

Henna Lintusaari

**HAIHTUMATTOMIEN  
AEROSOLIHUUKKASTEN  
LUKUMÄÄRÄPITOISUUS  
VILKASLIIKENTEISESSÄ KATUKUILUSSA**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Diplomityö  
Maaliskuu 2019

# TIIVISTELMÄ

Henna Lintusaari: Haihtumattomien aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuus vilkasliikenteisessä katukuilussa  
Diplomityö  
Tampereen yliopisto  
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma  
Maaliskuu 2019

---

Euroopan unionin lainsäädännössä ajoneuvojen hiukkaslukumääräpäästön rajoitukset ottavat huomioon vain yli 23 nm:n kokoiset haihtumattomat hiukkaset. Vaikka alle 23 nm:n päästöhiukkasten tiedetään monissa tapauksissa olevan haihtuvia, on tässä kokoluokassa havaittu myös haihtumattomia hiukkasia. Kun ihmiset altistuvat näin pienille hiukkasille, hiukkaset saattavat kulkeutua elimistössä sellaisiin osiin, joihin suuremmat hiukkaset epätodennäköisemmin päätyvät.

Tässä diplomityössä tutkittiin haihtumattomien aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuutta vilkasliikenteisessä katukuilussa Mäkeläkadulla, Helsingissä. Katukuiluissa rakennukset heikentävät päästöjen laimentumista, minkä seurauksena epäpuhtauspitoisuudet voivat kohota korkeiksi. Mittauksissa keskityttiin erityisesti alle 23 nm:n kokosiin hiukkasiin. Kondensatiohiukkaslaskuripatterilla (CPC-patteri) mitattiin samanaikaisesti 1,4 nm:ä, 3 nm:ä, 10 nm:ä ja 23 nm:ä suurempien hiukkasten lukumääräpitoisuutta sekunnin aikaresoluutiolla kuukauden ajan toukokuussa 2018. Haihtuvien yhdisteiden poisto toteutettiin näytelinjassa kuumen ja kylmän ejektorilaimentimen yhdistelmällä. Kuumen laimentimen läpi kulkeva näyte lämmitettiin 20–300 °C:seen. Hiukkaset luokiteltiin haihtumattomiksi, jos ne olivat olemassa 300 °C:n lämpökäsittelyn jälkeen.

CPC-patteri osoittautui toimivaksi työkaluksi tienvarsimittauksiin, joissa hiukkasten koko ja lukumääräpitoisuus saattavat vaihdella suuresti lyhyellä aikavälillä. Alle 23 nm:n kokoluokassa häviöllä voi olla suuri vaikutus mittaustuloksiin, minkä vuoksi näytelinjan häviöt mitattiin ja karakterisoitiin työssä huolellisesti. Ejektorilaimentimien läpäisytehokkuus alle 23 nm:n hiukkasten kokoluokassa havaittiin kilpailukykyiseksi verrattuna muihin haihtuvien hiukkasten poistolaitteisiin. Mäkeläkadun mittausten alkupuolella lämpökäsittely tuotti virheellistä pitoisuutta 1,4–3 nm:n kokoluokassa. Suuremmissa kokoluokissa vastaavaa ilmiötä ei havaittu.

Alle 23 nm:n haihtumattomien hiukkasten lukumääräpitoisuus kohosi Mäkeläkadulla aamuruuhkan aikaan. Tämä viittaa siihen, että ajoneuvopäästöt sisälsivät pieniä haihtumattomia hiukkasia. Iltapäiväruuhkan aikana selvää pitoisuuden nousua ei havaittu, mikä johtui luultavasti liikenteen painottumisesta vastakkaiselle puolelle katua. Kokoluokan 3–23 nm haihtumattomien hiukkasten päästökertoimeksi määritettiin likimäärin  $4 \times 10^{14}$  #/(kg polttoainetta), joka oli noin kolme kertaa suurempi kuin yli 23 nm:n kokoisille haihtumattomille hiukkasille määritetty päästökerroin. Kokoluokassa 3–23 nm ero haihtumattomien ja kaikkien hiukkasten päästökertoimen välillä oli suhteellisen suuri, lähes yhden kertaluokan verran.

Tutkimusten merkittävin havainto oli se, että yli 23 nm:n haihtumattomien hiukkasten pitoisuuden osuus haihtumattomien hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuudesta oli alle 10 %. On siis mahdollista, ettei suurinta osaa ajoneuvojen lukumääräpäästöstä säädellä lainsäädännössä tällä hetkellä mitenkään. Aihepiiri vaatii lisätutkimuksia, sillä tämän tutkimuksen perusteella nykyiseen lainsäädäntöön voisi olla syytä tehdä muutoksia.

Avainsanat: haihtumattomat hiukkaset, katukuilu, CPC-patteri, alle 23 nm, lukumääräpitoisuus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

# ABSTRACT

Henna Lintusaari: Number concentration of non-volatile aerosol particles in a busy street canyon  
Master of Science Thesis  
Tampere University  
Master's Degree Programme in Science and Engineering  
March 2019

---

The European Union legislation limiting the number of particles emitted by vehicles takes into account only non-volatile particles above 23 nm in size. Even though sub-23 nm emission particles are in many cases known to be volatile, also non-volatile particles have been observed in this size range. As humans are exposed to these small particles, the particles may translocate into organs where larger particles less likely distribute.

In this work, the number concentration of non-volatile aerosol particles was studied in a busy street canyon at Mäkelänkatu, Helsinki. In such environments, high concentration levels can be reached as buildings reduce the natural dilution process. The measurements focused on sub-23 nm particles. A Condensation Particle Counter Battery (CPC Battery) was used to measure simultaneously the number concentration of particles larger than 1.4 nm, 3 nm, 10 nm, and 23 nm with a time resolution of one second for one month in May 2018. Volatile compounds were removed in the sampling line using a combination of a hot and a cold ejector diluter. The sample was heated to 20–300 °C in the hot ejector. Particles were classified non-volatile, if they existed in the downstream of the thermal treatment of 300 °C.

The CPC Battery was found to be an advantageous measurement tool for roadside measurements as the concentration and particle size may be highly variable. For sub-23 nm particles, particle losses may have a significant effect on measured concentrations. Therefore, losses in the sampling line were measured and characterized carefully in this study. Transport efficiency of the ejector diluters proved to be competitive compared to other volatile particle removers in sub-23 nm size range. In the beginning of Mäkelänkatu measurements, the thermal treatment produced an artefact in the size range of 1.4–3 nm. However, no such phenomenon occurred in other size ranges.

The number concentration of non-volatile sub-23 particles increased during the morning rush hour in Mäkelänkatu. This suggests that the vehicle emissions contained small non-volatile particles. During the afternoon rush hour, there was no clear increase in the number concentration. This was likely because the traffic congestion was more dominant on the other side of the street in the afternoon. The emission factor of approximately  $4 \times 10^{14}$  #/(kg fuel) was calculated for the number concentration of non-volatile 3–23 nm particles. This was about three times greater than the emission factor calculated for non-volatile particles above 23 nm in size. In the size range of 3–23 nm, the difference between emission factor of non-volatile and all particles was relatively distinct, almost one order of magnitude.

The most significant observation of this study was that the number concentration of non-volatile particles above 23 nm in size accounted for less than 10 % of the total non-volatile particle number concentration. Thus, it is possible that the majority of emission particles are not regulated by legislation. The topic calls for further research as, according to this study, amendments may be needed to the current legislation.

Keywords: non-volatile particles, street canyon, CPC Battery, sub-23 nm, number concentration

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

## ALKUSANAT

Tämä työ on osa Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymän (HSY) rahoittamaa tutkimusprojektia Ajoneuvokanta ja pakokaasun kiinteät hiukkaset Mäkelänkadulla (AJOKKI). Työn mittaukset, data-analyysi ja pääosa kirjallisesta tekstistä on tehty Tampereen teknillisen yliopiston (TTY) Aerosolifysiikan laboratoriossa. Tästä syystä työssä käytetään vielä lyhennettä TTY, vaikka tammikuusta 2019 eteenpäin Tampereen teknillinen yliopisto yhdistyi entisen Tampereen yliopiston kanssa muodostaen uuden Tampereen yliopiston.

Haluan kiittää tarkastajaani Topi Rönkköä luottamuksen osoittamisesta ja sopivien haasteiden antamisesta. Yliopistojen sulautumisen aiheuttamien muutosten myötä tämän työn alkuperäisen ohjaajan, Heino Kuuluvaisen titteli muuttui tarkastajaksi kesken kaiken. Kiitos Heinolle ohjauksesta ja kuuntelemisesta läpi diplomityöprosessin. Pahoittelut, että työnkuvasi vaihtui lennosta! Mielenkiintoisen projektin lisäksi haluan kiittää HSY:tä jouhevasta yhteistyöstä sekä saamastani vertailuaineistosta. Kiitos erikseen Jarkko Niemelle työhön liittyvistä kommentteista.

Mäkelänkadun mittauksen valmisteluvaiheessa oma aikani kului vielä opiskelukurssien parissa, jonka vuoksi Anssi Järvinen teki korvaamatonta työtä valmistellessaan CPC-patterimittauksen näyttelinjaa. Haluaisin kiittää Anssia myös elektrometrin käyttöä koskevista neuvoista. Mäkelänkadun mittaukset eivät olisi onnistuneet ilman Airmoduksen CPC-patteria, jonka lainaamisesta kiitos kuuluu Joonas Vanhaselle ja muille Airmoduksen työntekijöille. Mäkelänkadulla oli toukokuussa 2018 käynnissä monta eri projektia, jonka seurauksena eri projektien työntekijät autoivat välillä ristiin eri mittauksissa. Kiitos mittauskampanjan aikana kopilla käyneille TTY:n Aerosolifysiikan laboratorion, Airmoduksen, HSY:n, Ilmatieteen laitoksen ja Helsingin yliopiston henkilökunnalle.

Laimennussuhdemittauksissa Pauli Simonen toimi mainiona perehdyttäjänä. Pauli sekä Paxton Juuti olivat muutenkin valmiina auttamaan asiassa kuin asiassa, vaikkei diplomityöni ollutkaan heidän huolensa. Korvani kiittävät Elmeri Laakkosta DMA:n ohjauksen automatisointiin saamastani avusta. Pienen koodinpätkän ansiosta saatoin poistua laboratorion melusta häviömittauksen eri mittapisteiden välillä. Markus Nikkaa haluan kiittää turhanpäiväisistä höpötyksistä työpäivän aikana, tuskan jakamisesta elektrospray-testien kanssa sekä vielä Dekatille siirtymisenkin jälkeen diplomityöni kommentoinnista. On ollut mukavaa työskennellä osana Aerosolifysiikan laboratorion. Kiitos aerosolihessuille maittavista lounashetkestä ja lennokkaista kahvihuonekeskusteluista. Ne antavat sopivaa vastapainoa työpäivän tehtäviin!

Lopuksi haluan kiittää isääni loputtomasta mielenkiinnosta ja äitiäni pilkkuvirheiden bongauksesta. Perheeni jäsenet niin omani kuin Jarkon puolelta ovat muistuttaneet sopivin väliajoin elämän tärkeimmistä asioista. Kiitos miehelleni Jarkolle rakkaudesta ja huolenpidosta. Taivaan Isälle kiitos mahdollisuudesta oppia ja kehittyä.

Tampereella, 27. maaliskuuta 2019

Henna Lintusaari

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	KAUPUNKIAEROSOLI .....	4
2.1	Kokojakauma ja koostumus.....	4
2.2	Aerosolihiukkasten synty, kasvu ja poistuminen .....	7
2.3	Haihtuvuus ja haihtumattomat hiukkaset.....	8
2.4	Katukuilu ympäristö .....	9
3.	AEROSOLIHUUKKASTEN MITTAAMINEN .....	11
3.1	Mittalaitteisto .....	11
3.1.1	Kondensatiohiukkaslaskuri- eli CPC-patteri .....	12
3.1.2	Faradayn kuppi aerosoliektrometri (FCAE) .....	14
3.1.3	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (DMA) .....	15
3.2	Häviöt näytelinjassa .....	17
3.2.1	Diffuusiohäviöt laminaarisessa putkivirtauksessa .....	18
3.2.2	Termoforeettiset häviöt .....	19
3.3	Haihtuvien hiukkasten poisto.....	20
3.4	Päästökertoimet .....	22
4.	KOKEELLISET MITTAUKSET JA KORJAUSKÄSITTELY.....	24
4.1	Mäkelänkadun CPC-patterimittaukset .....	24
4.1.1	Mittausjärjestely .....	24
4.1.2	Mittausympäristö ja -olosuhteet.....	27
4.2	Laimennussuhdemittaukset .....	29
4.2.1	Mittausjärjestely .....	29
4.2.2	Laimennussuhteen korjaaminen.....	31
4.3	Häviömittaukset .....	32
4.3.1	Mittausjärjestely 1: linjahäviöt ennen virtausjakajaa.....	33
4.3.2	Mittausjärjestely 2: linjahäviöt virtausjakajalta laitteille.....	35
4.3.3	Häviöiden korjaaminen.....	37
4.4	Vertailuaineisto .....	44
5.	TULOKSET .....	45
5.1	Keskiarvoistus .....	45
5.2	Artefakti.....	46
5.3	Vuorokausivaihtelut .....	48
5.4	Lämpötilatarkastelu .....	52
5.5	Laitevertailu .....	54
5.6	Lukumääräkokojakauma .....	58
5.7	Päästökertoimet .....	60
5.8	Virhelähteet.....	64
6.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	67

LÄHTEET .....	71
LIITE A: CPC-PATTERIMITTAUSTEN AIKAJANA .....	80

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

### Lyhenteet

AJOKKI	Ajoneuvokanta ja pakokaasun kiinteät hiukkaset Mäkelänkadulla -projekti
A20	Vertailuaineiston laite Airmodus A20 CPC
CPC	Kondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
CPC3	Mäkelänkadun mittauksissa käytetty 3 nm:n leikkausrajan CPC
CPC10	Mäkelänkadun mittauksissa käytetty 10 nm:n leikkausrajan CPC
CPC23	Mäkelänkadun mittauksissa käytetty 23 nm:n leikkausrajan CPC
CPC-patteri	Kondensaatiohiukkaslaskuripatteri (engl. Condensation Particle Counter Battery )
CS	Katalyyttinen erotin (engl. Catalytic Stripper)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Differential Mobility Analyzer)
DMPS	Differentiaalinen liikkuvuusluokittelija (engl. Differential Mobility Particle Sizer). Lyhenteellä viitataan Mäkelänkadun CPC-patterimittauksissa myös HSY:n omistamaan DMPS:ään.
EC	Sähköstaattinen luokittelija (engl. Electrostatic Classifier)
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor)
EU	Euroopan Unioni
FCAE	Faradayn kuppi aerosolielektrometri (engl. Faraday Cup Aerosol Electrometer)
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä
LS	Lämpötilasykli
MFC	Massavirtasäädin (engl. Mass Flow Controller)
NCA	Alle 3 nm:n kokoisista hiukkasista muodostuva aerosoli (engl. nanocluster aerosol)
PMP	Euroopan talouskomission hiukkasmittausohjelma (engl. Particle Measurement Programme)
PMP-menetelmä	Euroopan talouskomission hiukkasmittausohjelman (PMP) määrittämä menetelmä ajoneuvopäästöjen kiinteiden hiukkasten mittaukseen
PSM	Hiukkaskoonkasvattaja (engl. Particle Size Magnifier) tai puhutuksessa Mäkelänkadun CPC-patterimittauksista PSM:n ja CPC:n yhdistelmä
SPN-menetelmä	Toinen nimitys Euroopan talouskomission hiukkasmittausohjelman määrittämälle menetelmälle ajoneuvopäästöjen kiinteiden hiukkasten mittaukseen (engl. Solid Particle Number method)
TTY	Tampereen teknillinen yliopisto, 1.1.2019 alkaen Tampereen yliopiston Hervannan kampus

UCPC	Vertailuaineiston laite TSI Ultrafine CPC 3776
VPR	Haihtuvien hiukkasten poistolaitte (engl. Volatile Particle Remover)
fixed-PSM	Vertailuaineiston fixed flow -moodissa mitannut Airmoduksen laite A11 nCNC (PSM + CPC)
geomean	Geometrinen keskiarvo
geostd	Geometrinen keskihajonta
lognorm	Log-normaalijakauma
mean	Aritmeettinen keskiarvo
norm	Normaalijakauma
std	Aritmeettinen keskihajonta
step-PSM	Vertailuaineiston stepping-moodissa mitannut Airmoduksen laite A11 nCNC (PSM + CPC)

### Kirjaintunnukset

$C_c$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
$D$	Diffuusiokerroin
DR	Laimennussuhde (engl. Dilution Ratio)
EF	Päästökerroin (engl. emission factor)
$EF_{CO_2}$	Hiilidioksidin päästökerroin
$EF_{\text{haihtumattomat}}$	Haihtumattomien hiukkasten lukumääräpitoisuuden päästökerroin
$EF_{\text{kaikki}}$	Haihtuvien ja haihtumattomien hiukkasten lukumääräpitoisuuden päästökerroin
$EF_N$	Hiukkasten lukumääräpitoisuuden päästökerroin
$ER_N$	Hiukkasten lukumääräpitoisuuden kulmakerroin hiilidioksidipitoisuuden funktiona
$I_{\text{hiukkaset}}$	Keskimääräinen hiukkasten aikaansaama virta
$I_{\text{nollataso-}}$	Keskimääräinen nollataso mitattuna ennen hiukkasten mittausta
$I_{\text{nollataso+}}$	Keskimääräinen nollataso mitattuna hiukkasten mittauksen jälkeen
$\Delta I$	Elektrometrin nollatasolla korjattu sähkövirta
$\Delta I_{\text{sisään}}$	Korjattu sähkövirta mitattuna ennen systeemiä
$\Delta I_{\text{ulos}}$	Korjattu sähkövirta mitattuna systeemin jälkeen
$K_{th}$	Termoforesivakio
$L$	DMA:n luokittelualueen putken pituus
$M_{CO_2}$	Hiilidioksidin moolimassa (44,01 g/mol)
$N$	Hiukkasten lukumääräpitoisuus. Alaindeksissä saatettu täsmentää hiukkasten kokoalue (esimerkiksi yli 23 nm:n kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuus olisi $N_{> 23 \text{ nm}}$ ).
$N^\circ$	Mittauksista saatu lukumääräpitoisuus ennen häviökorjausta, alaindeksissä saatettu täsmentää hiukkasten kokoalue
$N_{\text{sisään}}$	Systeemin sisään tuleva lukumääräpitoisuus
$N_{\text{std}}$	Lukumääräpitoisuus normeerattuna standardiolosuhteisiin



$N_{\text{ulos}}$	Systemistä ulos tuleva lukumääräpitoisuus
$P$	Läpäisy
$P_{\text{kok}}$	Kokonaisläpäisy
$Pr$	Prandtlin luku
$Q$	Varaus
$R$	Kaasuvakio (8,3144621 J/(K mol))
$R^2$	Selitysaste
$T$	Lämpötila
$T_e$	Kaasun lämpötila putken suulla
$T_p$	Hiukkasen lämpötila
$T_{\text{std}}$	Lämpötila standardiolosuhteissa (273,15 K)
$T_w$	Putken seinämien lämpötila
$\nabla T$	Lämpötilagradientti hiukkasen ympäristössä
$V$	DMA:n sisä- ja ulkosylinterin välinen jännite-ero
$Z_p^*$	Hiukkasen sähköinen liikkuvuus
$a$	Koosta riippumattomat termit osamäärästä $\frac{\pi DL}{Q}$
$a_0$	Ensimmäisellä optimointikierröksellä saatu vakion $a$ arvo
$c_{\text{laimennettu}}$	Laimennettu hiilidioksidipitoisuus
$c_{\text{laimentamaton}}$	Laimentamaton hiilidioksidipitoisuus
$c_{\text{tausta}}$	Taustan hiilidioksidipitoisuus
$d_p$	Hiukkasen halkaisija
$e$	Alkeisvaraus ( $1,6022 \times 10^{-19}$ C)
$k$	Suoran kulmakerroin
$k_B$	Boltzmannin vakio ( $1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
$l$	Näyteputken pituus
$n$	Hiukkasen kantamien alkeisvarausten lukumäärä
$p$	Paine
$p_1$	Hiukkaskokoalueen $> 23$ nm läpäisykerroin
$p_2$	Hiukkaskokoalueen 10–23 nm läpäisykerroin
$p_3$	Hiukkaskokoalueen 3–10 nm läpäisykerroin
$p_4$	Hiukkaskokoalueen 1,4–3 nm läpäisykerroin
$p_{\text{std}}$	Paine standardiolosuhteissa ( $10^5$ Pa)
$q_a$	PSM:n näytevirtaus
$q_{\text{ex}}$	DMA:n poistovirtaus
$q_{\text{sat}}$	PSM:n saturaatiovirtaus
$q_{\text{sh}}$	DMA:n suojailman tilavuusvirtaus
$q_v$	Tilavuusvirtaus
$q_{v,\text{sisään}}$	Tilavuusvirtaus ennen systeemiä mittaavan Faradayn kupin läpi
$q_{v,\text{ulos}}$	Tilavuusvirtaus systeemin jälkeen mittaavan Faradayn kupin läpi
$r_1$	DMA:n sisäsylinterin säde
$r_2$	DMA:n ulkosylinterin säde

$t$	Aika
$v_{th}$	Termoforeettinen nopeus
$\gamma$	Elektrometrin kalibrointivakio
$\xi$	Termi, joka vastaa osamäärää $\frac{\pi DL}{Q}$
$\eta$	Läpäisytehokkuus eli läpäisy
$\eta_{diff}$	Diffuusion huomioiva läpäisytehokkuus
$\eta_{diff}^l$	Diffuusion huomioiva läpäisytehokkuus ennen virtausjakajaa
$\eta_{diff}^v$	Diffuusion huomioiva läpäisytehokkuus kuljettaessa virtausjakajalta laitteille
$\eta_f$	Faradayn kupin suodattimen havainnointitehokkuus
$\eta_{term}$	Termoforeettinen läpäisytehokkuus
$\eta_{term}^l$	Termoforeettinen läpäisytehokkuus ennen virtausjakajaa
$\mu_g$	Kaasun dynaaminen viskositeetti
$\lambda$	Kaasumolekyylin keskimääräinen vapaa matka
$\rho_g$	Kaasun tiheys

### Kemialliset yhdisteet

Ar	Argon
CO	Hiilimonoksidi
CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
DEG	Dietyleeniglykoli
N <sub>2</sub>	Typpi
NH <sub>3</sub>	Ammoniakki
NO <sub>x</sub>	Typen oksidit
NO <sub>3</sub> ·	Nitraattiradikaali
O <sub>2</sub>	Happi
O <sub>3</sub>	Otsoni
OH·	Hydroksyyli-radikaali
OH <sup>-</sup>	Hydroksidi-ioni
SO <sub>2</sub>	Rikkidioksidi

# 1. JOHDANTO

Kaasumaisesta väliaineesta ja siinä leijuvista kiinteistä tai nestemäisistä hiukkasista koostuvaa systeemiä kutsutaan aerosoliksi (Kulkarni *et al.* 2011, s.3). Aerosolin muodostavista osista käytetään nimityksiä kantokaasu ja aerosolihiukkaset. Aerosolit vaikuttavat maapallon elinolosuhteisiin, sillä esimerkiksi hengittämämme ilma ja taivaalla näkyvät pilvet ovat aerosoleja. Useissa kaupungeissa tehdyissä tutkimuksissa on havaittu, että korkeille hiukkaspitoisuuksille altistuminen on yhteydessä moniin terveyttä heikentäviin tauteihin kuten sydän- ja verisuonitaudit (Pope III & Dockery 2006).

Aerosolihiukkasten terveysvaikutuksiin vaikuttavat muun muassa niiden koko, koostumus ja rakenne (Buzea *et al.* 2007). Ultrapienten eli halkaisijaltaan alle 100 nm:n kokoisten hiukkasten on huomattu kulkeutuvan elimistössä suurempia hiukkasia todennäköisemmin keuhkoista verenkiertoon ja edelleen eri ruumiinosiin (Oberdörster *et al.* 2005). Pienet hiukkaset saattavat myös kulkeutua hajuhieron kautta suoraan aivoihin (Maher *et al.* 2016). Lisäksi Semmler-Behnke *et al.* (2014) havaitsivat tutkimuksissaan, että 1,4 nm:n ja 18 nm:n kokoiset hiukkaset siirtyivät raskaina olevien rottien verenkierrosta sikiöille. Hiukkasten kulkeutuminen elimistössä on erityisen haitallista, mikäli hiukkanen tai sen pinnalle tiivistynyt aines on reaktiivista (Nel *et al.* 2006).

Aerosolihiukkasia syntyy sekä luonnossa että ihmisen toiminnan seurauksena (Buzea *et al.* 2007). Lainsäädännöllä on pyritty säätelemään ihmisten aiheuttamia päästöjä ilmanlaadun turvaamiseksi. Perinteisesti hiukkaspäästöjä on mitattu ainoastaan hiukkasten massapitoisuuteen perustuen (Wolff & Perry 2010). Tämän seurauksena ultrapienten hiukkasten pitoisuus on jäänyt käytännössä kokonaan huomiotta, sillä niiden massa on merkityksettömän pieni verrattuna suurempiin hiukkasiin. Lukumäärällisesti ultrapienet hiukkaset kuitenkin dominoivat pitoisuuksia (Kittelson 1998). Tästä syystä Euroopan unionin ajoneuvojen päästöluokitukseen onkin viimeisen vuosikymmenen aikana lisätty raja hiukkasten lukumääräpäästölle. Raja-arvo astui voimaan syyskuussa 2011 dieselkäyttöisille henkilöautoille (Euro 5b) ja muutamaa vuotta myöhemmin raskaille ajoneuvoille (Euro VI) sekä bensiinikäyttöisille henkilöautoille (Euro 6).

Annetussa lainsäädännössä hiukkasmäärällä tarkoitetaan ajoneuvon pakojärjestelmästä pääsevien kiinteiden hiukkasten kokonaismäärää, kun se on mitattu Yhdistyneiden kansakuntien Euroopan talouskomission hiukkasmittaushjelman (PMP, engl. Particle Measurement Programme) määrittämällä menetelmällä (EY 2007; EU 2016). PMP-menetelmässä pakokaasu kuljetetaan kuumen laimentimen ja 350 °C:seen läm-

mitetyn höyrystysputken läpi. Näytettä laimennetaan uudelleen huoneenlämpötilassa olevassa laimentimessa, jonka jälkeen kondensaatiohiukkaslaskuri (CPC, engl. Condensation Particle Counter) mittaa yli 23 nm:n kokoiset hiukkaset. (Giechaskiel *et al.* 2017) EU:n lainsäädännössä käytetään termiä *kiinteä* puhuttaessa lämpökäsittelyn jälkeen olemassa olevista hiukkasista. Tässä työssä käytetään kuitenkin termiä *haihtumaton*, sillä osa hiukkasista voi olla heikosti haihtuvia olematta varsinaisesti kiinteitä (Giechaskiel *et al.* 2014a).

Laskettavien hiukkasten koon alaraja on asetettu haihtuvien hiukkasten mittaamisen epävarmuuksien minimoimiseksi. Valinnan myötä on voitu rajoittaa ajoneuvojen nokihiukkaspäästöjä, minkä seurauksena esimerkiksi uusiin dieselkäyttöisiin ajoneuvoihin on asennettu hiukkassuodattimet. (Giechaskiel & Martini 2014a) Samaan aikaan valinnalla kuitenkin menetetään informaatio alle 23 nm:n kokoisista haihtumattomista hiukkasista, joita on havaittu useassa tutkimuksessa (esim. Kittelson *et al.* 2006; Rönkkö *et al.* 2007; Filippo & Maricq 2008; Mayer *et al.* 2010). Tästä johtuen on alettu selvittää tarkemmin alle 23 nm:n hiukkasten ominaisuuksia, rajoittamisen tarvetta sekä kehittää kokoalueen mittaamenetelmiä. Aiheen parissa työskentelee monia asiantuntijoita muun muassa kolmessa EU-projektissa: DownToTen, PEMs4Nano ja Soreal-23. Näissä projekteissa keskeisenä tehtävänä on kehittää laboratoriotestausta sekä testausjärjestelmää, jossa toimitaan todellisessa ajotilanteessa ja näyte otetaan pakoputkesta tieajon aikana. (DownToTen; INEA; PEMs4Nano)

Tässä diplomityössä laajennetaan haihtumattomien, alle 23 nm:n hiukkasten tutkimusalue tienvarsimittauksiin. Mittaukset suoritettiin vilkasliikenteisessä katukuilussa Mäkelänkadulla, Helsingissä. Katukuiluissa katua reunustavat korkeat rakennukset heikentävät päästöjen leviämistä, minkä seurauksena epäpuhtauksien pitoisuudet voivat kohota korkeiksi (HSY 2014). Juuri tällaisissa ympäristöissä ihmiset altistuvat merkittäville hiukkaspäästöille. Työn tarkoituksena on selvittää 1) millainen on haihtumattomien hiukkasten tyypillinen lukumääräpitoisuus Mäkelänkadun varressa, 2) missä kokoluokissa haihtumattomia hiukkasia esiintyy sekä 3) mikä on haihtumattomien hiukkasten osuus ympäristön kokonaishiukkaspitoisuudesta. Työssä keskitytään erityisesti alle 23 nm:n hiukkasiin ja testataan menetelmää, joka ulottaa haihtumattomien hiukkasten mittaukset jopa 1,4 nm:n kokoihin hiukkasiin.

Mäkelänkadun mittauksissa keskeisenä laitekokonaisuutena toimi CPC-patteri, jolla voitiin mitata 1,4 nm:ä, 3 nm:ä, 10 nm:ä ja 23 nm:ä suurempien hiukkasten lukumääräpitoisuutta yhden sekunnin resoluutiolla. Mittausten näytelinja rakennettiin PMP-menetelmän tapaiseksi. Mäkelänkadun mittauksen lisäksi suoritettiin oheismittauksia, joiden perusteella aineisto korjattiin näytelinjan laimennuksen ja häviöiden suhteen.

Työn kirjallisessa osassa perehdytään aluksi kaupunkiaerosolin ominaisuuksiin ja prosesseihin. Tämän jälkeen käsitellään aerosolien mittaamenetelmiä etenkin pienten (< 23 nm) ja haihtumattomien hiukkasten osalta. Kokeelliset mittaukset, aineis-

ton korjauskäsittelyt sekä vertailuaineisto esitellään luvussa 4. Lopuksi esitellään Mäkelänkadun mittausten tulokset, joiden perusteella arvioidaan alle 23 nm:n kokoisten hiukkasten mittaamisen merkittävyyttä ja käytettyä mittaussuunnitelmaa sekä pohditaan menetelmän jatkokehitys- ja tutkimusmahdollisuuksia.

## 2. KAUPUNKIAEROSOLI

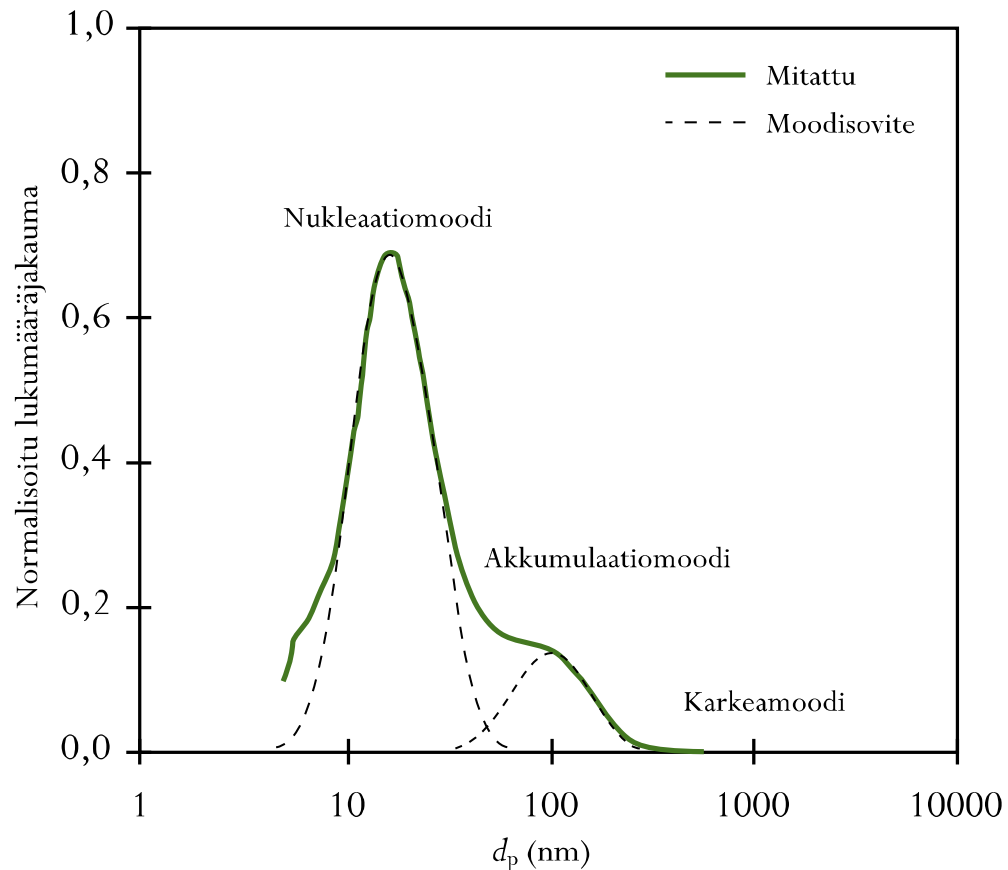
Suurien kaupunkien yläpuolella olevaa ilmaa aina noin kilometrin korkeuteen ilmakehässä kutsutaan kaupunkiaerosoliksi. Kaupunkiaerosoli on sekoitus luonnon ja ihmisperäisten lähteiden tuottamia aerosoleja, joiden kokojakaumat ovat varsin moninaisia. Kaupunkiaerosolin kokojakauma muuttuu kokosidonnaisten prosessien myötä esimerkiksi haihtumisen seurauksena. (Hinds 1999, s.307) Hiukkaspitoisuuksiin vaikuttavat lisäksi infrastruktuuri sekä ympäristön olosuhteet. Tässä luvussa perehdytään kaupunkiaerosolin kokojakaumaan ja koostumukseen, hiukkasten läpikäymiin prosesseihin kaupunki-ilmassa, haihtuvuuteen sekä katukuiluympäristön vaikutukseen.

### 2.1 Kokojakauma ja koostumus

Kaupunkiaerosoli sisältää monen kokoisia hiukkasia, minkä vuoksi sen jakaumaa käsitellään tavallisesti useamman log-normaalin jakauman eli moodin avulla. Kunkin moodin hiukkasilla on ominainen kokoalue, lähteet, muodostumismekanismit sekä kemiallinen koostumus. (Hinds 1999, s.307–308) Tyypillisimmin esiintyvät moodit ovat nukleaatiomoodi (1–30 nm), akkumulaatiomoodi (30–300 nm) ja karkeamoodi (> 300 nm) (Kumar *et al.* 2010). Moodien kokoalueiden määritelmät vaihtelevat eri lähteiden välillä. Karkean moodin alarajana käytetään esimerkiksi halkaisijakokoa 1  $\mu\text{m}$  (Kulmala *et al.* 2004). Jakaumakuvaajissa aerosolien lukumääräpitoisuus  $N$  esitetään usein hiukkasten halkaisijakoon  $d_p$  funktiona muodossa  $dN/d\log d_p$ , jolloin logaritmisella asteikolla moodien pinta-alat ovat suoraan verrannollisia niiden lukumääräpitoisuuksiin. Kuvassa 2.1 on annettu esimerkki tyypillisestä lukumääräkokoajakaumasta katukuilussa. Kuvaajasta voidaan huomata, että lukumäärää mitattaessa suurempien hiukkasten osuus on merkityksetön verrattuna pienempiin hiukkasiin. Mikäli mitattaisiin hiukkasten massapitoisuutta, tilanne olisi kuitenkin päinvastainen.

Kuvan 2.1 perusteella voisi olettaa, että mitattaessa alle 5 nm:n hiukkasia jakauma jatkaa kutakuinkin nukleaatiomoodin mukaista laskua. Mäkelänkadulla aiemmin tehdyissä tutkimuksissa on kuitenkin huomattu, että alle 5 nm:n hiukkaskokoalueella esiintyy vielä yksi jakauman huippu (Rönkkö *et al.* 2017; Hietikko *et al.* 2018). Tämä huippu on mahdollisesti erillinen alle 3 nm:n hiukkasten eli NCA:n (engl. nanocluster aerosol) muodostama moodi tai osa nukleaatiomoodia (Hietikko *et al.* 2018). Mitattava kokoalue on laajentunut 1 nm:iin vasta viime vuosikymmenen mittalaitekehityksen myötä, minkä vuoksi kattavien tutkimustietojen kerääminen tienvarsimittauksista on vielä alussa. Mäkelänkadulla tehtyjen mittausten muotoisia

jakaumia on kuitenkin havaittu aiemminkin. Zhu *et al.* (2002) esimerkiksi mittasivat jakaumia eri etäisyyksillä valtatiestä ja huomasivat, että lähellä valtatiestä jakauma jäi koholle pienempien hiukkasten kokoalueella. Kauempana tiestä mitattaessa jakauman huiput siirtyivät sen sijaan kohti suurempia hiukkaskokoja. Jakauman muutosten oletettiin liittyvän ilmakehän laimennukseen sekä erilaisiin häviömekanismeihin, joita käsitellään tässä työssä myöhemmin.



**Kuva 2.1.** Kaupunkiaerosolille tyypillinen lukumääräkokojakauma katukuilussa hiukkaskoon  $d_p$  funktiona (mukaiillen Kumar et al. 2010).

Nukleaatiomoodin hiukkasten lukumäärä on suuri hiukkaslähteiden lähellä. Hiukkaset koaguloituvat nopeasti eli törmäilyn seurauksena yhdistyvät toistensa ja muiden moodien hiukkasten kanssa muodostaen suurempia hiukkasia, minkä vuoksi niiden elinaika on lyhyt. (Hinds 1999, s.309) Nukleaatiomoodin hiukkaset ovat pääasiallisesti polttoprosesseista suoraan ilmakehään vapautuneita hiukkasia tai vasta ilmakehässä nukleoitumisella muodostuneita hiukkasia (Hinds 1999, s.311). Nukleaatio voi tapahtua heterogeenisesti tai homogeenisesti. Heterogeenisessä nukleaatiossa höyry tiivistyy valmiin ytimen tai ionin pinnalle muodostaen hiukkasen, ja homogeenisessä nukleaatiossa ylikyllästeinen höyry tiivistyy suoraan hiukkaseksi (Hinds 1999, s.283, 288). Suuri osa nukleaatiohiukkasista muodostuu sulfaateista, nitraateista ja orgaanisista yhdisteistä. Tällaiset hiukkaset ovat tyypillisesti nestemäisiä pisaroita, jotka ovat muodostuneet alun perin palamattoman polttoaineen ja voiteluöljyn herkästi

haihtuvista komponenteista. (Kumar *et al.* 2010) Moottoritutkimuksissa on kuitenkin havaittu myös haihtumattomia nukleatiomoodin hiukkasia (esim. Rönkkö *et al.* 2007; Filippo & Maricq 2008; Lähde *et al.* 2009).

Haihtumattomien ytimien eli ydinhiukkasten lähde on vielä tuntematon, mutta ne koostuvat mahdollisesti metalleista, pyrolysoiduista hiilivedyistä tai voiteluöljystä muodostuneesta tuhkasta (Rönkkö *et al.* 2007; Filippo & Maricq 2008). Haihtumattomat ydinhiukkaset kasvavat alkuperäisestä koostaan osittain haihtuvien (engl. semi-volatile) yhdisteiden tiivistyessä niiden pinnalle (Rönkkö *et al.* 2007). Hiukkasuodattimella varustetun ajoneuvon pakokaasupäästöstä kaikki haihtumattomat hiukkaset suodattuvat kuitenkin käytännössä pois (Lähde *et al.* 2009). Tienvarsimitauksissa ei juurikaan ole mitattu muutaman nanometrin kokoisia haihtumattomia hiukkasia, joten tässä työssä saadaan tietoa siitä, löytyykö haihtumattomia nukleatiohiukkasia kaupunki-ilmasta.

