

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Polttoperäisten päästöjen ja
nanohiukkasten haitallisuuden
määrittäminen uudella tutkimus-
menetelmällä (POPE)**

**Itä-Suomen Yliopisto
3.12.2014**

Raportti 7/2014

16A0913-E0153

Mittausraportti

HIUKKAS- JA TOKSISUUSMITTAUKSET SELLUTEHTAAN SOODAKATTILASTA JA LÄMPÖLAITOKSEN HAKEKATTILASTA

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos, Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorio

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos, Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Ilmatieteen laitos, Kuopion yksikkö

Hanna Koponen

Miika Kortelainen

Pasi Jalava

Oskari Uski

Stefanie Kasurinen

Ilpo Nuutinen

Kari Kuuspalo

Jarkko Tissari

Ari Leskinen

Kari Lehtinen

Jorma Jokiniemi

Maija-Riitta Hirvonen

Esipuhe

Tämä raportti on osa Tekesin julkisen tutkimuksen projektia ” Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)” Päättönumero 40469/10.

Hankkeen tavoitteena oli selvittää soodakattilan ja hakekattilan hiukkaspäästöjen kemiallisen koostumuksen ja toksikologisten ominaisuuksien välistä yhteyttä.

Hankkeessa kerättiin hiukkasnäytteet sellutehtaan soodakattilan savukaasuista 26.–30.11.2012 välisenä aikana ja lämpölaitoksen hakekattilan savukaasuista 27.2–6.3.2013 välisenä aikana. Näytteistä analysoitiin hiukkaspitoisuudet, kokojakaumat ja kemiallinen koostumus sekä toksikologiset vasteet.

Kuopiossa 18.8.2014.

Jorma Jokiniemi

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos

Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorio

Professori

Maija-Riitta Hirvonen

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos

Inhalaatiotoksikologian laboratorio

Professori

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO.....	4
2.	MITTAUKSET JA ANALYYSIT	4
2.1.	Mittausjärjestelyt	4
2.2.	Näytteiden käsittely	7
2.3.	Päästöjen määrittäminen	8
2.4.	Hiukkasanalyysit	8
2.5.	Toksikologiset analyysit	9
3.	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	13
3.1.	PM ₁ -päästöt	13
3.2.	Hiukkasten koostumus.....	15
3.3.	Toksikologiset analyysit	18
4.	JOHTOPÄÄTÖKSET	22

1. JOHDANTO

Soodakattilan hiukkasnäytteet kerättiin 26. – 30.11.2012 sellutehtaan soodakattilan savukaasuista kahdesta pisteestä: (1) välittömästi sähkösuodattimen jälkeen ja (2) savukaasupesurin (yksivaiheinen, jokivettä käyttävä pesuri (liite 6)) jälkeen. Hakekattilan hiukkasnäytteet kerättiin 27.2–6.3.2013 lämpölaitoksen hakekattilan savukaasuista kahdesta pisteestä, ennen ja jälkeen sähkösuodattimen (ESP). Näytteistä laskettiin PM₁-päästöt (alle 1 µm kokoiset hiukkaset) sekä kokonaispäästöt. Lisäksi analysoitiin polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) ja alkuaine- ja ionikoostumus. Päästöjen lisäksi tutkittiin hiukkasnäytteiden aiheuttamia toksikologisia vasteita.

2. MITTAUKSET JA ANALYYSIT

2.1. Mittausjärjestelyt

Soodakattilan mittaukset suoritettiin sellutehtaalla 26.–30.11.2012. Hiukkasnäytteitä otettiin kahdesta eri näytteenottopisteestä, niistä ensimmäinen sijaitsee savukaasukanavassa välittömästi sähkösuodattimen jälkeen ja toinen pesurin jälkeen savupiipussa. Sähkösuodattimen jälkeen kerättiin yhteensä kuusi näytettä, jotka yhdistettiin analyysijä varten kahdeksi uutoksi (SOODA A ja SOODA B). Savukaasupesurin jälkeen kerätyt kolme näytettä yhdistettiin yhdeksi uutoksi (SOODA Pesuri).

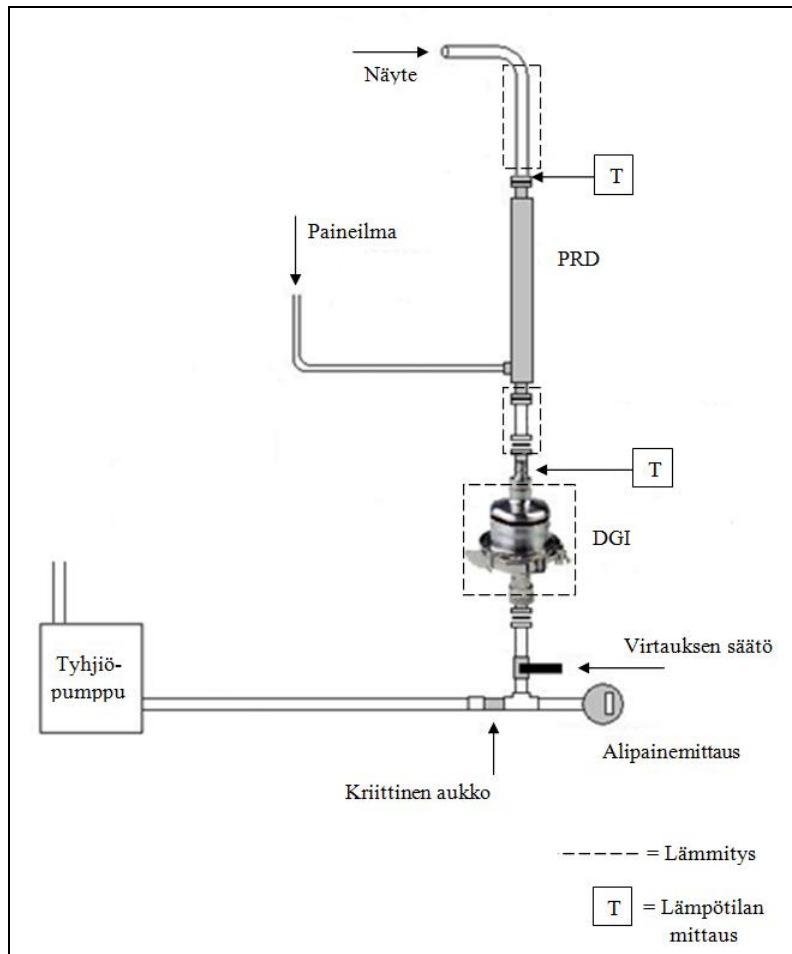
Hakekattilan mittaukset suoritettiin lämpölaitoksella 27.2–6.3.2013. Laitoksen teho oli mittaushetkellä noin 3-4 MW, kun kattilan nimellisteho on 10 MW. Hiukkasnäytteitä otettiin hakekattilan savukaasusta ennen sähkösuodatinta ja sähkösuodattimen jälkeen. Ennen sähkösuodatinta kerättiin neljä näytettä, jotka yhdistettiin analyysijä varten kahdeksi uutoksi. Näytteeseen ”HAKE ennen ESP PM1” uutettiin alle 1 µm kokoiset hiukkaset ja näytteeseen ”HAKE ennen ESP TSP” uutettiin kaikki hiukkaskoot. Sähkösuodattimen jälkeen kerättiin seitsemän näytettä, jotka yhdistettiin näytteeksi ”HAKE jälkeen ESP TSP”.

