista mittaussuunnitelmista. Todennäköisesti luotettaviin tuloksiin pääsee edelleen FT-IR- tai massaspektrometrin mittauksin. Nämä järjestelmät mahdollistavat myös kytkemisen hahmontunnistusjärjestelmään, joka kalibrointi- tai oppimisvaiheen jälkeen pystyy suoraan ilmaisemaan prosessin tilaa ja mihin suuntaan prosessi kehittyy. Ennen kaikkea teollisuuden tarpeiden mukaisen ratkaisun tulisi painottaa näytteenottovaiheeseen, jossa langaton mittaus voi olla tärkeä edistysaskel. Elektronisen nenän käyttö ympäristömonitoroinnissa on kirjallisuuden valossa selvästi ajan hermolla ja antaa kiinnostavia mahdollisuuksia kompostin nopeaan karakterisointiin. Kuitenkin näytteenottoa tulisi kehittää niin, että jatkuva analysointi olisi mahdollista. Elektronisen nenän mittauseräilyongelmana on kuitenkin se, ettei nenä anna tarkkaa kemiallista tietoa yksittäisten kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksista, minkä takia nenän opettaminen voi olla pitkä kokeellinen prosessi. Biosensoreiden käyttö kompostointiprosessin monitoroinnissa on myös kiinnostava mutta vielä nykyään vähän tutkittua. Sähkökemialliset tai (mikro)kalorimetriset entsyymi- ja mikrobianturit olisivat kaikkein houkuttelevin vaihtoehto, koska ne antaisivat reaaliaikaista ja spesifistä mittaustietoa. Kompostoinnin yhteydessä on periaatteessa mahdollista käyttää entsyymiantureita esim. nitraatin, etanolin ja etikkahapon mittaamiseen. Biosensoreiden käyttö prosessin jatkuvassa seurannassa on kuitenkin vielä suurelta osin yksittäisten laboratorioprototyyppien varassa (esim. alkoholin jatkuva mittaus fermentaatioprosesseissa). Kaupallisia laitteita, joita voitaisiin soveltaa kompostointiin, ei vielä ole markkinoilla. Halvat, kaupallisesti saatavilla olevat entsyymianturit ovat yleensä kertakäyttöisiä, ja niitä käytetään vain kliinisissä glukosin määrittämisissä. Jatkuvat mittaukset entsyymianturilla sen sijaan vaativat kalliita reagensseja ja laboratoriolaitteita. Kompostin suuret pH-, lämpötila- ja kosteusvaihtelut hankaloittavat bioantureiden toimintaa: ilmaisimet tulisi asettaa vakioilämpötilaan ja suojata puoliläpäisevällä kalvolla, jonka tulisi kestää hyvin kompostointiolosuhteet. Lämpötilan säätömahdollisuus antaa kuitenkin pienen lisäedun: se mahdollistaa entsyymiaktiivisuuden optimoinnin mutta lisää huomattavasti anturien hintaa. Kirjallisuudessa esitettyjen prototyyppien entsyymikalvon stabiilisuutta tulisi kehittää huomattavasti. Langattomat järjestelmät antaisivat kaksi selvää etua kompostointiprosessien mittauksiin: (1) mittausjärjestelmät voidaan kapseloida, jotta ne kestävät paremmin kompostointiolosuhteita, ja (2) prosessinohjaus voidaan siirtää pois itse laitoksesta sopivampaan paikkaan. Erilaiset radiosignaaleilla mittaustietoa lähettävät etäanturit, jotka asetetaan jätemaahan ennen kompostointia, ovat hyvin kiinnostavia, koska kompostilaitoksilta tullaan vaatimaan omavalvontajärjestelmien luomista. Tällaiset mittauseräilymenetelmät mahdollistaisivat jatkuvatoimisen valvonnan ilman käsin tehtävää näytteenottoa.			
Avainsanat industrial composting processes, electronic nose, biosensors, microsensors, process measurements, wireless systems			
Toimintayksikkö VTT Tietotekniikka, Sinitaival 6, PL 12071, 33101 TAMPERE			
ISBN 951-38-6165-1 (nid.) 951-38-6166-X (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Projektinumero X1SU00691	
Julkaisu-aika Elokuu 2003	Kieli Suomi, engl. tiiv.	Sivu- 81 s.	Hinta B
Projektin nimi MONICOMP		Toimeksiantaja(t) Teknologian tutkimuskeskuksen (Tekes), VTT Tietotekniikka, VTT Biotekniikka, yritykset	
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Myynti: VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374	