Akkumulaatiomoodin muodostavat muun muassa palamisperäiset hiukkaset, sumu sekä akkumulaatiomoodin hiukkasten kanssa koaguloituneet nukleatiomoodin hiukkaset. Akkumulaatiomoodin hiukkaset vaikuttavat näkyvyyteen, sillä niiden kokoalue vastaa näkyvän valon aallonpituuksia. (Hinds 1999, s. 311) Moodia kutsutaan toisinaan nokimoodiksi, koska palamisprosesseista peräisin olevat hiukkaset koostuvat hiilipitoisesta noesta ja tuhkasta (Kumar *et al.* 2010). Nokihiukkaset ovat tyypillisesti agglomeraatteja eli pienemmistä kiinteistä hiukkasista kasaantuneita hiukkasrykelmiä (Kumar *et al.* 2010; Hinds 1999, s. 260). Akkumulaatiomoodin hiukkaset ovat suhteellisen pitkäikäisiä, sillä nimensä mukaisesti hiukkaset kumuloituvat tähän moodiin, ja niiden poistomekanismit ovat heikkoja (Seinfeld & Pandis 2016, s. 50).

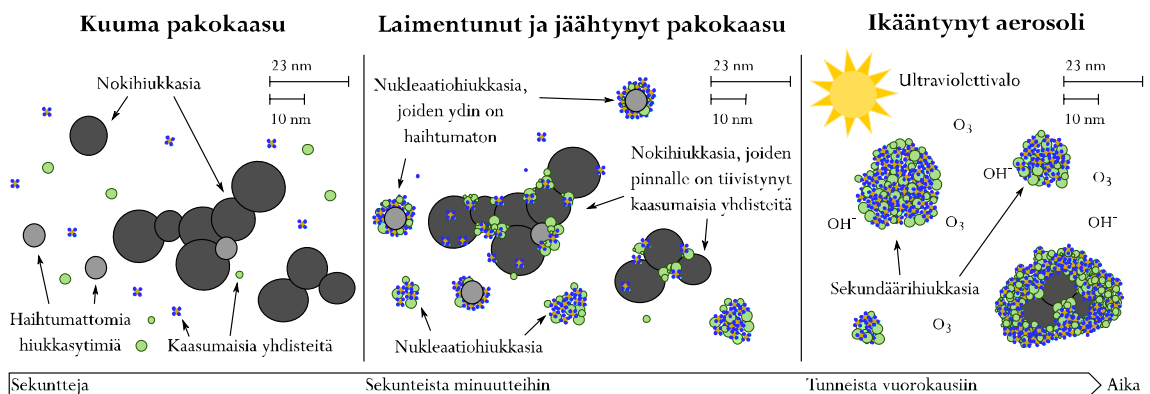
Karkean moodin hiukkasia muodostuu mekaanisissa prosesseissa kuten tien pinnan kulumisessa. Tavallisimmin hiukkaset koostuvat luonnon tai ihmisen aiheuttamasta pölystä. (Seinfeld & Pandis 2016, s. 50–51) Suuren kokonsa vuoksi karkeat hiukkaset laskeutuvat painovoiman vaikutuksesta tai impaktoituvat esteeseen nopeasti. Niiden elinaika ilmakehässä on näin ollen vain muutamia tunteja tai päiviä. (Hinds 1999, s. 311) Kuten aiemmin on mainittu, karkean moodin hiukkaset eivät vaikuta juurikaan hiukkasten lukumääräpitoisuuteen. Tässä työssä keskiössä ovatkin nukleatiomoodin hiukkaset.

Erilaisten hiukkasten lisäksi kaupunkiaerosoli sisältää monia erilaisia kaasuja. Kuiva ilma koostuu pääasiassa typestä ( $N_2$ ), hapestasta ( $O_2$ ), argonista (Ar) ja hiilidioksidista ( $CO_2$ ) (Hinds 1999, 449). Lisäksi moottoriajoneuvot ovat esimerkiksi typen oksidien ( $NO_x$ ), hiilimonoksidin (CO), hiilidioksidin, ammoniakkin ( $NH_3$ ) ja rikkidioksidin ( $SO_2$ ) merkittävä päästölähde (Gentner *et al.* 2017).



## 2.2 Aerosolihiukkasten synty, kasvu ja poistuminen

Ilmakehän aerosolihiukkaset voidaan jakaa niiden syntyperän perusteella primääri- ja sekundäärihiukkasiin. Primäärihiukkaset vapautuvat ilmaan suoraan lähteestä, ja ne ovat ilmaan tullessaan kiinteitä tai nestemäisiä (Kulkarni *et al.* 2011, s. 827). Sekundäärihiukkaset muodostuvat vasta ilmakehässä kaasumaisten yhdisteiden reagoissa kemiallisesti (Hinds 1999, s.8). Niiden tunnetuimmassa syntymekanismissa kaasumaiset yhdisteet hapettuvat siten, että syntyy heikommin haihtuvia yhdisteitä, jotka voivat tiivistyä hiukkasfaasiin (Kroll & Seinfeld 2008). Ajoneuvojen kuuma ja laimentamaton pakokaasu sisältää tyypillisesti kaasumaisia yhdisteitä, jotka tiivistyvät tai nukleoituvat hiukkasfaasiin heti pakokaasun vapautuessa ilmakehään. Näin muodostuvalle aerosolille on muutama vuosi sitten otettu käyttöön termi viivästynyt primäärinen aerosoli (engl. delayed primary aerosol). Se poikkeaa sekä primääri- että sekundääriaerosolista, sillä hiukkaset muodostuvat vasta ilmakehässä, mutta muodostuvien hiukkasten määrät tai ominaisuudet eivät riipu merkittävästi ilmakehän prosesseista tai fotokemiasta. Lisäksi hiukkasten prekursorit eli kaasut, joista hiukkanen muodostuu, ovat valmiiksi olemassa laimentamattomassa pakokaasussa. Primääri- ja viivästyneet primäärihiukaspäästöt vaikuttavat eniten ilman laatuun päästölähteen lähellä, kun taas alueellisessa tarkastelussa sekundääriset prosessit ovat tärkeämpiä. (Rönkkö *et al.* 2017)



**Kuva 2.2.** Pakokaasun primääripäästö ja päästön muuntuminen ilmakehässä. Osonimolekyyleillä ( $O_3$ ) ja hydroksidi-ioneilla ( $OH^-$ ) viitataan ilmakehän hapettimien läsnäoloon. (mukaillen Karjalainen *et al.* 2016)

Aerosolit muuntuvat ilmakehässä erilaisten prosessien seurauksena. Tästä on annettu esimerkki kuvassa 2.2, jossa kuvataan pakokaasupäästön komponentteja ajan kuluessa. Kuuma pakokaasu koostuu tyypillisesti haihtumattomasta hiilipitoisesta materiaalista ja tuhkasta sekä haihtuvista rikki- ja orgaanisista yhdisteistä (Kittelson 1998). Kuuman pakokaasun siirtyessä ulkoilmaan osittain haihtuvat komponentit tiivistyvät nokihiukkasten ja haihtumattomien ydinhiukkasten ympärille kasvattaen niiden kokoa (Rönkkö *et al.* 2007; Karjalainen 2014, s.6). Ulkoilmaan siirryttäessä nukleoituu myös aiemmin mainittuja viivästyneitä primäärihiukkasia. Ilmakehässä aerosoli alkaa ikääntyä. Hiukkasten pinnalle tiivistyy erilaisia kaasumaisia yhdisteitä, ja hiukkaset

koaguloituvat ilmakehän muiden hiukkasten kanssa (Zhang & Zhang 2005; Kotzick & Niessner 1999). Lisäksi kaasufaasissa vapautunut päästö alkaa hapettua muodostaen sekundäärisiä aerosoleja (Gentner *et al.* 2017). Ilmakehässä hapettimina toimivat muun muassa otsoni ( $O_3$ ), hydroksyyli-radikaali ( $OH\cdot$ ) sekä nitraattiradikaali ( $NO_3\cdot$ ) (Kroll & Seinfeld 2008). Hydroksyyli-radikaalien pitoisuudet ovat korkeimmillaan päivänvalon aikaan, kun taas nitraattiradikaali osallistuu hiukkasfaasin reaktioihin yöllä (Seinfeld & Pandis 2016, s.178, 134). Kaupunki-ilma sisältää sekä sekundäärisiä orgaanisia aerosoleja että sekundäärisiä epäorgaanisia aerosoleja.

Uusien hiukkasten muodostuminen on monimutkainen prosessi. Kaasumaisista höyryistä muodostuu ensin muutaman nanometrin kokoisia klustereita, jotka alkavat kasvaa tiivistymisen, koagulaation ja nukleaation kautta. (Kulmala & Kerminen 2008) Uusien hiukkasten muodostusta rajoittavat ilmakehässä valmiiksi olemassa olevat hiukkaset, sillä ne tarjoavat tiivistymispintaa höyryille ja toimivat siten kondensaationieluina (Kulkarni *et al.* 2011, s.681). Rikkihappoa pidetään merkittävänä, uusien hiukkasten muodostumiseen osallistuvana yhdisteenä (Kulkarni *et al.* 2011, s.682). Rikkidioksidin hapettumisreaktioita tapahtuu pääasiassa päiväsaikaan auringonvalon, korkeiden otsonipitoisuuksien ja hydroksyyli-radikaalien ollessa läsnä (Khoder 2002). Uusien hiukkasten muodostumista ja kasvua onkin havaittu lähinnä päiväsaikaan, mikä viittaa siihen, että fotokemialla on prosessissa tärkeä rooli (Kulmala & Kerminen 2008).

Kaupunki-ilman hiukkaset muodostuvat, mahdollisesti kasvavat ja lopulta poistuvat. Häviömekanismit vaihtelevat hiukkasten ominaisuuksien mukaan. Akkumulaatiohiukkaset ja kasvaneet nukleaatiohiukkaset voivat toimia pilvipisaroiden tiivistysytiminä ja poistua kaupunki-ilmasta sadelaskeumana. Sateen yhteydessä laskeutuvat sadepisarot sitovat lisäksi matkan varrelta hiukkasia mukaansa. Nukleaatiomoodin hiukkasia häviää myös kuivadepositiolla, jolloin hiukkanen poistuu aerosolista jäädessään kiinni kohtaamaansa pintaan diffuusioliikkeen seurauksena. Kuten aiemmin mainittiin, karkean moodin hiukkaset poistuvat kaupunki-ilmasta tehokkaasti painovoiman vaikutuksesta. (Hinds 1999, s. 311)

### 2.3 Haihtuvuus ja haihtumattomat hiukkaset

Haihtuvuus kuvaa yhdisteen taipumusta pysytellä kaasui- tai hiukkasfaasissa. Alhaisen höyrynpaineen omaavat eli heikosti haihtuvat (engl. low-volatility) yhdisteet tiivistyvät herkemmin hiukkasfaasiin, kun taas haihtuvat (engl. volatile) eli korkean höyrynpaineen omaavat yhdisteet pysyvät kaasui- na. Yhdisteitä, jotka normaaliolosuhteissa esiintyvät sekä kaasui- että hiukkasfaasissa kutsutaan osittain haihtuviksi. (Seinfeld & Pandis 2016, s.582, 597–598). Polariteetti ja koko määräävät pitkälti molekyylin höyrynpaineen (Kroll & Seinfeld 2008).

Haihtuvuustutkimusten avulla saadaan tietoa aerosolin kemiallisesta koostumuksesta (An *et al.* 2007). Terminen analyysitekniikka perustuu aerosolin eri ainesosien erottu-

miseen ja haihtumiseen tunnetuilla lämpötiloilla. Rikkihappo haihtuu esimerkiksi lähellä 100 °C:ta, kun taas ammoniumsulfaatti on haihtunut täysin 300 °C:ssa. (Kreidenweis *et al.* 1998) Huffman *et al.* (2009) mittasivat kaupunkiaerosolin eri kemiallisten yhdisteiden haihtuvuutta lämmittämällä näytettä 54–230 °C:seen. Mexico Cityssa ja Riversidessa tehdyissä mittauksissa nitraatit haihtuivat herkimmin mitatuista komponenteista. Nitraattien massaosuudessa havaittiin selkeä lasku jo 50 °C:n lämpötilalla. Sulfaatit taas haihtuivat heikoimmin, vasta lämmityksen ylitettyä 150 °C. Kokonaisuudessaan orgaanisten aerosolien haihtuvuus oli edellisten väliltä, joskin suurin osa kuumimman lämpökäsittelyn jälkeen olemassa olevista yhdisteistä oli orgaanista.

Lämpötilaan 300 °C lämmittämisen jälkeen olemassa olevia aineita, kuten alkuainehiili ja maaperän aines, pidetään vaikeasti käsiteltävinä ainesosina (Kreidenweis *et al.* 1998). Lämpötilaa 300 °C on käytetty varsin usein raja-arvona haihtuville ja haihtumattomille hiukkasille (esim. Burtscher *et al.* 2001; Philippin *et al.* 2004; Wehner *et al.* 2005). Tässä työssä termillä haihtuva tarkoitetaan materiaalia, joka haihtuu alle 300 celsiusasteen lämpötilassa. Vastaavasti termiä haihtumaton käytetään materiaalista, joka haihtuu vasta 300 celsiusastetta suuremmissa lämpötiloissa. Käytäntö on johdonmukainen luvussa 1 mainitun PMP-menetelmän kanssa.

Haihtumattomien hiukkasten kokojakauma poikkeaa lämpökäsittämättömästä kokojakaumasta. Lämpökäsittelyn seurauksena jakauma siirtyy kohti pienempää hiukkaskokoaluetta tai jakauman moodien määrä kasvaa (Wehner *et al.* 2004). Tämä johtuu siitä, että hiukkasten pinnalle tiivistynyt haihtuva materiaali häviää lämpökäsittelyssä. Jäljelle jäävä haihtumaton ydin voi olla varsin pieni verrattuna alkuperäiseen hiukkaseen. Mikäli hiukkanen koostuu pelkästään haihtuvista ainesosista, se häviää täysin lämpökäsittelyssä. Lämpökäsittely toimii näin käänteisenä prosessina hiukkasten tiivistymiselle ja ikääntymiselle ilmakehässä. Haihtumattoman jakauman moodien avulla voidaan karakterisoida haihtumattomien hiukkasten koostumusta (Wehner *et al.* 2004). Haihtumattomat hiukkaset voivat aiemmissa kappaleissa esitetyn tiedon pohjalta koostua esimerkiksi nokihiuksista ja haihtumattomista ydinhiukkasista.

## 2.4 Katukuilu ympäristö

Katukuiluksi nimitetään katua, jota reunustavat molemmilta puolilta korkeat, yhtenäiset rakennukset. Katukuiluissa rakennukset estävät päästöjen leviämistä, minkä vuoksi niissä voi esiintyä korkeita ilman epäpuhtauspitoisuuksia. Katukuilun rakenne vaikuttaa siellä vallitsevaan ilmanlaatuun. Mitä kapeampi, korkeampi ja pidempi katukuilu on kyseessä, sitä heikommin epäpuhtaudet sekoittuvat ja laimentuvat taustailmaan. (Salmi *et al.* 2014)

Katukuilun mittasuhteet ilmoitetaan usein kadunvarren rakennusten korkeuden ja kadun leveyden suhteena (Vardoulakis *et al.* 2003). Katukuilu luokitellaan kapeaksi,

mikäli korkeus/leveys-suhde on suurempi kuin 0,7 ja leveäksi tätä pienemmillä suhdeluilla. Kapeassa katukuilussa tuuli puhaltaa lähinnä rakennusten kattokorkeuden yläpuolella, ja katukuiluun syntyy tuulipyörre. Pyörteen ja yläpuolisen tuulen välillä sekoittuminen on vähäistä, minkä vuoksi epäpuhtauspitoisuudet voivat kohota korkeiksi. Leveässä katukuilussa ilma sekoittuu tehokkaammin yläpuoliseen ilmaan, eikä pysyvää tuulipyörrettä synny, joten epäpuhtaudet laimenevat paremmin. (Salmi *et al.* 2014)

Tuulipyörre kuuluu katukuilu ympäristön perusominaisuuksiin. Se kierrättää ajotien liikenteestä ja ajotien ulkopuolelta tulevia päästöjä katukuilussa. Rakennusten, puiden ja muiden esteiden muoto sekä korkeus vaikuttavat syntyvien pyörteiden määrään. (Salmi *et al.* 2014) Suhteellisen lyhyissä katukuiluissa ilmavirran pyörteet rakennusten kulmilla voivat estää pysyvän pyörretuulen muodostumisen. Katukuilu määritellään lyhyeksi, kun rakennusten reunustaman kadunvarren pituuden ja rakennusten korkeuden välinen suhde on likimäärin 3. Pitkälle katukuilulle pituus/korkeus-suhteen arvoksi on määritelty noin 7. (Vardoulakis *et al.* 2003)

## 3. AEROSOLIHUUKKASTEN MITTAAMINEN

Aerosolihiukkasten mittaamiseen tarvitaan tilanteeseen soveltuvia mittalaitteita ja tarkoituksenmukainen näytelinja. Mittalaitteisto valitaan tutkittavien hiukkasten ominaisuuksien, mittaussympäristön ja tutkimuskysymyksen mukaan. Näytelinjaa suunniteltaessa on otettava huomioon hiukkasten häviöt linjassa. Lisäksi haihtumattomien hiukkasten mittaaminen vaatii termistä näytteenkäsittelyä, mikä vaikuttaa osaltaan näytelinjan toteutukseen. Mittausten pohjalta voidaan muodostaa arvioita päästölähteiden tuottamasta päästömäärästä. Tässä luvussa esitellään keskeiset diplomityön mittauksissa käytetyt laitteet ja niiden toimintaperiaatteet. Tämän jälkeen käsitellään näytelinjassa tapahtuvia häviöitä sekä erilaisia tapoja poistaa haihtuvat hiukkaset näytteestä. Lopuksi esitellään menetelmä, jolla voidaan määrittää hiukkasten lukumääräpitoisuuden päästökerroin.

### 3.1 Mittalaitteisto

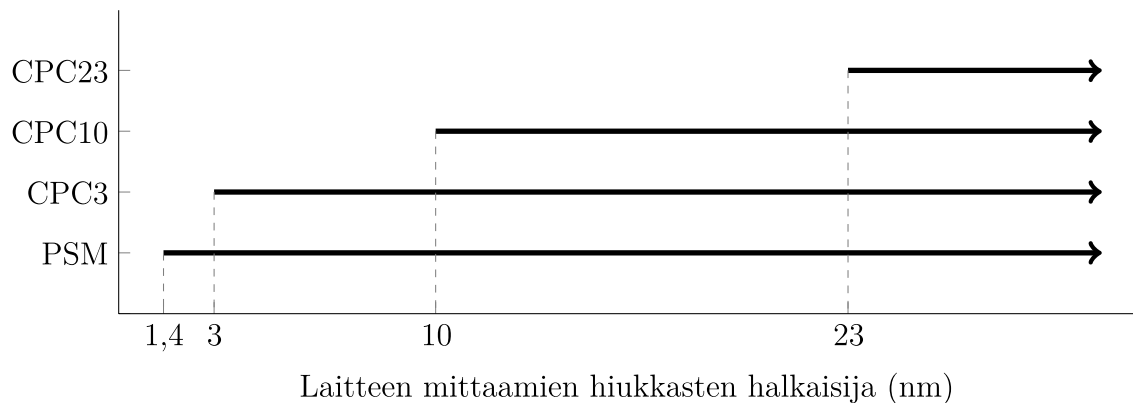
Kaikkia aerosolihiukkasia ei ole mahdollista mitata samalla laitteella, sillä niiden kokoalue 0,001–100  $\mu\text{m}$  on varsin laaja. Makroskooppisesti tämä vastaisi sitä, että samalla mittatikulla yritettäisiin mitata 1 cm:n ja 1 km:n pituista matkaa. Aerosolien mittaaminen perustuu johonkin hiukkasten ominaisuuteen, jonka avulla saadaan epäsuorasti selvitettyä haluttu tieto. Ultrapienien hiukkasten lukumäärän mittaamisessa voidaan hyödyntää esimerkiksi hiukkasten kykyä sirottaa valoa tai kantaa varausta. (Kulkarni *et al.* 2011, s. 6, 10)

Aerosolihiukkasten koolle viitataan yleensä hiukkasten halkaisijan läpimitaan. Monet ilmakehän hiukkaset ovat pallomaisia kasvettuaan kaasujen tiivistymisen seurauksena. Toisaalta kaupunki-ilmasta löytyy myös ketjumaisia agglomeraatteja, joille yksikäsitteisen halkaisijan määrittäminen on hankalaa. Tämän vuoksi hiukkasten koolle ja muodolle löytyy erilaisia määritelmiä riippuen siitä, mitä mittaussuunnitelmaa on käytetty. Nanometrien kokoluokassa olevien hiukkasten koon määrittely perustuu hiukkasten liikkuvuuteen. Liikkuvuus kertoo hiukkaselle tuotetun nopeuden ulkoisen kentän yksikköä kohti. Liikkuvuushalkaisija vastaa pallomaisen hiukkasen halkaisijaa, jolla on sama liikkuvuus kuin mitattavalla hiukkasella. (Kulkarni *et al.* 2011, s. 6)

Tämän työn kannalta olennaisin mittalaitteisto on Mäkelänkadun mittauksissa käytetty CPC-patteri. Laboratoriossa tehtyjen oheismittausten kannalta on tärkeää tuntea lisäksi Faradayn kuppi aerosolielektrometrin (FCAE) ja differentiaalisen liikkuvuuskokoanalysointilaitteen (DMA) toimintaperiaate.

### 3.1.1 Kondensaatiohiukkaslaskuri- eli CPC-patteri

CPC-patteri on laitekokonaisuus, joka muodostuu useasta eri leikkausrajan omaavasta kondensaatiohiukkaslaskurista. Leikkausrajalta tarkoitetaan hiukkasen halkaisijaa, jolla laite havaitsee 50 % näytteen hiukkasista (esim. Kangasluoma *et al.* 2015). Käytännössä leikkausraja ilmaisee laitteen mittaaman pienimmän hiukkasen koon. CPC-patterin laitteet mittaavat hiukkasten lukumääräpitoisuutta rinnakkain. Tällä tavoin on mahdollista mitata sekä yksittäisen laitteen leikkausrajaa suurempien hiukkasten kokonaispitoisuutta että kahden eri laitteen leikkausrajojen välisen hiukkaskokovälin pitoisuutta vähentämällä laitteiden mittaamat pitoisuudet toisistaan. Kuvassa 3.1 on havainnollistettu Mäkelänkadulla käytetyn CPC-patterin mittaamia kokoalueita. CPC-patteriin kuuluvat laitteet mittaavat yhden sekunnin aikaresoluutiolla, mikä on edullista etenkin tienvarsiympäristöissä, joissa pitoisuudet vaihtelevat jatkuvasti ohikulkevien ajoneuvojen vaikutuksesta.

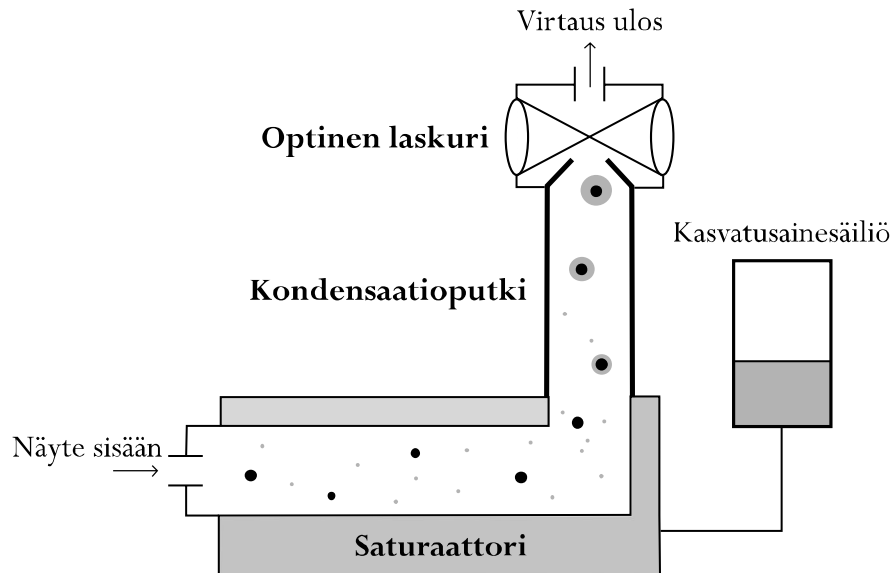


**Kuva 3.1.** Mäkelänkadun CPC-patterin eri laitteiden (CPC23, CPC10, CPC3 ja PSM) havaitsemat hiukkaskoot ja mahdolliset kokovälit. Vähentämällä esimerkiksi CPC23:n mittaama pitoisuus CPC3:n pitoisuudesta saadaan selville välin 3–23 nm hiukkasten pitoisuus.

Mäkelänkadun mittauksissa käytetty CPC-patteri muodostui kolmesta Airmodus Oy:n valmistamasta CPC:stä sekä hiukkaskoonkasvattajan (PSM, engl. Particle Size Magnifier) ja CPC:n yhdistelmästä. Kondensaatiohiukkaslaskurit kasvattavat hiukaset mikrometrin suuruiseksi, jonka jälkeen ne laskevat hiukaset hyödyntämällä valon siroamista (Giechaskiel *et al.* 2014b). Kasvatusprosessi on laitteen toiminnalle olennainen, sillä muutoin hiukaset ovat kooltaan liian pieniä ollakseen optisesti havaittavia. Mäkelänkadun mittauksissa käytettiin useaa laminaarisia CPC:tä. Laminaarisen CPC:n rakenteesta on esitetty kaavio kuvassa 3.2. Vaihtoehtoisesti CPC:n toimintaperiaate voi perustua myös sekoittamiseen tai adiabaattiseen laajenemiseen (Giechaskiel *et al.* 2014b).

Laminaarisen CPC:n kasvatusprosessissa näyteaerosoli kuljetetaan ensin lämpimään saturaattoriin, jossa se kyllästetään kasvatusaineen höyryllä. Kasvatusaineena käytetään tyypillisesti n-butanolia tai vettä. Tämän jälkeen näyte johdatetaan viileään kon-

densaatioputkeen, jossa kasvatusaineen höyry tiivistyy hiukkasten pinnalle. CPC:n leikkausraja riippuu saturaattorin ja kondensaatioputken lämpötila-asetuksista sekä kasvatusaineen ominaisuuksista. (Giechaskiel *et al.* 2014b) Tyypillisesti pienin CPC:llä havaittava hiukkanen on kokoluokaltaan 3–10 nm, mutta myös pienempiä leikkausrajoja on saavutettu käyttämällä kasvatusaineena dietyleeniglykolia (DEG) (Giechaskiel *et al.* 2014b; Wimmer *et al.* 2013).

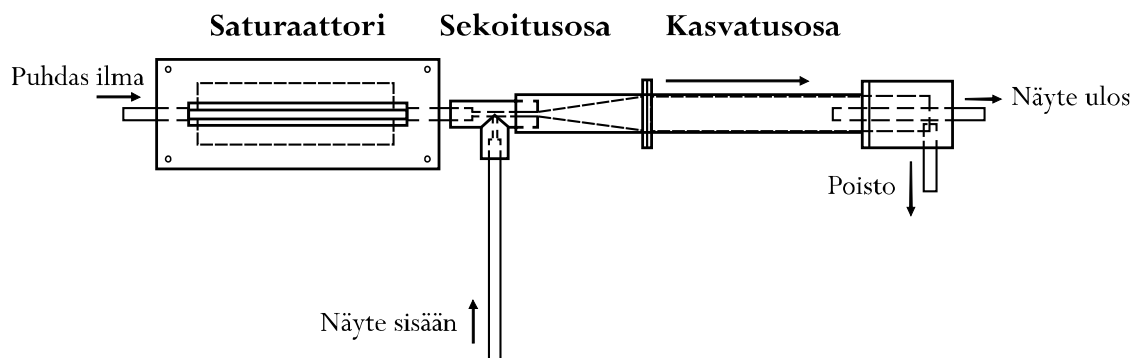


**Kuva 3.2.** Laminaarinen kondensaatiohiukkaslaskuri (CPC) kaaviokuvana (mukailten Giechaskiel *et al.* 2014b).

Sekoittamista hyödyntävässä CPC:ssä kasvatusprosessi saatetaan käyntiin sekoittamalla kylmä aerosolivirtaus turbulentsisesti kuuman, kyllästetyn kasvatusaineen höyryn kanssa. Menetelmällä voidaan saavuttaa korkea havaintotehokkuus hyvin pienille hiukkasille. (Giechaskiel *et al.* 2014b) PSM:ssä ylikyllästystila saadaan aikaan juuri turbulentsin sekoittumisen avulla. PSM:llä voidaan kasvattaa liikkuvuushalpaisijaltaan jopa noin 1 nm:n kokoiset hiukkaset keskimäärin 90 nm:n kokoisiksi. Kuvassa 3.3 esitetty PSM:n kaaviokuva selventää kasvatusprosessin vaiheita. Suodatettu paineilma johdatetaan lämpimään saturaattoriin, jossa se kyllästetään DEG:llä. Saturaattorin jälkeen saturaatiovirtaus eli lämmin, kyllästetty DEG-ilma-seos sekoitetaan nopeasti viileämpään näytevirtaukseen. Virtauksen viilentyessä saavutetaan ylikyllästystila, jonka seurauksena DEG alkaa tiivistyä hiukkasten pinnalle. Sekoittumisen jälkeen näyte tuodaan viilennettyyn kasvatusosaan, jossa hiukkaset jatkavat kasvuaan. PSM:n jälkeen kasvatettu näyte voidaan ohjata CPC:lle laskettavaksi ja siirtää ylimäärä poistoon. (Vanhanen *et al.* 2011) PSM:n esikasvatuksella saadaan näin laajennettua CPC:n mitta-alueita. Laitteiden yhdistelmä mahdollistaa alle 3 nm:n hiukkasten mittaamisen, mitä hyödynnettiin Mäkelänkadun CPC-patterissa.

Kyllästyssuhde PSM:n sisällä riippuu saturaatiovirtauksen  $q_{\text{sat}}$  ja näytevirtauksen  $q_a$  sekoitussuhteesta  $q_{\text{sat}}/(q_{\text{sat}} + q_a)$ . Sekoitussuhteen kasvaessa kyllästyssuhde kasvaa jyrkästi, kunnes tietyn raja-arvon jälkeen kyllästyssuhde alkaa laskea. Mitä suurempi

kyllästyssuhde saadaan aikaan, sitä pienemmät hiukkaset aktivoituvat eli alkavat kasvaa. Muokkaamalla sekoitussuhdetta voidaan siis muuttaa PSM:n leikkausrajaa. (Vanhanen *et al.* 2011) PSM on suunniteltu käytettäväksi kolmessa mahdollisessa moodissa: fixed flow, step ja scanning. Fixed flow -moodissa laite mittaa jatkuvasti asetetulla saturaatiovirran arvolla. Step-moodissa käyttäjä syöttää ohjelmistolle kahdesta neljään saturaatiovirran arvoa, joita laite vaihtelee tasaisin väliajoin mittauksen aikana. Scanning-moodissa saturaatiovirtauksen arvo muuttuu jatkuvasti minimiportaistuksella. (Airmodus Ltd 2014) Moodien asetusten avulla mittajaan on varsin vaivatonta muuttaa PSM:n leikkausrajaa annetuissa rajoissa.



**Kuva 3.3.** Hiukkaskoonkasvattaja (PSM) kaaviokuvana (mukaiillen Vanhanen et al. 2011).

CPC-patteria on käytetty aiemmin hiukkasten muodostumisen ja kasvun sekä aerosolin hygroskooppisuuden tutkimiseen (Kulmala *et al.* 2007; CLOUD project). Laittekokonaisuutta on testattu vesi- ja butanoli-CPC:illä laboratoriossa erityisesti alle 3 nm:n hiukkasten mittaukseen liittyen (Kangasluoma *et al.* 2014). Tämän diplomityön aihepiiriin liittyvää tutkimusta ovat tehneet Giechaskiel *et al.* (2017) mitatessaan CPC-patterilla alle 23 nm:n haihtumattomia hiukkasia moottorilaboratoriossa. Heidän tutkimuksessaan mitattiin 8 eri tyyppisen ajoneuvon pakokaasupäästöjä standardoiduilla testisykleillä. Mittauksissa käytetyn CPC-patterin laitteiden leikkausrajat olivat likimäärin samat kuin tässä työssä: 1,3 nm, 3 nm, 10 nm ja 23 nm.

### 3.1.2 Faradayn kuppi aerosolielektrometri (FCAE)

Faradayn kuppi aerosolielektrometrillä (FCAE, engl. Faraday Cup Aerosol Electrometer) voidaan mitata hiukkasten lukumäärää niiden sähköisen varauksen perusteella. Laitteisto muodostuu Faradayn kupista, elektrometristä sekä virtauksen mittausta- ja säätölaitteista. Näyteaerosoli kuljetetaan Faradayn kupin läpi tunnetulla vakiovirtauksella esimerkiksi massavirtasäädintä käyttäen. Faradayn kuppi kerää läpivirtaavasta aerosolista hiukkaset korkean keräystehokkuuden omaavalle suodattimelle. Suodatinta ympäröi Faradayn häkki, joka on sähköisesti eristetty Faradayn



kupin maadoitetusta ulkokuoresta. Näin ollen yhdistämällä Faradayn kuppi elektrometriin saadaan hiukkasten kantama varaus suoraan elektrometrin mittaamasta sähkövirrasta. (Yli-Ojanperä 2012, s. 4–5)

Elektrometrillä mitattava sähkövirta vastaa Faradayn kuppiin tulevaa varausta  $Q$  ajassa  $t$  seuraavasti

$$\Delta I = \frac{Q}{t}, \quad (3.1)$$

missä  $\Delta I$  tarkoittaa nollatasolla korjattua virtaa. Nollatasolla tarkoitetaan elektrometrin taustasignaalia eli virtaa, jota elektrometri mittaa, kun Faradayn kuppiin ei tule hiukkasia. Elektrometrin mittaaman virran arvosta vähennetään tämä nollataso todellisen virran selvittämiseksi. Nollataso voi muuttua hieman ajan kanssa, minkä vuoksi säännölliset nollatason mittaukset ovat olennaisia mittausten tarkkuuden kannalta. Nollatason korjaus voidaan tehdä yhtälöllä

$$\Delta I = I_{\text{hiukkaset}} - \frac{I_{\text{nollataso-}} + I_{\text{nollataso+}}}{2}, \quad (3.2)$$

missä  $I_{\text{hiukkaset}}$  on keskimääräinen hiukkasten aikaansaama virta,  $I_{\text{nollataso-}}$  on mitattu keskimääräinen nollataso ennen hiukkasia ja  $I_{\text{nollataso+}}$  on keskimääräinen nollataso hiukkasten mittaamisen jälkeen (Yli-Ojanperä 2012, s. 5). Mikäli Faradayn kuppiin tulevien hiukkasten keskimääräinen varaus ja käytetty tilavuusvirtaus  $q_v$  tunnetaan, hiukkasten lukumääräpitoisuus voidaan laskea yhtälöllä

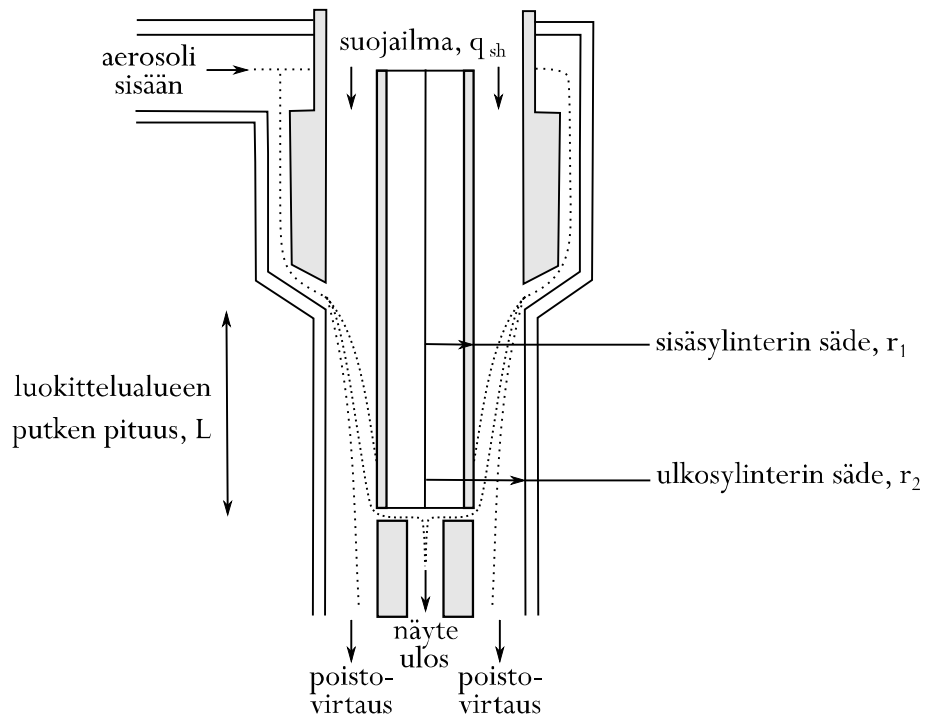
$$N = \frac{\Delta I}{neq_v \eta_f \gamma}, \quad [N] = \frac{\#}{m^3}, \quad (3.3)$$

missä  $n$  on hiukkasen alkeisvarausten lukumäärä,  $e$  on alkeisvaraus,  $\eta_f$  on Faradayn kupin suodattimen havainnointitehokkuus ja  $\gamma$  on elektrometrin kalibrointivakio (Yli-Ojanperä 2012, s. 5). Tässä työssä Faradayn kuppi aerosolielektrometrejä käytettiin laboratoriomittauksissa, joissa selvitettiin Mäkelänkadun mittausten näytelinjan häviöitä.

### 3.1.3 Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (DMA)

Differentiaalisen liikkuvuusanalysointilaitteen (DMA, engl. Differential Mobility Analyzer) avulla aerosolista voidaan luokitella tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset erilleen. Sylinterisymmetrinen DMA muodostuu kahdesta sisäkkäisestä sylinteristä, joiden välille kytketään jännite. Muodostuvassa sähkökentässä varautuneiden hiukkasten liikeradat taipuvat, mihin perustuu hiukkasten ohjaus laitteen eri osiin. (Hinds 1999, s. 341–344)

DMA:n toimintaperiaatetta on havainnollistettu kuvassa 3.4. Ennen luokittelua aerosoli neutraloidaan vastaamaan tunnettua varausjakaumaa kuten Boltzmannin varausjakaumaa (Hinds 1999, s. 342). Tämän jälkeen aerosoli ohjataan kapean aukon kautta luokittelualueelle sylinterien väliin. Puhdas suojailma erottaa aerosolihiukkaset korkeassa jännitteessä olevasta sisäsylinteristä. Sisäsylinterin päässä on kapea aukko, jonka kautta luokiteltu aerosolinäyte poistuu laitteesta. Aukosta kulkeutuvat läpi ainoastaan sellaiset hiukkaset, joiden liikkuvuus kuuluu asetettua jännitettä vastaavalle kapealle välille. Tätä suuremman liikkuvuuden omaavat hiukkaset osuvat keskisyylinterin seinämään, kun taas pienemmän liikkuvuuden omaavat hiukkaset jatkavat matkaansa aukon ohitse ja poistuvat laitteesta poistovirtauksen mukana. (Kulkarni *et al.* 2011, s. 343)



**Kuva 3.4.** Periaatekuva sylinterisymmetrisen differentiaalisen liikkuvuusanalysointilaitteen (DMA) poikkileikkauksesta (mukailten Kulkarni *et al.* 2011, s. 343).