Hiukkasnäytteet kerättiin DGI-keräimellä (Dekati Gravimetric Impactor). DGI on viisiasteinen gravimetrinen kaskadi-impaktori, jolla pystytään keräämään toksikologisten analyysien vaatimia suuria näytemääriä (Ruusunen ym. 2011). DGI jaottelee hiukkaset viiteen kokoluokkaan aerodynaamisen halkaisijan mukaan (>2,5 µm, 2,5-1 µm, 1-0,5 µm, 0,5-0,2 µm ja <0,2 µm). Keräysalustoina DGI:ssa käytettiin teflonsuodattimia (PTFE, valmistaja Millipore, huokoskoko 3 µm, mallit FSLW04700 ja FSLW09025).

Näytteen laimentamiseen käytettiin huokoisen putken laimenninta (PRD) (Lyyränen ym. 2004), johon syötettiin paineilmaa. Soodakattilamittauksissa paineilma tuotettiin sellutehtaan laitteistolla ja se puhdistettiin öljypisaroista ja hiukkasista paineilmalinjaan asennetulla säädettävällä Wilkerson paineenalennin/pisarasuodattimella ja Wilkerson aktiivihiihi-suodattimella. Sähkösuodattimen jälkeisissä näytteenotoissa käytettiin jokaisen keräyksen aikana noin kaksinkertaista laimennusta. Pesurin jälkeisissä näytteenotoissa laimennusta jouduttiin nostamaan savukaasun runsaan kosteuden vuoksi noin seitsenkertaiseksi. Hakekattilamittauksissa paineilma tuotettiin lämpölaitoksen laitteistolla. Se kuivattiin

Winkler-kuivaimella ja puhdistettiin öljypisaroista ja hiukkasista paineilmalinjaan asennetulla säädettävällä Wilkerson paineenalennin/pisarasuodattimella ja Wilkerson aktiivihilisuodattimella. Näytteenotossa käytettiin noin viisikertaista laimennusta.

Hiukkaskeräyksen mittausjärjestely on esitetty kuvassa 1. Soodakattilamittauksissa näytelinja lämmitettiin ennen laimenninta 110 °C:n lämpötilaan. Lisäksi DGI ja laimentimen jälkeinen linja lämmitettiin 60 °C:n lämpötilaan. Hakekattilamittauksissa näytelinjan lämpötila ennen laimenninta oli n. 90 °C. DGI:n lämpötila oli n. 63 °C. Laimennusilman tilavuusvirtaus säädettiin ennen keräystä sopivaksi. Kokonaisvirtaus (näytevirtaus + laimennusilma) pidettiin keräyksen ajan noin 70 l/min säätämällä virtausta neulaventtiilin avulla siten, että alipaine ennen kriittistä aukkoa pysyi vakiona (Kuva 1). Ennen sähkösuodatinta alipaineen kasvaessa niin suureksi, ettei sitä voinut enää venttiiliä säätämällä rajoittaa katsottiin DGI:n pohjasuodattimen täyttyneen ja keräys lopetettiin. Hakekattilan sähkösuodattimen jälkeisessä keräyksessä suodattimet eivät täyttyneet. Soodakattilan keräysten pituudet vaihtelivat sähkösuodattimen jälkeisissä näytteenotoissa 120 minuutista 155 minuuttiin ja pesurin jälkeisissä keräyksissä näytettä otettiin pisimmillään yli 17 tuntia. Hakekattilan keräysten pituudet vaihtelivat ennen sähkösuodatinta 47 minuutista 73 minuuttiin ja sähkösuodattimen jälkeen 555 minuutista 902 minuuttiin. Keräysten välissä DGI puhdistettiin 70 %:lla etanoliliuoksella.



Kuva 1. Hiukkasmittausjärjestelmä.

Soodakattilan näytteet kerättiin taulukon 1 mukaisesti. Lisäksi analyysihin otettiin mukaan kaksi blank- eli kontrollinäytettä. Blank-näytteenotossa osat asetetaan keräimeen kuten tavallisesti, mutta näytettä ei kerätä.

Taulukko 1. Soodakattilasta kerätyt näytteet

Päivämäärä	Mittauspiste	Näyte	Keräysaika
26.11.2012	Sähkösuodatin	POPE019	klo 15:23–17:53
26.11.2012	Sähkösuodatin	POPE020	klo 18:00–20:30
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE021	klo 10:10–12:10
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE022	klo 12:25–15:00
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE023	klo 15:15–17:30
27.11.2012	Sähkösuodatin	POPE024	klo 17:35–20:05
28.11.2012	Pesuri	POPE026	klo 14:11–21:01
28.–29.11.2012	Pesuri	POPE027	klo 21:15–9:15
29.–30.11.2012	Pesuri	POPE031	klo 21:25–15:00

Näytteet yhdistettiin seuraavasti:

- POPE019, POPE020 ja POPE021 yhdistettiin näytteeksi SOODA A
- POPE022, POPE023 ja POPE024 yhdistettiin näytteeksi SOODA B

- POPE026, POPE027 ja POPE031 yhdistettiin näytteeksi SOODA Pesuri
- Blank-näytteet: SOODA Blank ja SOODA Blank 2

Hakekattilan näytteet kerättiin taulukon 2 mukaisesti. Lisäksi analyysieihin otettiin mukaan kaksi blank- eli kontrollinäytettä.

Taulukko 2. Hakekattilasta kerätyt näytteet.