Author(s) Albers, Martin, Helle, Hannu, Varpula, Timo, Itävaara, Merja, Kapanen, Anu & Vikman, Minna			
Title Monitoring and control of industrial composting processes Literature survey			
Abstract <p>The present report gives an overview of the literature and various approaches to the monitoring and control of industrial composting processes. The most important innovations that have initially been put forward are the use of novel types of gas analysers (electronic nose), biosensors and the possibilities offered by wireless measurement systems.</p> <p>For reliable results it is quite likely that mass spectrometric or FT-IR-based measurement systems are still required. These systems can also be connected to a pattern recognition system, that after a calibration or learning phase can convey direct information about the state of the compost and in which direction it evolves. In any case, all viable monitoring solutions that would fulfil the needs of the industry would first have to cope with solving the sampling stage, in which wireless measurements already offer some distinct advantages. The use of the electronic nose in environmental monitoring is, in the light of the literature, an emerging subject, and offers interesting possibilities for the rapid characterisation of compost. However, also here the sampling technique would need to be further developed to make continuous measurements from composting processes feasible. The disadvantage of the electronic nose, however, is that it does not provide any specific information about the concentrations of specific gas molecules, and thus the "training" of the nose may become a lengthy, empirical procedure.</p> <p>The use of biosensors for monitoring composting processes is also interesting, but is still a quite unexplored innovation direction till date. In principle, electrochemical or (micro)calorimetric enzyme or microbial sensors would be the most attractive, because they provide real-time, specific measurements. With composting it would in principle be possible to use enzyme sensors for the measurement of, e.g., nitrate, ethanol and acetic acid. The use of biosensors in process monitoring is, however, still much limited to segregated laboratory-scale prototypes (e.g. for the monitoring of ethanol in bioprocesses), and commercially available enzyme sensors that would be applicable to compost monitoring are presently not available. Cheap, commercial enzyme-based sensors are generally disposable devices, and they have become only commercially viable for clinical glucose measurements. Continuously operating enzyme sensors, on the other hand, are expensive laboratory instruments and often require the use of reagents.</p> <p>The large temperature, pH- and humidity changes associated with the composting process make the design of a biosensor more complicated: the detector has to be operated at a controlled temperature and has to be very well shielded with a semi-permeable membrane that can stand the composting conditions. There is one particular advantage to temperature control: the sensor can be operated at a temperature where the enzyme has its optimal activity, but thermal control increases the cost of the sensor significantly. Particularly, the stability of the enzyme membrane has to be increased much further from the prototypes demonstrated in the present literature.</p> <p>Wireless systems would give two clear advantages in compost process measurements: (1) the measurement system can be much better encapsulated, such that they stand much better the strongly corrosive composting conditions, and (2) process control can be moved to away from the composting plant to a more suitable location. Different types of measurement probes, which can be located in the biomass before composting, and can send measurement data to outside the composting facility, are very interesting, because composting plants will be required to create their own control facilities. These kinds of measurement technologies would allow continuous self-supervision without the need for manual sampling.</p>			
Keywords industrial composting processes, electronic nose, biosensors, microsensors, process measurements, wireless systems			
Activity unit VTT Information Technology, Sinitaival 6, P.O.Box 12071, FIN-33101 TAMPERE, Finland			
ISBN 951-38-6165-1 (soft back ed.) 951-38-6166-X (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Project number X1SU00691	
Date August 2003	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 81 p.	Price B
Name of project MONICOMP		Commissioned by The National Technology Agency (Tekes), VTT Information Technology, VTT Biotechnology, firms	
Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (soft back edition) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/inf/pdf/)		Sold by VTT Information Service P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 9 456 4404 Fax +358 9 456 4374	

Euroopan unionin laajentuminen ja sen uudet direktiivit johtavat lähitulevaisuudessa biojätteen käsittelylaitosten määrän merkittävään kasvuun EU:n alueella. Onnistuneella kompostointiprosessin ohjauksella voidaan nopeuttaa biojätteen hajoamista, parantaa lopputuotteen laatua ja minimoida epämiellyttävien hajujen muodostumista. Mittauskohteena laitospomposti on vaikea pääasiassa mittalaitteilta vaadittavan kemiallisen ja mekaanisen kestävyuden vuoksi. Lisäksi mitattavien suureiden merkitys prosessinohjauksen kannalta on yhä jossain määrin epäselvää. Selvitys kartoittaa markkinoilla olevat, tarkoitukseen soveltuvat mittalaitteet ja menetelmät. VTT:n kokeellisen tutkimuksen tuloksena syntynyt uusi perustutkimuksellinen tieto kompostoinnissa syntyvistä kaasuisista on käytetty työssä hyväksi.

Tätä julkaisua myy
VTT TIETOPALVELU
PL 2000
02044 VTT
Puh. (09) 456 4404
Faksi (09) 456 4374

Denna publikation säljs av
VTT INFORMATIONSTJÄNST
PB 2000
02044 VTT
Tel. (09) 456 4404
Fax (09) 456 4374

This publication is available from
VTT INFORMATION SERVICE
P.O.Box 2000
FIN-02044 VTT, Finland
Phone internat. + 358 9 456 4404
Fax + 358 9 456 4374