Sähköinen liikkuvuus voidaan määritelmän mukaan laskea yhtälöllä

$$Z_p^* = \frac{neC_c}{3\pi\mu_g d_p}, \quad (3.4)$$

missä  $n$  on hiukkasen alkeisvarausten lukumäärä,  $e$  on alkeisvaraus,  $C_c$  on Cunninghamin liukukorjauskerroin,  $\mu_g$  on kaasun dynaaminen viskositeetti ja  $d_p$  on hiukkasen läpimitta, liikkuvuushalkaisija (Hinds 1999, s. 322). Toisaalta DMA:n luokittelu sähköinen liikkuvuus voidaan laskea yhtälöllä

$$Z_p^* = \frac{q_{sh} + q_{ex}}{4\pi V L} \ln \frac{r_2}{r_1}, \quad (3.5)$$

missä  $q_{sh}$  on DMA:n suojailman tilavuusvirtaus,  $q_{ex}$  on DMA:n poistovirtaus,  $r_2$  on DMA:n ulkosylinterin säde,  $r_1$  on DMA:n sisäsylinterin säde,  $V$  on sisä- ja ulkosylinterin välinen jännite-ero ja  $L$  on luokittelualueen putken pituus (Kulkarni *et al.* 2011, s. 344). Yhdistämällä yhtälöt 3.4 ja 3.5 saadaan yhtälö, joka liittyy luokiteltavien hiukkasten halkaisijan DMA:ssa käytetyn jännitteen arvoon

$$\frac{d_p}{C_c} = \frac{2neVL}{3\mu_g q_{sh} \ln \frac{r_2}{r_1}}. \quad (3.6)$$

Yhtälöä on sievennetty olettamalla, että suojailman virtaus ja poistovirtaus ovat yhtä suuret, kuten ne yleensä ovat.

Alun perin DMA suunniteltiin käytettäväksi monodispersiivisen eli kapean kokojakau-  
man omaavan aerosolin tuottamiseen kalibrointitarpeisiin (Hinds 1999, s.8, 343–344).  
DMA:ta hyödynnetään kuitenkin laajalti myös mittauskäytössä. Hiukkasten kokoja-  
kaumia voidaan esimerkiksi mitata DMA:n ja CPC:n yhdistelmästä muodostuvalla  
Differentialisella liikkuvuusluokittelijalla (DMPS, engl. Differential Mobility  
Particle Sizer). DMPS:ssä DMA:n jännitettä muutetaan tasaisin väliajoin, jolloin  
mitattava hiukkaskoko muuttuu askeleittain. (Kulkarni *et al.* 2011, s. 349)

### 3.2 Häviöt näytelinjassa

Aerosoleja mitattaessa näyteaerosoli täytyy ensin kuljettaa näytelinjan avulla läh-  
teeltä mittausslaitteille. Aerosolihiukkasten kulkiessa näytelinjassa osa hiukkasista  
depoituu esimerkiksi hiukkasen inertian eli hitauden tai diffuusioliikkeen vuoksi  
putken seinämille. Penetraatio eli läpäisy kertoo kuinka suuri osa hiukkasista kulkee  
systeemin läpi häviämättä matkan varrelle. Se voidaan määrittää systeemin sisään  
menevän ja ulos tulevan lukumääräpitoisuuden  $N$  suhteesta. Mikäli pitoisuutta mi-  
tataan hiukkasten sähkövaraukseen perustuen yhtälön 3.3 mukaisesti ja näytettä  
laimennetaan laimennussuhteella DR (engl. dilution ratio), voidaan läpäisy laskea  
kokeellisesti yhtälöllä

$$P = \frac{N_{ulos}}{N_{sisään}} = \frac{\frac{\Delta I_{ulos}}{neq_{v,ulos}\eta f\gamma} DR}{\frac{\Delta I_{sisään}}{neq_{v,sisään}\eta f\gamma}} = \frac{\Delta I_{ulos}}{\Delta I_{sisään}} \frac{q_{v,sisään}}{q_{v,ulos}} DR, \quad (3.7)$$

missä sievennykset on tehty olettaen, että hiukkasten keskimääräinen varautuminen,  
Faradayn kuppien suodattimien havainnointitehokkuus ja elektrometrioiden kalibroin-  
tivakiot ovat sisään- ja ulostulon mittauksissa yhtä suuret. Läpäisystä käytetään  
myös nimitystä läpäisytehokkuus ja tunnusta  $\eta$ . Läpäisy on mahdollista määrittää  
teoreettisesti, mikäli tärkeimmät häviömekanismit tunnetaan. Alle 23 nm:n kokoisia  
haihtumattomia hiukkasia mitattaessa suurimmat häviöt aiheutuvat diffuusiosta ja  
termoforeesista.

### 3.2.1 Diffuusionhäviöt laminaarisessa putkivirtauksessa

Brownin liike on hiukkasten satunnaista liikettä, joka aiheutuu kaasumolekyylien törmäilystä hiukkasen pintaan lämpöliikkeen seurauksena. Brownin liike saa aikaan hiukkasen diffuusion eli liikkeen kohti laskevaa pitoisuusgradienttia. Diffuusion vaikutus riippuu hiukkasen koosta. Suurilla hiukkasilla eri puolille laajaa pinta-alaa osuvat törmäykset kumoavat toistensa vaikutusta. Lisäksi suurten hiukkasten inertia hidastaa törmäysten keskiarvosta aiheutuvaa diffuusioliikettä. Pienet hiukkaset sen sijaan poukkoilevat yksittäisten törmäysten vaikutuksesta. (Kulkarni *et al.* 2011, s. 21–22, 822) Ilmiön voimakkuutta kuvaa kaasussa leijuvan hiukkasen diffuusiokerroin, joka voidaan laskea yhtälöllä

$$D = \frac{k_B T C_c}{3\pi\mu_g d_p}, \quad (3.8)$$

missä  $k_B$  on Boltzmannin vakio,  $T$  on lämpötila,  $C_c$  on Cunninghamin liukukorjauskerroin,  $\mu_g$  on kaasun dynaaminen viskositeetti ja  $d_p$  on hiukkasen halkaisija (Hinds 1999, s. 153). Hiukkasen halkaisijaa vastaava Cunninghamin liukukorjauskerroin voidaan määrittää lausekkeella

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left( 2,34 + 1,05 \exp(-0,39 \frac{d_p}{\lambda}) \right), \quad (3.9)$$

missä  $\lambda$  on kaasumolekyylin keskimääräinen vapaa matka (Hinds 1999, s. 49). Vapaalla matkalla tarkoitetaan kaasumolekyylin keskimäärin kulkemaa matkaa peräkkäisten törmäysten välillä (Hinds 1999, s. 21). Ilmamolekyylin keskimääräinen vapaa matka on esimerkiksi NTP-olosuhteissa ( $T = 293,15$  K,  $p = 1$  atm) noin 66 nm (Hinds 1999, s.448).

Pienet hiukkaset diffundoituvat suuremmista hiukkaspitoisuuksista kohti matalampia pitoisuuksia. Näytelinjan putkessa pitoisuus seinämällä voidaan ajatella olevan nolla, minkä vuoksi hiukkaset diffundoituvat kohti seinämiä ja deponoituvat niiden pinnoille. Putken seinämät toimivat näin nieluina diffundoituville hiukkasille. Gormley & Kennedy (1949) esittivät seuraavan lausekkeen diffuusion huomioivalle läpäisytehokkuudelle  $\eta_{\text{diff}}$  hiukkasten kulkiessa näyteputken läpi laminaarisen virtauksen mukana:

Kun  $\xi < 0,02$

$$\eta_{\text{diff}} = 1 - 2,56\xi^{(2/3)} + 1,2\xi + 0,177\xi^{(4/3)}, \quad (3.10)$$

ja kun  $\xi > 0,02$

$$\eta_{\text{diff}} = 0,819 \exp(-3,657\xi) + 0,097 \exp(-22,3\xi) + 0,032 \exp(-57\xi). \quad (3.11)$$

Yhtälöissä 3.10 ja 3.11 esiintyvä  $\xi$  lasketaan yhtälöstä

$$\xi = \frac{\pi D l}{q_v}, \quad (3.12)$$

missä  $D$  on diffuusiokerroin,  $l$  on näyteputken pituus ja  $q_v$  on tilavuusvirtaus putkessa. (Kulkarni *et al.* 2011, s. 90) Annetun lausekkeen avulla voidaan määrittää diffuusiohäviöistä aiheutuva läpäisykäyrä eri kokoisille hiukkasille CPC-patterin näytelinjassa.

### 3.2.2 Termoforeettiset häviöt

Lämpötilaerot ympäröivässä kaasussa aiheuttavat aerosolihiukkaseen voiman, jonka suunta on kohti matalampaa lämpötilaa. Termisestä voimasta seuraavaa hiukkasten liikehdintää kutsutaan termoforesiksi. Ilmiön suuruus riippuu hiukkasen ja ympäröivän kaasun ominaisuuksista sekä vallitsevasta lämpötilagradientista. Pienille hiukkasille (halkaisija  $d_p <$  kaasumolekyylien keskimääräinen vapaa matka  $\lambda$ ) termiäinen voima aiheutuu siitä, että lämpimän puolen kaasumolekyyleistä siirtyy enemmän liikemäärää hiukkaseen kuin kylmän puolen molekyyleistä. Isoille hiukkasille ( $d_p > \lambda$ ) tilanne on monimutkaisempi, sillä lämpötilagradientti muodostuu myös hiukkasen sisäpuolelle ja vaikuttaa hiukkasen välittömässä ympäristössä kaasun gradienttiin. Kokonaisvoima on kuitenkin samaan suuntaan kuin pienillä hiukkasilla eli kohti matalampaa lämpötilaa. (Hinds 1999, s.171–173)

Hiukkasen termoforeettinen nopeus  $v_{th}$  voidaan laskea yhtälöllä

$$v_{th} = -K_{th} \frac{\mu_g \nabla T}{\rho_g T_p}, \quad (3.13)$$

missä  $K_{th}$  on termoforesivakio,  $\mu_g$  on kaasun dynaaminen viskositeetti,  $\nabla T$  on lämpötilagradientti hiukkasen ympäristössä,  $\rho_g$  on kaasun tiheys ja  $T_p$  on hiukkasen lämpötila (Messerer *et al.* 2003). Pienillä hiukkasilla ( $d_p < \lambda$ ) termoforeettinen nopeus ei riipu hiukkaskoosta, sillä termoforesivakio pysyttelee vakioarvossa  $K_{th} = 0,55$  (Hinds 1999, s.172–173). Termoforeettisia häviöitä esiintyy näytelinjoissa, joissa näyte on eri lämpötilassa putken seinämien kanssa. Haihtumattomien hiukkasten mittauksessa hyödynnetään näytteen lämpökäsittelyä, jonka vuoksi termoforeettiset häviöt ovat mittauksissa tyypillisiä. Esimerkiksi lämmitetyn näytteen siirtyessä kylmempään näytelinjaan lämpötilagradientin aiheuttama termoforeettinen nopeus suuntautuu kohti putken seinämiä, jonne hiukkaset saattavat deponoitua.

Termoforeettiselle läpäisytehokkuudelle on kehitetty monia malleja (Housiadas & Drossinos 2005). Walker *et al.* (1979) esittivät esimerkiksi, että termoforeettinen läpäisytehokkuus laminaarisessa putkivirtauksessa voidaan laskea yhtälöllä

$$\eta_{term} = Pr K_{th} T_w (T_e - T_w), \quad (3.14)$$

missä  $Pr$  on Prandtin luku,  $K_{th}$  on termoforeesivakio,  $T_w$  on putken seinämien lämpötila ja  $T_e$  on kaasun lämpötila putken suulla (katso Lin & Tsai 2003). Tässä ja muissa lähteiden Lin & Tsai (2003) ja Housiadass & Drossinos (2005) mainitsemissa malleissa  $K_{th}$  on ainoa hiukkasen koosta riippuva termi. Näin ollen pienten hiukkasten ( $d_p < \lambda$ ) termoforeettinen läpäisy näyteputkessa voidaan olettaa olevan hiukkasen koon suhteen vakio, joskin lämpötilasta riippuva.

### 3.3 Haihtuvien hiukkasten poisto

Aerosolinäytteen haihtuvat yhdisteet poistetaan tyypillisesti termisellä näytteenkäsittelyllä. Johdannossa esiteltiin EU:n lainsäädännön käyttämä PMP-menetelmä, josta kirjallisuudessa käytetään myös nimitystä SPN-menetelmä (engl. Solid Particle Number). Menetelmässä käytettävä haihtuvien hiukkasten poistolaite (VPR, engl. volatile particle remover) koostuu lämpimästä laimentimesta, höyrystysputkesta ja ympäristön lämpötilassa olevasta laimentimesta. Ensimmäinen laimennin toimii lämpötilassa  $\geq 150$  °C, jolloin haihtuvat hiukkaset höyrystyvät korkean lämpötilan vuoksi. Samaan aikaan laimennus laskee osapaineita ehkäisten kaasufaasin tiivistymistä takaisin hiukkasfaasiin. Näyte siirretään tämän jälkeen höyrystysputkeen, jonka seinämät on lämmitetty vakiolämpötilaan väliltä 300–400 °C. Höyrystysputkessa saadaan haihdutettua osittain haihtuvat hiukkaset. Toisen laimentimen tehtävä on laimentaa näyte CPC:llä mitattaviin pitoisuuksiin, estää osittain haihtuvien aerosolihiukkasten uudelleenmuodostuminen sekä jäädyttää näytettä, jotta sen lämpötila on alle 35 °C ennen CPC:tä. (UN/ECE 2011; Giechaskiel *et al.* 2017, 2008)

Haihtuvien hiukkasten poistamiseen voidaan käyttää myös termodenuuderiä (engl. thermodenuuder), jonka toiminta perustuu haihtuvien ja osittain haihtuvien yhdisteiden adsorptioon (Burtscher *et al.* 2001; Wehner *et al.* 2002). Termodenuuderi koostuu lämmitys- ja jäädytysosasta. Lämmitysosassa aerosoli lämmitetään asetettuun lämpötilaan, jossa kaikki lämpötilaa vastaava haihtuva aines höyrystyy. Tämän jälkeen näyte johdetaan aktiivihiehellä vuorattuun jäädytysosioon. (Wehner *et al.* 2002) Höyrystyneiden yhdisteiden diffuusionopeus on huomattavasti aerosolihiukkasten diffuusionopeutta suurempi, minkä vuoksi höyrystyneet yhdisteet adsorptoituvat aktiivihieheen, kun taas haihtumattomat hiukkaset kulkeutuvat pääasiallisesti virtauksen mukana jäädytysosion läpi (Dekati Ltd 2003).

Toinen vaihtoehtoinen näytteenkäsittelylaite on katalyyttinen erotin (CS, engl. Catalytic Stripper) (Abdul-Khalek & Kittelson 1995). CS muodostuu hapetuskatalyyttistä ja rikkiyhdisteitä poistavasta adsorberista (S-trap, engl. sulphur trap). Katalyytti lämmitetään esimerkiksi 300 °C:seen, jolloin haihtuvat ja osittain haihtuvat hiukkaset höyrystyvät. Tämän jälkeen höyrystämisestä muodostuneet kaasufaasin yhdisteet joko hapetetaan tai adsorboidaan kemiallisesti katalyytin pinnalle. Näin saadaan minimoitua kaasufaasin mahdollinen nukleatio takaisin hiukkasfaasiin. (Jung *et al.* 2012; Amanatidis *et al.* 2013; Swanson *et al.* 2011; Amanatidis *et al.* 2018)

Swanson & Kittelson (2010) arvioivat CS:n ja termodenuuderin kykyä poistaa 3–60 nm:n kokoisia osittain haihtuvia hiukkasia. Mittauksissa huomattiin, että termodenuuderin jälkeen osittain haihtuvia yhdisteitä nukleoitui takaisin hiukkasfaasiin. Tällaisessa tilanteessa jälkikäteen muodostuneet haihtuvat hiukkaset saatetaan tulkita virheellisesti haihtumattomiksi. Saatua mittaustulosta ei voi yleistää suoraan kaikkia termodenuudereita koskevaksi, mutta riski artefaktin eli mittausten menetelmän tuottaman virheellisen pitoisuuden olemassaoloon on otettava huomioon. Artefaktia ei havaittu CS:llä mitatessa, minkä vuoksi Swanson & Kittelson (2010) suosittelivat CS:n käyttöä parempana metodina.

Zheng *et al.* (2011) vertasivat PMP-menetelmän mukaisen VPR:n ja CS:n toimivuutta alle 23 nm:n kiinteiden hiukkasten mittauksessa. Laboratoriotesteissä VPR ja CS poistivat haihtuvista hiukkasista koostuvasta näytteestä 89,9–99,9 % tarkasteltaessa lukumääräpitoisuutta. VPR:n jälkeen olemassa olevat hiukkaset olivat täysin haihtuvia, kun näyteaerosoli tuotettiin puhtaasta rikkihaposta tai puhtaasta tetrakosaanista. Kun taas mitattiin rikkihapon ja hiilivetyjen seoksesta muodostettua näytettä, VPR:n jälkeen havaittiin haihtumattomia hiukkasia, jotka olivat ilmeisesti muodostuneet VPR:ssä. Haihtumattomat hiukkaset olivat mahdollisesti muodostuneet alkaanien hapettumisesta höyrystysputken kuumille metalliseinämille ja reagoimisesta tämän jälkeen rikkihapon kanssa, jolloin muodostui haihtumatonta suolaa.

Samoissa mittauksissa VPR:n höyrystysputken lämpötila oskilloi  $\pm 5$  °C:n verran asetetusta arvosta 350 °C. Tietyissä olosuhteissa myös VPR:n jälkeen mitattu lukumääräpitoisuus oskilloi vastaavalla taajuudella, ja oskillointia havaittiin sekä laboratoriomittauksissa että alustadynamometrillä mitattaessa. Edellä mainitut seikat viittaisivat siihen, että VPR:n jälkeen havaitut hiukkaset muodostuivat höyrystysputken lämpötilan funktiona laboratoriomittauksissa ja alustadynamometrillä tehdyissä mittauksissa samankaltaisilla, jollei samoilla mekanismeilla. Alustadynamometrillä tehdyissä mittauksissa Zheng *et al.* (2011) huomasivat 26 %:n kuormalla 3–10 nm:n kokoisten hiukkasten pitoisuuden olevan suurempi VPR:n jälkeen kuin ennen VPR:ää. Tämä osoittaa VPR:n muodostaneen hiukkasia 3–10 nm:n kokoluokassa. Samassa kokoluokassa havaittiin myös CS:n tuottavan hiukkasia tietyissä olosuhteissa. Muutoin CS ei osoittanut taipumusta tuottaa artefaktia. CS:n mitaamat pitoisuudet olivat kuitenkin selvästi matalammat johtuen pääasiassa termoforeettisista häviöistä.

Hiukkasten nukleoitumista VPR:ssä voidaan ehkäistä kasvattamalla laimennusta. Yamada *et al.* (2015) huomasivat, että korkeaa laimennussuhdetta käytettäessä nukleaatista aiheutuvaa artefaktia ei enää havaittu. Giechaskiel *et al.* (2014b) suosittelivat korkeiden laimennussuhteiden sekä CS:n käyttöä, mikäli PMP-menetelmän alaraja muutettaisiin 10 nm:iin. Alarajan muuttamista alle 10 nm:iin ei tutkimuksessa suositeltu kokoluokan suurten häviöiden ja mahdollisen artefaktin vuoksi. Lainsäädännön kannalta avoimia kysymyksiä ovat 1) pitäisikö CS sisällyttää pakollisena osana mene-

telmään ja 2) miten otetaan huomioon alle 30 nm:n kokoluokan häviöt (Giechaskiel *et al.* 2018).

Tämän työn mittauksissa haihtuvien hiukkasten poisto toteutettiin PMP-menetelmän tapaisella näytelinjalla. Näytelinjaan ei kuitenkaan kuulunut erillistä höyrystysputkea, vaan näyte lämmitettiin ensin kuumassa laimentimessa suoraan noin 300 °C:seen. Tämän jälkeen näytettä laimennettiin uudelleen huoneenlämpöisessä laimentimessa ennen CPC-patteria. Systemissä nukleaatiota ehkäistiin laskemalla höyrynpaineita laimennuksella. Samanlaista näytteenkäsittelymenetelmää ei kirjallisuuskatsauksen perusteella ole käytetty aiemmin tienvarsimittauksissa. PMP-menetelmällä tehtäviin pakokaasumittauksiin verrattuna pitoisuudet ovat tienvarressa selvästi alhaisempia, minkä vuoksi mittauksissa voitiin käyttää matalampia laimennussuhteita. Näytelinjan etuja ovat yksinkertaisuus ja suhteellisen pienet häviöt, mikä on kriittistä erityisesti alle 10 nm:n kokoluokassa. Mittausjärjestelmää varioitiin mittauskampanjan aikana esimerkiksi muuttamalla kuuman laimentimen lämpötilaa ja lisäämällä CS muutamaksi päiväksi laimentimien väliin vertailtavan aineiston saamiseksi.

### 3.4 Päästökertoimet

Päästökertoimien (engl. emission factors) avulla pyritään ennustamaan kulkuneuvojen vapauttamien epäpuhtauksien määrää ajokilometriä, kulutettua energiaa tai kulutettua polttoainekiloa kohti. Päästökertoimia määritetään tyypillisesti eri ajoneuvoluokille, mutta myös yksittäisille ajoneuvoille tai kokonaisille ajoneuvokannoille. Päästökertoimiin vaikuttavat monet erilaiset tekijät, kuten ajoneuvojen ominaisuudet ja ajotilanteet. (Franco *et al.* 2013) Tienvarsimittauksissa voidaan määrittää keskimääräinen päästökerroin tiellä kulkevien ajoneuvojen joukolle. Tässä työssä päästökertoimet on määritetty polttoaineen kulutukseen perustuen, sillä ajokilometriperusteiset päästökertoimet vaihtelevat selvästi enemmän ajotilanteiden mukaan (Yli-Tuomi *et al.* 2005).

Hiukkasten lukumääräpäästölle voidaan määrittää päästökerroin käyttämällä vertailuarvona hiilidioksidin päästökerrointa. Hiilidioksidipäästö on suoraan verrannollinen polttoaineen kulutukseen, sillä pääosa ajoneuvopäästöjen hiilimassasta on hiilidioksidin muodossa (Hak *et al.* 2009; Yli-Tuomi *et al.* 2005). Mikäli hiilidioksidipitoisuutta on mitattu samanaikaisesti hiukkasten lukumääräpitoisuuden kanssa, voidaan hiukkasten lukumääräpitoisuuden päästökerroin  $EF_N$  määrittää yhtälöllä

$$EF_N = ER_N \frac{EF_{CO_2} RT_{std}}{M_{CO_2} p_{std}}, \quad (3.15)$$

missä  $ER_N$  on hiukkasten lukumääräpitoisuuden kulmakerroin samaan aikaan mitatun hiilidioksidipitoisuuden funktiona (engl. emission ratio),  $EF_{CO_2}$  on hiilidioksidin päästökerroin,  $M_{CO_2}$  on hiilidioksidin moolimassa,  $R$  kaasuvakio,  $T_{std}$  on lämpötila



standardiolosuhteissa ja  $p_{\text{std}}$  on paine standardiolosuhteissa (Pajunoja 2012). Ennen kulmakertoimen  $ER_N$  määrittystä hiukkasten lukumääräpitoisuus normeerataan standardiolosuhteisiin yhtälöllä

$$N_{\text{std}} = \frac{NT}{T_{\text{std}}}, \quad (3.16)$$

missä  $T$  on ympäristön todellinen lämpötila mittausten aikana. Tässä työssä on käytetty Yli-Tuomi *et al.* (2005) tapaan Teknologian tutkimuskeskus VTT:n määrittämää Suomen tieliikenteen ajoneuvojen keskimääräistä hiilidioksidin päästökerrointa  $EF_{\text{CO}_2} = 3141 \text{ g CO}_2 / (\text{kg polttoainetta})$ .

## 4. KOKEELLISET MITTAUKSET JA KORJAUSKÄSITTELY

Tässä diplomityössä tehdyt mittaukset muodostuvat kolmesta osakokonaisuudesta. Ensimmäiseksi suoritettiin noin kuukauden kestoiset tienvarsimittaukset Helsingissä, Mäkelänkadulla. Kampanjan aikana tehtiin lisäksi näytelinjan laimennussuhdemittauksia kahtena erillisenä päivänä. Mäkelänkadun mittauskampanjan jälkeen mitattiin näytelinjan häviöt Tampereen teknillisen yliopiston Aerosolifysiikan laboratoriossa. Tässä luvussa esitellään kukin mittaus, häviöiden ja laimennussuhteen korjauskäsittely sekä yhteistyötahoilta saatu vertailuaineisto. Luku on olennainen osa diplomityötä mittausten toistettavuuden ja toimivan menetelmän kehittämisen kannalta.

### 4.1 Mäkelänkadun CPC-patterimittaukset

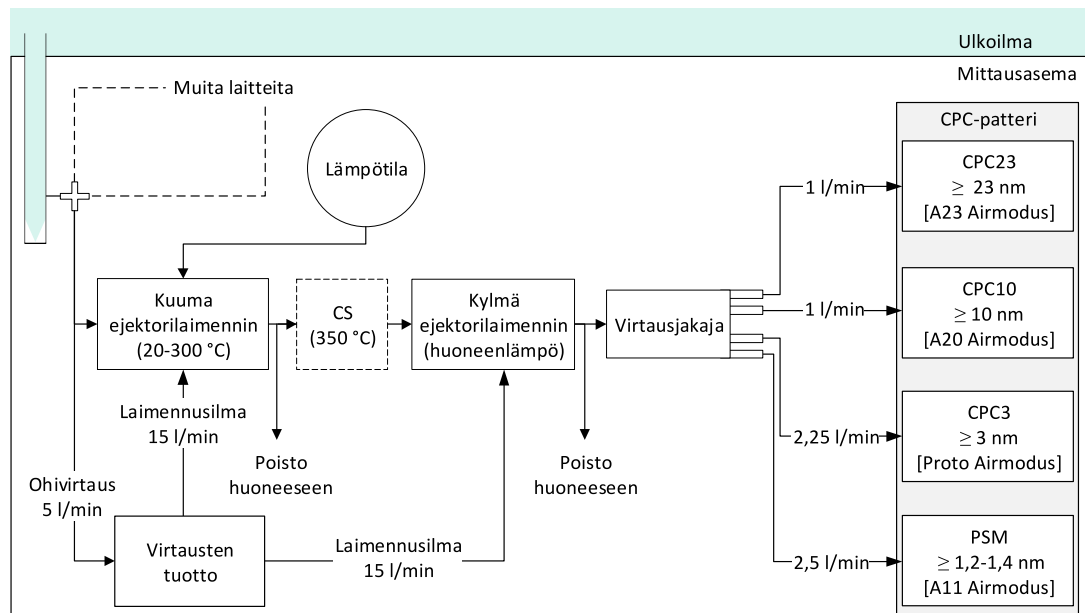
Mäkelänkadulla järjestettiin laaja ilmanlaadun mittauskampanja toukokuussa 2018 yhteistyössä usean projektin ja tahon kanssa. AJOKKI-projektin yhtenä tavoitteena oli tutkia liikenteen päästön haihtumattomien hiukkasten kokojakaumaa. Näin ollen osana kampanjan mittauskalustoa toimi Airmodus Oy:n tarjoama CPC-patteri, jota edeltävä näytelinja suunniteltiin siten, että näytteestä olisi mahdollista poistaa haihtuvat hiukkaset.

CPC-patteri koostui neljästä rinnakkain mittaavasta laitekokonaisuudesta: 23 nm:n, 10 nm:n ja 3 nm:n leikkausrajan CPC:stä sekä PSM:n ja CPC:n yhdistelmästä. CPC:issä käytettiin kasvatusaineena butanolia ja PSM:ssä DEG:iä. Kuten luvussa 3.1.1 esitettiin, PSM:llä kasvatettavien hiukkasten koko riippuu laitteessa käytetystä saturaatiovirtauksesta. Mittauksissa käytettiin kahta saturaatiovirtausta: 1,3 l/min ja 1,0 l/min, jotka vastasivat 1,2 nm:n ja 1,4 nm:n leikkausrajoja. CPC-patterin mittaamia kokoalueita havainnollistettiin kuvassa 3.1. CPC-patterin eri laitekokonaisuuksiin viitataan tässä työssä lyhenteillä CPC23, CPC10, CPC3 ja PSM vastaten esittelyn mukaista järjestystä.

#### 4.1.1 Mittausjärjestely

Haihtumattomien hiukkasten mittaamiseksi liitettiin CPC-patterin näytelinjaan kuumen ja kylmän ejektorilaimentimen yhdistelmä. Mittausjärjestelyn olennaiset osat on esitetty kuvassa 4.1. Ulkoilmanäyte tuotiin mittausaseman katolta pystysuoran sondin läpi puhaltimen avulla. Sondin kyljessä olevasta haarasta imettiin näytevirtaus laitteille, jolloin haara toimi esierottelijana isoimpien hiukkasten jatkaessa

matkaansa sondin alapäähän. Näytevirtaus jakaantui tämän jälkeen nelihaarassa useammalle mittausaseman laitteelle. Linjahäviöiden minimoimiseksi CPC-patterille vievään linjaan oli lisätty 5 l/min suuruinen ohivirtaus ennen kuumaa ejektorilaimenninta. Kuuma ejektorilaimennin imi näytettä noin 2 l/min ja laimensi näytettä puhtaalla ilmalla, jonka virtaus oli 15 l/min. Näyte lämmitettiin kuumassa ejektorilaimentimessa ympäristön lämpötilasta haluttuun lämpötilaan välillä 20–300 °C, jotta haihtuvat hiukkaset saataisiin haihdutettua pois näytteestä. Näytteen lämpötilaa mitattiin putken sisään asennetun termoparin avulla. Kuuman ejektorilaimentimen jälkeen laimennetusta, lämpimästä näytteestä imettiin noin 3,5 l/min kylmään eli huoneenlämpöiseen ejektorilaimentimeen. Loput näytteestä kulkeutui poiston kautta mittausaseman huoneilmaan. Kylmässä ejektorilaimentimessa näytettä laimennettiin uudestaan virtauksella 15 l/min puhdasta ilmaa, mikä oli olennaista näytteen jäädyttämiseksi laitteille sopivaan lämpötilaan. Lämpötilan lasku jatkui edelleen kylmän ejektorilaimentimen jälkeisissä linjoissa. CPC-patterin laitteet oli yhdistetty rinnakkain Airmodus Oy:n valmistaman virtausjakajan avulla. Näytettä imettiin virtausjakajan läpi yhteensä 6,75 l/min: CPC23 ja CPC10 imivät molemmat litran minuutissa, CPC3 imi 2,25 l/min ja PSM 2,5 l/min näytettä. Ylimääräinen näytevirtaus kulkeutui poiston kautta ympäröivään huoneilmaan. Mittausten loppuvaiheessa linjaan lisättiin AVL:ltä saatu CS kuuman ja kylmän ejektorilaimentimen väliin. Kuuma ejektorilaimennin toimi tällöin CS:n esilämmittimenä lämmittämällä näytteen ensin 300 °C:seen, jonka jälkeen näyte kulki 350 °C:seen asetetun CS:n läpi kylmälle ejektorilaimentimelle ja edelleen CPC-patterille.



**Kuva 4.1.** Kaaviokuva Mäkelänkadun CPC-patterimittausten mittausjärjestelystä. Katalyyttinen erotin (CS) on piirretty katkoviivalla, sillä laite oli osana näytelinjaa vain muutaman päivän ajan. Hakasuluissa on ilmaistu tarkemmin CPC-patterissa käytetyn laitteen nimi.

CPC-patterin laitteilla oli lisäksi poistolinjat butanolilla ja dietyleeniglykolilla kasvatetun näytteen poisviemiseksi. PSM:ää varten tuotettiin paineilmaa erillisellä kompressorilla (Thomas 617D22) ja alipainetta vakuumpumpulla (KNF N035.1.2AN.18). Näytelinjan ohivirtaus ja ejektorilaimentimien laimennusilma tuotettiin pumpuilla, joissa oli aktiivinen virtauksen säätö. Laimennukseen käytettävä ilma imettiin kuivaimen kautta huoneilmasta ja suodatettiin aktiivihiili- ja HEPA-suodattimella. Ohivirtaus poistettiin mittausaseman huoneilmaan. Muut samaan nelihaaraan kytketyt laitteet vaikuttivat CPC-patterimittauksiin välillä huoltotoimenpiteiden vuoksi, jolloin mittauksiin kirjattiin katko.

Mittausjärjestelyä varioitiin kampanjan aikana 27.4.–31.5.2018. Liitteessä A on esitelty CPC-patterimittausten aikajana. Mittausten alussa, aikavälillä 17.4.–14.5., näyte lämmitettiin kuumassa ejektorilaimentimessa 300 °C:seen. Lämpötilaa tarkkailtiin ensin digitaalisella lämpötilamittarilla, kunnes termopari yhdistettiin mittausasemalla mitanneen sähköisen alipaineimpaktorin (ELPI, engl. Electrical Low Pressure Impactor) lämpötilan tallennukseen tiistaina 8.5. Tästä eteenpäin ELPI:n sovellusohjelma tallensi CPC-patterinlinjan lämpötilatiedon sekunnin välein. Toukokuun puolivälissä mittausaseman lämpötila oli koholla aiheuttaen ongelmia joidenkin laitteiden toiminnassa, minkä vuoksi kuumen ejektorilaimentimen lämmitys asetettiin väliaikaisesti pois päältä 14.5. Samoihin aikoihin (14.–16.5.) havaittiin kaukokulkeuma muilla mittalaitteilla. Kaukokulkeumalla tarkoitetaan olosuhteita, joissa ilmamassojen mukana kulkeutuu epäpuhtauksia pitkien matkojen päästä esimerkiksi muualta Euroopasta tai Aasiasta. CPC-patterimittauksista kaukokulkeumaa oli hankala erottaa, sillä kuumen ejektorilaimentimen lämpötilan laskeminen nosti itsessään mitattuja pitoisuuksia.

Mittausten alkupuolella huomattiin, että PSM mittasi poikkeuksellisen korkeita pitoisuuksia kuumen ejektorilaimentimen lämmittäessä näytteen 300 °C:seen. Koska PSM näki hiukkasia myös nollamittausten aikana, tultiin siihen tulokseen, että kuuma ejektorilaimennin tuottaa artefaktin, jonka vain PSM näkee. Asiaa tutkittaessa huomattiin, että artefaktin määrä väheni huomattavasti, kun PSM:n saturaatiovirtaus alennettiin arvosta 1,3 l/min arvoon 1,0 l/min eli nostettiin laitteen leikkausraja 1,2 nm:stä 1,4 nm:iin. Artefaktin tarkempi käsittely löytyy luvusta 5.2. Saturaatiovirtaus muutettiin matalampaan arvoon 16.5. samalla, kun kuumen ejektorilaimentimen lämmitys laitettiin uudestaan päälle. Samana päivänä suoritettiin myös ensimmäinen laimennussuhdemittaus, jota käsitellään tarkemmin kappaleessa 4.2.

Noin viikko saturaatiovirtauksen säädön jälkeen muutettiin kuumen ejektorilaimentimen lämmitystä siten, että ejektorilaimenninta lämmittävä vastus oli vuoroin päällä ja pois päältä. Näin mitattiin viikon ajan 22.–28.5. Lämpötilasykliksi asetettiin 6 minuuttia päällä – 18 minuuttia pois päältä, sillä näytteen jäähtymiseen kului enemmän aikaa kuin lämpötilan nostamiseen. Näytteen lämpötila kohosi 300 °C:seen 2–3 minuutissa ja jäähtyi takaisin 25 °C:seen noin 15 minuutissa. Näin ollen pitoisuutta mitattiin noin kolme minuuttia lämpötilan ääripäissä sekä lyhyesti näiden välillä lämmityksen ja jäähtymisen aikana. Jotta saatiin enemmän pitoisuusdataa

lämpötilaväliltä 20–300 °C, suoritettiin lisäksi lämpötilan steppimittauksia kahtena päivänä 22.5. ja 25.5. Steppimittauksissa näytteen lämpötilaa muutettiin kuumas-  
sa ejektorilaimentimessa portaittain ja pitoisuutta mitattiin neljästi noin kolmen  
minuutin ajan lämpötiloilla 300 °C, 265 °C, 150 °C, 80 °C ja 50 °C. Lämpötilan  
säätö tapahtui manuaalisesti säätövastuksen asetusarvoa säätämällä. Ensimmäisissä  
steppimittauksissa mitattiin lisäksi pitoisuutta, kun säätövastus oli kokonaan pois  
päältä. Lämpötilan lasku 50–20 °C:n välillä oli kuitenkin sen verran hidasta, että  
toisella kerralla tämä steppi jätettiin pois.

Lämpötilasyklimittausten päätteeksi toistettiin aiemmin tehty laimennussuhde-  
mitaus 28.5., jotta voitaisiin ottaa huomioon mahdollinen ajan tuoma muutos laimen-  
nussuhteessa. Samana päivänä lisättiin kuumaa ja kylmää ejektorilaimentimen väliin  
CS ja siirrettiin termopari mittaamaan kuumaa näytteen lämpötilaa kuumaa ejekto-  
rilaimentimen jälkeisestä poistosta. Kuumaa ejektorilaimentimen säätöarvo pidettiin  
samana kuin aiemmin näytteen ollessa 300 celsiusasteista. Tällöin voitiin olettaa, että  
kuuma ejektorilaimennin esilämmitti näytteen 300 celsiusasteeseen, vaikkei termopari  
ollutkaan enää ejektorilaimentimen sisässä. Lämpötilan mittausta yritettiin paran-  
taa 30.5. asettamalla termopari mahdollisimman lähelle CS:ää sisääntulopuolelta.  
Tuolloin lisäksi tuotiin eristettyä kuumaa ejektorilaimentimen ja CS:n välisen linjan  
ympäri lämpöhäviöiden ehkäisemiseksi.

#### 4.1.2 Mittausympäristö ja -olosuhteet

Helsingin seudun ympäristöpalveluilla (HSY) on pysyvä mittausasema osoitteessa  
Mäkelänkatu 50 (HSY 2018). Mäkelänkatu on vilkasliikenteinen katu, joka vie  
Helsingin keskustaan. Kadun molemmin puolin on kolme ajokaistaa, joiden välissä  
on kahdet raitiovaunukiskot ja puurivistöt. Mittausaseman ohitse kulkee keskimäärin  
28 100 ajoneuvoa vuorokaudessa, mistä raskaan liikenteen osuus on 12 % (Helsingin  
kaupunki 2018). Kadun nopeusrajoitus on 50 km/h, joskin ajonopeudet voivat olla  
selvästi tätä alhaisempia ruuhkautuvassa ympäristössä. Mittausaseman kohdalta  
Mäkelänkatu luokitellaan leveäksi katukuiluksi. Kadun leveys on 42 m ja ympäröivien  
rakennusten korkeus 17 m (HSY 2018) eli korkeus/leveys-suhde on likimäärin 0,4.  
Mittausaseman puolella katua reunustaa yhtenäinen noin 173 m pitkä rakennus.  
Tämän rakennuksen perusteella katukuilun pituus/korkeus-suhde olisi 10,2. Katua ei  
kuitenkaan voi luokitella suoraan pitkäksi katukuiluksi, sillä vastakkaisella puolella  
katua reunustavat kolme erillistä rakennusta.