Päivämäärä	Mittauspiste	Näyte	Keräysaika
27.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE061	klo 10.05-20.40
27.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE062	klo 21.00-10.05
28.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE063	klo 10.20-10.43
28.2.2013	ESP:n jälkeen	POPE064	klo 19.55-11.15
1.3.2013	ESP:n jälkeen	POPE065	klo 11.30-21.10
1.3.2013	ESP:n jälkeen	POPE066	klo 21.35-11.50
1.3.2013	ESP:n jälkeen	POPE072	klo 22.00-11.05
5.3.2013	ennen ESP	POPE043	klo 18.50-19.37
6.3.2013	ennen ESP	POPE044	klo 8.45-9.55
6.3.2013	ennen ESP	POPE045	klo 10.05-11.02
6.3.2013	ennen ESP	POPE046	klo 11.20-12.10
6.3.2013	ennen ESP	POPE048	klo 13.47-15.00
6.3.2013	ennen ESP	POPE042	klo 15.15-16.16
6.3.2013	ennen ESP	POPE077	klo 16.29-17.23
6.3.2013	ennen ESP	POPE078	klo 17.32-18.21
-	Blank	POPE047	-
-	Blank	POPE069	-

Näytteet yhdistettiin seuraavasti:

- POPE043 ja POPE048 yhdistettiin (tasot 1,2 ja 3) näytteeksi HAKE ennen ESP PM1
- POPE042 ja POPE077 yhdistettiin (kaikki tasot) näytteeksi HAKE ennen ESP TSP
- POPE061, POPE062, POPE063, POPE064, POPE065, POPE066 ja POPE072 yhdistettiin (kaikki tasot) näytteeksi HAKE jälkeen ESP TSP
- POPE047 (kaikki tasot) näytteeksi HAKE Blank
- POPE069 (kaikki tasot) näytteeksi HAKE Blank 2

2.2. Näytteiden käsittely

Suodattimet punnittiin täysmikrova'alla (tarkkuus 10 µg) ennen ja jälkeen keräyksen hiukkasmassan määrittämiseksi. Suodattimet säilytettiin -20 °C:ssa keräysten ja punnitusten välillä. Hiukkaset uutettiin suodattimilta metanoliin ultraäänivesihauteessa ja uutos jaettiin lasiputkiin massaperusteisesti. Ylimääräinen

metanoli haihdutettiin hiukkasnäytteistä pois typpivirrassa. Näytteet säilytettiin -20 °C:ssa toksisuuskokeita ja kemiallisia analyysejä varten.

2.3. Päästöjen määrittäminen

Soodakattilan päästöjen laskemisessa käytettiin sellutehtaan toimittamia arvoja savukaasun kosteudelle ja happipitoisuudelle. Pitoisuudet (mg/m^3) normitettiin 3 % happeen, 0 °C lämpötilaan ja kuivaan savukaasuun. Tulokset laskettiin myös massana tuotettua energiayksikköä kohti (mg/MJ), laskennassa käytettiin mustalipeän tehollisena lämpöarvona kiinteää arvoa 10,7 MJ/kg.

Hakekattilan päästöjen laskemisessa käytettiin edellisissä mittauksissa mitattuja arvoja savukaasun kosteudelle (Kaivosoja ym. 2013). Happipitoisuudelle ja savukaasun lämpötilalle käytettiin lämpölaitoksen mittaamia arvoja. Pitoisuudet (mg/m^3) normitettiin 6 % happeen, 0 °C lämpötilaan ja kuivaan savukaasuun. Tulokset laskettiin myös massana tuotettua energiayksikköä kohti (mg/MJ), laskennassa käytetty hakkeen tehollinen lämpöarvo laskettiin lämpölaitoksen ilmoittaman polttoaineen kosteuspitoisuuden avulla.

2.4. Hiukkasanalyysit

PAH-analyysit

Näytteiden uutto aloitettiin lisäämällä Kimax-putkiin 1 ml dikloorimetaania, minkä jälkeen näytteitä pidettiin kylmiössä yön yli. Seuraavaksi näytteisiin lisättiin 0,5 ml:a (500 nanogrammaa) sisäistä deuterioitua PAH-standardia (tuote Z-014J, AccuStandard Inc.) sekä 2 ml:a dikloorimetaania. Näytteitä uutettiin ultraäänellä 15 minuutin ajan. Näytteisiin lisättiin 15 tippaa nonaania. Putkissa oleva dikloorimetaani haihdutettiin typpivirrassa niin, että näytteen tilavuudeksi jäi noin 100 μl , tämän jälkeen näytteisiin lisättiin 2 ml heksaania. Näytteiden heksaaniuutteille tehtiin kolonnikromatografinen puhdistus alumiinioksidikolonnila. Alumiinioksidikolonnit esikäsiteltiin valuttamalla niiden läpi noin 10 ml heksaania, minkä jälkeen näytteet välittömästi eluoiittiin kolonnien läpi. Kolonnit puhdistettiin ensin noin 10 ml:lla heksaania ja sitten noin 10 ml:lla dikloorimetaania omiin kimax-putkiinsa, jolloin PAH-yhdisteet eluoituivat kolonnien läpi. Lopuksi näytteiden dikloorimetaanifraktiot haihdutettiin vielä typpivirtauksessa noin 100 μl :an ja siirrettiin vial-pulloihin. Nollanäyte tehtiin käsittelemällä tyhjä Kimax-putki kuten edellä.

Näytteiden ajoon käytettiin kaasukromatografi-massaselektiivinen detektor – laitteistoa (6890N GC-5973 INERT MSD, Agilent Technologies) ja valittujen ionien seuranta (SIM). Kvantitointi tehtiin sisäisen standardin menetelmällä (naftaleeni-d8, asenafteeni-d10, fenantreeni-d10, kryseeni-d12 ja peryleeni-d12). Ulkoisena standardina ajoissa käytettiin 30 PAH -yhdisteen standardiliuosta, joka sisälsi myös käytetyn sisäisen standardin. Menetelmän määrittämisraja on 0,1 ng/mg.

Alkuaineiden ja ionien määrittäminen

Alkuaineet ja ionit analysoitiin Eurofins Scientific Finland Oy:n laboratoriossa. Alkuaineet (Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi, Th, U) määritettiin ICP-MS (Inductive Coupled Plasma – Mass spectrometer) –menetelmällä (laite Agilent 7700), standardin EN ISO 17294-2 mukaisesti. Ionit (anionit) (Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-}) määritettiin IC (Ion Chromatography) menetelmällä (laite Metrohm, malli Compact 882 ICplus, kolonni Metrosep a SUPP5-150/4.0), standardin EN ISO 10304-1/2 mukaisesti. Menetelmien määrittämisraajat olivat seuraavat: Be, B, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Bi, Th ja U 0,005 µg; Li, Al, Ti, Mn, Zn ja Ag 0,025 µg; Fe 0,075 µg; Mg ja Ca 0,25 µg; Na, K, Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 1 µg; F^- 2 µg.

2.5. Toksikologiset analyysit

Koejärjestelyt

Ennen varsinaisia toksisuuskokeita hiukkanäytteet liuotettiin pieneen määrään DMSO:ta ja steriiliä vettä. Näytteitä sonikoitiin ultraäänivesihauteessa 30 minuuttia ennen solujen altistamista. Hiiren makrofagisolulinjaa RAW264.7 altistettiin 24 tunnin ajan hiukkanäytteille käyttäen neljää aikaisempien kokeiden perusteella valittua annosta (15, 50, 150 ja 300 µg/ml) (Jalava ym. 2010) ja kontrolleja (positiivinen ja negatiivinen kontrolli sekä blank-suodatinnäyte). Toksikologisten kokeiden annosvalinnalla tulee varmistaa sigmoidin muotoinen annosvasteikäyrä; alin annos aiheuttaa vain vähäisen vasteen ja ylin annos voi aiheuttaa mitattavan reaktion. Maksimivastetta kyseisessä koejärjestelyssä kontrolloitiin käyttäen positiivikontrollireagenssia.