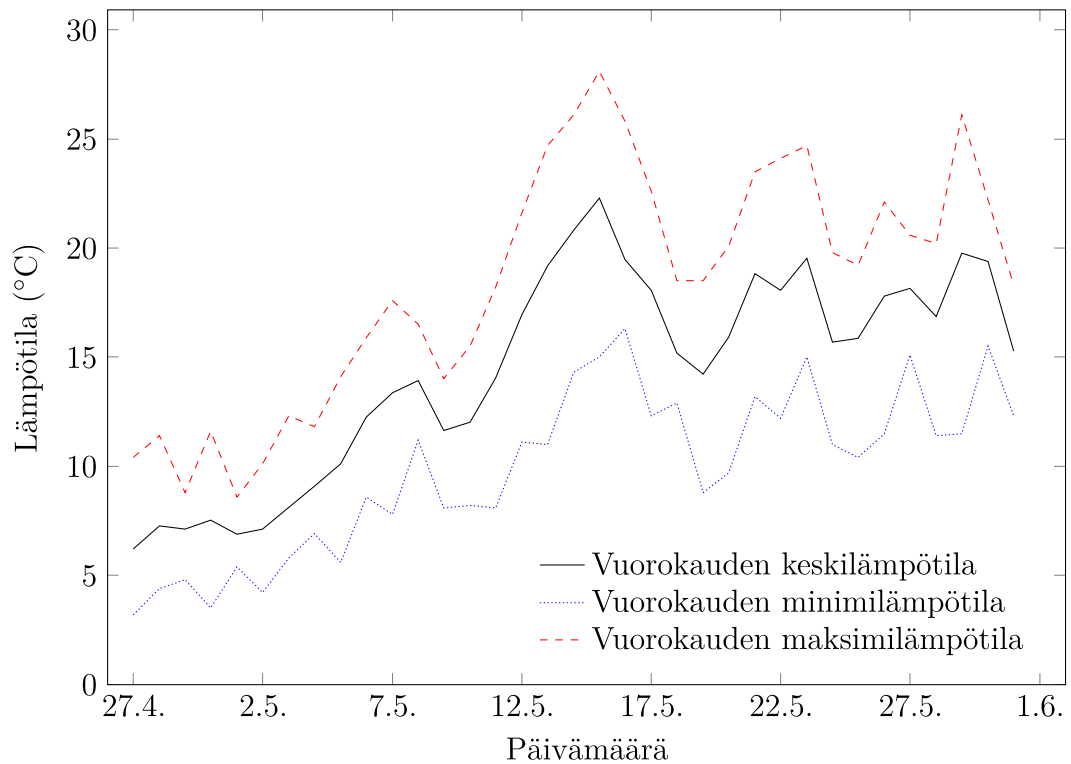
Mäkelänkadun kampanjan aikaan pysyvän mittausaseman viereen tuotiin Ilmatieteen  
laitoksen merikontti väliaikaiseksi mittausasemaksi, jolloin samassa mittausympäris-  
tössä voitiin mitata hyvin laajalla mittauskalustolla. Kuva 4.2 on otettu Mäkelänka-  
dun mittausasemista kampanjan ajalta. Molemmat asemat oli sijoitettu alle 0,5 met-  
rin etäisyydelle ajokaistan reunasta. Pysyvän aseman etäisyys rakennuksista oli noin  
3 metriä ja merikontin noin 2,5 metriä. CPC-patterimittausten laitteisto sijoitettiin

merikonttiin ja näytevirtaus otettiin ajokaistalta katsottuna kauempana olevasta sondista, alle kahden metrin etäisyydeltä ajokaistan reunasta. Näytteenottokorkeus oli noin 4 metriä.



**Kuva 4.2.** Mäkelänkadun mittausasemat toukokuussa 2018. Vasemmalla näkyy Ilmatieteen laitoksen valkoinen merikontti ja oikealla Helsingin seudun ympäristöpalveluiden maisemoitu mittausasema. Valokuvan on ottanut Kimmo Teinilä.

Toukokuu 2018 oli poikkeuksellisen lämmin kuukausi koko maassa (Ilmantieteen laitos 2018). Kuvassa 4.3 on esitetty HSY:n Mäkelänkadulla mittaamasta säädatasta lasketut päiväkeskiarvot sekä lämpötilan minimi- ja maksimi-arvot kultakin mittauspäivältä. Kuvaaajasta voidaan huomata, että kampanjan aikana ulkoilman lämpötila vaihteli hyvin laajalla välillä aina 3,2 celsiusasteesta 28,1 celsiusasteeseen. Edellisessä kappaleessa mainittu mittausaseman lämpeneminen toukokuun puolivälissä johtui yllättävästä helleaallostasta, jonka vaikutuksia pyrittiin korjaamaan parantamalla mittausaseman ilmastointia ja ilman kiertoa. Mittauskampanjan aikana ei satanut juuri lainkaan. Ulkoilmasta otettu näyte oli siis varsin kuivaa koko mittauskampanjan ajan.



**Kuva 4.3.** Ulkoilman lämpötila Mäkeläkadulla kampanjan aikana. Aineisto saatu Helsingin seudun ympäristöpalveluilta.

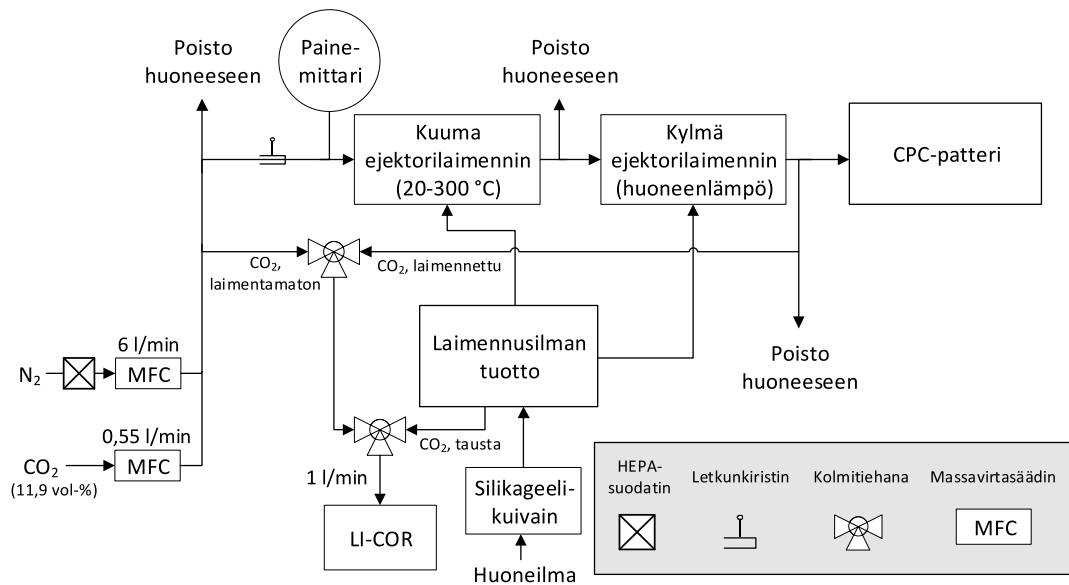
## 4.2 Laimennussuhdemittaukset

CPC-patterimittausten näytteenottolinjaan kuului kaksi peräkkäistä ejektorilaimenninta. Ejektorilaimentimet oli rakennettu TTY:n Aerosolifysiikan laboratoriossa ja niiden laimennussuhteet oli määritetty huoneenlämmössä. Koska laimennussuhteeseen vaikuttavat lämpötila- ja paineolosuhteet sekä mahdollinen likaantuminen, CPC-patterilinjan kokonaislaimennussuhde haluttiin selvittää erillisillä mittauksilla todellisessa mittausympäristössä. Laimennussuhdemittaukset toteutettiin kahtena eri päivänä 16.5. ja 28.5., jotta voitaisiin huomioida mahdolliset likaantumisen aiheuttamat muutokset laimennussuhteessa.

### 4.2.1 Mittausjärjestely

Laimennussuhdemittausten ajaksi CPC-patterimittauksiin kirjattiin katko ja mittausjärjestelyä muokattiin laimennussuhteen määrittämiseen soveltuvaksi. Ennen muutosta mitattiin CPC-patterin näytelinjan paine ennen 1. ejektorilaimenninta, jotta paineolosuhteet saataisiin säädettyä samoiksi laimennussuhdemittausten näytelinjassa. Kuvassa 4.4 on esitetty kaaviokuva laimennussuhdemittauksissa käytetystä mittausjärjestelystä. Mittausasemalle tuotiin kaasupulloissa tyypeä ja 11,9-prosenttista hiilidioksidia tyypeen sekoitettuna. Tyyppi oli teollisuuslaatua, joten kaasu suodatettiin HEPA-suodattimella mahdollisten hiukkasten poistamiseksi. Kaasupulloista saatavia kaasuvirtauksia säädettiin massavirtasäätimillä. Säätoarvoiksi valittiin

6 l/min tyyppiä ja 0,55 l/min hiilidioksidia, jolloin näytteen laimentamattomaksi pitoisuudeksi saatiin likimäärin 10 000 ppm hiilidioksidia. Linja massavirtasäätimiltä ensimmäiseen haaraan tehtiin tarkoituksella pitkäksi (~5 m), jotta kaasut sekoituisivat kunnolla. Näyte johdettiin 1. ejektorilaimentimeen, ja ylimäärä poistettiin huoneilmaan. Ennen 1. ejektorilaimenninta näytelinjassa käytettyä letkua kuristettiin letkunkiristimellä, jolloin näytelinjan paine saatiin säädettyä samaksi kuin CPC-patterimittauksissa. Näytettä laimennettiin 1. ejektorilaimentimessa huoneilmasta pumpatulla ilmalla ja laimennetusta näytteestä osa imettiin 2. ejektorilaimentimeen. Loput johdettiin poiston kautta huoneilmaan. Toisen ejektorilaimentimen jälkeen osa näytteestä imettiin CPC-patterille, ja ylimäärä kulkeutui poiston kautta huoneilmaan. Virtaukset ejektorilaimentimissa ja CPC-patterissa olivat samat kuin CPC-patterimittauksissa. Hiilidioksidipitoisuutta mitattiin kolmesta eri kohdasta: laimentamattomasta näytteestä ennen ejektorilaimentimia, laimennetusta näytteestä ejektorilaimentimien jälkeen sekä huoneilman taustasta. Mittauskohtaa vaihdettiin parin minuutin välein kolmitiehanoilla, jotka johtivat näytteen LI-COR LI-840A kaasuanalyysaattorille. Laimennussuhde mitattiin kuuman ejektorilaimentimen ollessa pois päältä ( $T \approx 20^\circ\text{C}$ ) sekä kuuman ejektorilaimentimen lämmittäessä näytteen  $80^\circ\text{C}$ :seen,  $150^\circ\text{C}$ :seen ja  $300^\circ\text{C}$ :seen.



**Kuva 4.4.** Laimennussuhdemittauksissa käytetty mittausjärjestely. Näytelinjaan syötettiin hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ ) ja typen ( $\text{N}_2$ ) seosta laimennussuhteen määrittämiseksi.

Mittausjärjestelyä suunniteltaessa ajateltiin ensin, että poistot ohjattaisiin ulos mittausasemalta. Tällöin poistosta tuleva hiilidioksidi ei olisi vaikuttanut laimennusilman hiilidioksidipitoisuuteen, ja mittaajien olisi voinut olla miellyttävämpää työskennellä pienessä tilassa. Linjan lisääminen poistoihin olisi kuitenkin muuttanut paineolosuhteita verrattuna CPC-patterimittauksiin. Lisäksi taustan pitoisuus oli mahdollista mitata, joten muutokset huoneilman pitoisuudessa eivät olleet ongel-



ma. Viimeisen poiston pituutta pidennettiin kuitenkin hieman, jottei huoneilmaa voisi sekoittua diffuusiolla laimennetun hiilidioksidin näytelinjaan. Mittauskopin ovi pidettiin mittausten ajan auki, jotta kopin ilma pysyi mittajalle raikkaana.

Laimentamattoman näytteen sopivaa pitoisuutta mietittäessä oli otettava huomioon näytelinjalle arvioitu laimennussuhde, taustan hiilidioksidipitoisuus sekä kaasuanalysaattorin mittausalue. Kun laimentamattoman hiilidioksidipitoisuuden arvoksi asetettiin noin 10 000 ppm, laimennuksen jälkeinen pitoisuus (~800 ppm) oli vielä selvästi taustan hiilidioksidipitoisuutta (~500 ppm) suurempi, ja kaikki pitoisuudet kuuluivat kaasuanalysaattorin mittausalueeseen.

#### 4.2.2 Laimennussuhteen korjaaminen

Eri mittauskerroilla käytettiin yhteensä kahta saman mallista kaasuanalysaattoria. Kaasuanalysaattoreille suoritettiin kalibrointitarkistus laboratoriossa 4.6. Kalibroinneissa kaasuanalysaattorilla mitattiin ensin pelkkää typpeä, joka kertoi laitteen nollassa. Tämän jälkeen mitattiin kaasupullosta 2990 ppm:n hiilidioksidi–typpi-seosta. Kaasuseoksen toimittajan mukaan pitoisuuden poikkeama saattoi olla  $\pm 2\%$ . Mittapisteistä vähennettiin nollassa, jonka jälkeen mittapisteille voitiin määrittää muotoa  $y = kx$  oleva suoran sovite. Kullekin laitteelle määritettyä kulmakertoimen  $k$  arvoa käytettiin pitoisuuksien korjaamisessa kalibroinnin mukaiseksi. Hiilidioksidianalysaattoreilla mitatut pitoisuudet korjattiin siis yhtälöllä

$$\text{Todellinen pitoisuus} = k(\text{mitattu pitoisuus} - \text{nollassa}). \quad (4.1)$$

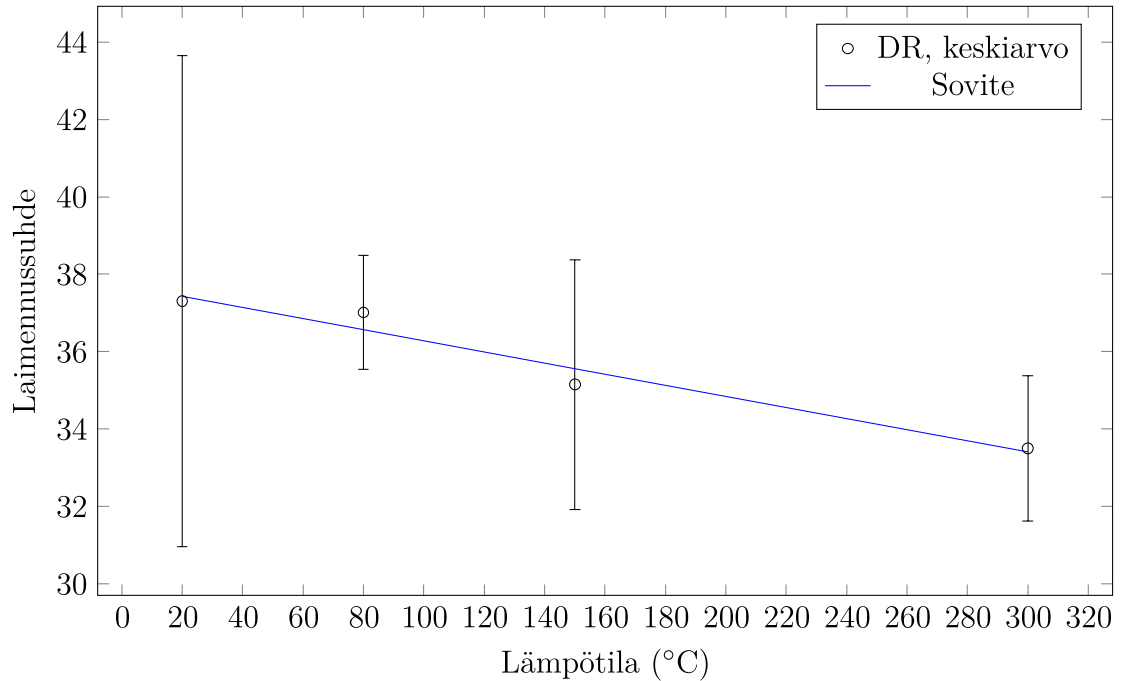
Laitteiden mitaamat nollassat olivat likimäärin -6 ppm, ja kulmakertoimien arvoiksi saatiin 1,0003 ja 0,9980. Koska mitatut nollassat olivat suhteellisen lähellä nollassa ja kulmakertoimet lähes yksi, korjausta ei olisi välttämättä tarvinnut tehdä ottaen huomioon kalibrointikaasun virheen. Kalibroinnin tilanne oli kuitenkin hyvä tarkistaa, joten saman tien tehtiin myös korjaukset.

Korjatusta CO<sub>2</sub>-datasta poimittiin aikavälit, joina hiilidioksidipitoisuutta oli mitattu mittaustilastuksen eri kohdista ja kullekin aikavälille laskettiin keskiarvo kerätystä sekuntidatasta. Data jaoteltiin ensimmäisen ejektorilaimentimen lämmityksen perusteella ja laimennussuhde DR kullekin lämpötilalle laskettiin yhtälöllä

$$DR = \frac{c_{\text{laimentamaton}} - c_{\text{tausta}}}{c_{\text{laimennettu}} - c_{\text{tausta}}}, \quad (4.2)$$

missä  $c$  tarkoittaa hiilidioksidipitoisuutta ja alaindeksi ilmaisee mittauskohdan. Hiilidioksidipitoisuus eri mittauskohdissa mitattiin molempina mittauspäivinä kahdesti kullakin lämpötilalla, joten eri lämpötiloille mitattu lopullinen laimennussuhde määritettiin neljän erikseen lasketun laimennussuhteen keskiarvosta. Tämän jälkeen eri

lämpötilojen laimennussuhteiden välille muodostettiin lineaarinen sovite, jotta voitaisiin määrittää laimennussuhde myös tilanteissa, joissa näytteen lämpötila 1. ejektorilaimentimessa on jotain laimennussuhdemittauksissa käytettyjen lämpötilojen väliltä. Saadut keskiarvot ja sovite on esitetty kuvassa 4.5.



**Kuva 4.5.** CPC-patterin näytelinjan laimennussuhde (DR) 1. ejektorilaimentimessa kulkevan näytteen lämpötilan funktiona. Keskiarvojen hajonta on ilmoitettu virherajoilla ja mittaustuloksiin on sovitettu lineaarinen sovite.

Suuresta hajonnasta huolimatta laimennussuhde näyttäisi laskevan hieman 1. ejektorilaimentimen lämpötilan kasvaessa. CPC-patterin mitaamat pitoisuudet kerrottiin laskevan soviteen perusteella kunkin hetken lämpötilaa vastaavalla kokonaisluvuksi pyöristetyllä laimennussuhteella. Pyöristys kokonaisluvuksi tehtiin siitä syystä, että lämpötilan arvot oli mitattu kokonaisluvun tarkkuudella.

### 4.3 Häviömittaukset

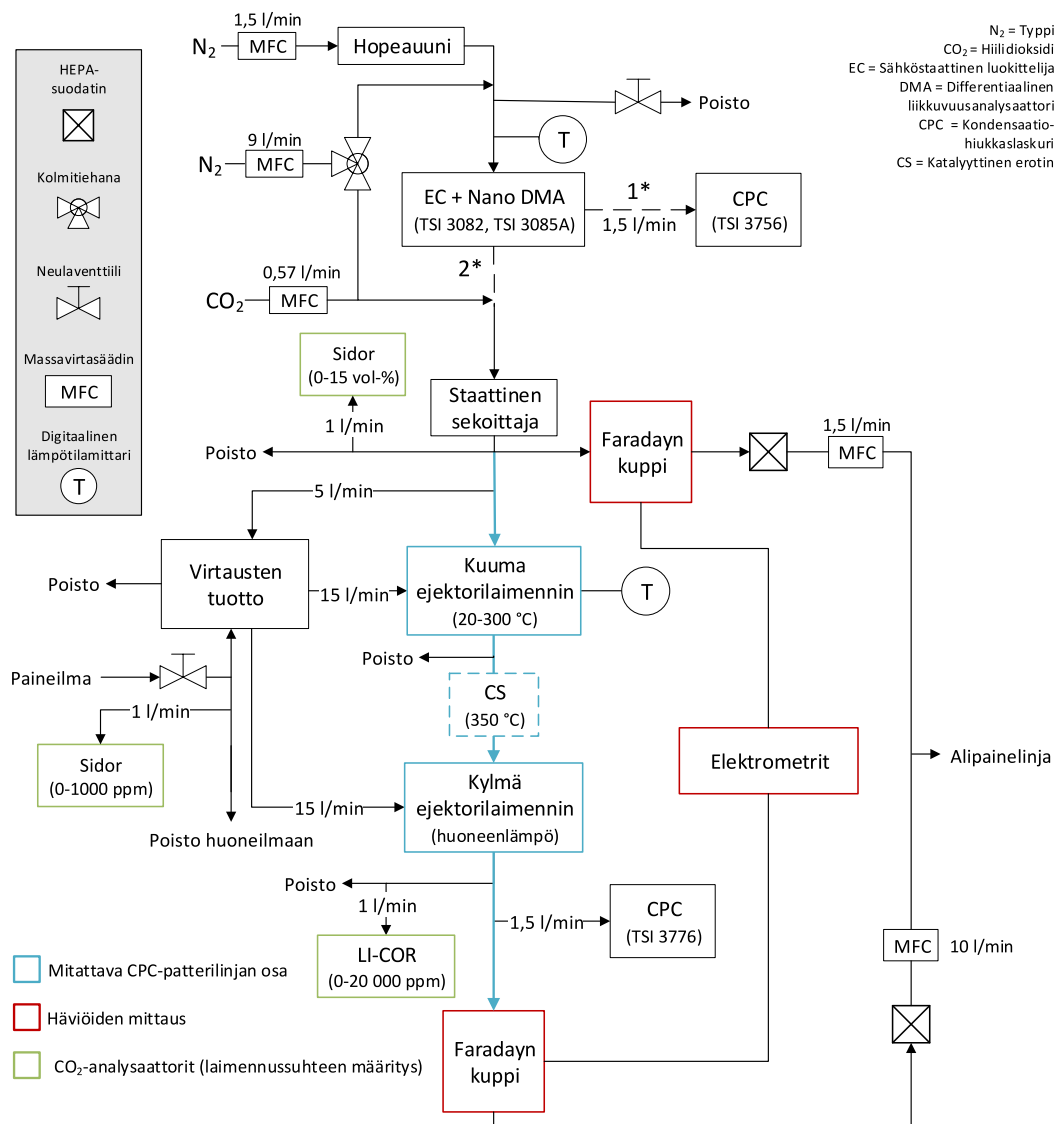
CPC-patterimittausten näytelinjan häviömittaukset suoritettiin Mäkelänkadun kampanjan jälkeen TTY:n Aerosolifysiikan laboratoriossa 27.7.–16.8. välisenä aikana. Laboratoriossa tuotettiin putkiuunilla 5–50 nm:n kokoisia hopeahiukkasia ja hiukkasten lukumääräpitoisuutta mitattiin sekä näytelinjaa ennen että sen jälkeen. Putkiuunia ovat käyttäneet aiemmin esimerkiksi Harra *et al.* (2012) hopeahiukkasten tuottamiseen. CPC-patterilinjassa käytetyn virtausjakajan ja sen jälkeisten letkujen häviöt mitattiin erillään muusta linjasta, joten mittaukset tehtiin kahdessa osassa.

### 4.3.1 Mittausjärjestely 1: linjahäviöt ennen virtausjakajaa

Häviömittausten mittausjärjestely koostui näyteaerosolin generoinnista, jakauman mittaamisesta, laimennussuhteen mittaamisesta sekä varsinaisten häviöiden mittaamisesta. Mittausjärjestelyn kaaviokuva on esitetty kuvassa 4.6. Putkiuunin lämpötila vaikutti generoitavien hiukkasten kokojakaumaan, joten ensin mitattiin Nano DMA:n (TSI 3085A) ja CPC:n (TSI 3756) yhdistelmällä uunin tuottamaa hiukkaskokojakaumaa. Nano DMA oli yhdistetty sähköstaattiseen luokittelijaan (EC, engl. Electrostatic Classifier, työssä käytetty malli TSI 3082), joka sisälsi neutraloijan ja huolehti DMA:n virtausten tuotosta ja jännitteen säädöstä. Lämpimän uunin läpi syötettiin noin 1,5 l/min tyypeä ja uunin jälkeen hopeahiukkasia sisältävää näytettä laimennettiin typpivirtauksella 9 l/min, jotta pitoisuus pysyi CPC:n mittausalueella. Laimennuksen vuoksi näytettä oli ylimäärin 1,5 l/min imevälle CPC:lle, joten osa näytteestä johdettiin avoimen neulaventtiilin kautta poistoon. Uunია käytettiin lämpötila-alueella 1000–1200 °C, minkä vuoksi näytteen lämpötilaa tarkkailtiin ennen DMA:ta. Näytteen lämpötila ei kuitenkaan tuottanut ongelmia laitteille, sillä näyte ehti jäähtyä noin 30 °C:n tuntumaan matkalla uunilta laitteille. Uunin lämpötilaa muokattiin siten, että saatiin tuotettua mahdollisimman yksimoodisen näköinen log-normaalijakauma, josta haluttu hiukkaskoko löytyi jakauman oikealta kyljeltä. Tällä tavoin pyrittiin minimoimaan DMA:n jaottelemien hiukkasten joukosta useasti varautuneiden hiukkasten määrä suhteessa kerran varautuneisiin hiukkasiin. Kun sopiva lämpötila oli löydetty, voitiin siirtyä mittaamaan häviöitä halutulle hiukkaskoolle.

Häviöitä mitattaessa irrotettiin DMA:n ja CPC:n välinen linja ja DMA:n linja liitettiin haaraan, joka johti kohti CPC-patterilinjaa. Poiston neulaventtiili suljettiin ja laimennus tyypellä säädettiin kolmitiehanalla tulemaan vasta DMA:n jälkeen, jotta DMA:n läpi kulkisi edelleen noin 1,5 l/min näytettä. DMA:n jännitettä säätämällä valittiin tuotetusta jakaumasta hiukkaskoko, jolle haluttiin määrittää häviöt. DMA:n jälkeen näyte koostui yhdenkokoisista, pääasiassa kerran varatuista hiukkasista. Näytettä laimennettiin tyypen lisäksi virtauksella 0,57 l/min hiilidioksidia, jotta CPC-patterilinjan laimennussuhdetta voitiin mitata yhtäaikaaisesti häviöiden kanssa. Laimennustypen, hiilidioksidin ja näytteen sekoitus johdettiin staattisen sekoittajan läpi, jotta näytteen komponentit sekoittuivat tasaisesti ennen mittalaitteita. Häviöiden mittaus toteutettiin Faradayn kuppi aerosolielektrometriavulla. Sekoittajan jälkeen imettiin virtaus 1,5 l/min Faradayn kupin lävitse massavirtasäätimellä ja elektrometrillä mitattiin Faradayn kupin sähkövirtaa, joka vastasi hiukkasten pitoisuutta ennen CPC-patterilinjaa yhtälön 3.3 mukaisesti. Tämän lisäksi osa näytteestä kulki mitattavan CPC-patterilinjan osan lävitse, jonka jälkeen näytteestä imettiin 10 l/min virtaus toisen Faradayn kupin lävitse ja virta mitattiin elektrometrillä. Jälkimmäisessä Faradayn kupissa käytettiin suurempaa virtausta virtasignaalin vahvistamiseksi, sillä CPC-patterilinjan laimennuksen jäljiltä pitoisuus oli huomattavasti pienempi.

Laimennussuhdetta mitattiin jatkuvasti kolmella eri kaasuanalysoitsijalla. Mittausalueeltaan 0–1000 ppm:n Sidor CO<sub>2</sub>-analysoitsijalla monitoroitiin ejektorilaimentimille syötettävän laimennusilman taustapitoisuutta. Koska laimennuksessa käytettiin paineilmaa, tausta ei juurikaan muuttunut ja taustan hiilidioksidin arvot (~400 ppm) kirjattiin käsin mittauspöytäkirjaan. Muilla kaasuanalysoitsijalla tallennettiin pitoisuudet sekuntiresoluutiolla. Mittausalueeltaan 0–15 vol-%:n Sidor CO<sub>2</sub>-analysoitsijalla mitattiin staattisen sekoittajan jälkeen näytteen laimentamatonta hiilidioksidipitoisuutta ennen CPC-patterilinjaa (~5 vol-%) ja LI-COR CO<sub>2</sub>-analysoitsijalla mitattiin CPC-patterin jälkeen näytteen laimentunutta hiilidioksidipitoisuutta (~1800 ppm).



**Jakauman mittaus:** linja 1\* käytössä, linja 2\* pois, laimennus ennen DMA:ta, poiston neulaventtiili auki.  
**Häviöiden mittaus:** linja 2\* käytössä, linja 1\* pois, laimennus DMA:n jälkeen, poiston neulaventtiili kiinni.

**Kuva 4.6.** Mittausjärjestely linjahäviöiden mittaukselle ennen virtausjakajaa.

CPC-patterilinjan jälkeen mittalaitteistossa oli myös ylimääräinen CPC (TSI 3776), jolla tarkistettiin, että elektrometreillä mitattu nollassa todella oli absoluuttinen nolla eli CPC ei nähnyt tällöin hiukkasia. Häviöitä mitattaessa säädettiin DMA:n jännite noin minuutin ajaksi vuoroin nolnaan vuoroin haluttua hiukkaskokoa vastaavaan jännitteen arvoon. Tällä tavalla pidettiin huolta, että elektrometrin nollasson mahdollinen liikkuminen ei vaikuttaisi mittaustulokseen, ja todellinen pitoisuus saataisiin laskettua mitatun nollasson ja pitoisuustason erotuksesta. Yhden hiukkaskoon häviöitä mitattiin aina kymmenen nollasso-pitoisuustaso-mittauksen verran, jotta keskiarvoistusta hyödyntämällä saataisiin tarkempi mittaustulos. Häviömittausten erilaiset mittaussjärjestelyt ja käytetyt hiukkaskoot on esitetty taulukossa 4.1.

**Taulukko 4.1.** Mittausmatriisi linjahäviöille ennen virtausjakajaa. CS tarkoittaa katalyyttistä erotinta.

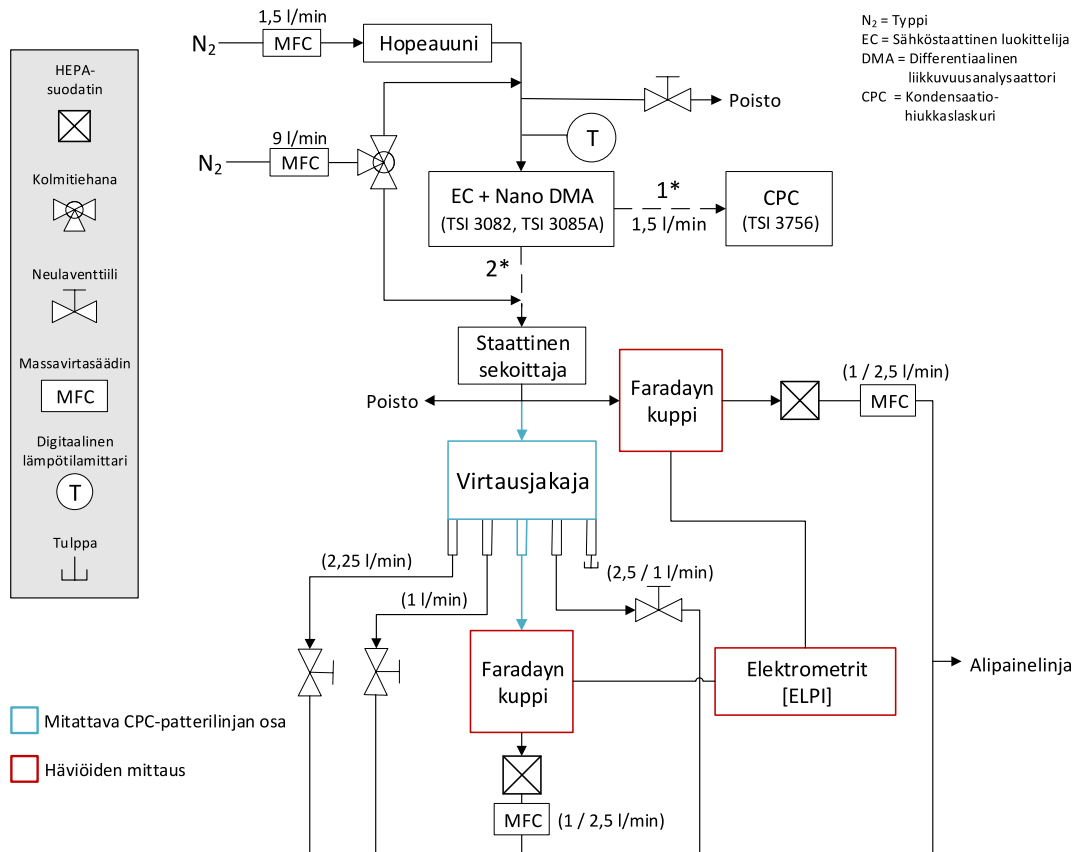
Mittaussjärjestely	Mittauksissa käytetyt hiukkaskoot (nm)
CS laimentimien välissä	5, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50
1. laimentimen lämmitys pois päältä	5, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50
1. laimentimen lämmitys 300 °C	5, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50
1. laimentimen lämmitys 150 °C	5, 8, 10, 20, 30, 40, 50
1. laimentimen lämmitys 80 °C	5, 8, 10, 20, 30, 40, 50

Viimeisistä mittaussjärjestelyistä karsittiin mittapisteitä suuremmista hiukkasista, sillä häviöiden muoto saatiin näkyviin jo vähemmällä mittapisteillä. Haluttu hiukkaskoko syötettiin EC:lle, joka osasi itse laskea kokoa vastaavan jännitteen yhtälön 3.6 avulla. DMA:n suojailman tilavuusvirtaus oli säädetty pääasiallisesti arvoon 15 l/min, mutta 5 nm:n ja 8 nm:n mittapisteillä käytettiin suojailman virtausta 20 l/min. Suuremman suojailman virtauksen käyttö nostaa pieniä hiukkaskokoja vastaavia jännitteen arvoja, mikä parantaa DMA:n resoluutiota (Flagan 1999).

### 4.3.2 Mittausjärjestely 2: linjahäviöt virtausjakajalta laitteille

Häviöt virtausjakajalta CPC-patteriin kuuluville laitteille mitattiin lähes samantyyppisellä mittaussjärjestelyllä kuin muun CPC-patterilinjan. Mitatun CPC-patterilinjan tilalle asetettiin virtausjakaja ja sen haaroista lähtevät 43 cm pitkät, johtavat silikoniletkut. Koska linjassa ei ollut tässä kohtaa ejektorilaimentimia, laimennussuhteen mittaamiseen tarvittavia mittalaitteita ei tarvittu. Virtausjakajassa oli todellisuudessa viisi haaraa, mutta yksi haaroista oli tulpattu samoin kuin Mäkelänkadun mittausten aikana. Yhden haaran letku yhdistettiin suorana Faradayn kuppiin ja loput neulaventtiilien kautta alipainelinjaan, jolloin kullekin haaralle voitiin säätää jonkin CPC-patterin laitteen imua vastaava virtaus. Faradayn kuppiin liitetyn haaran häviöt mitattiin kahdella eri virtauksella 1,0 l/min ja 2,5 l/min siten, että molempien Faradayn kuppien läpi imettiin aina yhtä suuri virtaus. Jotta virtausjakajan läpi menevä kokonaisvirtaus pysyi vakiona, yhden neulaventtiilin läpi menevän haaran

virtaus vaihdettiin päinvastaiseksi (2,5 l/min tai 1,0 l/min) kuin Faradayn kupille menevän haaran virtaus. Haarojen virtaukset mitattiin ennen ja jälkeen mittausten kuplavirtausmittarilla. Kaaviokuva mittaussjärjestelystä on esitetty kuvassa 4.7.



**Jakauman mittaus:** linja 1\* käytössä, linja 2\* pois, laimennus ennen DMA:ta, poiston neulaventtiili auki.

**Häviöiden mittaus:** linja 2\* käytössä, linja 1\* pois, laimennus DMA:n jälkeen, poiston neulaventtiili kiinni.

**Kuva 4.7.** Mittausjärjestely linjahäviöiden mittaukselle virtausjakajassa ja sen jälkeen.

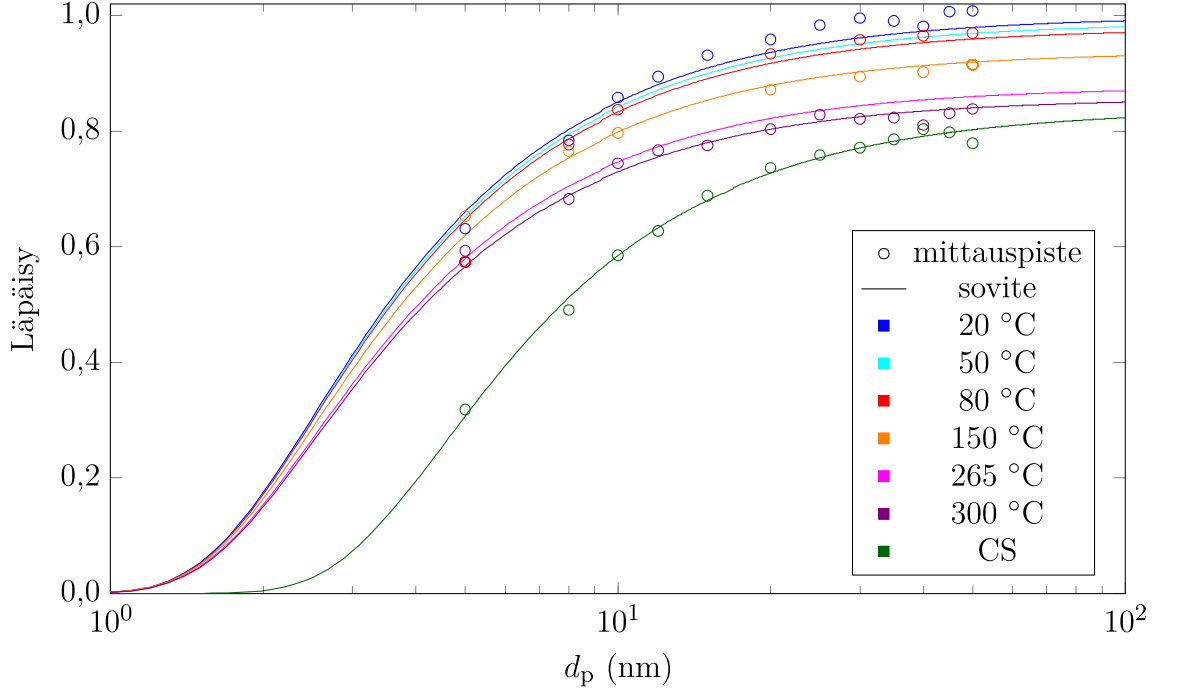
Kuten aiemmin, käytetyt hiukkaskoot olivat 5, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ja 50 nm. Nollataso-pitoisuustaso-mittaustoistojen aikana mitatut signaalit pysyivät suhteellisen vakioina, joten toistot vähennettiin viiteen tai seitsemään lukuun ottamatta 5 nm ja 8 nm mittauspisteitä, joita mitattiin 10 kierrosta. Virtausjakaja oletettiin olevan symmetrinen siinä suhteessa, että yhdelle haaralle mitattujen häviöiden oletettiin pätevän myös muille haaroille. Häviömittaukset haluttiin tehdä erikseen virtausjakajalle siitä syystä, että samaa virtausjakajaa voitaisiin käyttää myöhemmin toisessa mittaussjärjestelyssä, ja tällöin sen häviöt olisivat entuudestaan tunnetut.

### 4.3.3 Häviöiden korjaaminen

Häviömittausten käsittely virtausjakajaa edeltäville linjahäviöille toteutettiin seuraavasti. Elektrometrien mittaama signaali palasteltiin noin minuutin pituisiin mittausjaksoihin, jolloin oltiin mitattu joko nollassa tai pitoisuustasoa. Mittausjaksoista karsittiin pois selvät häiriöpiikit, jonka jälkeen kunkin jakson aikana mitatulle virralle laskettiin keskiarvo. Varsinaiset mittauspisteet saatiin vähentämällä pitoisuustason keskiarvoista vastaava nollassa yhtälön 3.2 mukaisesti. Mikäli jommalta kummalta puolelta pitoisuustason mittausta puuttui nollassa mittausta, vähennettiin mitatusta virrasta nollassojen keskiarvon sijaan suoraan toisen puolen nollassa arvo.

Mittauspisteiden aikajaksoille määritettiin laimennussuhde kaasuanalysointorien avulla yhtälöllä 4.2. LI-COR:n ja taustaa mitanneen Sidorin data korjattiin kalibrointiteja vastaavaksi samoin kuin luvussa 4.2.2. Laimentamaton hiilidioksidipitoisuutta mitannut Sidor oli nollassa ennen mittausten alkamista. LI-COR:n ja laimentamaton hiilidioksidipitoisuutta mitanneen Sidorin arvoista laskettiin keskiarvot samoilta aikajaksolta kuin elektrometrien sähkövirtojen keskiarvot. Taustan hiilidioksidipitoisuus oli kirjattu manuaalisesti mittauspöytäkirjaan noin 25 minuutin välein. Koska paineilman taustapitoisuus ei juuri muuttunut, kirjatuista arvoista määritettiin lineaarisella interpoloinnilla taustapitoisuus kullekin mittausaikajaksolle. CS-mittausten ajalta interpolointia ei tehty, sillä taustapitoisuus oli kirjattu pöytäkirjaan kaikkina mittausaikajaksoina.

Tässä vaiheessa tunnettiin Faradayn kuppeihin tuleva sähkövirta ja tilavuusvirtaus ennen ja jälkeen linjan sekä linjan laimennussuhde kultakin mittauspisteeltä, joten läpäisy linjan yli voitiin laskea yhtälöllä 3.7. Koska käytetyt Faradayn kupit olivat kopioita toisistaan, laskuissa approksimoitiin kuppien suodattimien tehokkuuksien olevan samat. Elektrometreinä käytettiin kahta ELPI:n kanavaa, joten myös elektrometrin kalibrointivakiot oletettiin yhtä suuriksi. Tiettyä hiukkaskokoa vastaava läpäisy laskettiin keskiarvoistamalla tätä kokoa vastaavat mittauspisteet. Keskiarvoistuksesta saadut läpäisy on esitetty kuvassa 4.8 hiukkaskoon funktiona. Keskiarvojen keskihajonnasta lasketut suhteelliset virheet olivat alle prosentin lukuun ottamatta 5 nm:n hiukkaskoon suhteellista virhettä, joka oli hieman suurempi, mutta kuitenkin alle kolme prosenttia. Tässä ei ole otettu huomioon Faradayn kuppien läpi kulkevien tilavuusvirtausten vaihteluiden ja mittauksen tuottamaa virhettä, joka oli suurimmillaan arviolta 6 %. Koska Faradayn kuppien läpi kulkevat selkeästi eri suuruiset virtaukset, virtausten mittauksessa jouduttiin käyttämään kahta erikokoista kuplavirtausmittaria.



**Kuva 4.8.** CPC-patterilinjaan läpäisykäyrät hiukkasen halkaisijan  $d_p$  funktiona ennen virtausjakajaa. Lämpötilan arvot kertovat näytteen lämpötilan 1. ejektorilaimentimessa ja CS viittaa mittausjärjestelyyn, jossa katalyyttinen erotin oli asetettu ejektorilaimentimien väliin.

Läpäisy–hiukkaskoko-kuvaajan mittauspisteisiin etsittiin sovite pienimmän neliösumman menetelmällä. Linjan merkittävimmät häviöt oletettiin aiheutuvan diffuusios- ta ja termoforesista, joten soviteen lauseke muodostettiin näiden kahden ilmiön teoreettisista yhtälöistä. Kokovälillä 5–50 nm termoforeettiset häviöt eivät riipu hiukkaskoosta, joten termoforeettinen läpäisy  $\eta_{\text{term}}$  voitiin esittää vakioterminä. Eri mittausjärjestelyjen termoforeettiset läpäisy poikkesivat kuitenkin toisistaan CS:n ja 1. ejektorilaimentimen lämmityksestä aiheutuvien lämpötilaerojen vuoksi. Diffuusio- läpäisy  $\eta_{\text{diff}}$  laskettiin laminaarisen diffuusion yhtälöillä 3.10 ja 3.11. Koska yhtälöihin sijoitettava muuttuja  $\xi$  riippui hiukkaskoosta, se palasteltiin koosta riippuviin ja riippumattomiin osiin. Koosta riippumattomat termit koottiin vakiotermeiksi  $a$ , jota kerrottiin koosta riippuvilla termeillä. Sovitteen antava läpäisyn yhtälö oli siten

$$P = \eta_{\text{term}} \eta_{\text{diff}} \left( \xi = a \frac{C_c(d_p)}{d_p} \right), \quad (4.3)$$

missä  $C_c$  on Cunninghamin liukukorjauskerroin ja  $d_p$  on hiukkasen halkaisija. Cunninghamin liukukorjauskerrointa laskettaessa yhtälöllä 3.9 kaasumolekyylin vapaan matkan oletettiin olevan 66 nm, joka vastaa ilmamolekyylin vapaata matkaa lämpötilassa  $T = 293$  K. Approksimaatio oli pätevä, sillä näytelinja oli pääasiassa huoneenlämmössä ja kantajakaasuna toimi ilma. Sovitetta muodostettaessa varioitiin muuttujia  $\eta_{\text{term}}$  ja  $a$  pienimmän nelisumman menetelmällä. Optimoinnille annettiin



ehdoksi, että termin  $\eta_{\text{term}}$  arvo oli oltava välillä 0–1.

Sovitteet ratkaistiin erikseen kunkin mittausjärjestelyn mittapisteille. Ensimmäisellä optimointikierroksella saadut sovitteet leikkasivat toisiansa käyrien laskiessa mitattujen 5 nm:n mittapisteiden vuoksi. Määritetyistä vakion  $a$  arvoista otettiin tästä johtuen keskiarvo. Sovitteet laskettiin uudelleen käyttäen määritettyä keskiarvoa vakiona, jolloin saatiin keskiarvoistettua  $a$ :ta vastaavat termoforeettiset läpäisyet eri mittausjärjestelyille. CS-mittauksia ei otettu mukaan keskiarvoistukseen, sillä tilanne oli selvästi erilainen muihin mittausjärjestelyihin verrattuna. Taulukkoon 4.2 on koottu eri mittausjärjestelyille saatujen sovitteiden vakiokertoimien arvot.

**Taulukko 4.2.** Eri mittausjärjestelyiden sovitteiden vakiokertoimet. Termi  $a_0$  kuvaa ensimmäisellä optimointikierroksella saatua diffuusioläpäisyn yhtälöön sijoitettavaa kokoriippumatonta vakiota. Lopullisissa sovitteissa on käytetty arvoja  $a$  diffuusioläpäisyn yhtälöön sijoitettavalle vakiolle ja  $\eta_{\text{term}}$  termoforeettiselle läpäisytehokkuudelle.

Mittausjärjestely	$\eta_{\text{term}}$	$a_0$	$a$
1. laimentimen lämmitys pois päältä	1,000	$7,57 \times 10^{-12}$	$7,51 \times 10^{-12}$
1. laimentimen lämmitys 80 °C	0,980	$1,03 \times 10^{-11}$	$7,51 \times 10^{-12}$
1. laimentimen lämmitys 150 °C	0,939	$5,97 \times 10^{-12}$	$7,51 \times 10^{-12}$
1. laimentimen lämmitys 300 °C	0,858	$6,22 \times 10^{-12}$	$7,51 \times 10^{-12}$
Katalyyttinen erotin CS laimentimien välissä	0,840	$2,44 \times 10^{-11}$	$2,44 \times 10^{-11}$
1. laimentimen lämmitys 50 °C	0,990	-	$7,51 \times 10^{-12}$
1. laimentimen lämmitys 265 °C	0,878	-	$7,51 \times 10^{-12}$
Virtausjakaja, haaran läpi 1,0 l/min	-	-	$2,56 \times 10^{-12}$
Virtausjakaja, haaran läpi 2,5 l/min	-	-	$1,46 \times 10^{-12}$

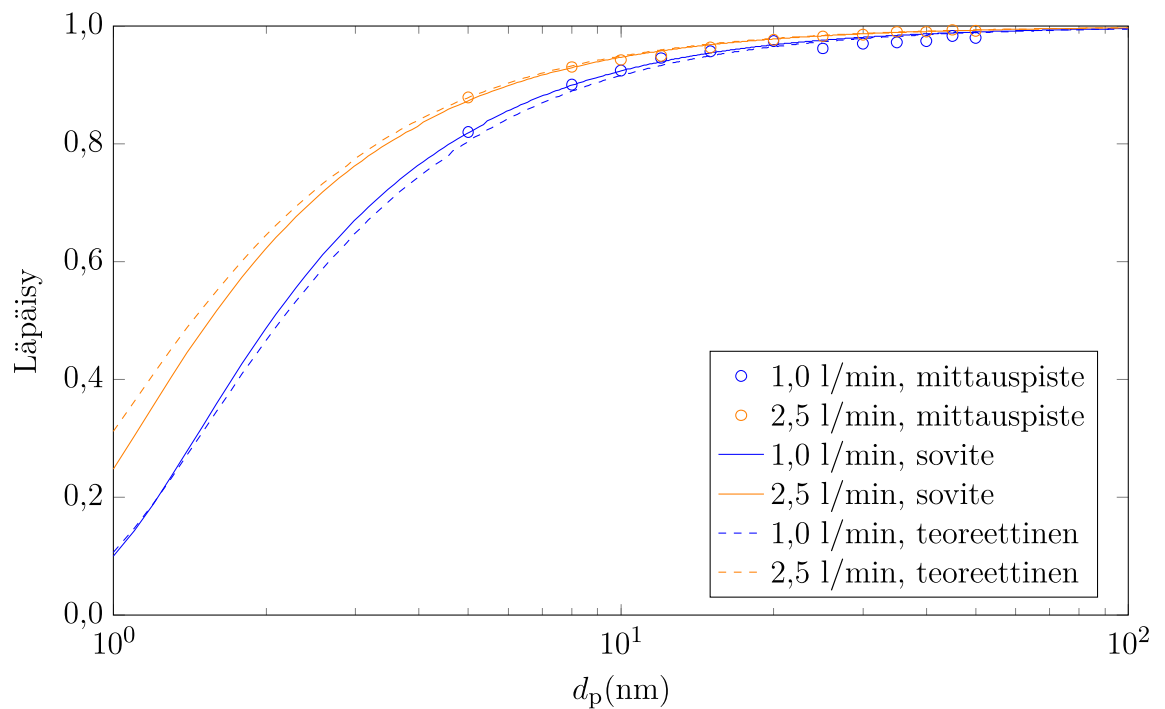
Häviömittauksia ei tehty lämpötiloilla 50 °C ja 265 °C. Näillä lämpötiloilla sovitteen muodostamisessa käytettiin muiden, pelkkien ejektorilaimentimien mittausjärjestelyistä keskiarvona saatua vakiota  $a$ . Termoforeettinen läpäisy määritettiin hyödynnäen yhtälöä 3.14, jota yksinkertaistamalla termoforeettisen läpäisyn approksimoitiin olevan suoraan verrannollinen lämpötilaan seuraavasti

$$\eta_{\text{term}} \propto T_w(T_e - T_w). \quad (4.4)$$

Kuuman ejektorilaimentimen jälkeinen näyte oli suuremmassa lämpötilassa kuin putken seinämät, joten lämpötilagradientti ajoi hiukkasia kohti putken seinämiä. Lämpötiloilla 20 °C, 80 °C, 150 °C ja 300 °C määritettyjen läpäisyjen arvoista määritettiin lineaarinen riippuvuus läpäisylle ja termille  $T_w(T_e - T_w)$ . Putken seinämän lämpötilan arvona käytettiin kaikissa systeemeissä lämpötilaa  $T_w = 293,15$  K, vaikka todellisuudessa putki lämpeä paikoin huoneenlämpöä kuumemmaksi näytteen virtauksesta johtuen. Eri lämpötilojen antamista pisteistä muodostetun suoran korrelaatiokertoimen neliö toteutti yhtälön  $R^2 > 0.99$ , joten menetelmä oli pätevä. Suoran

avulla voitiin määrittää 50 °C:n ja 265 °C:n mittausjärjestelmien termoforeettiset läpäisy, jotka on listattu taulukkoon 4.2. Kaikki virtausjakajaa ennen mitattujen läpäisyiden sovitteet on esitetty kuvassa 4.8.

Häviöt virtausjakajasta laitteille määritettiin vastaavasti kuin muulle linjalle. Eroavaisuutena oli, ettei tässä osassa ollut laimennusta, joten yhtälössä 3.7 esiintyvän laimennussuhteen (DR) arvo oli yksi. Lisäksi mittaukset tehtiin kahdella eri virtausjakajan haaran virtauksella 1,0 l/min ja 2,5 l/min, joille läpäisykäyrät määritettiin erikseen. Tietyllä hiukkaskoolla mitattujen läpäisyjen keskiarvojen keskihajonnasta laskettu suhteellinen virhe oli alle 1 % jokaisella hiukkaskoolla. Faradayn kuppien läpi kulkevien tilavuusvirtausten vaihteluiden ja mittauksen virhe oli suurimmillaan alle 2 prosenttia. Virtauksien mittaus oli tarkempi myös siinä suhteessa, että molempien Faradayn kuppien läpi menevän virtauksen mittaamiseen voitiin käyttää samaa kuplavirtausmittaria. Sovitteen muodostamisessa jätettiin termoforeettinen läpäisy yhtälöstä 4.3 pois, sillä lämpötilagradienttia ei ollut. Määritetyt vakion  $a$  arvot on listattu taulukkoon 4.2 ja saadut läpäisykäyrät on esitetty kuvassa 4.9. Samaan kuvaan on piirretty myös puhtaasti teoreettisesti yhtälöillä 3.10 ja 3.11 lasketut läpäisykäyrät. Teoreettisesti lasketut läpäisy antavat hyvin samankaltaiset läpäisykäyrät, joskin virtauksella 2,5 l/min teoreettiset läpäisy ovat jonkin verran suurempia kuin mittaukset huomioon ottavan sovitteen.

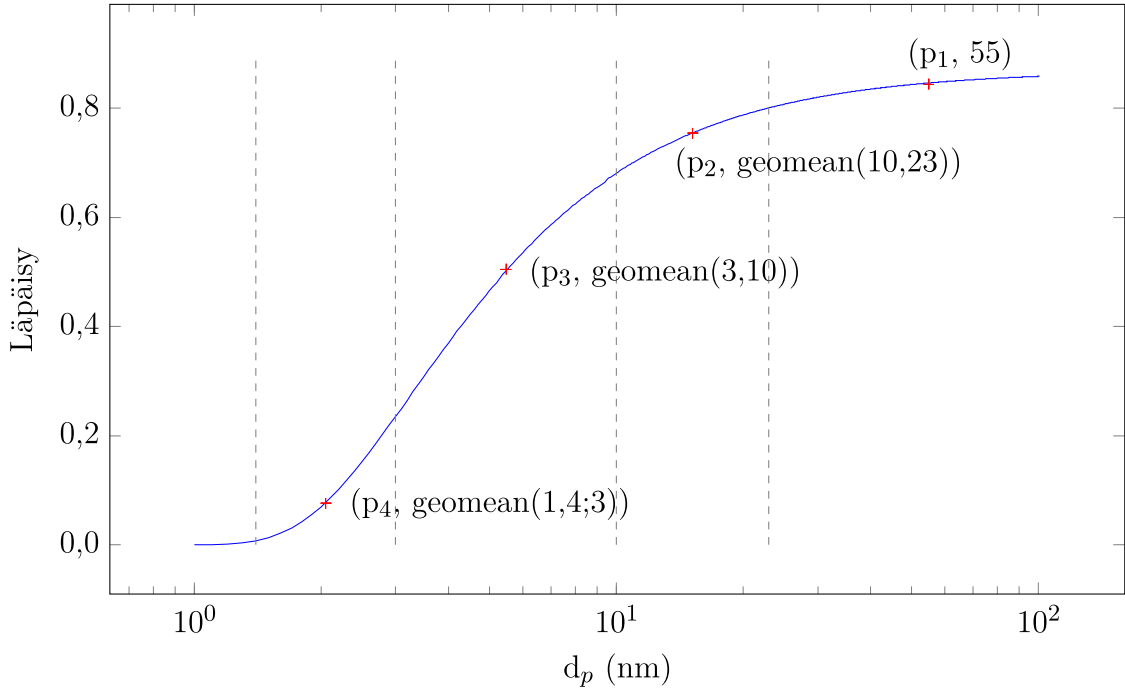


**Kuva 4.9.** CPC-patterin läpäisykäyrät hiukkasen halkaisijan  $d_p$  funktiona virtausjakajalta laitteille. Mitatun virtausjakajan haaran läpi imetty tilavuusvirtaus on ilmoitettu selitteessä.

Lopullinen kokonaisläpäisy  $P_{\text{kok}}$  saatiin laskemalla linjan eri osien läpäisyjen tulo yhteen

$$P_{\text{kok}} = \eta_{\text{term}}^l \eta_{\text{diff}}^l \eta_{\text{diff}}^v, \quad (4.5)$$

missä yläindeksillä l viitataan näytelinjan läpäisytehokkuuteen ennen virtausjakajaa ja yläindeksillä v viitataan läpäisytehokkuuteen kuljettaessa virtausjakajalta laitteille. Häviöiden korjauksessa oli tarpeen tuntea kokojakauma, sillä häviöt riippuivat hiukkaskoosta. CPC-patterin laitteiden eri leikkausrajojen vuoksi aineistosta voitiin erotella 1,4–3 nm:n, 3–10 nm:n, 10–23 nm:n ja yli 23 nm:n kokoalueiden pitoisuudet. Kokoalueita vastaavat läpäisykertoimet määritettiin kuvan 4.10 havainnollistuksen mukaisesti. Kokoalueiden 1,4–3 nm:n, 3–10 nm:n ja 10–23 nm:n läpäisy määritettiin rajojen geometrisen keskiarvon kohdalta. Yli 23 nm:n hiukkasten läpäisy määritettiin 55 nm:n kohdalta, sillä tämä oli Mäkelänkadun DMPS:lla mitatun jakauman huippu. Hiukkaskoon kasvaessa läpäisykäyrä tasaantuu, joten samaa läpäisyä voi soveltaa 23 nm:ä suuremmille hiukkasille. Selvästi suurempia hiukkasia tarkasteltaessa läpäisykäyrä alkaisi uudelleen laskea inertian vuoksi, mutta tällä kokoluokalla ei ole merkitystä tehdyn työn kannalta.



**Kuva 4.10.** Havainnollistus hiukkaskokoalueiden läpäisykertoimien  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  ja  $p_4$  määrittämisestä häviökorjausta varten. Merkinnällä  $\text{geomean}(d_{p1}, d_{p2})$  tarkoitetaan hiukkasten halkaisijoiden  $d_{p1}$  ja  $d_{p2}$  geometristä keskiarvoa.

Jokaiselle mittausjärjestelylle määritettiin eri kokoalueiden läpäisykertoimet yhtälöllä 4.5 muodostetuista sovitteista. Yli 23 nm:n ja 10–23 nm:n läpäisykertoimia määritettäessä  $\eta_{\text{diff}}^v$ :n kohdalla käytettiin virtauksen 1,0 l/min sovitteen arvoja, sillä

CPC23 ja CPC10 imivät molemmat 1 l/min. Kokovälillä 3–10 nm läpäisykerroin määritettiin sekä virtauksen 1,0 l/min arvoilla että virtauksen 2,5 l/min arvoilla ja saaduista läpäisyistä otettiin keskiarvo. Tämä tehtiin siitä syystä, että CPC3:n imu oli 2,25 l/min ja CPC10:n 1 l/min. Kokoalueen 1,4–3 nm:n läpäisykerroimen määrittämisessä käytettiin virtauksen 2,5 l/min sovitetta, sillä PSM:n imu oli 2,5 l/min ja CPC3:n 2,25 l/min. Saadut läpäisykerroimet on koottu taulukkoon 4.3.

**Taulukko 4.3.** Häviömittauksista määritetyt läpäisykerroimet eri mittausjärjestelyille ja hiukkaskokoalueille. Merkinnät  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $p_4$  vastaavat hiukkaskokoalueiden  $> 23$  nm, 10–23 nm, 3–10 nm ja 1,4–3 nm läpäisyä annetussa järjestyksessä.

Mittausjärjestely	Läpäisykerroin			
	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$
1. laimentimen lämmitys pois päältä	0,97	0,87	0,60	0,12
1. laimentimen lämmitys 50 °C	0,96	0,86	0,59	0,12
1. laimentimen lämmitys 80 °C	0,95	0,85	0,59	0,12
1. laimentimen lämmitys 150 °C	0,91	0,82	0,56	0,11
1. laimentimen lämmitys 265 °C	0,85	0,76	0,53	0,10
1. laimentimen lämmitys 300 °C	0,83	0,75	0,51	0,10
Katalyyttinen erotin CS laimentimien välissä	0,80	0,65	0,30	0,0037

Tämän jälkeen häviökorjatut pitoisuudet laskettiin kertomalla kunkin kokoalueen hiukkasten mitattu pitoisuus läpäisykerroimen käänteisluvulla. Yli 23 nm:n hiukkasten pitoisuus voitiin laskea suoraan kertomalla CPC23:n mitaama pitoisuus läpäisykerroimen käänteisluvulla. Yli 10 nm:n hiukkasten pitoisuus saatiin lisäämällä edelliseen läpäisyllä korjattu 10–23 nm:n hiukkasten pitoisuus, joka saatiin samaa aikaleimaa vastaavien CPC10:n ja CPC23:n pitoisuuksien erotuksesta. Vastaavasti tehtiin yli 3 nm:n ja yli 1,4 nm:n hiukkasten pitoisuuden määrittämisessä. Häviökorjausta vastaavat yhtälöt

$$N_{>23 \text{ nm}} = \frac{1}{p_1} N_{>23 \text{ nm}}^o \quad (4.6)$$

$$N_{>10 \text{ nm}} = \frac{1}{p_1} N_{>23 \text{ nm}}^o + \frac{1}{p_2} N_{10-23 \text{ nm}}^o \quad (4.7)$$

$$N_{>3 \text{ nm}} = \frac{1}{p_1} N_{>23 \text{ nm}}^o + \frac{1}{p_2} N_{10-23 \text{ nm}}^o + \frac{1}{p_3} N_{3-10 \text{ nm}}^o \quad (4.8)$$

$$N_{>1,4 \text{ nm}} = \frac{1}{p_1} N_{>23 \text{ nm}}^o + \frac{1}{p_2} N_{10-23 \text{ nm}}^o + \frac{1}{p_3} N_{3-10 \text{ nm}}^o + \frac{1}{p_4} N_{1,4-3 \text{ nm}}^o, \quad (4.9)$$

missä  $N$  kuvaa korjattua lukumääräpitoisuutta,  $N^o$  viittaa mittauksista saatuun korjaamattomaan lukumääräpitoisuuteen ja alaindeksi kertoo kokoalueen. Taulukossa 4.3 esitetyt 300 °C:n ejektorilaimenninlinjan läpäisykerroimet ovat varsin hyvät verrattuna tyypillisiin häviöihin linjoissa, joihin sisältyy VPR tai CS (esim. Anderson *et al.* 2007; Swanson & Kittelson 2010; Swanson *et al.* 2011). Häviömittauksissa

pienin hiukkaskoko oli 5 nm, mikä tuo epävarmuutta tätä pienempien hiukkasten läpäisykertoimien arvon määrittämiseen. Vanhanen *et al.* (2017) tutkivat Dekatin laimentimessa tapahtuvia häviöitä 1–20 nm:n kokoluokassa. Laimentimelle mitattuihin häviöihin verrattuna tämän diplomityön semiempiiriset sovitteet alle 5 nm:n kokoluokassa ovat järkevät, joskin Dekatin laimentimen häviöt ovat olleet selvästi pienemmät kuin CPC-patterilinjan.

Häviömittausten aikana oli tarkoitus mitata häviöt erikseen myös alle 5 nm:n hiukkasille. Valitettavasti Aerosolifysiikan laboratorion laitteistolla tämä ei kuitenkaan onnistunut. Pienten hiukkasten tuottamiseen tarvittaisiin esimerkiksi kuumalankageeneraattori tai elektrospray, joka on suunniteltu tuottamaan myös alle 3 nm:n hiukkasia. Hopeauunilla oli mahdollista tuottaa pieniä hiukkasia, mutta näiden lukumäärä oli CPC-patterilinjan häviöiden määrittämiseen liian pieni ejektorilaimentimien laimentuksen vuoksi. Mikäli CPC-patterin näytelinjaa käytetään tulevaisuudessa, olisi hyvä karakterisoida tarkasti myös alle 5 nm:n kokoisten hiukkasten häviöt.

Häviöt olisi voitu mitata myös 50 nm:ä suuremmille hiukkasille. Mittauksia ei kuitenkaan tehty, sillä tätä suurempien kiinteiden hiukkasten jakaumaa Mäkelänkadulla ei tunnettu, joten korjaustakaan ei olisi voitu tarkentaa mittausten perusteella. Lisäksi jo alle 50 nm:n hiukkasten läpäisykäyristä voitiin selvästi nähdä, että läpäisykäyrät tasoittuivat suuremmilla hiukkaskokoalueilla. Tämä tuki alkuperäistä oletusta siitä, että häviöt ovat suhteellisen vakiot suuremmilla hiukkasilla, kunnes inertia alkaa vaikuttaa. Yli 23 nm:n hiukkasten häviökerroin määritettiin DMPS:n mittaaman jakauman huippukohdasta, joka ei vastaa suoraan kiinteiden hiukkasten huippukohtaa. Todellisen läpäisykertoimen arvo olisi 23 nm:n hiukkasten läpäisyn ja tasaantuneen käyrän läpäisyn väliltä, joten huippukohdan valinnan virhe on pienempi kuin näiden erotus.

Oletus siitä, että häviöt aiheutuvat pääasiassa termoforeesista ja diffuusiosta vaikuttaa paikkansa pitävältä, sillä teoreettisista lausekkeista optimoidut sovitteet mukailevat mittapisteitä. Kun tarkastellaan häviöitä ennen virtausjakajaa, lämpötilassa 20 °C määritettyjen mittapisteiden 45 nm ja 50 nm läpäisyvät ovat 1,008 ja 1,007 (kuva 4.8). Mittaustulos on virtausten mittauksesta aiheutuvan virheen rajoissa mahdollinen. Sovite kuitenkin pakotettiin fysikaaliseksi eli läpäisy sai olla enintään 1, mistä johtuen 20 celsiusasteen lämpötilassa sovitteet eivät vastaa yhtä hyvin mittapisteitä kuin muissa lämpötiloissa. Pienet heitot mittapisteiden ja sovitteiden välillä voivat johtua myös siitä, että läpäisyn laskennassa käytettiin laminaarisen virtauksen yhtälöitä, vaikka linjassa oli paikoin myös turbulenttisia osia. Lisäksi lämpötilan muutosten vaikutusta diffuusiioon ei huomioitu ja samaa vakiota  $a$  käytettiin kaikille 1. ejektorilaimentimen lämmityksen lämpötiloille.

CS:n ollessa linjassa ejektorilaimentimien välissä läpäisykertoimet ovat huomattavasti pienemmät verrattuna muihin mittaussäätelyihin. Tämä johtuu pienten hiukkasten suurista diffuusiohäviöistä CS:ssä. Erityisesti on huomattava, että pienimmän

hiukkaskokoalueen 1,4–3 nm läpäisykerroin on selvästi alle prosentin, mikä tuottaa suurta epävarmuutta CS-linjan häviöiden korjauksessa.

#### 4.4 Vertailuaineisto

CPC-patterimittausten lisäksi tulosten tarkastelussa hyödynnetään HSY:n ja TTY:n muiden laitteiden tuottamaa aineistoa Mäkelänkadulta. Merikontissa ja pysyvällä mittausasemalla mitattiin ympäristön hiukkasten lukumääräpitoisuutta ja jakaumaa ilman lämpökäsittelyä. Lisäksi asemilla mitattiin hiilidioksidipitoisuutta ja erilaisia sääparametreja.

Ulkoilman hiukkaspitoisuutta mittasivat rinnakkain TTY:n Airmodus A11 nCNC, TSI Ultrafine CPC 3776 ja Airmodus A20 CPC. Laitteet ottivat näytteen merikontin toisen näytteenottosondin kautta. Laitteiden mittaama pitoisuus vastasi ympäristön kaikkien hiukkasten pitoisuutta, sillä näytettä ei lämpökäsitelty. A11 nCNC tarkoittaa samanlaista PSM:n ja CPC:n yhdistelmää kuin CPC-patterissa käytetty PSM. Tästä eteenpäin laitteeseen viitataan termillä fixed-PSM, sillä laite mittasi fixed flow-moodissa eli saturaatiovirtaus oli asetettu vakioarvoon. Asetettu saturaatiovirtaus oli 1,22 l/min, jolloin fixed-PSM mittasi noin 1,2 nm:ä suurempien hiukkasten kokonaispitoisuutta. UCPC:llä mitattiin noin 3 nm:ä suurempien hiukkasten pitoisuutta ja A20:llä yli 7 nm:n hiukkasten pitoisuutta.

Hiukkasten lukumääräpitoisuutta mitattiin myös Mäkelänkadun pysyvällä mittausasemalla. TTY:n toinen A11 nCNC on mitannut jo usean vuoden ajan Mäkelänkadun lukumääräpitoisuutta PSM:n step-moodissa. Laitteeseen viitataan tästä eteenpäin step-PSM:nä. Step-moodissa PSM:n saturaatiovirtausta vaihdetaan askeleittain tietyn ajan välein. Toukokuussa step-PSM oli asetettu muuttamaan saturaatiovirtauksen arvoa 60 sekunnin välein arvojen 0,15 l/min, 0,3 l/min ja 1,3 l/min välillä. Stepit vastasivat leikkausrajaltaan likimäärin halkaisijakokoja 2,5 nm, 1,7 nm ja 1,2 nm. Pysyvällä mittausasemalla mittasi myös HSY:n DMPS, joka muodostui Hauke medium -mallisesta DMA:sta ja Airmodus A20 CPC:stä. DMPS:llä mitattiin ulkoilman hiukkaskokojakaumaa ja kokonaislukumääräpitoisuutta kokoalueella 6–800 nm.

Hiilidioksidipitoisuutta mitattiin HSY:n puolesta pysyvällä mittausasemalla LI-COR LI-7000 -kaasuanalysaattorilla koko mittauskampanjan ajan. Työtä varten luovutettu data oli minuuttikeskiarvoistettua. TTY:n puolesta hiilidioksidipitoisuutta mitattiin hajanaisemmin saman näytteenottosondin kautta kuin CPC-patteri. Eri pituisia mittauspätkiä löytyi päiviltä 3.–11.5., 16.–19.5., 21.–25.5. ja 28.–31.5. Mittauksessa käytettiin LI-COR LI-840A -kaasuanalysaattoria, joka mittasi hiilidioksidipitoisuutta sekuntiresoluutiolla. Edellä mainittujen lisäksi kuvassa 4.3 on hyödynnetty HSY:n jatkuvasti mittaamista sääparametreista lämpötilaa Mäkelänkadulla.

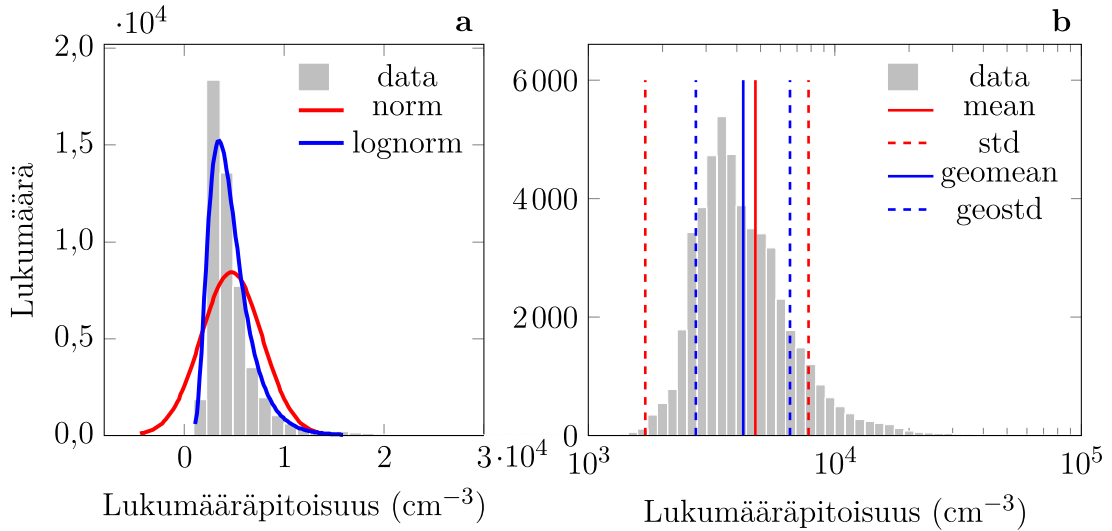
## 5. TULOKSET

Tässä luvussa tarkastellaan Mäkelänkadun mittauksista saatuja tuloksia sekä arvioidaan mittausten ja data-analyysin virhelähteitä. Tulosten yhteydessä mainitaan erikseen, mikäli aineistona on käytetty vain arkipäivinä tehtyjä mittauksia. Muutoin käsitellään kaikilta päiviltä koostettua aineistoa. Arkipäivillä tarkoitetaan mittausten aikaisia viikonpäiviä pois lukien viikonloput, vappu 1.5. ja helatorstai 10.5. sekä vapaapäivien ja viikonloppujen väliin jäävät päivät maanantai 30.4. ja perjantai 11.5.

### 5.1 Keskiarvoistus

Tienvarsimittauksissa muutaman sekunnin välillä mitatut lukumääräpitoisuudet voivat vaihdella suuresti. Tämä johtuu muun muassa alati muuttuvista lähipäästöjen lähteistä, sillä mittausaseman ohi kulkee vaihteleva määrä eri tyyppisiä ajoneuvoja. Aineiston käsittelyssä hyödynnetäänkin yleensä keskiarvoistusta. Tämän työn tuloksissa käytetään tuntikohtaisia keskiarvoja. Vuorokauden kunkin tunnin aikana mitatut pitoisuudet tietyllä mittausjärjestelyllä on kerätty yhteen eri päiviltä ja poimituista arvoista on laskettu keskiarvot edustamaan kullekin tunnille tyypillistä pitoisuutta. Tuntikohtaiset aineistot on koottu tasatuntien väliltä. Vuorokausivaihtelukuvaaajiin on keskiarvopisteet piirretty tasatuntien puoliväleihin, mikä klo 14–15 välillä kerätyn aineiston kohdalla tarkoittaisi klo 14.30.

Jotta keskiarvoistus toteutettaisiin oikein, tutkittiin aineiston jakaumaa. Kuvassa 5.1 on esitetty esimerkkinä yli 10 nm:n kokoisten hiukkasten pitoisuuden aineisto mitattuna klo 14–15 välillä 27.4.–13.5. Näinä päivinä 1. ejektorilaimentimen lämmitys oli 300 °C, ja PSM:n saturaatiovirtaus oli 1,3 l/min. Histogrammeissa x-akselilla on esitetty tänä aikana CPC-patterilla mitattujen pitoisuuksien eri arvot ja y-akselilla tietyn pitoisuuden esiintymiskertojen lukumäärä. Kuvan 5.1b aineisto on sama kuin kuvassa 5.1a, mutta x-akseli on muutettu logaritmiseksi. Kuvasta 5.1a voidaan nähdä, ettei aineisto ole normaalisti jakautunut. Sen sijaan log-normaalisoivite näyttää sopivan jakaumaan hyvin. Aritmeettinen keskiarvo vastaa normaalijakauman mediaania, joten se ei ole paras arvio mitatulle aineistolle. Tämä voidaan nähdä myös kuvasta 5.1b, jossa aritmeettinen keskiarvo näyttää yliarvioivan keskimääräistä pitoisuutta, ja toisaalta keskihajonta antaa matalan alarajan verrattuna jakauman sijaintiin. Log-normaalien jakauman huippua vastaa paremmin geometrinen keskiarvo. Vaihtelua voidaan kuvata geometrisella keskihajonnalla, mikä kuvan 5.1b perusteella antaa mielekkään arvion mitatulle jakaumalle.



**Kuva 5.1.** Klo 14–15 välillä 27.4.–13.5. mitattujen pitoisuuksien jakauma yli 10 nm:n kokoisille hiukkasille esitettynä (a) lineaarisella ja (b) logaritmisella  $x$ -akselilla. Jakaumaan on (a) sovitettu normaalijakauma (norm) ja lognormaalijakauma (lognorm) sekä (b) laskettu aritmeettinen keskiarvo (mean) ja keskihajonta (std) sekä geometrinen keskiarvo (geomean) ja keskihajonta (geostd).

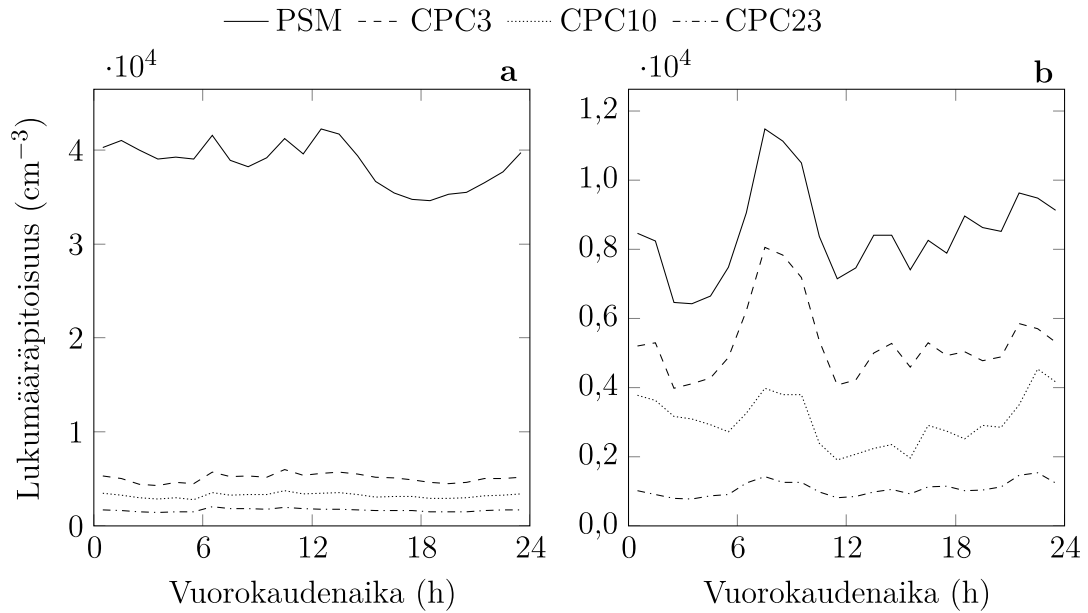
Annettu esimerkki käsittää vain yhden tunnin tietyllä mittausjärjestelyllä mitattua tietyn kokoalueen pitoisuutta. Aineistoa tarkasteltaessa huomattiin, että myös muut jakaumat olivat pitkälti vastaavan muotoisia. Osassa näkyi matalampi toinen moodi tai jakauma ei ollut yhtä selväpiirteinen pienemmän aineistokokonsa vuoksi. Tarkastelun perusteella tultiin siihen tulokseen, että tienvarressa mitatun lukumääräpitoisuuden käsittelyyn soveltuu parhaiten geometrinen keskiarvo ja keskihajonta. Geometrista keskiarvoa käytettäessä on huomioitava, että nolla ei ole matemaattisesti määritelty. Tästä syystä keskiarvoa määriteltäessä otettiin huomioon vain nollaa suurempia pitoisuuden arvoja. Tämä oli mahdollista siitä syystä, että hyvin pieni osa tutkimusaineistosta oli negatiivisia lukuja tai nollia. Negatiiviset pitoisuuden arvot eivät ole fyysikaalisesti mahdollisia, mutta eri hiukkaskokovälien pitoisuuden määrittämismekanismien vuoksi oli mahdollista, että aineisto sisälsi paikoin myös negatiivisia pitoisuuksia.

## 5.2 Artefakti

CPC-patterin PSM:ää käytettiin saturaatiovirtauksella 1,3 l/min aikavälillä 27.4.–16.5. Tänä aikana PSM:n mitaamat pitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat kuin muiden CPC-patterin laitteiden mitaamat pitoisuudet 1. ejektorilaimentimen lämmityksen ollessa päällä. Häviökorjaamaton keskimääräinen vuorokausivaihtelu tältä ajalta on esitetty kuvassa 5.2a. Vuorokausivaihtelu on saatu poimimalla datasta vuorokauden kunkin tunnin aikana mitatut pitoisuudet ja laskemalla poimituista arvoista geometrinen keskiarvo edustamaan kunkin tunnin tyypillistä pitoisuutta. Vastaavasti määritettiin kuvassa 5.2b esitetty vuorokausivaihtelu ajalta, jolloin PSM



mittasi saturaatiovirtauksella 1 l/min ennen lämpötilasykliä 16.–22.5.



**Kuva 5.2.** Pitoisuuden vuorokausivaihtelu 1. ejektorilaimentimen lämmityksen ollessa  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja hiukkaskoonkasvattajan (PSM) toimiessa saturaatiovirtauksella (a) 1,3 l/min aikavälillä 27.4.–16.5. ja (b) 1,0 l/min ennen lämpötilasykliä 16.–22.5. Pitoisuudet on korjattu ejektorilaimentimien laimennussuhteella, mutta häviöitä ei ole huomioitu. Selitteessä eritellään CPC-patterin laitteet.