Kaikki altistukset toistettiin kolmena itsenäisenä kokeena. Altistuksen jälkeen mitattiin solususpensiosta akuuttia solukuolemaa MTT-testillä ja propidiumjodidi (PI) värjäyksellä. Solusyklin vaiheet ja ohjelmoitu solukuolema määritettiin virtausytometrillä etanoli-fiksatuista soluista. Tulehdusvälittäjäainetuotanto mitattiin myöhemmin pakastetuista kasvatusmedieista entsyymivälitteinen immunosorbenttimääritys (ELISA) menetelmällä.

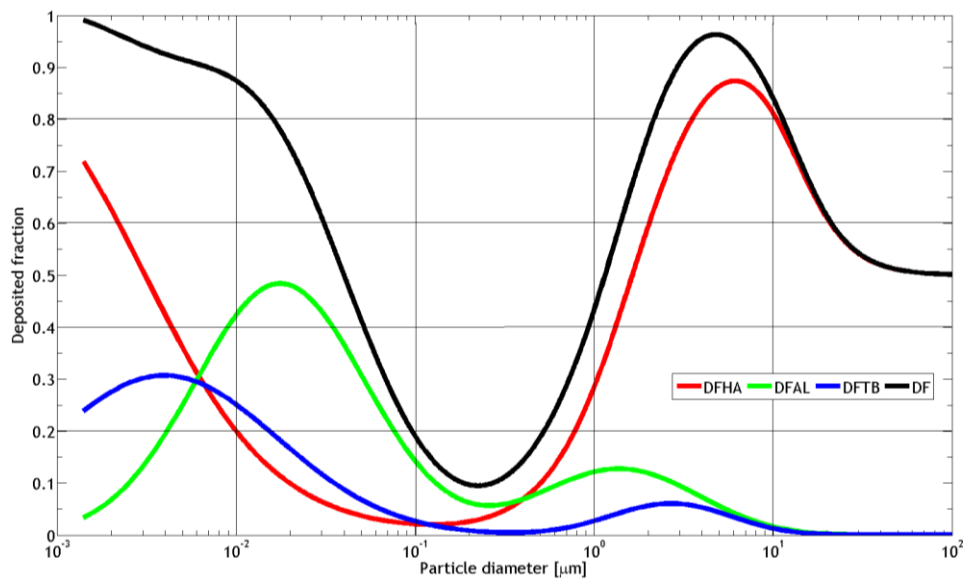
Soluviljely

Hiiren RAW264.7 monosyyttimakrofagisolulinjaa (ATCC, American Type Culture Collection) kasvatetaan RPMI 1640 kasvatusliuoksessa (sis. 10 % inaktivoitua FBS:ää, 2 mM L-glutamiinia ja 100 U/ml penisilliini-streptomysiiniä) + 37 °C:ssa ja 5 % hiilidioksidipitoisuudessa.

Solutoksisuus

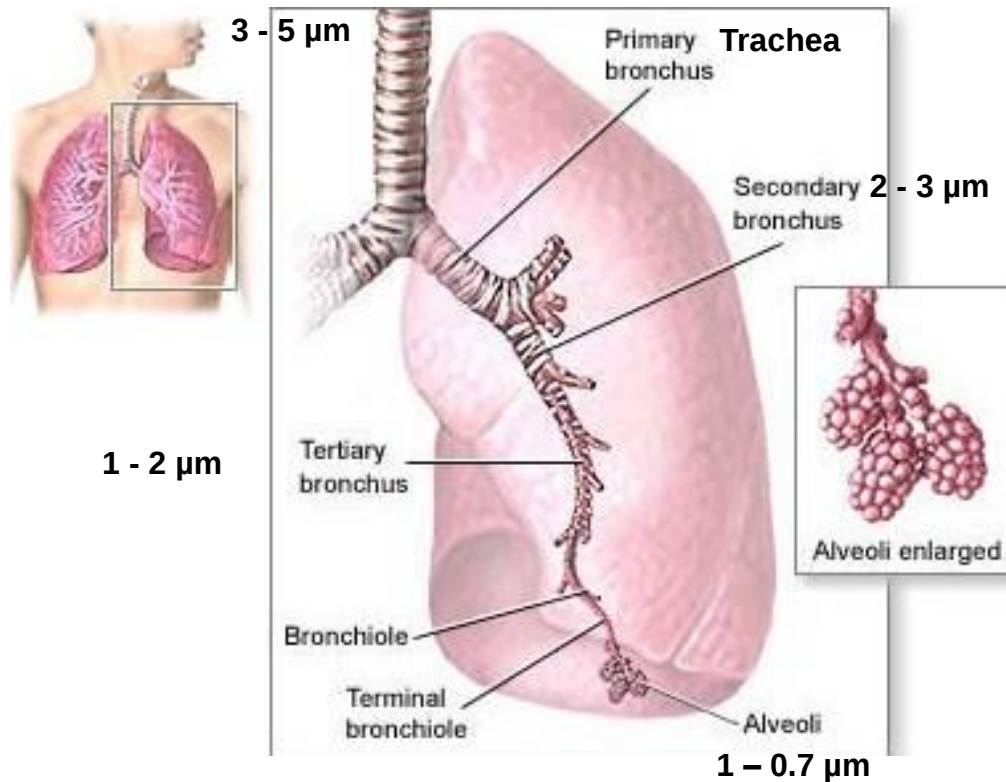
Solukuolema ja kudosaauriot liittyvät hengitystie- ja sydänsairauksien syntyyn. Solutoksisuus on yhdistetty mm. astman patogeenisiin ja muihin keuhkosairauksiin kuten esim. keuhkohtaumatautiin. Lisäksi viimeaikoina solutoksisuudella on myös osoitettu olevan yhteyksiä sydän- ja verisuonisairauksiin.

Solutoksisuus (nekroosi, apoptoosi) on yksi tärkeimmistä mekanismeista pienhiukkasten aiheuttamien terveyshaittojen takana. Pienhiukkasten koko vaikuttaa niiden kulkeutumiseen hengitysteissä (kuva 2). Karkeat pienhiukkaset (PM₁₀; aerodynaaminen halkaisija < 10 µm) pysähtyvät ylähengitysteihin, hienot hiukkaset (PM_{2.5}; < 2.5 µm) pääsevät bronkusten (keuhkoputki) tasolle ja pienhiukkaset joiden halkaisija on alle 1 µm, päätyvät alveoleihin (keuhkorakkuloihin) asti. Hyvin pienet nanohiukkaset (halkaisija alle 10 nm) jäävät osin jo ylähengitysteihin ja osin keuhkoputkiin. Näin pieniä nanohiukkasia ei kuitenkaan yleensä esiinny polton päästöissä. Kuvassa 2 on esitetty hiukkasten depositiotehokkuus hiukkaskoon suhteen.



Kuva 2. Kokonaisdepositiosuus (=DF); ylähengitysteiden depositio-osuus (DFHA); keuhkorakkula-alueen depositio-osuus (DFAL) ja keuhkoputkialueen depositio-osuus (DFTB) hiukkaskoon funktiona

Kuvassa 3 on esitetty hengitysteistä havaittujen hiukkasten tyypillisiä kokoja.



Kuva 3. Hengitysteistä havaittujen pienhiukkasten tyypillisiä kokoja.

Nekroottisessa solukuolemassa solut turpoavat ja hajoavat, jolloin vapautuva solunsisältö aiheuttaa tulehdusreaktion. Näin ollen nekroosiin liittyy myös tulehdusreaktio. Apoptoottisessa (ohjelmoidussa) solukuolemassa solun DNA fragmentoituu, solu kutistuu ja kuolee. Apoptoosiin ei yleensä liity tulehdusta.

MTT - elävyytestesti: Solujen elävyys mitattiin spektrofotometrisesti määrittämällä toimivien mitokondrioiden ja endoplasmakalvoston määrää altistetuissa soluissa ja vertaamalla vastetta kontrollisoluihin. Toimintakuntoisen solun mitokondriot muuttavat MTT:n valoa absorboivaksi formazaaniksi, joka voidaan mitata aallonpituudella 570 nm.

Nekroottisten tai apoptoosin myöhäisessä vaiheessa olevien solujen osuuden määrittäminen: Propidiumjodidi (PI) läpäisee nekroottisten ja apoptoosin (ohjelmoitu solukuolema) myöhäisessä vaiheessa olevien solujen solukalvon. Näiden solujen osuus voidaan määrittää virtaussytometrisesti tuoreista soluista.

Solusyklianalyysi: Solusykli ja apoptoottisten solujen osuus analysoitiin virtaussytometrillä PI:llä värjätystä soluista, joiden solukalvo on heikennetty ennen värjäystä PI:a läpäiseväksi etanolilla.

Tulehdus

Tulehdusreaktioiden avulla elimistö pyrkii pääsemään vierasaineista eroon ja korjaamaan vaurioita kudoksessa. Tulehdusreaktiota säätelevät mm. sytokiinit ja solujen typpioksidituotanto. Sytokiinit ovat pieniä polypeptidejä, jotka muodostavat monimutkaisen verkoston elimistön puolustusjärjestelmässä. Nämä signaalimolekyylit säätelevät tulehdusvasteita ja ovat tärkeitä elimistön puolustautuessa haitallisille

altisteille, kuten pienhiukkasille sekä myrkyllisille kemikaaleille. Useat elimistön puolustussolut (esim. makrofagit) voivat altistuessaan aktivoitua tuottamaan typpioksidia. Kohonneet typpioksidipitoisuudet liittyvät tulehdussairauksiin esim. astmaan, keuhkohtaumatautiin, allergiaan ja sydänsairauksiin.

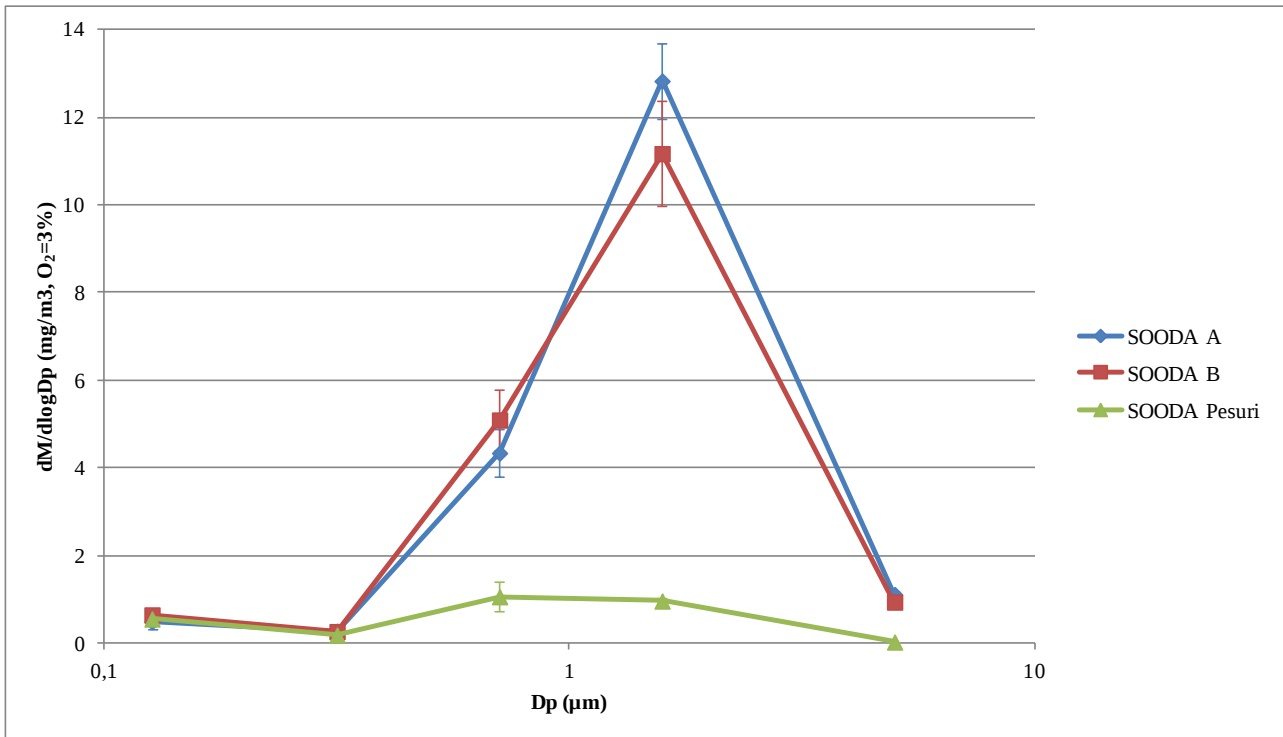
Sytokiinituotannon määrittäminen: RAW267.4 solujen sytokiinituotanto (TNF α ja MIP2) analysoitiin soluviljelymediumista kaupallisen ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) – kitin avulla spektrofotometrisesti.

Typpioksidituotannon määrittäminen: Tulehdusvasteisiin ja solukuolemaan vaikuttavan typpioksidin (NO) tuotanto määritettiin spektrofotometrisesti Griess:n reaktion kautta soluviljelymediumista.

3. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

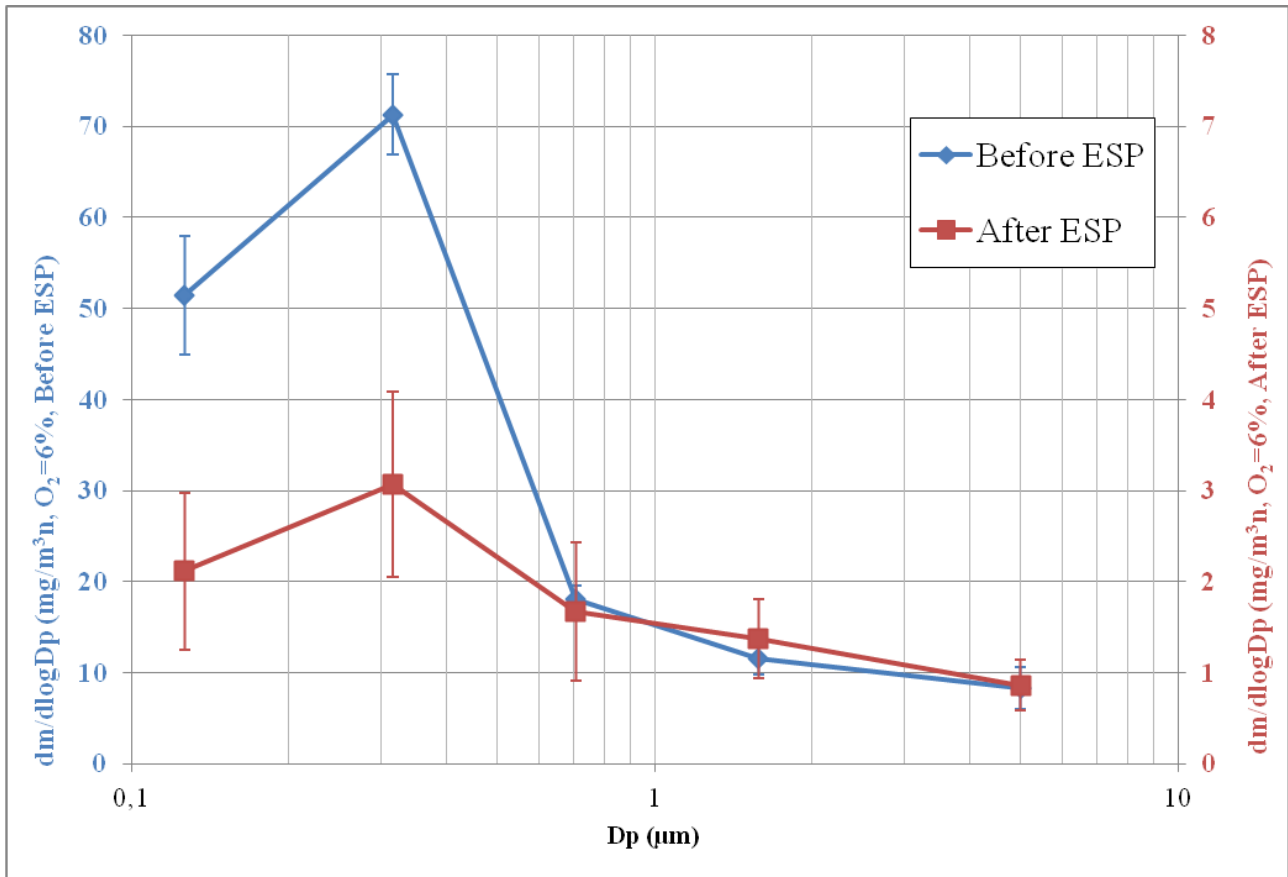
3.1. PM₁-päästöt

Soodakattila: PM₁-pitoisuudet olivat näytteessä SOODA A $7,4 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$, näytteessä SOODA B $6,9 \pm 0,4 \text{ mg/m}^3$ ja näytteessä SOODA Pesuri $1,0 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$. Päästöt energiayksikköä kohti olivat vastaavasti $2,3 \pm 0,1 \text{ mg/MJ}$, $2,1 \pm 0,1 \text{ mg/MJ}$ ja $0,1 \pm 0,0 \text{ mg/MJ}$. Näytteiden massakokojakaumat ovat esitetty kuvassa 4. Pesurin erotustehokkuus on esitetty liitteessä 5.



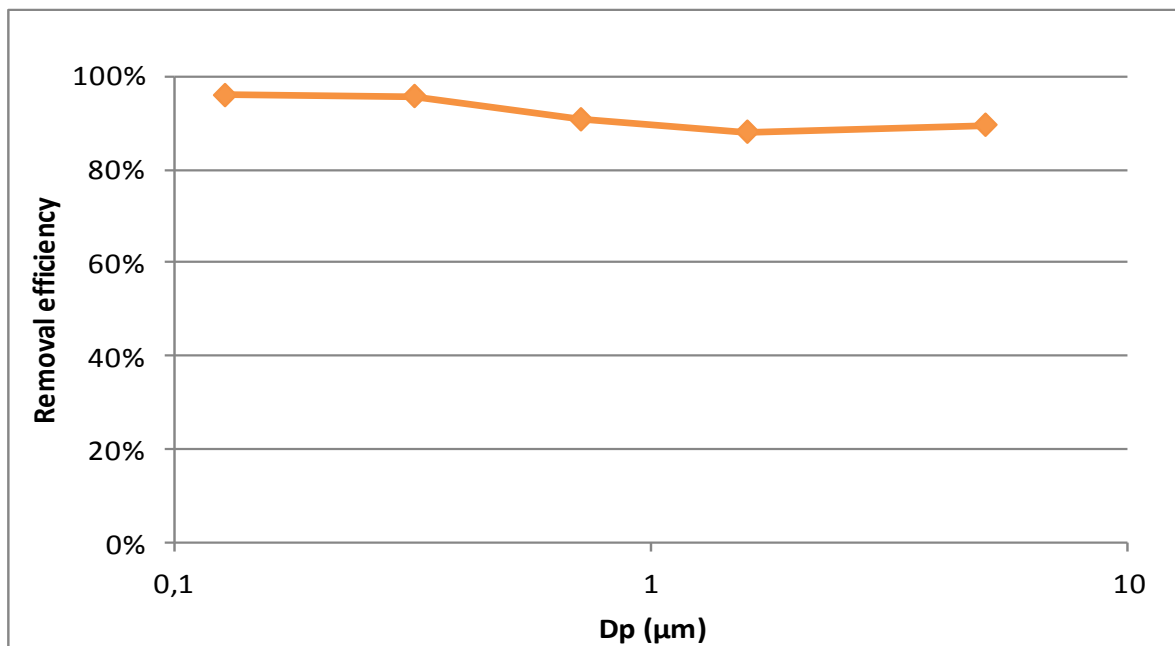
Kuva 4. Hiukkasmassakokojakaumat ja niiden vaihteluvälit sekä sähkösuodattimen että pesurin jälkeisistä näytteistä.