Kuvaajien välillä voidaan nähdä selvä ero PSM:n mittaamissa pitoisuuksissa. Saturaatiovirtauksella 1,3 l/min PSM on luultavasti mitannut jotain näytteen kaasumaisista komponenteista muodostunutta klusteria haihtumattomien hiukkasten lisäksi. Hyvin pieneen klusteriin tai hiukkaseen viittaa myös se, ettei vastaavaa artefaktia näy muiden CPC-patterin laitteiden pitoisuuksissa. Artefakti oli läsnä myös nollamittauksissa, jolloin kyseessä on voinut olla ilmiö, jossa ejektorilaimentimeen varastoituneet yhdisteet ovat vapautuneet kaasumaisina ja tiivistyneet hiukkasmaisiksi näytelinjassa tai PSM:n sisässä. Saturaatiovirtauksen laskeminen arvoon 1 l/min nosti PSM:n leikkausrajan 1,2 nm:sta 1,4 nm:iin, mikä on suhteellinen pieni muutos verrattuna artefaktin määrän tippumiseen kertaluokalla. Taulukkoon 5.1 on koottu PSM:n havaitseman artefaktin suuruus mitattuna kampanjan aikana siten, että lämmitys on ollut päällä ja näytelinjan edessä on ollut HEPA-suodatin. Nollamittauksissa häviöitä ei ole otettu huomioon, mutta arvot on korjattu laimennuskertoimella.

Artefaktin määrä tippui selvästi saturaatiovirtauksen vaihdon jälkeen ja jatkoi tästä edelleen laskua. Lämpötilasyklin aikana artefakti oli enää muutamia satoja hiukkasia kuutiosenttimetrissä, joten tästä ajasta eteenpäin myös PSM:n pitoisuuksia voidaan käyttää tulosten tarkastelussa. Varmuutta tähän tuo se, että nollamittauksissa määritetty artefakti on samalla maksimiartefakti, sillä näytepitoisuuden ollessa läsnä kaasumaiset komponentit tiivistyvät hiukkasten pinnalle ennemmin kuin nukleoituivat homogeenisesti. Jatkotutkimuksissa voisi olla tärkeää karakterisoida tarkemmin

PSM:n artefaktia. Tämän työn perusteella voidaan todeta, että PSM:n saturaatiovirtauksen säätöön on kiinnitettävä huomiota vastaavaa näytelinjaa käytettäessä. PSM:n osalta luotettava aineisto alkaa tässä työssä vasta lämpötilasyklin ajalta. Muiden laitteiden mitaamat pitoisuudet ovat käyttökelpoisia koko kampanjan ajalta.

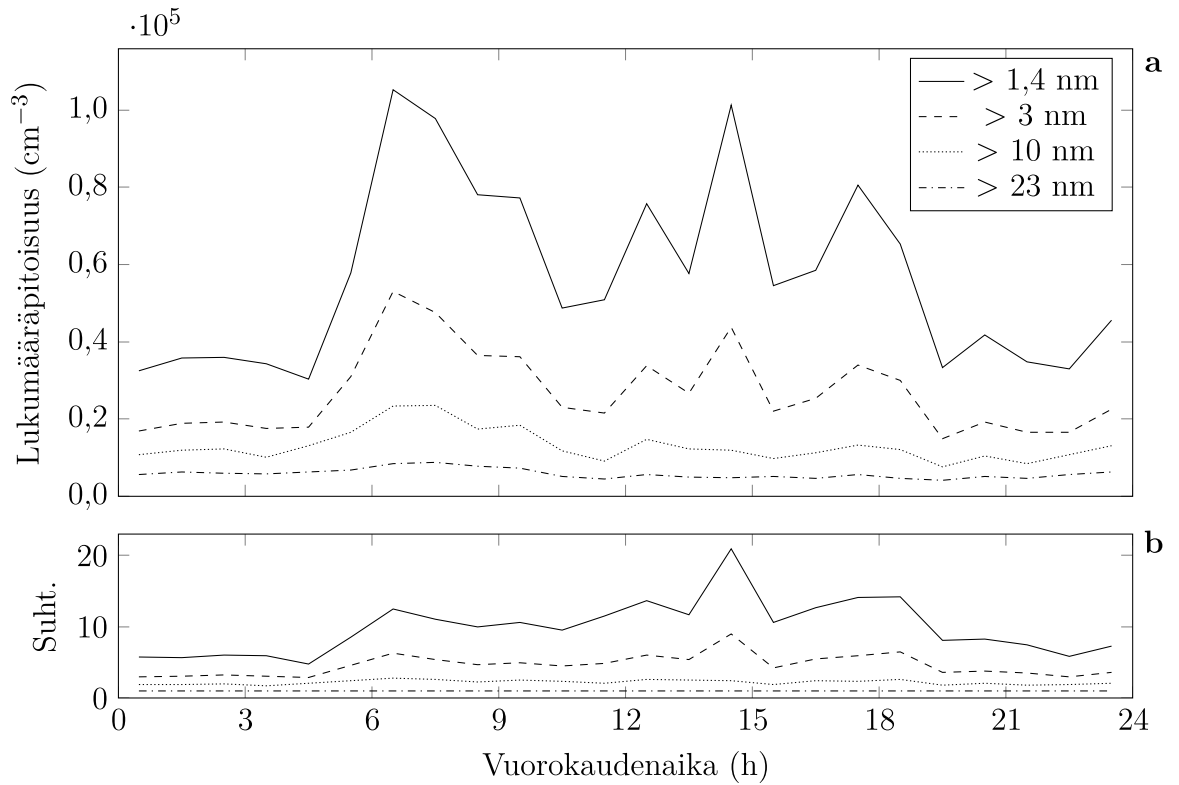
**Taulukko 5.1.** *Nollamittausten aikana CPC-patterin hiukkaskoonkasvattajalla (PSM) mitatun artefaktin määrä, saturaatiovirtaus sekä mittaustilanne. Lyhenteellä LS tarkoitetaan lämpötilasykliä ja lyhenteellä CS viitataan mittausjärjestelyyn, jossa ejektorilaimentimien välissä oli katalyyttinen erotin.*

Pvm.	Sat.virtaus (l/min)	PSM:n artefakti ( $\#/cm^3$ )	Mittaustilanne
11.5.	1,3	$1,3 \times 10^4$	300 °C
18.5.	1,0	$2,0 \times 10^3$	300 °C
22.5.	1,0	$1,8 \times 10^3$	300 °C, LS aloitus
24.5.	1,0	270	300 °C, LS
25.5.	1,0	170	300 °C, LS
28.5.	1,0	120	300 °C, LS lopetus
28.5.	1,0	11	CS aloitus
30.5.	1,0	15	CS

Alle 23 nm:n kokoluokassa artefaktin muodostumisen mahdollisuus lämpökäsittelyn seurauksena on tunnettu haaste, kuten luvussa 3.3 kerrottiin. Myös Giechaskiel *et al.* (2017) havaitsivat alle 3 nm:n kokoluokassa taustapitoisuutta mitatessaan CPC-patterilla erilaisten ajoneuvojen päästöjä laboratoriossa. Heidän tekemissääntutkimuksissa alle 3 nm:n kokoisten hiukkasten tausta saavutti pitoisuuden  $2000 \#/cm^3$  ilman laimennuskorjausta. Artefaktin epäiltiin olevan peräisin näytelinjaan aiemmista mittauksista tai laimennusilmasta kertyneistä epäpuhtauksista. Epäpuhtaudet saattoivat höyrystyä näytelinjan seinämiltä ja nukleoitua uudelleen ennen mittalaitteita.

### 5.3 Vuorokausivaihtelut

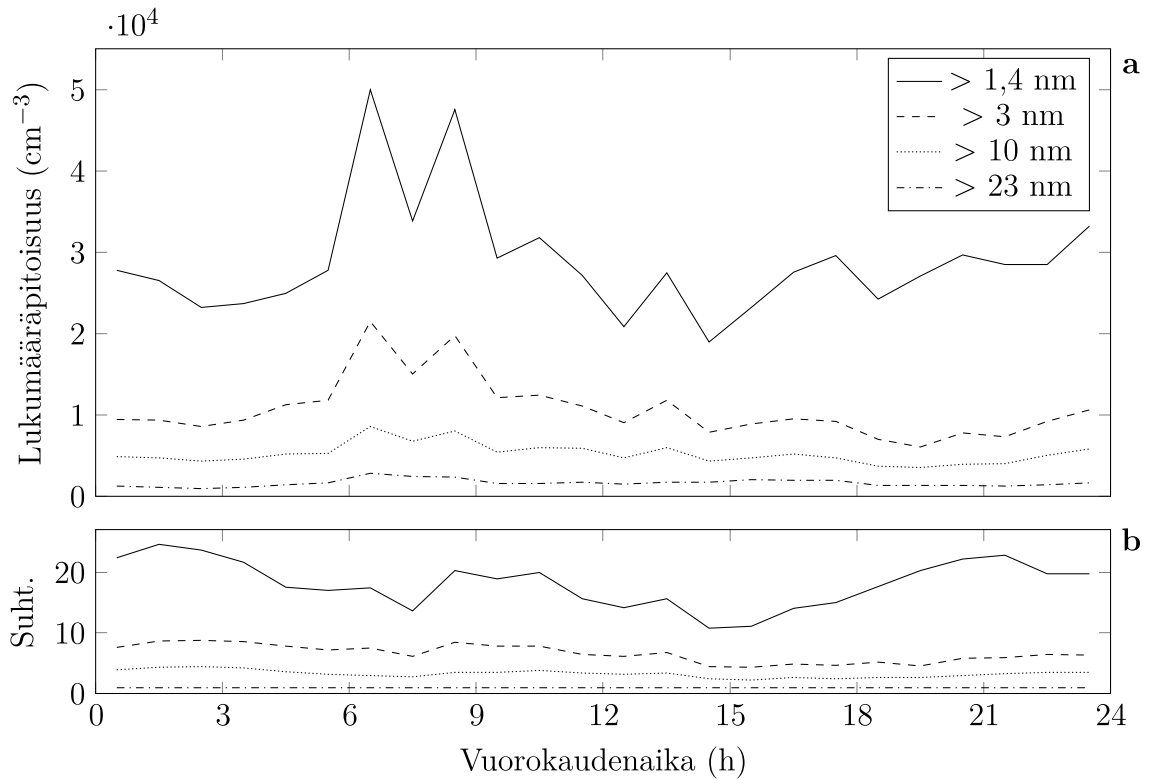
Lämpötilasyklin aikana 22.–28.5. kuuman ejektorilaimentimen lämpötilaa vaihdeltiin välillä 20–300 °C. Pisimmät mittauspätkät mitattiin välin päätepisteissä. Kuvassa 5.3a on esitetty arkipäiviltä geometrisesti keskiarvoistettu pitoisuuden vuorokausivaihtelu ajalta, jolloin näytteen lämpötila 1. ejektorilaimentimessa on ollut alle 35 °C. Pitoisuus vastaa tällöin ympäristön kaikkien hiukkasten pitoisuutta käsittäen sekä haihtuvien että haihtumattomien hiukkasten lukumäärän. Esitetyt pitoisuudet on häviökorjattu yhtälöiden 4.6–4.9 mukaisesti ennen keskiarvoistusta. Kuvasta 5.3b löytyy eri kokoalueiden suhteellinen pitoisuus verrattuna 23 nm:ä suurempien hiukkasten pitoisuuteen.



**Kuva 5.3.** (a) Arkipäivien lukumääräpitoisuuden vuorokausivaihtelu sekä (b) eri kokoalueiden suhteelliset lukumääräpitoisuudet verrattuna yli 23 nm:n hiukkasten pitoisuuteen, kun 1. ejektorilaimentimen lämmitys oli pois päältä 22.–28.5.

Pitoisuuksista voidaan selvästi erottaa liikenteen tyypillinen rytmi. Kaikki pitoisuuskäyrät ovat koholla aamuruuhkan aikaan klo 6–10. Iltapäivällä liikenne jakaantuu usein laajemmalle aikavälille. Kuvassa 5.3 tämä näkyy kohonneissa pitoisuuksissa välillä 12–18. Toisaalta keskipäivän pitoisuuspiikit voivat myös olla seurausta sekundääriseen aerosolin muodostumisesta, kun ilman kaasumaiset prekursorit reagoivat fotokemiallisesti auringonvalon kanssa. Suhteellisesti tarkasteltuna 1,4 nm:ä suurempien hiukkasten pitoisuus on yli kymmenkertainen verrattuna yli 23 nm:n hiukkasten pitoisuuteen aikavälillä klo 6–18. Suhteellinen pitoisuus on huipussa iltpäivällä klo 14–15, jolloin liikenteen päästöjen lisäksi fotokemialliset, sekundääriaerosoleja muodostavat prosessit vaikuttavat pitoisuuteen. Yli 3 nm:ä suurempien hiukkasten suhteellinen pitoisuus on pääosin noin viisinkertainen verrattuna yli 23 nm:n hiukkasten lukumääräpitoisuuteen. Yli 10 nm:n hiukkasten suhteellinen pitoisuus pysyttelee likimäärin 2–2,5-kertaisena läpi vuorokauden.

Vastaava arkipäivien keskimääräisen lukumääräpitoisuuden vuorokausivaihtelu määriteltiin lämpötilasyklin siltä ajalta, kun 1. ejektorilaimentimen näytteen lämpötila oli 290–330 °C. Pitoisuus kertoo tällöin haihtumattomien hiukkasten lukumäärästä Mäkelänkadulla. Pitoisuuden ja suhteellisen pitoisuuden vuorokausivaihtelu on esitetty kuvassa 5.4.



**Kuva 5.4.** (a) Arkipäivien lukumääräpitoisuuden vuorokausivaihtelu sekä (b) eri kokoalueiden suhteelliset lukumääräpitoisuudet verrattuna yli 23 nm:n hiukkasten pitoisuuteen, kun näytteen lämmitys 1. ejektorilaimentimessa oli  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  22.-28.5.

Selvimmin kuvaajasta erottuvat aamun kohonneet pitoisuudet klo 6–10 välillä. Koska aamulla auringonvalo ei ole ehtinyt juuri vaikuttamaan ilmakehän kanssa, hiukkaset ovat mitä luultavimmin peräisin liikenteestä. Yli 1,4 nm:n haihtumattomien hiukkasten kokonaispitoisuuden huippu on suuruudeltaan  $5,0 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ , joka on noin puolet kuvassa 5.3 havaitusta kaikkien hiukkasten kokonaispitoisuuden huipun arvosta  $1,0 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$ . Iltapäivällä ei voida erottaa kohonneita pitoisuuksia kuten kuvasta 5.3, jossa 1. ejektorilaimentimen lämmitys oli pois päältä. Tämä voi johtua siitä, että sekundääriset aerosolihiukkaset ovat haihtuneet lämmitysprosessissa, ja liikenteen kulkusuunta painottuu mittausaseman vastakkaiselle puolelle katua. Suhteellisesti pitoisuudet ovat korkeammat kuin ilman lämmitystä. Yli 1,4 nm:n kokoisten hiukkasten pitoisuus on likimäärin 10–20-kertainen, yli 3 nm:n hiukkasten suhteellinen osuus on yli viisinkertainen ja yli 10 nm:n suhteellinen osuus on noin 3–4-kertainen verrattuna 23 nm:ä suurempien hiukkasten pitoisuuteen. Yli 1,4 nm:n hiukkasten suhteellinen pitoisuus on korkeimmillaan aamuyöstä. Tämä voi johtua edellisessä kappaleessa havaitusta artefaktista, sillä yöaikaan pitoisuudet ovat pienet ja artefaktin tuottama virhe suurimmillaan. Toisaalta ero voi liittyä ajotilanteen muutokseen. Yöllä liikennettä on vähemmän, joten mittausaseman ohi kulkevien ajoneuvojen vauhti voi olla suurempi. Suurempi vauhti nostaa moottorin kuormitusta, pakokaasun lämpötilaa ja pakokaasun virtausta, mikä johtaa suurempiin päästöihin

(Kittelson *et al.* 2004). Tämä pätee luultavasti myös NCA:n kokoluokassa, sillä esimerkiksi Rönkkö *et al.* (2017) tekemissä tutkimuksissa NCA:n päästöt olivat suuremmat moottoritiellä kuin katukuilussa.

Taulukkoon 5.2 on koottu eri hiukkaskokoalueiden haihtumattomien hiukkasten lukumääräpitoisuuksien prosentuaaliset osuudet verrattuna saman kokoalueen kaikkien hiukkasten pitoisuuteen. Käytännössä siis verrataan pitoisuutta ajalta, jolloin 1. ejektorilaimentimen lämmitys oli 300 °C, siihen pitoisuuteen, jota mitattiin 1. ejektorilaimentimen lämmityksen ollessa pois päältä. Tarkastelu jaettiin neljään osioon: yö klo 2–5, aamu klo 7–10, iltapäivä klo 14–17 ja koko päivä. Aikavälit osuvat tyypillisille yön hiljaisille tunneille sekä aamun ja iltapäivän ruuhka-ajoille. Kunkin osion geometrisista tuntikeskiarvoista laskettiin keskiarvo sekä 1. ejektorilaimentimen lämmityksen ollessa 300 °C että 1. ejektorilaimentimen lämmityksen ollessa pois päältä. Lopullinen prosenttiosuus määritettiin näiden keskiarvojen suhteesta. Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että tietyn kokoluokan haihtumattomat hiukkaset eivät välttämättä ole peräisin samalle kokoluokalle mitatuista kaikista hiukkasista. Alun perin suuremmassa kokoluokassa olevan hiukkasen pinnalta voi lämpökäsittelyssä haihtua pois haihtuvia yhdisteitä, minkä seurauksena hiukkanen siirtyy pienempään hiukkaskokoalueeseen.

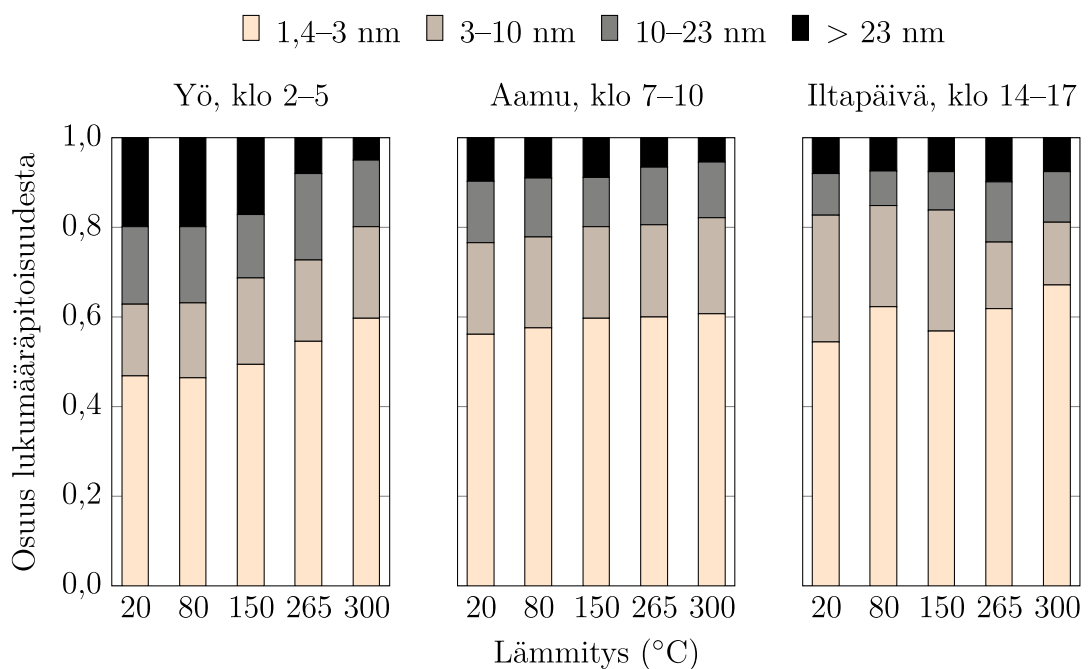
**Taulukko 5.2.** Haihtumattomien hiukkasten osuus (%) kaikista saman kokoalueen hiukkasista eri vuorokaudenaikoina eri hiukkaskokoalueilla mitattuna.

Hiukkaskokoalue	Yö (2–5)	Aamu (7–10)	Iltapäivä (14–17)	Koko päivä
> 1,4 nm	65	51	48	55
> 3 nm	49	45	42	43
> 10 nm	42	38	48	42
> 23 nm	24	24	31	26

Taulukosta voidaan havaita, että yöllä 23 nm:ä suuremmissa hiukkasissa on suhteessa vähemmän haihtumattomia hiukkasia kuin muilla kokoalueilla. Yli 1,4 nm:n haihtumattomien hiukkasten osuus kaikista saman kokoalueen hiukkasista on sen sijaan suurimmillaan 65 %. Yöaikaan pitoisuudet ovat yleensä absoluuttisesti tarkasteltuna matalia ja kertovat vallitsevasta taustapitoisuudesta. Vaikka prosentuaalisesti haihtumattomia hiukkasia näyttäisi olevan runsaasti, lukumäärällisesti niitä ei ole yhtä huomattavasti öisin. Aamulla eri hiukkaskokojen sisältämien haihtumattomien hiukkasten osuus kasvaa tasaisesti noin 10 prosenttiyksikköä mitä pienempään hiukkaskokoon asti mitataan. Iltapäivällä yli 10 nm:n ja yli 23 nm:n osuudet nousevat, kun pienempien laskevat. Tämä voisi johtua siitä, että esimerkiksi liikenteen päästöt ovat ikääntyneempiä, sillä suurin ruuhka on toisella puolella tietä. Mikäli tarkastellaan koko päivää, 3 nm:n ja 10 nm:n alarajojen välillä ei ole suurta prosentuaalista eroa, mutta 1,4 nm:n ja 23 nm:n välillä ero on 29 prosenttiyksikköä.

## 5.4 Lämpötilatarkastelu

Mitä kuumempi 1. ejektorilaimentimen lämmitys on, sitä suurempi osa haihtuvista hiukkasista on haihtunut. Lämpötilan vaikutusta eri kokoisten hiukkasten suhteelliseen osuuteen kaikista hiukkasista on tutkittu kuvassa 5.5. Kuvaajat on muodostettu lämpötilasyklin arkipäiviltä määritetyistä geometrisista tuntikeskiarvoista eri 1. ejektorilaimentimen lämmityksillä. Lämpötilat väliltä 20–300 °C on kerätty lämpötilasyklin lämmityksen ja jäähtyksen ajoilta sekä lämpötilan steppimittauksista. Tarkastelu on jaettu yöhön, aamuun ja iltapäivään, kuten taulukossa 5.2. Ajankohdan kokonaislukumääräpitoisuus on laskettu eri kokoluokkien pitoisuuksien summasta, jonka jälkeen kokoalueiden 1,4–3 nm, 3–10 nm, 10–23 nm ja > 23 nm pitoisuudet on jaettu määritetyllä kokonaislukumääräpitoisuudella.



**Kuva 5.5.** Kokoluokkien 1,4–3 nm, 3–10 nm, 10–23 nm ja > 23 nm osuus kaikista hiukkasista 1. ejektorilaimentimen lämpötiloilla 20, 80, 150, 265 ja 300 °C. Tarkastelu on jaettu kolmelle eri vuorokaudenajalle: yölle, aamulle ja iltapäivälle.

Yöaikana voidaan huomata, että yli 23 nm:n hiukkasten osuus laskee hieman lämpötila-askeleella 80–150 °C ja selvästi lämpötila-askeleella 150–265 °C. 1,4–3 nm:n osuus sen sijaan kasvaa samoilla askeleilla. Tämä voisi johtua siitä, että yöllä mitattu taustailma voi hyvin sisältää ikääntyneempää aerosolia, jonka pinnalle on tiivistynyt haihtuvia komponentteja kasvattaen niiden kokoa. Lämmitysprosessin seurauksena hiukkasten koko pienenee, kun haihtuvat ainesosat haihtuvat pinnalta pois.

Aamulla yli 23 nm:n hiukkasten osuus on matalilla lämpötiloilla pienempi kuin yöllä. Aivan mittausaseman viereisellä autotiellä kulkee aamuisin runsaasti työmatkaliikennettä eli suurimman päästölähteen voidaan ajatella olevan varsin lähellä. Mielenkiintoista on, etteivät eri kokoluokkien suhteelliset osuudet muutu juurikaan

1. ejektorilaimentimen lämpötilan funktiona. Tämä voisi viitata siihen, että liikenteen päästön kokojakauma on varsin samanlainen riippumatta siitä, mitattiinko pelkkiä haihtumattomia vai kaikkia hiukkasia. Tarkasti katsottuna pienempien kokoluokkien osuus kasvaa hieman, ja yli 23 nm:n osuus vastaavasti laskee lämpötilan noustessa.

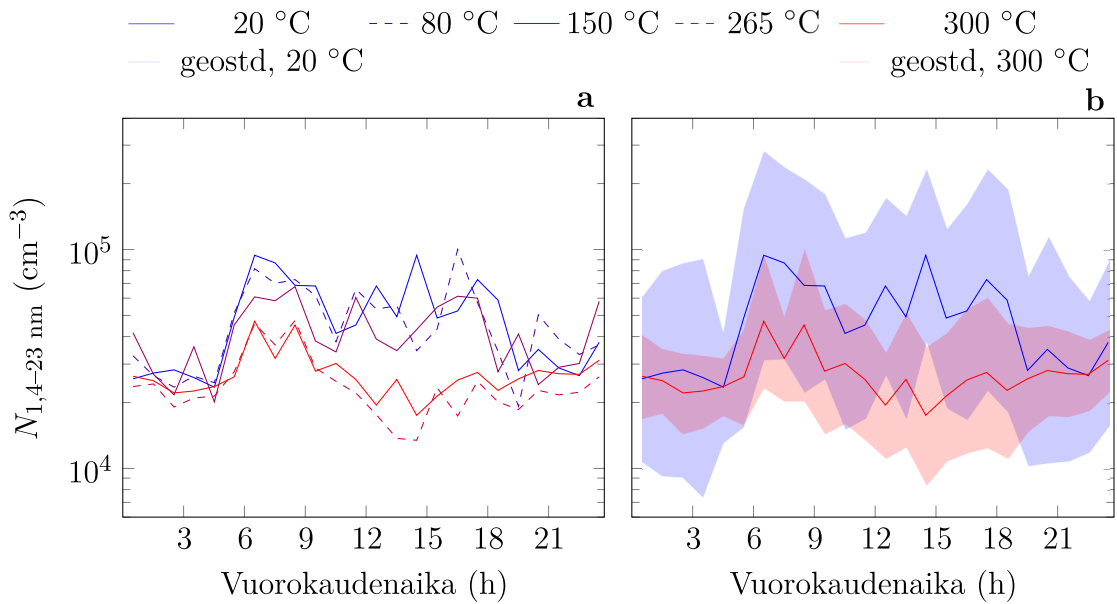
Iltapäivällä mielenkiintoisin muutos tapahtuu lämpötilojen 150 °C ja 265 °C välillä. 3–10 nm:n hiukkasten osuus lukumääräpitoisuudesta laskee 27 %:sta 15 %:iin ja muiden kokoalueiden osuudet kasvavat. Tämä voisi viitata siihen, että selvä osa fotokemiallisissa prosesseissa muodostuneista haihtuvista hiukkasista olisivat kooltaan 3–10 nm:n kokoisia. Aiemmin tutkimuksissa on huomattu samalla lämpötila-asteleella sulfaattien pitoisuuden selvä pieneneminen (Kalliokoski *et al.* 2018; Huffman *et al.* 2009), mikä tukee ajatusta siitä, että pitoisuuden muutos voisi liittyä juuri fotokemiallisesti syntyneisiin haihtuviin hiukkasiin.

Kuvan 5.5 olennaisin huomio on alle 23 nm:n hiukkasten suuri osuus verrattuna yli 23 nm:n hiukkasten lukumäärään. Mikäli tarkastellaan kaikkia eri vuorokauden-aikojen lämpötiloilla 265 °C tai 300 °C määritettyjä osuuksia, voidaan karkeasti arvioiden todeta, että tämän hetken lainsäädännöllä mitataan alle 10 %:a ajoneuvojen päästöjen haihtumattomista hiukkasista. Mikäli raja lasketaan 10 nm:iin, nousee prosenttiluku likimäärin 20 %:iin. Suurimmat prosenttiosuudet tuottavat kuitenkin kokoluokat 1,4–3 nm (~60 %) ja 3–10 nm (~20 %).

Kuvassa 5.6 on esitetty 1,4–23 nm:n kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuuden vuorokausivaihtelu kuuman ejektorilaimentimen eri lämpötiloilla mitattuna. Lämpötilasyklin arkipäiviltä määritettiin geometriset keskiarvot edustamaan kunkin vuorokauden tunnin tyyppillistä pitoisuutta kullakin lämpötilalla. Kuvassa 5.6b esitetyt virherajat on muodostettu geometrisen keskihajonnan perusteella jakamalla ja kertomalla geometrinen keskiarvo geometrisellä hajonnalla.

Kuvasta 5.6a voidaan huomata, että lämmityksen noustessa 150 °C:seen aamu- ja iltaruuhkien aikaiset huiput tylpistyvät. Tämä voisi viitata siihen, että CPC-patterilinja on alkanut haihduttaa haihtuvia orgaanisia yhdisteitä tai muita liikenneperäisiä haihtuvia hiukkasia. Selkeämpi muutos tapahtuu lämpötila-asteleella 150–265 °C, jolloin pitoisuudet laskevat kauttaaltaan. Lämpötilan ollessa 265 °C aamupäivältä voidaan vielä erottaa kohonneet pitoisuudet, mutta iltapäivän pitoisuuden nousu on hyvin maltillinen. Lämpötiloilla 20 °C ja 80 °C mitatut vuorokausivaihtelut ovat varsin samanlaiset verrattuna toisiinsa kuten myös lämpötiloilla 265 °C ja 300 °C mitatut vuorokausivaihtelut. Kuvan 5.6b esimerkkilämpötiloista on kuitenkin huomioitava, että keskiarvojen hajonta on suuri. Tämä on varsin ymmärrettävää, sillä tienvarsiympäristössä pitoisuus muuttuu jatkuvasti eri ajoneuvojen ohittaessa mittausaseman, ja aineisto on koostettu yhden viikon arkipäiviltä. Keskiarvoja tarkasteltaessa lämpötilalla 20 °C maksimipitoisuus  $9,4 \times 10^4$  #/cm<sup>3</sup> saavutetaan aamulla kuuden jälkeen sekä hieman ennen kolmea iltapäivällä. Pitoisuus on minimissään  $2,3 \times 10^4$  #/cm<sup>3</sup> aamuneljän jälkeen. Lämpötilalla 300 °C maksimipitoisuus  $4,7 \times 10^4$  #/cm<sup>3</sup> sijoittuu

myös aamukuuteen, mutta pitoisuus saa miniminsä  $1,7 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$  iltapäivällä samaan aikaan, kun lämpötilalla  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  oli toinen maksimi. Iltapäivän maksimin ovat voineet muodostaa esimerkiksi fotokemiallisten prosessien seurauksena nukleoituneet haihtuvat hiukkaset. Yöllä lämpötilalla  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  pitoisuus on lähes sama kuin lämpötilalla  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tämä voi olla seurausta siitä, että suuremmat hiukkaset ovat lämpökäsittelyn seurauksena pienentyneet alle  $23 \text{ nm}$ :n kokoluokkaan ja kasvattaneet näin haihtumattomien hiukkasten lukumäärää mitatussa kokoluokassa.



**Kuva 5.6.** (a)  $1,4\text{--}23 \text{ nm}$ :n kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuuden  $N_{1,4-23 \text{ nm}}$  vuorokausivaihtelu 1.ejektorilaimentimen eri lämmitysasteilla. Pitoisuudet ovat geometrisia tuntikeskiarvoja lämpötilasyklin arkipäivien ajalta 22.–28.5. (b) Geometrinen keskihajonta (geostd) on esitetty erikseen virhealueena lämpötiloille  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

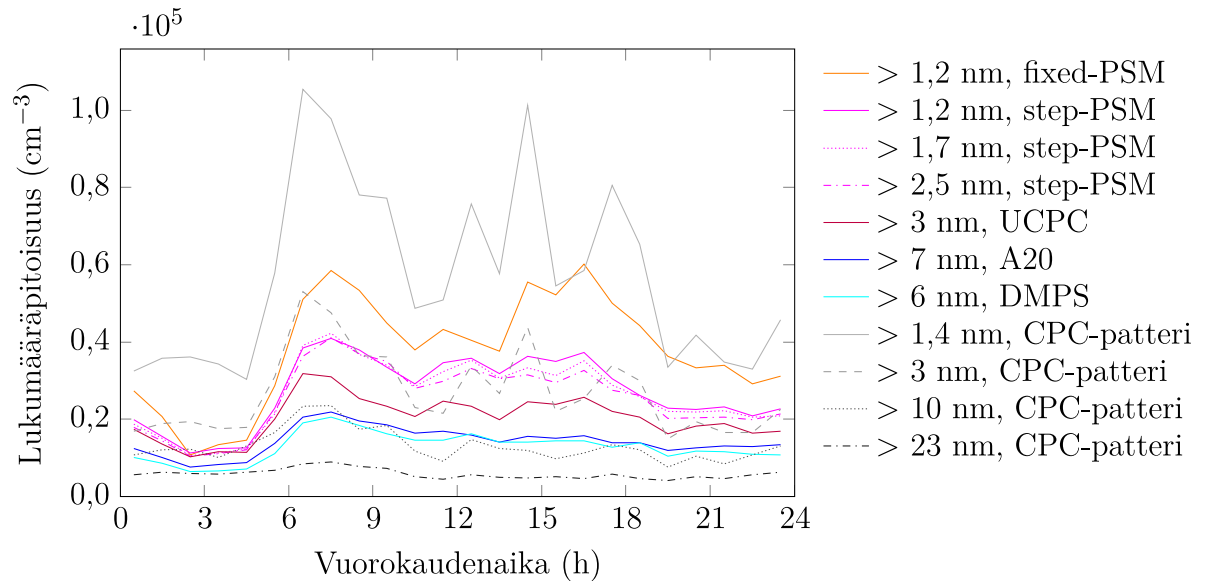
Tarkemmin katsottuna  $265 \text{ }^\circ\text{C}$ :n lämmityksen aikana mitatut pitoisuudet ovat pääasiassa pienemmät kuin lämpötilalla  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  mitatut pitoisuudet kuvassa 5.6a. Mahdollisesti kuuman ejektorin lämpötilaksi riittäisi  $265 \text{ }^\circ\text{C}$ , ja tätä suuremmalla lämpötilalla alkaa muodostua artefaktia. Toisaalta lämpötilassa  $265 \text{ }^\circ\text{C}$  mitattiin vain lyhyitä jaksoja lämpötilasyklin lämmitessä ja viilentyessä sekä steppimittausten aikana, kun taas  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötilalla mitattiin pitempiä jaksoja myös lämpötilasyklin aikana. On siis mahdollista, että ero johtuu vain mittapisteiden ajankohtien ja määrän vaihtelusta.

## 5.5 Laitevertailu

CPC-patterin mittaamia pitoisuuksia vertailtiin luvussa 4.4 esiteltyjen hiukkasten lukumäärää mittaavien laitteiden mittaustuloksiin. Kunkin laitteen mittaamista pitoisuuksista määritettiin vuorokausivaihtelu geometrista keskiarvoa hyödyntäen, kuten esiteltiin luvun 5.2 alussa CPC-patterille. Aineisto kerättiin mahdollisimman



pitkältä mittaajaksolta. Osalla laitteista (step-PSM, DMPS, A20) tämä tarkoitti lähes koko mittauskampanjaa, kun taas toisilla laitteista (fixed-PSM, UCPC) oli kampanjan aikana ollut pidempiä mittauskatkoja. Vertailuaineistosta saadut lukumääräpitoisuuksien vuorokausivaihtelut arkipäiviltä on esitetty kuvassa 5.7. Samaan kuvaan on piirretty CPC-patterin vuorokausivaihtelu lämpötilasyklin siltä ajalta, jolloin 1. ejektorilaimentimen lämmitys oli pois päältä. Näin ollen kuvassa 5.7 olevat vuorokausivaihtelut vastaavat kaikilta osin ympäristön kaikkien hiukkasten pitoisuuksia.



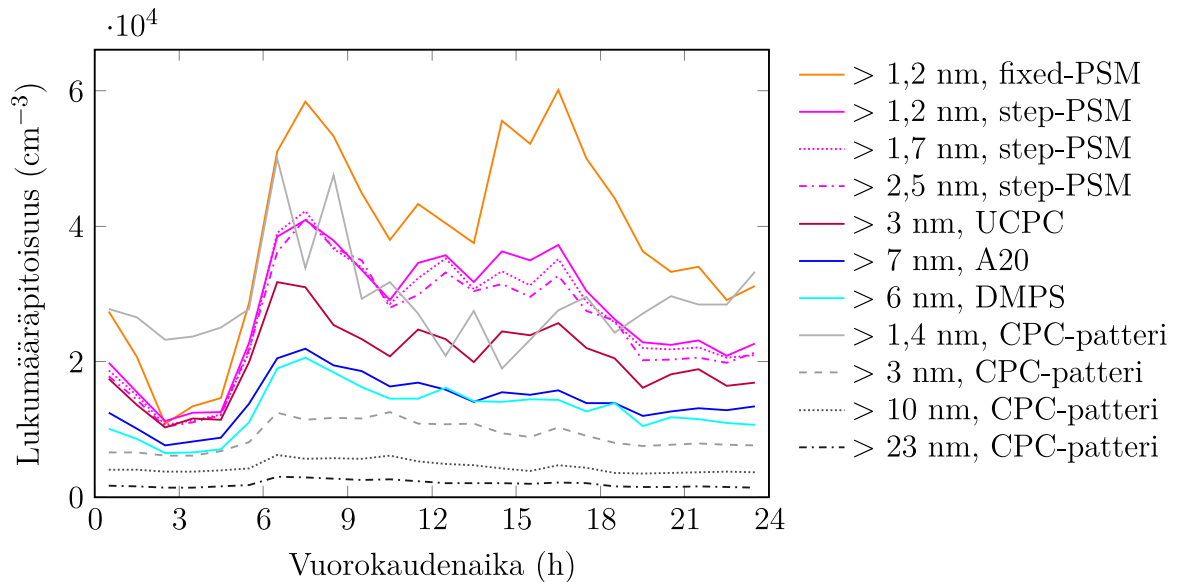
**Kuva 5.7.** Arkipäivien lukumääräpitoisuuden vuorokausivaihtelut mitattuna eri mittalaitteilla Mäkelänkadulla 27.4.–31.5. CPC-patterin vuorokausivaihtelut vastaavat kaikkien hiukkasten pitoisuutta, sillä keskiarvoistus on tehty ajalta, jolloin 1. ejektorilaimentimen lämmitys on ollut pois päältä lämpötilasyklin aikana 22.–28.5.

Kuvaa 5.7 tarkasteltaessa on otettava huomioon, että CPC-patterin vuorokausivaihtelu on keskiarvoistettu vain viideltä arkipäivältä toisin kuin muiden laitteiden vuorokausivaihtelut. Pääpiirteittäin CPC-patterin eri hiukkaskokoja kuvaavat käyrät menevät yksiin vertailulaitteiden vuorokausivaihteluiden kanssa. CPC-patterin mittaama yli 1,4 nm:n hiukkasten pitoisuus on suurempi kuin fixed-PSM:n. Tähän vaikuttaa se, ettei fixed-PSM:n linjahäviöitä tunnettu tarkkaan, joten häviöitä ei oltu myöskään korjattu. Muodoltaan käyrät ovat samankaltaiset, sillä molemmat ovat huipussa aamukuuden jälkeen sekä iltapäivällä. Step-PSM:n eri stepeillä mitatut pitoisuudet poikkesivat toisistaan vain kohinamaisesti. Koska pitoisuuksissa ei näkynyt selvää eroa, laitteella mitatuista vuorokausivaihteluista voidaan sanoa arvio 1,2–2,5 nm suurempien hiukkasten pitoisuuksille, muttei tätä tarkemmin erikseen kullekin stepille.

CPC-patterin mittaama yli 3 nm:n hiukkasten pitoisuus noudattelee aamulla ensin fixed-PSM:n vuorokausivaihtelua, mutta noin kello kahdeksasta eteenpäin käyrä kul-

kee step-PSM:n ja UCPC:n vuorokausivaihteluiden välillä. CPC-patterin yli 10 nm:n hiukkasten vuorokausivaihtelu on vastaavasti aamusta hieman DMPS:n ja A20:n käyriä korkeammalla, mutta iltapäivästä mieluummin näiden alapuolella. CPC-patterin yli 23 nm:n hiukkasten käyrän pitoisuudet ovat koko vuorokauden ajan kaikkien muiden mittalaitteiden mitaamia pitoisuuksia matalampia, kuten fysikaalisesti kuuluukin.

Vertailuaineiston vuorokausivaihtelua verrattiin myös CPC-patterilla mitattuihin haihtumattomien hiukkasten pitoisuuden vuorokausivaihteluun. Kuvaan 5.8 on piirretty samat vertailuaineiston vuorokausivaihtelut kuin kuvaan 5.7. Sen sijaan CPC-patterin pitoisuuden vuorokausivaihtelu on kuvassa 5.8 ajalta, jolloin 1. ejektorilaimentimen lämmitys oli 300 °C. PSM:llä havaitun artefaktin vuoksi yli 1,4 nm:n hiukkasten kohdalla keskiarvoistus on tehty lämpötilasyklin arkipäiviltä, sillä artefaktin määrä oli tällöin vähäinen. Muiden kokoluokkien pitoisuudet on keskiarvoistettu koko mittauskampanjan arkipäiviltä.



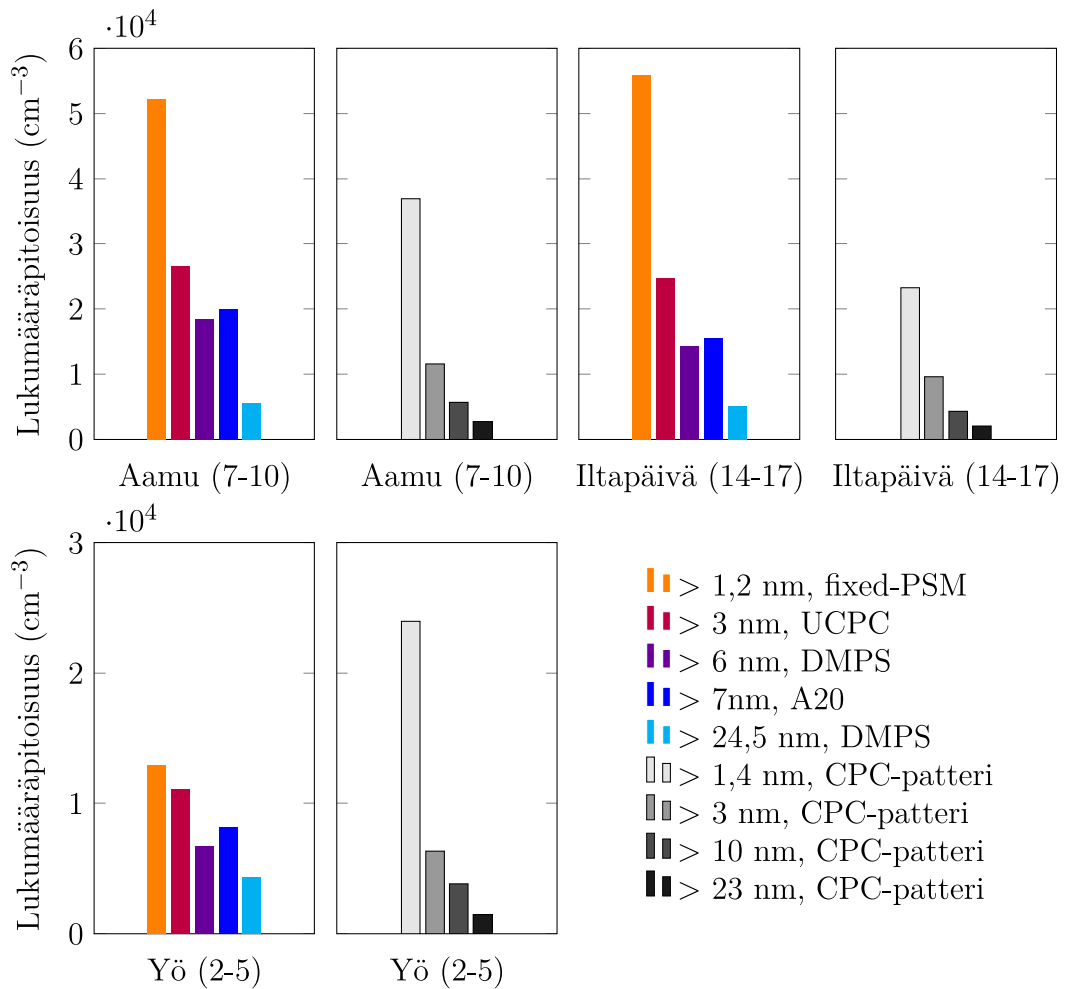
**Kuva 5.8.** Arkipäivien lukumääräpitoisuuden vuorokausivaihtelut mitattuna eri mittalaitteilla Mäkeläkadulla 27.4.–31.5. CPC-patterin vuorokausivaihtelut vastaavat haihtumattomien hiukkasten pitoisuutta, sillä keskiarvoistus on tehty ajalta, jolloin 1. ejektorilaimentimen lämmitys on ollut 300 °C. Aineisto on kerätty aikaväliltä 22.–28.5. kokoluokassa > 1,4 nm ja aikaväliltä 27.4.–28.5. muissa CPC-patterin kokoluokissa. Muut laitteet ovat mitanneet normaalisti kaikkien hiukkasten pitoisuutta.

Kuvassa 5.8 yli 1,4 nm:n haihtumattomien hiukkasten pitoisuus on suhteellisen suuri verrattuna muihin pitoisuuksiin. Vuorokausivaihtelu on fixed-PSM:n mitaamaa pitoisuutta suurempi aamuyöstä, mikä voisi viitata artefaktiin. Toisaalta vuorokausivaihtelut on keskiarvoistettu eri pituisilta ajanjaksoilta, joten pitoisuuksia ei voi verrata absoluuttisesti toisiinsa. Yli 1,4 nm:n haihtumattomien hiukkasten vuorokausivaihtelun perusteella haihtumattomia hiukkasia näyttäisi olevan suhteessa

enemmän aamupäivän huippupitoisuuksien aikaan, kun taas iltapäivällä kaikkien hiukkasten pitoisuuksien ollessa koholla haihtumattomia hiukkasia on selvästi vähemmän. CPC-patterin mitaamat vuorokausivaihtelut yli 3 nm:n, yli 10 nm:n ja yli 23 nm:n hiukkasten pitoisuuksille ovat edellistä luotettavammalla, sillä vuorokausivaihtelu on keskiarvoistettu usean viikon arkipäivien aikana mitatuista pitoisuuksista. Ne vastaavat näin ollen myös paremmin vertailuaineiston keskiarvoistusta. Kuva 5.8 havainnollistaakin selvästi millainen pohjataso tienvarressa mitatusta pitoisuudesta on haihtumatonta verrattuna kaikkien hiukkasten pitoisuuteen.

Kuvan 5.8 aineistosta laskettiin myös eri laitteiden mitaamat kokonaislukumääräpitoisuudet vuorokauden eri aikoina. Kuten aiemmin, vuorokausi jaettiin kolmeen osioon: yö klo 2–5, aamu klo 7–10 ja iltapäivä klo 14–17. Kullakin laitteella määritetyistä geometrisista tuntikeskiarvoista erotettiin osioiden aikavälejä vastaavat tuntikeskiarvot ja niiden keskiarvosta määritettiin kokonaislukumääräpitoisuudet. DMPS:llä mitatuista jakaumista laskettiin lisäksi kokonaispitoisuus yli 24,5 nm:ä suurempien hiukkasten pitoisuudelle summaamalla hiukkaskokoja vastaavien kanavien pitoisuudet ja toteuttamalla edellä esitetty keskiarvoistus kuten muillekin laitteille. Laitteiden mitaamat kokonaislukumääräpitoisuudet on esitetty kuvassa 5.9.

Kuvasta 5.9 voidaan huomata, että aamulla sekä kaikkien että haihtumattomien hiukkasten pitoisuuksissa kokovälin 1–3 nm:n hiukkasia näyttäisi olevan runsaasti. Iltapäivällä kaikkien hiukkasten pitoisuuksissa tämä korostuu entisestään, kun taas haihtumattomissa hiukkasissa yli 1,4 nm:n hiukkasten pitoisuus on maltillisempi suhteessa muihin kokoluokkiin. Yöllä sen sijaan eri kokoluokkien pitoisuuksien erot tasoittuvat kaikkia hiukkasia mitatessa, mutta haihtumattomissa hiukkasissa kokoluokkien erot ovat edelleen selkeät. Verrattuna muihin kokonaispitoisuuksiin haihtumattomien, yli 23 nm:n hiukkasten kokonaispitoisuus on varsin matala kaikkina vuorokaudenaikoina. Suurinta osaa vallitsevasta pitoisuudesta ei siis huomioida mitattaessa vain haihtumattomia yli 23 nm:n hiukkasia.



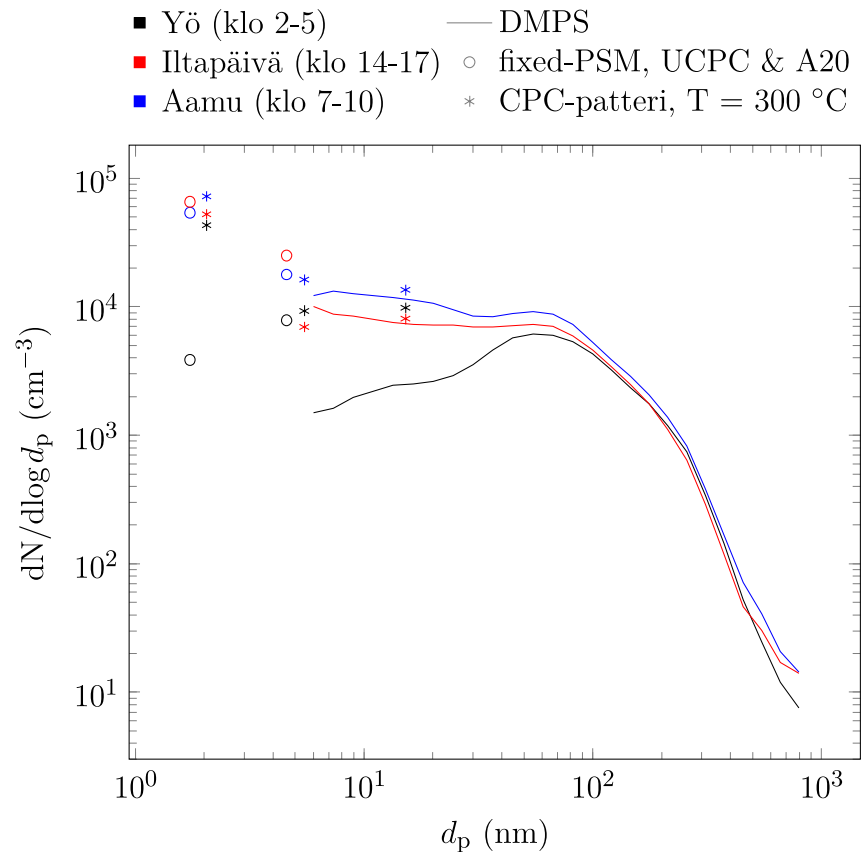
**Kuva 5.9.** Arkipäivien eri vuorokaudenajoilta mitatut kokonaislukumääräpitoisuudet eri laitteilla. CPC-patterin kokonaislukumääräpitoisuudet vastaavat haihtumattomien hiukkasten pitoisuutta, sillä keskiarvoistus on tehty ajalta, jolloin 1. ejektorilaimentimen lämmitys on ollut 300 °C. Aineisto on kerätty aikaväliltä 22.–28.5. kokoluokassa > 1,4 nm ja aikaväliltä 27.4.–28.5. muissa CPC-patterin kokoluokissa. Muut laitteet ovat mitanneet normaalisti kaikkien hiukkasten pitoisuutta, ja aineisto on väliltä 27.4.–31.5.

## 5.6 Lukumääräkokojakauma

Luvussa 4.4 kuvatusta vertailuaineistosta voitiin määrittää Mäkelänkadun ympäristössä vallitseva keskimääräinen hiukkaskokojakauma. DMPS:n mittaamasta kokojakaumasta laskettiin geometriset tuntikeskiarvot kullekin kanavalle. Tuntikeskiarvoista laskettiin edelleen kanavalle keskiarvo yötä (klo 2–5), aamua (klo 7–10) ja iltapäivää (klo 14–17) vastaavilta ajoilta. Saadut jakaumat on esitetty kuvassa 5.10 arkipäiviltä. Fixed-PSM:n, UCPC:n ja A20:n mittaamista pitoisuuksista laskettiin jakaumiin pienempiä hiukkaskokoja vastaavat pisteet. Hiukkaskoko määritettiin laitteiden leikkausrajojen geometrisesta keskiarvosta. Jakauman arvo laskettiin ottamalla keskiarvo kahden laitteen tuntikeskiarvojen erotuksesta halutulta vuorokaudenaikaväliltä ja jakamalla tämä kymmenkantaisella logaritmillä suuremman leikkausrajan suhteesta

pienempään. DMPS:llä, Fixed-PSM:llä, UCPC:llä ja A20:llä muodostettu jakauma käsittää Mäkelänkadun ulkoilman kaikki hiukkaset sellaisenaan, haihtuvat ja haihtumattomat.

CPC-patterilla voitiin selvittää haihtumattomien hiukkasten kokojakaumaa laitteiden pitoisuuserojen avulla. Edellä saatuun ympäristön kaikkien hiukkasten kokojakaumaan lisättiin CPC-patterilla lämpötilasyklin lämpötilan  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  ajalta määritetyt jakaumapisteet, mikä tarkoitti haihtumattomien hiukkasten kokojakauman lisäystä kuvaan 5.10. Hiukkaskoko ja jakauman arvo määritettiin samoin kuin fixed-PSM:n, UCPC:n ja A20:n tapauksessa.



**Kuva 5.10.** Arkipäivän lukumääräkokojakauma Mäkelänkadulla. DMPS:llä, fixed-PSM:llä, UCPC:llä ja A20:llä mitatut pisteet vastaavat kaikkien hiukkasten lukumääräkokojakaumaa, kun taas CPC-patterilla mitatut pisteet kuvaavat haihtumattomien hiukkasten lukumääräjakaumaa. Tarkastelu on jaoteltu kolmelle eri vuorokaudenajalle, yölle, aamulle ja iltapäivälle. CPC-patterin aineisto on aikaväliltä 22.–28.5. ja muiden laitteiden aineisto on väliltä 27.4.–31.5.

DMPS:llä mitattu osuus saavuttaa kaikkina vuorokaudenaikoina lokaalin tai globaalin huipun noin 55 nm:n kohdalla. Tätä tietoa hyödynnettiin aiemmin alaluvussa 4.3.3 CPC-patterin häviöiden korjaamisessa. Aamun ja iltapäivän käyrät jatkavat nousua suurempiin pitoisuuksiin pienemmillä hiukkasilla. Nousu näkyy selvästi myös vertailuaineistosta lasketuista yksittäisistä pisteistä. Pieniä hiukkasia on tosin iltapäivällä enemmän kuin aamupäivällä päin vastoin kuin DMPS:n mittaamalla

hiukkaskokoalueella. Yöllä mitattu DMPS-käyrä laskee pienemmille hiukkasille, mutta muilla vertailuaineiston laitteilla määritetyt yksittäiset pisteet eivät jatka laskua. Käyrien ja yksittäisten pisteiden välillä näyttäisi pikemminkin olevan jonkinlainen epäjatkuvuuskohta.

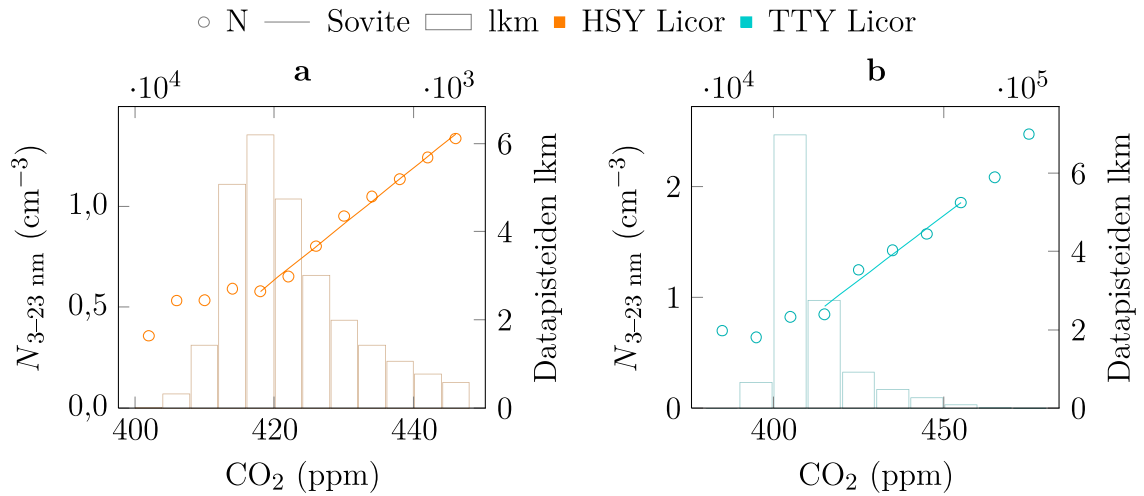
Haihtumattomia hiukkasia tarkasteltaessa voidaan nähdä, että jakauman arvot ovat lähes yhtä suuria tai osittain jopa suurempia kuin kaikkien hiukkasten jakauman. Lämpökäsittelyn vuoksi CPC-patterilla mitatut tietyn kokoiset haihtumattomat hiukkaset ovat voineet olla lähtökohtaisesti hyvin monen kokoisia. On siis varsin luultavaa, että DMPS-jakauman muoto muuttuisi, ja jakauma siirtyisi kohti pienempää hiukkaskokoaluetta, mikäli DMPS:llä mitattaisiin vain haihtumattomia hiukkasia. Haihtumattomissa hiukkasissa suurin pitoisuus saavutetaan aamupäivällä, mikä poikkeaa kaikille hiukkasille määritetyistä jakaumapisteistä. Tulos voisi viitata fotokemiallisten prosessien merkittävyyteen iltapäivällä, mikä vaikuttaa kaikkien hiukkasten pitoisuuteen, muttei samalla tavalla haihtumattomiin hiukkasiin. Esitetyn kuvan perusteella ei voi verrata haihtumattomien hiukkasten ja kaikkien hiukkasten jakaumia absoluuttisesti tietyllä hiukkaskoolla. Voidaan kuitenkin todeta, että kiinteitä hiukkasia on varsin runsaasti suhteessa kaikkien hiukkasten jakaumaan Mäkelänkadulla.

## 5.7 Päästökertoimet

CPC-patterilla mitattuja lukumääräpitoisuuksia verrattiin Mäkelänkadulla mitattuun hiilidioksidipitoisuuteen vastaavalla analyysimenetelmällä kuin aiemmissa tutkimuksissa (Rönkkö *et al.* 2017; Hietikko *et al.* 2018). Hiilidioksidia mittasivat kaksi LI-COR-kaasuanalyysiaattoria, joista toinen oli HSY:n ja toinen kuului TTY:lle. HSY:ltä saatu hiilidioksidiaineisto koostui minuuttikeskiarvoistetuista pitoisuuden arvoista. CPC-patterin mittaamat lukumääräpitoisuudet yhdistettiin HSY:n hiilidioksidiaineistoon siten, että CPC-patterin mittaamat pitoisuudet kerättiin yhteen kultakin HSY:n hiilidioksidiaineiston minuutin ajalta ja kerätystä datasta laskettiin keskiarvoina minuuttia vastaavat eri kokoluokkien pitoisuuksien arvot. TTY:n kaasuanalyysaattori tallensi hiilidioksidin pitoisuutta sekunnin aikaresoluutiolla, joten CPC-patterin mittaamat pitoisuudet synkronoitiin suoraan aikaleimoja vastaaviksi.

Kuvaajan piirtämistä varten hiilidioksidipitoisuusalue jaettiin tasaväleihin ja välejä vastaavat hiukkaspitoisuuden arvot keskiarvoistettiin yhdeksi mittapisteksi. Väleille osuneiden hiukkaspitoisuuksien lukumäärä tallennettiin, sillä sen avulla voitiin arvioida mittapisteen luotettavuutta. Kuvassa 5.11a on esitetty 3–23 nm:n kokoisten haihtumattomien hiukkasten pitoisuus HSY:n kaasuanalyysaattoreilla mitatun hiilidioksidipitoisuuden funktiona ja kuvassa 5.11b on sama verrattuna TTY:n kaasuanalyysaattorin mittaamiin pitoisuuksiin. Kuvaajista nähdään, että matalilla hiilidioksidipitoisuuden arvoilla hiukkasten pitoisuus pysyy suhteellisen vakiona. Kun hiilidioksidipitoisuus ylittää vallitsevan taustapitoisuuden, alkaa myös hiukkaspitoi-

suus nousta. Tämä on tavallinen tienvarsiympäristössä havaittava ilmiö.



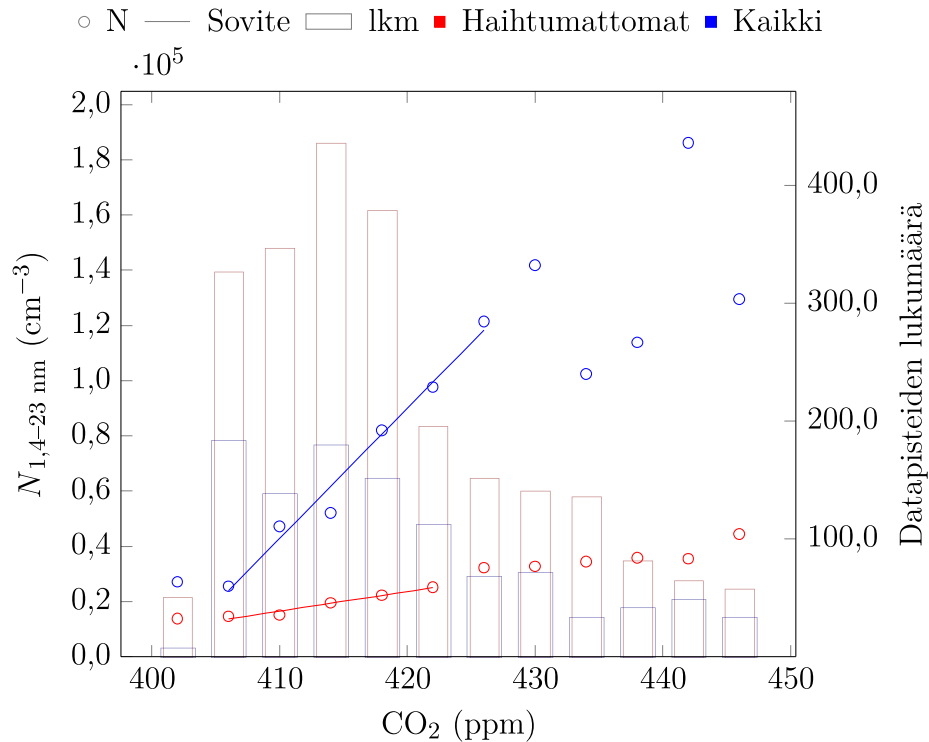
**Kuva 5.11.** 3–23 nm:n hiukkasten lukumääräpitoisuuden  $N_{3-23 \text{ nm}}$  verrannollisuus (a) Helsingin seudun ympäristöpalveluiden (HSY) ja (b) Tampereen teknillisen yliopiston (TTY) kaasuanalysointilaitteiden mittaamaan hiilidioksidipitoisuuteen. Haihtumattomien hiukkasten keskiarvoistettujen pitoisuuksien esitetty ympyröillä ja keskiarvoistettujen pitoisuuksien datapisteiden lukumäärät palkeilla.

Mikäli taustapitoisuus erotetaan muista mittapisteistä, voidaan havaita, että hiukkaspitoisuus korreloi selvästi hiilidioksidipitoisuuden kanssa kummankin kaasuanalysointilaitteiden aineistoon verrattaessa kuvassa 5.11. Mittapisteiden välille voidaan muodostaa suoran sovite, jonka kulmakertoimen avulla on mahdollista määrittää hiukkasten lukumääräpitoisuuden päästökerroin luvussa 3.4 esitetyllä menetelmällä. Kuvassa 5.11b korkeimpia hiilidioksidipitoisuuksia vastaavat mittapisteet jätettiin huomiotta suoran sovituksessa, sillä sekunnin resoluutiolla mitattujen datapisteiden lukumäärä oli näissä alle  $9 \times 10^3$ , joka vastasi minuuttiaineiston 150 datapistettä.

Kokoluokassa 1,4–23 nm tutkittiin sekä kaikkien hiukkasten (lämmitys pois päältä) että haihtumattomien hiukkasten (1. ejektorilaimentimen lämmitys  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verrannollisuutta hiilidioksidipitoisuuksiin. Pitoisuudet koottiin lämpötilasyklin ajalta. Tosin haihtumattomien hiukkasten pitoisuuden arvot kerättiin vasta aikaleimasta 24.5. klo 11 eteenpäin, sillä tuolloin PSM:n artefakti oli todetusti alle  $300 \text{ \#/cm}^3$ . Hiukkaspitoisuudet yhdistettiin HSY:n hiilidioksidiaineistoon samoin kuin edellä ja saadut tulokset on esitetty kuvassa 5.12. Sovitetta muodostettaessa otettiin huomioon ainoastaan sellaiset mittapisteet, jotka oli muodostettu vähintään 150 datapisteen keskiarvosta. Haihtumattomien hiukkasten tapauksessa aikaväli oli niin lyhyt, että raja-arvo laskettiin 100 datapisteeseen.

Aineiston pienuudesta huolimatta kuvasta 5.12 nähdään, että sekä haihtumattomien että kaikkien hiukkasten pitoisuudet ovat lineaarisesti verrannolliset hiilidioksidin pitoisuuteen. Haihtumattomien hiukkasten sovitteen kulmakerroin on selvästi pienempi, mikä on odotettavaa, sillä hiukkasten pitoisuus on alhaisempi. Näille ja muille hiuk-

kaskokoalueille määritetyt päästökertoimet löytyvät taulukosta 5.3. Päästökertoimet laskettiin yhtälöillä 3.15 ja 3.16. Normeerausessa käytettiin kunkin mittausjakson ajalta mitattujen lämpötilojen keskiarvoa, joka vaihteli välillä 14,2–17,3 °C riippuen mittausjakson pituudesta ja ajankohdasta. Esimerkiksi lämpötilasyklin aikana ympäristön lämpötilan keskiarvo oli 17,3 °C.



**Kuva 5.12.** 1,4–23 nm:n kokoisten (pun.) haihtumattomien hiukkasten ja (sin.) kaikkien kokoalueen hiukkasten lukumääräpitoisuuden  $N_{1,4-23 \text{ nm}}$  verrannollisuus hiilidioksidipitoisuuteen.

Haihtumattomien hiukkasten päästökertoimet ovat lähes yhden suuruusluokan verran pienempiä kuin kaikille hiukkasille määritetyt päästökertoimet tarkasteltaessa alle 23 nm:n kokoluokkia taulukossa 5.3. Yli 23 nm:n päästökertoimissa ero haihtumattomien ja kaikkien hiukkasten välillä on pienempi. Haihtumattomille hiukkasille määritetty päästökerroin on hieman päälle puolet kaikille hiukkasille määritetystä arvosta. Tulos vahvistaa vallitsevaa käsitystä siitä, että yli 23 nm:n kokoluokka ajoneuvopäästöissä sisältää suhteessa kaikkiin kokoluokkansa hiukkasiin enemmän haihtumattomia hiukkasia kuin pienemmät kokoluokat. Kuitenkin alle 23 nm:n kokoluokissa kaikille hiukkasille määritettyjen päästökertoimien arvot ovat lähtökohteisesti varsin suuria, minkä vuoksi myös haihtumattomien hiukkasten pitoisuudesta muodostuu merkittävän suuruinen päästökerroin. Kun verrataan esimerkiksi 3–23 nm:n ja yli 23 nm:n haihtumattomien hiukkasten päästölle määritettyjä päästökertoimien arvoja, kokoluokan 3–23 nm päästökerroin on noin kolme kertaa suurempi kuin yli 23 nm:n kokoluokan päästökerroin. Haihtumattomien hiukkasten osalta kokoalueiden 3–23 nm ja yli 23 nm päästökertoimet ovat tuloksista luotettavimmat,



sillä ne on määritetty usean viikon pituiselta aikajaksolta. Tätä vahvistaa myös se, että kahdella eri kaasuanalysaattorilla saadut arvot 3–23 nm:n kokoluokassa ovat varsin lähellä toisiaan.

**Taulukko 5.3.** Mäkelänkadun mittauksista määritetyt päästökertoimet (EF) kaikille hiukkasille ja haihtumattomille hiukkasille. Päästökertoimet on määritetty hyödyn-täen Helsingin seudun ympäristöpalvelujen kaasuanalysaattorin aineistoa. Edellisestä poikkeus on kirjaintunnuksella TTY merkitty rivi, jonka arvo on määritetty suhteessa Tampereen teknillisen yliopiston kaasuanalysaattoriin.

Kokoalue	EF <sub>kaikki</sub> (#/(kg polttoainetta))	EF <sub>haihtumattomat</sub> (#/(kg polttoainetta))	Mittausjakso
1,4–3 nm	$4,8 \times 10^{15}$	$7,6 \times 10^{14}$	22./24.–28.5.
1,4–23 nm	$7,6 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{15}$	22./24.–28.5.
3–23 nm	$2,8 \times 10^{15}$	$4,5 \times 10^{14}$	22.5./27.4.–28.5.
3–23 nm	-	$3,8 \times 10^{14}$	17.5.–28.5. (TTY)
> 23 nm	$2,3 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{14}$	22.5./27.4.–28.5.

Saari *et al.* (2016) määrittivät haihtumattomien hiukkasten päästökertoimia rekka-auton jahtausmittauksissa termodenuuderin avulla. Termodenuuderin ollessa pois päältä mitattiin alle 23 nm:n hiukkasten päästökertoimeksi  $1,1 \times 10^{15}$  #/(kg polttoainetta), kun taas termodenuuderin ollessa päällä päästökerroin oli  $2,9 \times 10^{14}$  #/(kg polttoainetta). Yli 23 nm:n hiukkasten päästökertoimiksi määritettiin vastaavasti  $3,7 \times 10^{14}$  ja  $1,8 \times 10^{14}$  #/(kg polttoainetta). Vaikka tutkimuksen mittaustilanne ja -järjestelmä olivat selvästi erilaiset, lämpökäsittelystä seuranneet muutokset päästökertoimien arvoissa olivat varsin samanlaiset kuin tässä työssä.

**Taulukko 5.4.** Eri tutkimuksista koostetut päästökertoimet ympäristön kaikkien hiukkasten lukumääräpitoisuudelle EF<sub>kaikki</sub> Mäkelänkadulla.

Hiukkaskokoalue	EF <sub>kaikki</sub> (#/(kg polttoainetta))	Tutkimus
1–3 nm	$3,48 \times 10^{15}$	fixed-PSM ja HSY:n LI-COR
1–3 nm	$4,25 \times 10^{15}$	fixed-PSM ja TTY:n LI-COR
1–3 nm	$2,6 \times 10^{15}$	Rönkkö <i>et al.</i> (2017)
1–3 nm	$9,36 \times 10^{14}$	Hietikko <i>et al.</i> (2018)
1–7 nm	$2,73 \times 10^{15}$	Hietikko <i>et al.</i> (2018)
> 1 nm	$4,22 \times 10^{15}$	Hietikko <i>et al.</i> (2018)

Taulukkoon 5.4 on koottu muissa Mäkelänkadulla tehdyissä tutkimuksissa määritettyjen päästökertoimien arvoja. Taulukon vertailumittauksissa näytettä ei ole lämpökäsittely eli päästökertoimet on määritetty kaikkien hiukkasten lukumääräpitoisuudelle.

Taulukoiden 5.3 ja 5.4 päästökertoimien vertailun perusteella CPC-patterimittauksessa määritetyt päästökertoimet ovat suuruusluokaltaan järkeviä. Vertailuaineistoa löytyy

eniten NCA:n kokoluokassa. Tässä kokoluokassa CPC-patterimittauksissa kaikille hiukkasille määritetty päästökerroin on suurempi kuin muissa mittauksissa määritetyt päästökertoimet. Toisaalta myös fixed-PSM:llä mitatut päästökertoimet ovat aiempien tutkimusten arvoja suuremmat, joten toukokuussa 2018 hiukaspäästöt ovat saattaneet olla lähtökohtaisesti suuremmat kuin aiempien tutkimusten aikana. Ero CPC-patterimittausten ja fixed-PSM:n päästökertoimien välillä voi liittyä mittausjaksoihin tai siihen, ettei fixed-PSM:n aineistossa linjahäviöitä oltu huomioitu ja laite oli liitetty toiseen näytteenottosondiin. CPC-patterimittauksissa 3–23 nm:n kaikkien hiukkasten päästökerroin oli lähes sama kuin aiemmassa tutkimuksessa (Hietikko *et al.* 2018) määritetty päästökerroin 1–7 nm:n kokoisille hiukkasille, ja CPC-patterimittausten yli 23 nm:n kaikkien hiukkasten päästökerroin on likimäärin yhtä kertaluokkaa pienempi kuin aiemmassa tutkimuksessa määritetty päästökerroin yhtä nanometriä (1 nm) suuremmille hiukkasille.

## 5.8 Virhelähteet

Tässä luvussa tarkastellaan tuloksiin mahdollisesti vaikuttaneita virhetekijöitä. Eri-laisia virhetekijöitä liittyy sekä aineiston korjaukseen ja analysointiin että kokeellisiin mittauksiin. Koska mittauksissa keskityttiin alle 23 nm:n kokosiin hiukkasiin, linjahäviöt vaikuttivat merkittävästi saatuihin mittaustuloksiin. Häviöiden korjaamisen toimivuutta on arvioitu kappaleen 4.3.3 lopussa.

Aineiston käsittelyssä hyödynnettiin geometrisia keskiarvoja. Geometrisia keskiarvoja laskettaessa jätettiin matemaattisista syistä huomiotta pitoisuudet, joiden arvo oli nolla. Lisäksi eri kokoluokkien pitoisuuksien määrittäminen saattoi paikoin tuottaa negatiivisia arvoja. Poikkeuksellisia arvoja oli kuitenkin vähäisesti, joten ne voitiin jättää huomiotta. Edellä mainitut seikat saattoivat nostaa hieman määritettyjä keskiarvoja.

Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että 1,4–3 nm:n kokoisten kiinteiden hiukkasten mittaukset olivat päteviä vain alle viikon mittaisen jakson ajalta mittauskampanjan loppupuolella. Tämä tarkoittaa sitä, että keskiarvot on muodostettu lyhyeltä aikaväliltä ja ovat riippuvaisia ympäristön olosuhteista. Vuoden 2018 toukokuu oli Helsingissä tavallista lämpimämpi ja lähes sateeton. Mittausten aikana lisäksi CPC10:n yhteys mittaustietokoneeseen katkeili satunnaisesti. Tämä oli harmillista erityisesti siitä syystä, että yhden CPC-patterin laitteen datan puuttuminen esti tiettyjen kokoalueiden pitoisuuden määrittämisen yhtälöissä 4.6–4.9 esitetyllä tavalla. Prosentuaalisesti tarkasteltuna CPC10 mittasi 89 % mittauskampanjan ajasta, kun muut CPC-patterin laitteet mittasivat 99 % samasta ajasta. CPC-patteria käytettäessä olisi tärkeää varmistaa jokaisen erillisen mittalaitteen toimivuus, jotta laitteiden mittaamia pitoisuuksia voidaan verrata toisiinsa koko mittausjaksolta.

Tämän työn suurin epävarmuus liittyy lämpökäsittelyn aiheuttamaan artefaktiin 1,4–3 nm:n kokoluokassa. Artefakti toi virhettä erityisesti yöllä ja hiljaisina aikoina,

jolloin ulkoilman hiukkasia on vähemmän, ja niiden tarjoama kondensaatiopinta-ala on pieni. Artefaktin olemassaolo huomattiin selvästi nollamittauksissa. Lisäksi PSM:n saturaatiovirtauksen ollessa 1,3 l/min havaittiin, että PSM:n mittaama pitoisuus oskilloi näytettä lämmittävän vastuksen lämmityskierron mukaan. Oskilloinnista tunnistettavaa artefaktia on havaittu aiemmin esimerkiksi VPR-mittauksissa (Zheng *et al.* 2011). Artefaktin määrää saatiin laskettua pienentämällä saturaatiovirtauksen asetusarvoa. Artefakti laski myös ajan myötä etenkin lämpötilasyklin alussa.

Lämpötilasyklin alussa, ennen 24.5. tehtyä nollamittausta, artefaktia on voinut esiintyä vielä suhteellisen paljon. Tämä havaittiin nollamittausten lisäksi aikasarjakuvissa, joissa muiden laitteiden mittaamat pitoisuudet laskivat lähes välittömästi lämpötilan noustessa huoneenlämmöstä 300 °C:seen. Nousun aikana PSM:n mitaamassa pitoisuudessa sen sijaan näkyi ensin pieni huippu, minkä jälkeen pitoisuus laski ja alkoi tasoittua. Vaikutus huomattiin vasta 1,4–3 nm:n hiukkasten päästökertoimia laskettaessa, kun hyvin pientä hiilidioksidipitoisuutta vastasi varsin korkea hiukkasten lukumääräpitoisuus. Virheellinen keskiarvoistettu mittapiste poistui, kun hiilidioksidipitoisuuteen vertaaminen aloitettiin vasta päivämäärästä 24.5. eteenpäin. Ennen 1,4–3 nm:n hiukkasten päästökertoimien tutkimista kiinteiden hiukkasten määrittämisessä oli käytetty koko lämpötilasyklin aikaa useissa tulokuvissa. Näin ollen mittausjakson rajoittamista alkamaan vasta 24.5. testattiin myös muille päästöker-toimille ja kokonaispitoisuuksien prosentuaalisille osuuksille. Arvot eivät kuitenkaan muuttuneet merkittävästi, joten tulokuvia ei lähdetty muuttamaan. Valintaan vaikutti myös se, että päivien karsimisen jälkeen datapisteitä olisi ollut ainoastaan muutaman arkipäivän ja viikonlopun ajalta, mikä osaltaan lisää epävarmuutta.

Pienet hiukkaset on vaikeampi haihduttaa, mikä vaikuttaa systeemin haihtuvien yhdisteiden poistotehokkuuteen. Tässä työssä näytelinjan poistotehokkuutta ei testattu erikseen. Aiempien mittausten kokemusten perusteella luotettiin siihen, että laimennus riittää ehkäisemään artefaktin muodostumisen, ja lämpötilan nousu riittää poistamaan haihtuvat hiukkaset. Kuten työssä on jo esitetty, 1,4–3 nm:n kokoluokassa artefakti oli kuitenkin läsnä, vaikka tätä suuremmissa kokoluokissa artefaktiin viittaavia ilmiöitä ei havaittu. Mikäli vastaavaa linjaa käytetään tulevaisuudessa, olisi hyvä testata erikseen linjan haihtuvien hiukkasten poistotehokkuutta.

Lämpötilaa mitattiin 1. ejektorilaimentimen kohdalta. Näytteen viipymäaika matkalla lämpötilasensorilta laitteille oli 0,56–0,77 s riippuen laitteen näyteimusta. Tässä ajassa lämpötila ei ehtinyt juurikaan muuttua, minkä vuoksi viipymäaika ei otettu huomioon lämpötilatietoa yhdistettäessä CPC-patterin mitaamaan pitoisuuteen. Toisaalta lämpötilan kirjauksessa käytettiin ELPI:n ohjelmistoa, joka oli eri tietokoneella kuin CPC-patteri. Aikaleimat laitteiden välillä yhdistettiin ELPI:llä mitattujen kokonaispitoisuuden piikkien perusteella. Tämä tarkoitti 2 sekunnin lisäämistä ELPI:n aikaleimoihin eli 2 sekuntia aiemmin mitattu lämpötila vastasi CPC-patterin pitoisuuden arvoja. Aikaleimojen yhdistämisestä ja viipymääjasta aiheutuva virhe oli suurimmillaan lämpötilasyklin lämmityksen noston aikana, sillä

lämpötila saattoi nousta 280 °C kahdessa minuutissa. Maksimivirheelle laskettiin arvio kertomalla aikaleiman siirron ja viipymääjan suurin erotus 1,44 s lämpötilan muutoksella 280 °C/120 s. Saatu virhe oli suuruudeltaan 3,4 °C, minkä vaikutus työn tuloksiin on varsin pieni.