Hakekattila: Ennen sähkösuodatinta PM₁-pitoisuus oli $54,0 \pm 3,4 \text{ mg/Nm}^3$ ja kaikkien hiukkasten pitoisuus $63,5 \pm 4,3 \text{ mg/Nm}^3$. Sähkösuodattimen jälkeen PM₁-pitoisuus oli $2,6 \pm 0,8 \text{ mg/Nm}^3$ ja kaikkien hiukkasten pitoisuus $3,6 \pm 1,1 \text{ mg/Nm}^3$. Päästöt energiayksikköä kohti olivat ennen sähkösuodatinta $22,6 \pm 1,4 \text{ mg/MJ}$ (PM₁) ja $26,6 \pm 1,8 \text{ mg/MJ}$ (kaikki hiukkaskoot). Päästöt sähkösuodattimen jälkeen olivat $1,1 \pm 0,4 \text{ mg/MJ}$ (PM₁) ja $1,5 \pm 0,5 \text{ mg/MJ}$ (kaikki hiukkaskoot). Massakokojakaumat ennen ja jälkeen sähkösuodatinta on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Hiukkasmassakokojakaumat ja niiden vaihteluvälit ennen ja jälkeen sähkösuodattimen otetuista näytteistä.

Hakekattilan sähkösuodattimen erotustehokkuus oli välillä 89,6–95,9 % (kuva 6).



Kuva 6. Sähkösuodattimen erotustehokkuus.

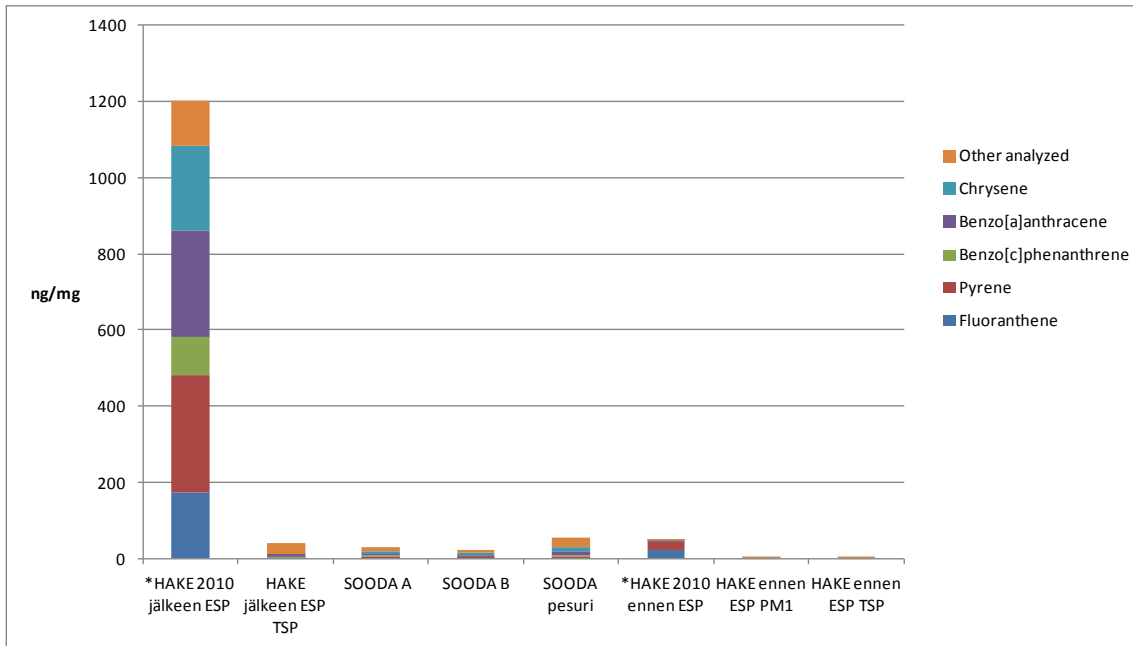
3.2. Hiukkasten koostumus

PAH-yhdisteet

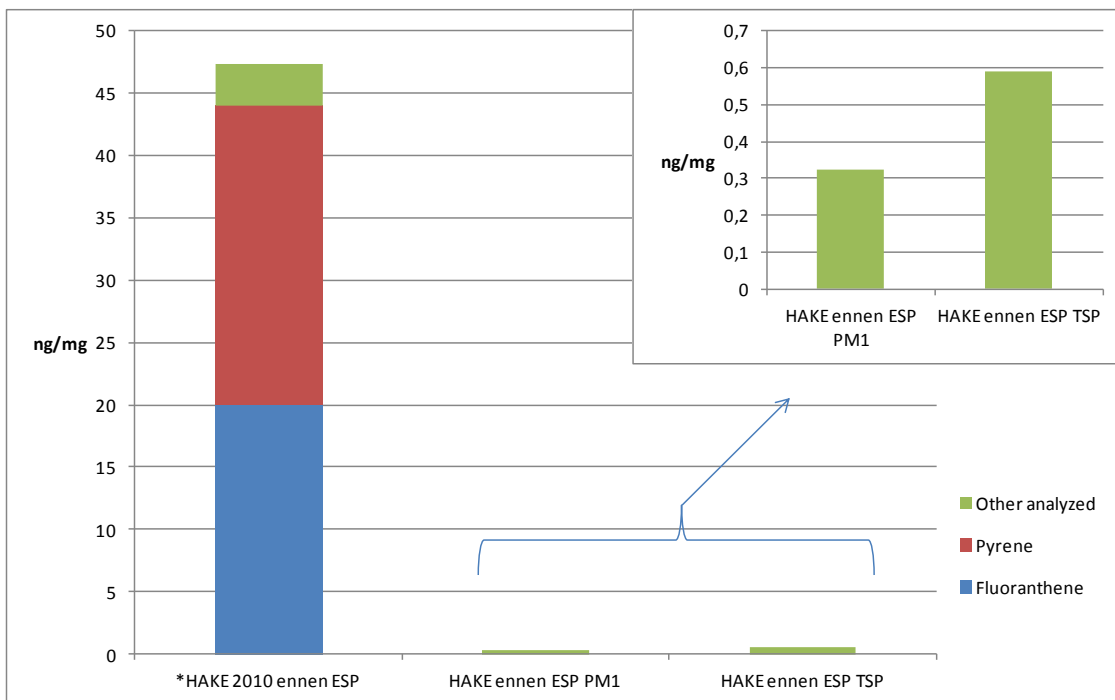
Soodakattila: PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet olivat näytteessä SOODA A **29,8 ng/mg**, näytteessä SOODA B **22,9 ng/mg**, näytteessä SOODA Pesuri **52,9 ng/mg** ja näytteessä SOODA blank **0,6 ng/mg** (liite x). Genotoksisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat **27,2 ng/mg** (SOODA A), **20,9 ng/mg** (SOODA B) ja **48,6 ng/mg** (SOODA Pesuri) ja **0,1 ng/mg** (SOODA blank). Näytteiden SOODA A, SOODA B ja SOODA Pesuri suhteelliset koostumukset olivat hyvin yhdenmukaisia (liite 1).