CPC-patterilinjassa näytteen laimentaminen tuo epätarkkuutta, koska mitatut pitoisuudet pitää korjata erikseen mitatulla laimennuskertoimella. Giechaskiel *et al.* (2017) esittivät luotettavien mittausten vaativan yli 50 %:n läpäisytehokkuuden 10 nm:n hiukkasille. Tämä ehto täyttyy CPC-patterilinjassa kaikissa tilanteissa lukuun ottamatta mittausjärjestelyä, jossa CS oli ejektorilaimentimien välissä.

Tässä työssä ei ole esitelty erikseen mittaustuloksia ajalta, jolloin CS oli asetettu ejektorilaimentimien väliin. Mitattujen kahden päivän keskiarvoistettu vuorokausivaihtelu vaikutti virheelliseltä, sillä mitatuissa pitoisuuksissa ei näkynyt juurikaan liikenteen vaikutusta, ja pitoisuuden huippu oli keskellä päivää. Luultavasti kuuman ejektorilaimentimen esilämmitys ei ollut riittävä tai näyte ehti viilentyä kuuman laimentimen ja CS:n välissä olevissa linjoissa. Lisäksi pienten hiukkasten häviöt CS:ssä olivat suuret, minkä vuoksi häviökorjaukset saattoivat aiheuttaa liioitellun suurien pitoisuuksien pienen muutoksen seurauksena. Tuloksiin voi vaikuttaa myös se, että laimennussuhdetta ei mitattu erikseen CS:n ollessa ejektorilaimentimien välissä. Sen sijaan oletettiin, että laimennussuhde olisi sama kuin 300 °C:seen lämmitetyn ejektorilaimentimen tapauksessa.

## 6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Ajoneuvopäästöjen hiukkaslukumäärän rajoituksissa otetaan tällä hetkellä huomioon yli 23 nm:n kokoiset haihtumattomat hiukkaset. Lukumääräpitoisuuksia tutkittaessa nukleaatiomoodin hiukkaset muodostavat kuitenkin pääosan mitatusta pitoisuudesta. Vaikka alle 23 nm:n päästöhiukkasten tiedetään monissa tapauksissa olevan haihtuvia, myös haihtumattomia hiukkasia on havaittu useissa tutkimuksissa tässä kokoluokassa. Näin ollen alle 23 nm:n hiukkasia on alettu tutkia tarkemmin, jotta hiukkasten ominaisuudet ja mahdollinen rajoittamisen tarve tunnettaisiin paremmin.

Tässä työssä tutkittiin alle 23 nm:n haihtumattomien kiinteiden hiukkasten lukumääräpitoisuuksia katukuilussa tienvarsimittauksissa. Katukuiluissa rakennukset heikentävät päästöjen laimentumista, jonka seurauksena kadulla kulkevat ihmiset voivat altistua korkeille epäpuhtauspitoisuuksille. Mittausympäristön valintaan vaikutti edellä mainitun ominaisuuden lisäksi se, ettei aiempaa tutkimusta alle 23 nm:n haihtumattomien hiukkasten pitoisuudesta mainitussa ympäristössä löytynyt. Tienvarsimittauksissa lukumääräpitoisuudet vaihtelevat tyypillisesti suuresti lyhyellä aikavälillä. Tämän vuoksi mittauksissa käytettiin CPC-patteria, joka mittasi hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuutta sekunnin aikaresoluutiolla. CPC-patteri rakentui kolmesta rinnakkaisesta CPC:stä sekä PSM:n ja CPC:n yhdistelmästä. Laitteiden leikkausrajat olivat 1,4 nm, 3 nm, 10 nm ja 23 nm. Haihtuvien yhdisteiden poistamiseksi näytelinjaan liitettiin kuuma ja kylmä ejektorilaimennin. Monien aiempien tutkimusten tapaan hiukkaset luokiteltiin haihtumattomiksi, mikäli ne olivat olemassa 300 °C:n lämpökäsittelyn jälkeen.

Tehtyjen mittausten perusteella CPC-patteria voidaan pitää toimivana, korkean aikaresoluution tarjoavana laitekokonaisuutena tienvarsimittauksissa. Laite on erityisen hyödyllinen juuri alle 23 nm:n kokoluokan hiukkasten mittauksessa, sillä hiukkasten elinaika on lyhyt, eivätkä pienten hiukkasten pitoisuuspiikit välttämättä erottuisi matalamman aikaresoluution laitteella mitatusta aineistosta kuten DMPS:n datasta. Mikäli tuloksia keskiarvoistetaan, geometrinen keskiarvo sopii aritmeettista keskiarvoa paremmin tienvarressa mitattuun aineistoon CPC-patterimittausten tarkastelun perusteella.

Alle 23 nm:n kokoluokassa linjahäviöt vaikuttivat merkittävästi laitteiden mittauksiin pitoisuuksiin. Tässä työssä linjahäviöt mitattiin ja karakterisoitiin erityisen huolellisesti. Näytelinjan häviöt määritettiin varsinaisten mittausten jälkeen laboratoriossa ja saatuihin mittapisteesiin sovitettiin teoreettisia yhtälöitä noudattava sovite. Häviöt aiheutuivat pääasiassa diffuusiosta ja termoforesista. Näytelinjan läpäisytehokkuudet alle 23 nm:n hiukkasten kokoluokassa olivat paremmat kuin

keskimäärin VPR:llä (Giechaskiel & Martini 2014b). Linjan läpäisy täytti myös esitetyn näkemyksen (Giechaskiel *et al.* 2017), jonka mukaan luotettavat mittaukset edellyttävät yli 50 %:n läpäisyä 10 nm:n hiukkasilla. Kun ejektorilaimentimien väliin asetettiin CS, läpäisytehokkuus laski selvästi, ja erityisesti 1,4–3 nm:n kokoluokassa häviökorjatut mittaustulokset olivat epäluotettavia. Tämä todisti osaltaan, että häviöiden huomioon ottaminen on ensiarvoisen tärkeää. Pienten hiukkasten lukumääräpitoisuutta saatetaan usein aliarvioida tutkimuksissa niiden suurten häviöiden vuoksi.

Näytelinjan laimennuksella pyrittiin vähentämään linjahäviöitä ja ehkäisemään haihtuvien hiukkasten tiivistymistä höyrystymisen jälkeen takaisin hiukkasfaasiin. Näytelinjan avulla mitattiin 3 nm:ä suurempien haihtumattomien hiukkasten pitoisuutta ongelmitta. Lämpökäsittelyyn sisältyy kuitenkin aina riski siitä, että haihtuvat hiukaset saadaan haihdutettua vain osittain tai että lämpökäsittely synnyttää hiukkasia. Tämän vuoksi linjan poistotehokkuutta olisi mielenkiintoista tutkia tulevaisuudessa laboratorioissa esimerkiksi aiemmin tehtyjen tutkimusten tapaan tuottamalla pelkästään haihtuvia hiukkasia (Zheng *et al.* 2011) tai varaamalla hiukkasia ja mittaamalla hiukkasten varausta linjan jälkeen (Amanatidis *et al.* 2018). Mittauksissa käytetty näytelinja on varsin yksinkertainen ja kustannuksiltaan edullinen. Linjan käyttöä voitaisiin laajentaa esimerkiksi ilmakehämittauksiin.

1,4–3 nm:n kokoluokan haihtumattomien hiukkasten mittaukseen liittyi haasteita, ja tulosten epävarmuus on suurin tässä kokoluokassa. Jotta voitaisiin sanoa varmuudella mistä PSM:llä havaittu artefakti oli peräisin ja miten se muodostui, tarvittaisiin lisätutkimuksia. Yksi mahdollisuus on, että artefakti muodostui ejektoriin varastoituneista yhdisteistä, jotka haihtuivat kaasumaisiksi lämmityksen seurauksena ja tiivistyivät tämän jälkeen pienen pieniksi klustereiksi näytelinjassa tai PSM:n sisällä. Havaitun artefaktin määrään vaikutti PSM:n saturaatiovirtauksen asetusarvo sekä mahdollisesti näytelinjan lämmityksen lämpötilan vaihtelu. Mittausten loppupuolella artefaktia esiintyi maltillisemmin, minkä vuoksi kokoluokan 1,4–3 nm pitoisuuksia voitiin tarkastella. Tuolloin PSM:llä mitatun artefaktin häviökorjaamaton kokonaislukumäärä oli nollamittausten aikana likimäärin  $200 \text{ \#/cm}^3$ . Lämpökäsittelyn synnyttämään artefaktiin liittyviä haasteita on kohdattu myös aiemmissa alle 23 nm:n kokoluokkaan keskittyvissä tutkimuksissa (Giechaskiel & Martini 2014b). Tämä työ vahvistaa osaltaan sen, että alle 3 nm:n haihtumattomien hiukkasten mittaaminen on epävarmaa. Toisaalta lämpökäsittelyn artefaktia on esiintynyt tietyissä olosuhteissa jopa alle 10 nm:n kokoluokassa (esim. Giechaskiel *et al.* 2017; Zheng *et al.* 2011; Amanatidis *et al.* 2018), mitä tässä työssä ei havaittu.

Näytelinjan lämmityksen lämpötilaa vaihdeltiin välillä 20–300 °C. Pisimpään mitattiin lämpötilavälin päätepisteissä, mutta myös lämpötiloilla 50 °C, 80 °C, 150 °C ja 265 °C. Hiukkasten lukumääräpitoisuuden voitiin havaita laskevan lämmityksen noustessa 150 °C:seen, mutta selkeämpi pudotus tapahtui vasta siirryttäessä 265 °C:n lämmitykseen. Tämä oli linjassa haihtuvuustutkimusten kanssa, sillä niiden mukaan

erilaiset yhdisteet haihtuvat eri lämpötiloilla (esim. Kreidenweis *et al.* 1998; Huffman *et al.* 2009). Mäkelänkadun mittauksissa esimerkiksi sulfaatit ovat luultavasti haihtuneet vasta 150–265 °C:n lämpötila-asteleella. Lämpötilalla 265 °C mitattiin pääasiassa jopa hieman matalampia pitoisuuksia kuin 300 °C:n lämpötilalla, minkä perusteella 265 °C:n lämpötila näyttäisi riittävän höyrystämään haihtuvat yhdisteet. Lisäksi alhaisemman lämpötilan käyttö saattaisi laskea artefaktin syntymisen mahdollisuutta, mutta 265 °C:n mittapisteiden vähyyden vuoksi asiasta ei voida tässä työssä tehdä varsinaisia päätelmiä. Amanatidis *et al.* (2018) suosittelivat tutkimuksessaan termodenuuderissa 250 °C:n lämpötilan käyttöä 300 °C:n sijaan artefaktin riskin vähentämiseksi, mikä on saman suuntainen edellisen huomion kanssa.

Arkipäivien keskimääräisiä vuorokausivaihteluja tarkasteltaessa huomattiin, että haihtumattomien hiukkasten lukumääräpitoisuus kohosi aamuruuhkan aikaan. Tämä viittaa siihen, että ajoneuvopäästöt sisältävät haihtumattomia, pieniä hiukkasia. Yli 1,4 nm:n haihtumattomien hiukkasten kokonaispitoisuuden huippu oli suuruudeltaan  $5,0 \times 10^4$  #/cm<sup>3</sup>, joka oli noin puolet kaikkien hiukkasten kokonaispitoisuuden huipun arvosta  $1,0 \times 10^5$  #/cm<sup>3</sup>. Iltapäiväruuhkan aikaan ei haihtumattomilla hiukkasilla havaittu selkeää pitoisuuden nousua, mihin saattoi vaikuttaa se, että ruuhka painottui mittausasemalta katsottuna vastakkaiselle puolelle katua. Mitattaessa sekä haihtuvia että haihtumattomia hiukkasia esiintyi iltapäivällä lähes yhtä korkea huippu kuin aamupäivällä. Hiukkaspitoisuutta saattoivat lisätä tuolloin fotokemiallisten reaktioiden seurauksena nukleoituneet haihtuvat hiukkaset.

Yöllä ulkoilman hiukkaset olivat ilmakehän ikääntymisprosesseista johtuen lähtökohteisesti suurempia, ja niiden sisällä saattoi olla pienempi haihtumaton ydin. Aamulla kokovälien 1,4–3 nm, 3–10 nm, 10–23 nm ja yli 23 nm hiukkasten prosentuaaliset osuudet suhteessa kaikkiin mitattuihin hiukkasiin pysyivät samoina, mitattiinpa kaikkia hiukkasia tai pelkästään haihtuvia. Iltapäivällä vaikutti olevan fotokemiallisesti muodostuneita haihtuvia hiukkasia ainakin 3–10 nm:n kokoluokassa, sillä lämmityksen noustessa 150 °C:sta 265 °C:seen kokoluokan prosenttiosuus kaikista mitatuista hiukkasista laski 12 prosenttiyksikköä. Prosentuaalisia osuuksia tarkasteltaessa havaittiin, että haihtumattomista hiukkasista likimäärin 60 % oli 1,4–3 nm:n kokoisia, 20 % oli 3–10 nm:n kokoisia, yli 10 % oli 10–23 nm:n kokoisia ja alle 10 % oli yli 23 nm:n kokoisia. Prosenttiosuudet viittaavat siihen, että tämän hetkiselällä lainsäädännöllä saatetaan mitata alle 10 prosenttia haihtumattomista hiukkasista. Suurinta osaa hiukkasten lukumääräpitoisuudesta ei tällöin säädellä mitenkään.

CPC-patterilla mitattuja pitoisuuksia verrattiin muiden Mäkelänkadulla mitanneiden laitteiden muodostamaan vertailuaineistoon. Hiukkasten lukumääräpitoisuutta mitanneiden laitteiden pitoisuudet olivat pääpiirteittäin linjassa CPC-patterimittausten kanssa. CPC-patterimittauksia vertailtiin myös hiilidioksidipitoisuuden mittauksiin. Alle 23 nm:n hiukkasten pitoisuus korreloi lineaarisesti nousevalla suoralla hiilidioksidipitoisuuksien kanssa, kun hiilidioksidipitoisuus oli ylittänyt taustapitoisuuden.

Hiilidioksidin avulla voitiin näin ollen määrittää hiukkasten lukumääräpäästön päästökerroin. Kokoluokan 3–23 nm haihtumattomien hiukkasten päästökertoimeksi määritettiin kahden eri hiilidioksidianalysaattorin aineiston perusteella  $3,8 \times 10^{14}$  ja  $4,5 \times 10^{14}$  #/(kg polttoainetta). Tämä oli noin kolme kertaa suurempi kuin yli 23 nm:n kokoisille haihtumattomille hiukkasille määritetty päästökerroin. Kuluttua polttoainekiloa kohden vapautuu siis lukumäärällisesti enemmän 3–23 nm:n haihtumattomia hiukkasia kuin yli 23 nm:n kokoisia haihtumattomia hiukkasia. Suhteellisesti yli 23 nm:n kokoluokassa on kuitenkin enemmän haihtumattomia hiukkasia, sillä päästökertoimen arvo laski lämpökäsittelyn seurauksena tässä kokoluokassa vain puoleen, kun taas alle 23 nm:n kokoluokassa ero kaikkien ja haihtumattomien hiukkasten päästökertoimien välillä oli lähes yhden kertaluokan suuruinen.

Lämpötilasyklillä mitattiin Mäkelänkadulla vain yhden viikon ajan, minkä vuoksi olisi mielenkiintoista suorittaa pidempi toistomittaus saatujen tulosten vahvistamiseksi ja ymmärryksen syventämiseksi. Koska PSM:n artefakti väheni lämpötilasyklin aikana, olisi kiinnostavaa selvittää liittyikö muutos lämpötilaeroihin vai muihin tekijöihin. Jatkotutkimuksissa haihtumattomien hiukkasten jakaumaa voitaisiin mitata myös 23 nm:ä suuremmissa kokoluokissa esimerkiksi ELPI:llä, mikä mahdollistaisi jakauman muutoksen tutkimisen laajemmin sekä tarkemman häviökorjauksen tekemisen.



## LÄHTEET

Abdul-Khalek, I. S. & Kittelson, D. B. (1995). Real Time Measurement of Volatile and Solid Exhaust Particles Using a Catalytic Stripper. Teoksessa: SAE Technical Paper, hel. 1995. SAE International.

Airmodus Ltd (2014). nano Condensation Nucleus Counter system, Model A11 nCNC, User Manual, Version 1.83. 70 s.

Amanatidis, S., Ntziachristos, L., Giechaskiel, B., Katsaounis, D., Samaras, Z. & Bergmann, A. (2013). Evaluation of an oxidation catalyst (“catalytic stripper”) in eliminating volatile material from combustion aerosol. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 57, s. 144 – 155.

Amanatidis, S., Ntziachristos, L., Karjalainen, P., Saukko, E., Simonen, P., Kuittinen, N., Aakko-Saksa, P., Timonen, H., Rönkkö, T. & Keskinen, J. (2018). Comparative performance of a thermal denuder and a catalytic stripper in sampling laboratory and marine exhaust aerosols. *Aerosol Science and Technology*, vsk. 52(4), s. 420–432.

An, W. J., Pathak, R. K., Lee, B. H. & Pandis, S. N. (2007). Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 38(3), s. 305 – 314.

Andersson, J., Giechaskiel, B., Muñoz-Bueno, R., Sandbach, E. & Dilara, P. (2007). Particle Measurement Programme (PMP) Light-duty Inter-laboratory Correlation Exercise (ILCE\_LD) Final Report. JRC Scientific and Technical Report, EUR 22775 EN.

Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowiecki, N., Cohn, P., Hüglin, C., Mohr, M., Matter, U., Nyeki, S., Schmatloch, V., Streit, N. & Weingartner, E. (2001). Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 32(4), s. 427 – 442.

Buzea, C., Pacheco, I. I. & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, vsk. 2(4), s. MR17–MR71.

Dekati Ltd (2003). Thermodenuder User Manual, ver. 4.6. 15 s.

The DownToTen Project. Project description, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.12.2018): <http://www.downtoten.com/about>

EU (2016). Komission asetus (EU) 2016/427, annettu 10 päivänä maaliskuuta 2016, asetuksen (EY) N:o 692/2008 muuttamisesta kevyiden henkilö- ja hyötyajoneuvojen päästöjen (Euro 6) osalta. Euroopan unionin virallinen lehti. Saatavissa (viitattu 19.12.2018): <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32016R0427&from=FI>

EY (2007). Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 715/2007, annettu 20 päivänä kesäkuuta 2007, moottoriajoneuvojen tyyppihyväksynnästä kevyiden henkilö- ja hyötyajoneuvojen päästöjen (Euro 5 ja Euro 6) osalta ja ajoneuvojen korjaamiseen ja huoltamiseen tarvittavien tietojen saatavuudesta. Euroopan unionin virallinen lehti. Saatavissa (viitattu 19.12.2018): <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32007R0715&from=EN>

Filippo, A. D. & Maricq, M. M. (2008). Diesel Nucleation Mode Particles: Semivolatile or Solid? *Environmental Science & Technology*, vsk. 42(21), s. 7957–7962.

Flagan, R. C. (1999). On Differential Mobility Analyzer Resolution. *Aerosol Science and Technology*, vsk. 30(6), s. 556–570.

Franco, V., Kousoulidou, M., Muntean, M., Ntziachristos, L., Hausberger, S. & Dilara, P. (2013). “Road vehicle emission factors development: A review”. *Atmospheric Environment*, vsk. 70, s. 84–97.

Gentner, D. R., Jathar, S. H., Gordon, T. D., Bahreini, R., Day, D. A., El Haddad, I., Hayes, P. L., Pieber, S. M., Platt, S. M., Gouw, J. de, Goldstein, A. H., Harley, R. A., Jimenez, J. L., Prévôt, A. S. H. & Robinson, A. L. (2017). Review of Urban Secondary Organic Aerosol Formation from Gasoline and Diesel Motor Vehicle Emissions. *Environmental Science & Technology*, vsk. 51(3), PMID: 28000440, s. 1074–1093.

Giechaskiel, B. & Martini, G. (2014a). Engine Exhaust Solid Sub-23 nm Particles: II. Feasibility Study for Particle Number Measurement Systems. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, vsk. 7, s. 935–949.

Giechaskiel, B. & Martini, G. (2014b). Engine Exhaust Solid Sub-23 nm Particles: II. Feasibility Study for Particle Number Measurement Systems. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, vsk. 7, s. 935–949.

Giechaskiel, B., Dilara, P. & Andersson, J. (2008). Particle Measurement Programme (PMP) Light-Duty Inter-Laboratory Exercise: Repeatability and Reproducibility of the Particle Number Method. *Aerosol Science and Technology*, vsk. 42(7), s. 528–543.

Giechaskiel, B., Manfredi, U. & Martini, G. (2014a). Engine Exhaust Solid Sub-23 nm Particles: I. Literature Survey. *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, vsk. 7, s. 950–964.

Giechaskiel, B., Maricq, M., Ntziachristos, L., Dardiotis, C., Wang, X., Axmann, H., Bergmann, A. & Schindler, W. (2014b). Review of motor vehicle particulate emissions

sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number. *Journal of aerosol science*, vsk. 67, s. 48–86.

Giechaskiel, B., Vanhanen, J., Väkevä, M. & Martini, G. (2017). Investigation of vehicle exhaust sub-23 nm particle emissions. *Aerosol Science and Technology*, vsk. 51(5), s. 626–641.

Giechaskiel, B., Lähde, T., Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Grigoratos, T., Zardini, A., Perujo, A. & Martini, G. (2018). Particle number measurements in the European legislation and future JRC activities. *Combustion Engines*. Vsk. 174(3), s. 3–16.

Gormley, P. & Kennedy, M. (1949). Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences*, vsk. 52, s. 163–167.

Hak, C.S., Hallquist, M., Ljungström, E., Svane, M. & Pettersson, J.B. (2009). A new approach to in-situ determination of roadside particle emission factors of individual vehicles under conventional driving conditions. *Atmospheric Environment*, vsk. 43(15), s. 2481 – 2488.

Harra, J., Mäkitalo, J., Siikanen, R., Virkki, M., Genty, G., Kobayashi, T., Kauranen, M. & Mäkelä, J. M. (2012). Size-controlled aerosol synthesis of silver nanoparticles for plasmonic materials. *Journal of nanoparticle research: an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology*, vsk. 14(6), s. 870.

Helsingin kaupunki (2018). Liikennemääräkartat Helsingin alueelta vuodelta 2017.

Hietikko, R., Kuuluvainen, H., Harrison, R. M., Portin, H., Timonen, H., Niemi, J. V. & Rönkkö, T. (2018). Diurnal variation of nanocluster aerosol concentrations and emission factors in a street canyon. *Atmospheric Environment*, vsk. 189, s. 98 – 106.

Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2nd p. Wiley, New York, USA, 483 s. 483 p.

Housiadas, C. & Drossinos, Y. (2005). Thermophoretic Deposition in Tube Flow. *Aerosol Science and Technology*, vsk. 39(4), s. 304–318.

HSY (2014). Katubulevardien ilmanlaatu- ja terveyshaittaselvitys. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. Saatavissa (viitattu 20.12.2018): [https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/ilmansuojelu/tietoakaupunkisuunnittelijoille/Documents/Katubulevardien%20ilmanlaatuselvitys%20Nykytila\\_HSY.pdf](https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/ilmansuojelu/tietoakaupunkisuunnittelijoille/Documents/Katubulevardien%20ilmanlaatuselvitys%20Nykytila_HSY.pdf)

HSY (2018). Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 2017. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä. Edita Prima Oy. Saatavissa (viitattu 15.10.2018): [https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Raportit/Ilmanlaatu\\_paakaupunkiseudulla\\_vuonna\\_2017.pdf](https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Raportit/Ilmanlaatu_paakaupunkiseudulla_vuonna_2017.pdf)

Huffman, J. A., Docherty, K. S., Aiken, A. C., Cubison, M. J., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Sueper, D., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Ziemann, P. J. & Jimenez, J. L. (2009). Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vsk. 9(18), s. 7161–7182.

Ilmatieteen laitos (2018). Ilmastokatsaus: Toukokuun 2018 kuukausikatsaus, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 23.10.2018): <http://www.ilmastokatsaus.fi/2018/06/04/toukokuun-2018-kuukausikatsaus/>

Innovation and Networks Executive Agency (INEA), European Commission. SUREAL-23 - Understanding and measuring SUB-23 nm particle emissions from direct injection engines including REAL driving conditions, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.12.2018): <https://ec.europa.eu/inea/en/horizon-2020/projects/h2020-transport/green-vehicles/sureal-23>

Jung, H., Durbin, T., Johnson, K. & Zheng, Z. (2012). Measurement of Diesel Solid Nanoparticle Emissions Using a Catalytic Stripper for Comparison to Europe's PMP Protocol. California Air Resources Board, Final Report, ARB Contract 08-302.

Kalliokoski, J., Timonen, H., Kuuluvainen, H., Hietikko, R., Isotalo, M., Kuittinen, N., Aurela, M., Niemi, J., Keskinen, J. & Rönkkö, T. (2018). The volatility and chemical composition of submicron particles in a street canyon in Helsinki. Teoksessa: Clusius, P., Enroth, J. & Lauri, A. (toim.), Proceedings of the NOSA-FAAR Symposium 2018, 2018. Aerosolitutkimusseura r.y., Finnish Association for Aerosol Research c/o University of Helsinki, Department of Physics, REPORT SERIES IN AEROSOL SCIENCE 208.

Kangasluoma, J., Kuang, C., Wimmer, D., Rissanen, M. P., Lehtipalo, K., Ehn, M., Worsnop, D. R., Wang, J., Kulmala, M. & Petäjä, T. (2014). Sub-3 nm particle size and composition dependent response of a nano-CPC battery. *Atmospheric Measurement Techniques*, vsk. 7(3), s. 689–700.

Kangasluoma, J., Ahonen, L., Attoui, M., Vuollekoski, H., Kulmala, M. & Petäjä, T. (2015). Sub-3 nm Particle Detection with Commercial TSI 3772 and Airmodus A20 Fine Condensation Particle Counters. *Aerosol Science and Technology*, vsk. 49(8), s. 674–681.

Karjalainen, P. (2014). Vehicle nanoparticle emissions under transient driving conditions. Tampere University of Technology, Tampere University of Technology. Publication. Awarding institution: Tampere University of Technology.

Karjalainen, P., Timonen, H., Saukko, E., Kuuluvainen, H., Saarikoski, S., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Bloss, M., Dal Maso, M., Simonen, P., Ahlberg, E., Svenningsson, B., Brune, W. H., Hillamo, R., Keskinen, J. & Rönkkö, T. (2016). Time-resolved characterization of secondary particle formation from a gasoline passenger

car. 20th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles. Saatavissa (viitattu 8.1.2019): [http://www.nanoparticles.ch/2016\\_ETH-NPC-20.html](http://www.nanoparticles.ch/2016_ETH-NPC-20.html)

Khoder, M. (2002). Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere*, vsk. 49(6), s. 675 – 684.

Kittelson, D., Watts, W. & Johnson, J. (2004). Nanoparticle emissions on Minnesota highways. *Atmospheric Environment*, vsk. 38, s. 9–19.

Kittelson, D., Watts, W. & Johnson, J. (2006). On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols—Part1: Summary of diesel engine results. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 37(8), s. 913 – 930.

Kittelson, D. B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 29(5), s. 575 – 588.

Kotzick, R. & Niessner, R. (1999). The effects of aging processes on critical supersaturation ratios of ultrafine carbon aerosols. *Atmospheric Environment*, vsk. 33(17), s. 2669 – 2677.

Kreidenweis, S. M., McInnes, L. M. & Brechtel, F. J. (1998). Observations of aerosol volatility and elemental composition at Macquarie Island during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vsk. 103(D13), s. 16511–16524.

Kroll, J. H. & Seinfeld, J. H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, vsk. 42(16), s. 3593 – 3624.

Kulkarni, P., Baron, P. & Willeke, K. (2011). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Wiley.

Kulmala, M. & Kerminen, V. M. (2008). On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research*, vsk. 90(2), 17th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, s. 132 – 150.

Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V., Birmili, W. & McMurry, P. (2004). *Journal of Aerosol Science*, vsk. 35(2), s. 143–176.

Kulmala, M., Mordas, G., Petäjä, T., Grönholm, T., Aalto, P. P., Vehkamäki, H., Hienola, A. I., Herrmann, E., Sipilä, M., Riipinen, I., Manninen, H. E., Hämeri, K., Stratmann, F., Bilde, M., Winkler, P. M., Birmili, W. & Wagner, P. E. (2007). The condensation particle counter battery (CPCB): A new tool to investigate the activation properties of nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 38, s. 289–304.

- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S. & Britter, R. (2010). A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment*, vsk. 44(39), s. 5035 – 5052.
- Lin, J. S. & Tsai, C. J. (2003). Thermophoretic deposition efficiency in a cylindrical tube taking into account developing flow at the entrance region. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 34(5), s. 569–583.
- Lähde, T., Rönkkö, T., Virtanen, A., Schuck, T. J., Pirjola, L., Hämeri, K., Kulmala, M., Arnold, F., Rothe, D. & Keskinen, J. (2009). Heavy Duty Diesel Engine Exhaust Aerosol Particle and Ion Measurements. *Environmental Science & Technology*, vsk. 43(1), s. 163–168.
- Maher, B. A., Ahmed, I. A. M., Karloukovski, V., MacLaren, D. A., Foulds, P. G., Allsop, D., Mann, D. M. A., Torres-Jardón, R. & Calderon-Garciduenas, L. (2016). Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vsk. 113(39), s. 10797–10801.
- Mayer, A. C., Ulrich, A., Czerwinski, J. & Mooney, J. J. (2010). Metal-Oxide Particles in Combustion Engine Exhaust. Teoksessa: SAE Technical Paper, huh. 2010. SAE International.
- Messerer, A., Niessner, R. & Pöschl, U. (2003). Thermophoretic deposition of soot aerosol particles under experimental conditions relevant for modern diesel engine exhaust gas systems. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 34(8), s. 1009 – 1021.
- Nel, A., Xia, T., Mädler, L. & Li, N. (2006). Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science*, vsk. 311(5761), s. 622–627.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E. & Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, vsk. 113(7), s. 823–839.
- Pajunoja, A. (2012). Itämerellä liikennöivien matkustaja-alusten pakokaasupäästöjen koostumus ja lähileviäminen. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- PEMs4Nano - Uniresearch. Introduction, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.12.2018): <http://www.pems4nano.eu/project/introduction/>
- Philippin, S., Wiedensohler, A. & Stratmann, F. (2004). Measurements of non-volatile fractions of pollution aerosols with an eight-tube volatility tandem differential mobility analyzer (VTDMA-8). *Journal of Aerosol Science*, vsk. 35(2), s. 185 – 203.
- Pope III, C. A. & Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, vsk. 56(6), s. 709–742.

- Rönkkö, T., Kuuluvainen, H., Karjalainen, P., Keskinen, J., Hillamo, R., Niemi, J. V., Pirjola, L., Timonen, H. J., Saarikoski, S., Saukko, E., Järvinen, A., Silvennoinen, H., Rostedt, A., Olin, M., Yli-Ojanperä, J., Nousiainen, P., Kousa, A. & Dal Maso, M. (2017). Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vsk. 114(29), s. 7549–7554.
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Kannosto, J., Keskinen, J., Lappi, M. & Pirjola, L. (2007). Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle. *Environmental Science & Technology*, vsk. 41(18), s. 6384–6389.
- Saari, S., Karjalainen, P., Ntziachristos, L., Pirjola, L., Matilainen, P., Keskinen, J. & Rönkkö, T. (2016). Exhaust particle and NO<sub>x</sub> emission performance of an SCR heavy duty truck operating in real-world conditions. *Atmospheric Environment*, vsk. 126, s. 136 – 144.
- Salmi, J., Laukkanen, E., Hellsten, A. & Lovén, K. (2014). Kaupunkibulevardien ilmanlaatuselvitys. Konsulttityö: Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatu ja energia - Asiantuntijapalvelut. Helsingin kaupunkisuunnitteluviraston yleissuunnitteluosaston selvityksiä 2014:29, 89 s. Saatavissa (viitattu 15.1.2019): [http://www.hel.fi/hel2/ksv/julkaisut/yos\\_2014-29.pdf](http://www.hel.fi/hel2/ksv/julkaisut/yos_2014-29.pdf)
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Third edition. John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Semmler-Behnke, M., Lipka, J., Wenk, A., Hirn, S., Schäffler, M., Tian, F., Schmid, G., Oberdörster, G. & Kreyling, W. G. (2014). Size dependent translocation and fetal accumulation of gold nanoparticles from maternal blood in the rat. *Particle and Fibre Toxicology*, vsk. 11(1), s. 33.
- Swanson, J. & Kittelson, D. (2010). Evaluation of thermal denuder and catalytic stripper methods for solid particle measurements. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 41(12), s. 1113 – 1122.
- Swanson, J., Larson, C., Kittelson, D., Bergmann, A., Giechaskiel, B. & Twigg, M. (2011). Design and Evaluation of a Mini Catalytic Stripper. 15th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zürich, Switzerland. Saatavissa (viitattu 25.1.2019): [www.nanoparticles.ch/archive/2011\\_Swanson\\_PO.pdf](http://www.nanoparticles.ch/archive/2011_Swanson_PO.pdf)
- UN/ECE (2011). Yhdistyneiden Kansakuntien Euroopan talouskomission (UN/ECE) sääntö nro 49 – Yhdenmukaiset vaatimukset, jotka koskevat ajoneuvoissa käytettävien puristussytytysmoottoreiden kaasumaisten ja hiukasmaisten päästöjen sekä ajoneuvoissa käytettävien maa- tai nestekaasulla toimivien kipinäsytytysmoottoreiden kaasumaisten päästöjen rajoittamiseksi toteutettavia toimenpiteitä. Euroopan unionin virallinen lehti. Saatavissa (viitattu 24.1.2018): [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:42011X0708\(01\)&from=FI](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:42011X0708(01)&from=FI)

- Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H. E., Siivola, E., Petäjä, T. & Kulmala, M. (2011). Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology*, vsk. 45(4), s. 533–542.
- Vanhanen, J., Svedberg, M., Miettinen, E., Salo, J. & Väkevä, M. (2017). Dekati Diluter characterization in the 1-20 nm particle size range. European Aerosol Conference 2017, Zurich, Abstract T395N2f0. Saatavissa (viitattu 11.2.2019): <http://www.gaef.de/eac2017/EAC2017abstracts/T305/T305N2f0.pdf>
- Vardoulakis, S., Fisher, B., Pericleous, K. & Gonzalez-Flesca, N. (2003). Modelling air quality in street canyons: A review. *Atmospheric Environment*, vsk. 37, s. 155–182.
- Walker, K., Homsy, G. & Geyling, F. (1979). Thermophoretic deposition of small particles in laminar tube flow. *Journal of Colloid And Interface Science*, vsk. 69(1), s. 138–147.
- Wehner, B., Philippin, S. & Wiedensohler, A. (2002). Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 33(7), s. 1087 – 1093.
- Wehner, B., Philippin, S., Wiedensohler, A., Scheer, V. & Vogt, R. (2004). Variability of non-volatile fractions of atmospheric aerosol particles with traffic influence. *Atmospheric Environment*, vsk. 38(36), s. 6081 – 6090.
- Wehner, B., Petäjä, T., Boy, M., Engler, C., Birmili, W., Tuch, T., Wiedensohler, A. & Kulmala, M. (2005). The contribution of sulfuric acid and non-volatile compounds on the growth of freshly formed atmospheric aerosols. *Geophysical Research Letters*, vsk. 32(17).
- Welcome to CLOUD (Cosmics Leaving OUtdoor Droplets): Instruments - CPC Battery. CERN, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 21.1.2019): <http://cloud.web.cern.ch/content/cpc-battery>
- Wimmer, D., Lehtipalo, K., Franchin, A., Kangasluoma, J., Kreissl, F., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Mikkilä, J., Petäjä, T., Riccobono, F., Vanhanen, J., Kulmala, M. & Curtius, J. (2013). Performance of diethylene glycol-based particle counters in the sub-3 nm size range. *Atmospheric Measurement Techniques*, vsk. 6(7), s. 1793–1804.
- Wolff, H. & Perry, L. (2010). Policy Monitor: Trends in Clean Air Legislation in Europe: Particulate Matter and Low Emission Zones. *Review of Environmental Economics and Policy - REV ENV ECON POLICY*, vsk. 4.
- Yamada, H., Funato, K. & Sakurai, H. (2015). Application of the PMP methodology to the measurement of sub-23 nm solid particles: Calibration procedures, experimental



uncertainties, and data correction methods. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 88, s. 58–71.

Yli-Ojanperä, J. (2012). Calibration of Aerosol Instruments in a Wide Particle Size Range, väitöskirja. Tampere University of Technology, Publication 1079, 41 s.

Yli-Tuomi, T., Aarnio, P., Pirjola, L., Mäkelä, T., Hillamo, R. & Jantunen, M. (2005). Emissions of fine particles, NO<sub>x</sub>, and CO from on-road vehicles in Finland. *Atmospheric Environment - ATMOS ENVIRON*, vsk. 39, s. 6696–6706.

Zhang, D. & Zhang, R. (2005). Laboratory Investigation of Heterogeneous Interaction of Sulfuric Acid with Soot. *Environmental Science & Technology*, vsk. 39(15), PMID: 16124308, s. 5722–5728.

Zheng, Z., Johnson, K., Liu, Z., Durbin, T., Hu, S., Huai, T. & Kittelson, David B. adn Jung, H. (2011). Investigation of solid particle number measurement: Existence and nature of sub-23 nm particles under PMP methodology. *Journal of Aerosol Science*, vsk. 42, s. 883–897.

Zhu, Y., Hinds, W. C., Kim, S., Shen, S. & Sioutas, C. (2002). Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, vsk. 36(27), s. 4323 – 4335.

## LIITE A: CPC-PATTERIMITTAUSTEN AIKAJANA

Pvm.	Mittausjärjestely	Näytteen lämpötila kuumassa ejektorissa (°C)	Lämpötilan tiedonkeruu	PSM:n saturaatiovirtaus (lpm)	Muu huomio
27.4.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
28.4.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
29.4.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
30.4.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	Monet vapaalla (ma)
1.5.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	Vappu, lomapäivä
2.5.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
3.5.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
4.5.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
5.5.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
6.5.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
7.5.	h + c	300	pois <sup>1</sup>	1,3	
8.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,3	
9.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,3	
10.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,3	Helatorstai, lomapäivä
11.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,3	Monet vapaalla (pe)
12.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,3	
13.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,3	
14.5.	h + c	20	päällä <sup>1</sup>	1,3	Kaukokulkeuma, mittaus- aseman lämpötila koholla
15.5.	h + c	20	päällä <sup>1</sup>	1,3	Kaukokulkeuma
16.5.	h + c / DR	300	päällä <sup>1</sup>	1,0	Kaukokulkeuma
17.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
18.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
19.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
20.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
21.5.	h + c	300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
22.5.	h + c	20-300	päällä <sup>1</sup>	1,0	Steppimittaus
23.5.	h + c	20-300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
24.5.	h + c	20-300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
25.5.	h + c	20-300	päällä <sup>1</sup>	1,0	Steppimittaus
26.5.	h + c	20-300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
27.5.	h + c	20-300	päällä <sup>1</sup>	1,0	
28.5.	CS / DR	~300	päällä <sup>2</sup>	1,0	
29.5.	CS	~300	päällä <sup>2</sup>	1,0	
30.5.	CS	~300	päällä <sup>3</sup>	1,0	
31.5.	CS	~300	päällä <sup>3</sup>	1,0	

Selitteet:

h + c = Kuuma ja kylmä ejektori

DR = Laimennussuhdemittaus

CS = Katalyyttinen erotin (CS) kuuman ja kylmän ejektorin välissä

<sup>1</sup>Termopari kuumen ejektorin sisällä

<sup>2</sup>Termopari kuumen ejektorin jälkeisessä poistossa

<sup>3</sup>Termopari mahdollisimman lähellä CS:ää sisääntulo-  
puolelta