Hakekattila: PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet olivat ennen sähkösuodatinta kerätyissä näytteissä (HAKE ennen ESP PM1 **0,3 ng/mg** ja HAKE ennen ESP TSP **0,6 ng/mg**) samaa luokkaa kuin blank-näytteessä (HAKE blank **0,3 ng/mg**). Sähkösuodattimen jälkeen kerätyssä näytteessä (HAKE jälkeen ESP TSP **41,4 ng/mg**) pitoisuudet olivat yli 70 kertaa suuremmat. Genotoksisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat näytteessä HAKE jälkeen ESP TSP **40,2 ng/mg** ja näytteissä HAKE ennen ESP PM1, HAKE ennen ESP TSP ja Hake blank **0,1 ng/mg** (liite 2).

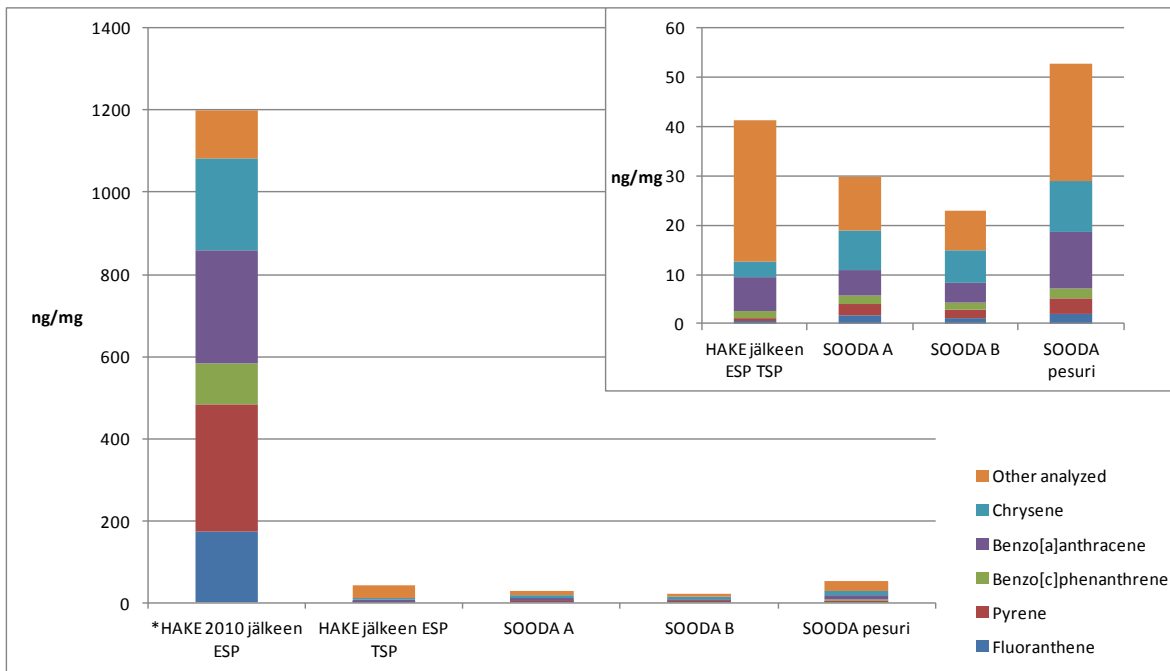
Tuloksia verrattiin vuonna 2010 hakekattilasta kerättyihin näytteisiin (Kaivosoja ym. 2013). Soodakattilanäytteiden PAH-pitoisuudet (sähkösuodattimen ja pesurin jälkeen) olivat samaa luokkaa kuin hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen ja samaa luokkaa kuin vuoden 2010 hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet ennen sähkösuodatinta. Vuoden 2010 hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen olivat huomattavasti (noin 30 kertaa) suuremmat (kuva 7). Ennen sähkösuodatinta otettujen hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet olivat pieniä, samaa luokkaa kuin blank-näytteen. Ennen sähkösuodatinta otettujen näytteiden PAH:t on esitetty kuvassa 8 ja sähkösuodattimen jälkeen otettujen näytteiden kuvassa 9.



Kuva 7. Soodakattila ja hakekattilanäytteiden PAH-pitoisuudet.



Kuva 8. PAH-yhdisteiden pitoisuuden ennen sähkösuodatinta otetuissa näytteissä



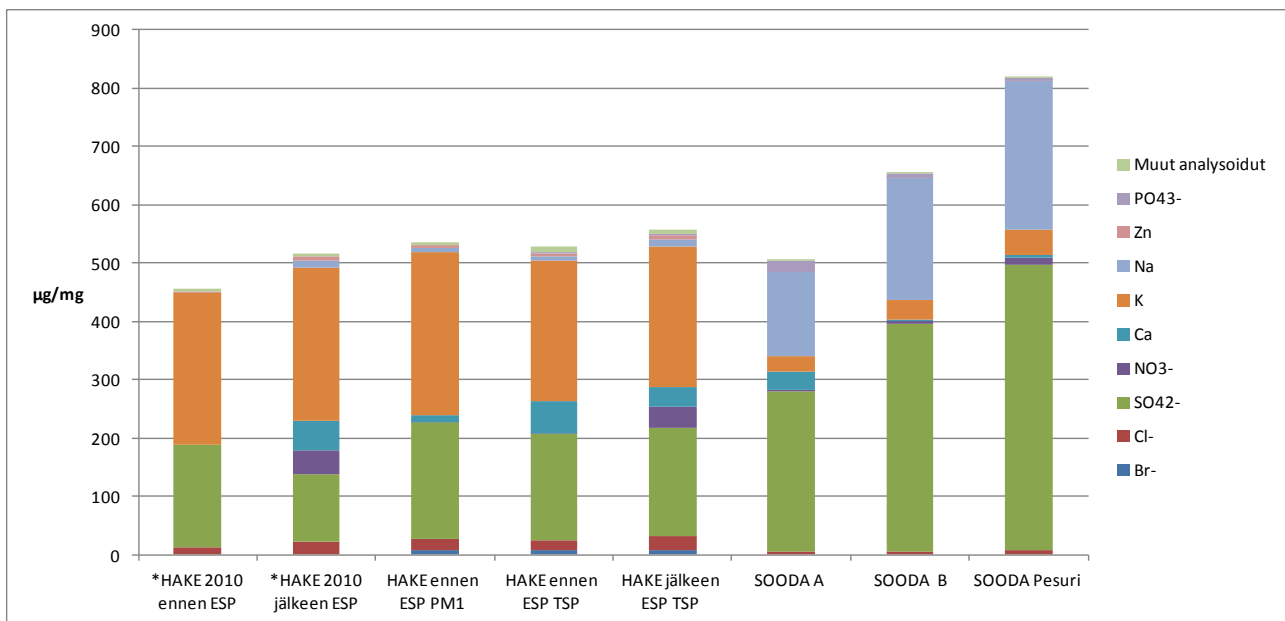
Kuva 9. PAH-yhdisteiden pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä.

Kemiallinen koostumus

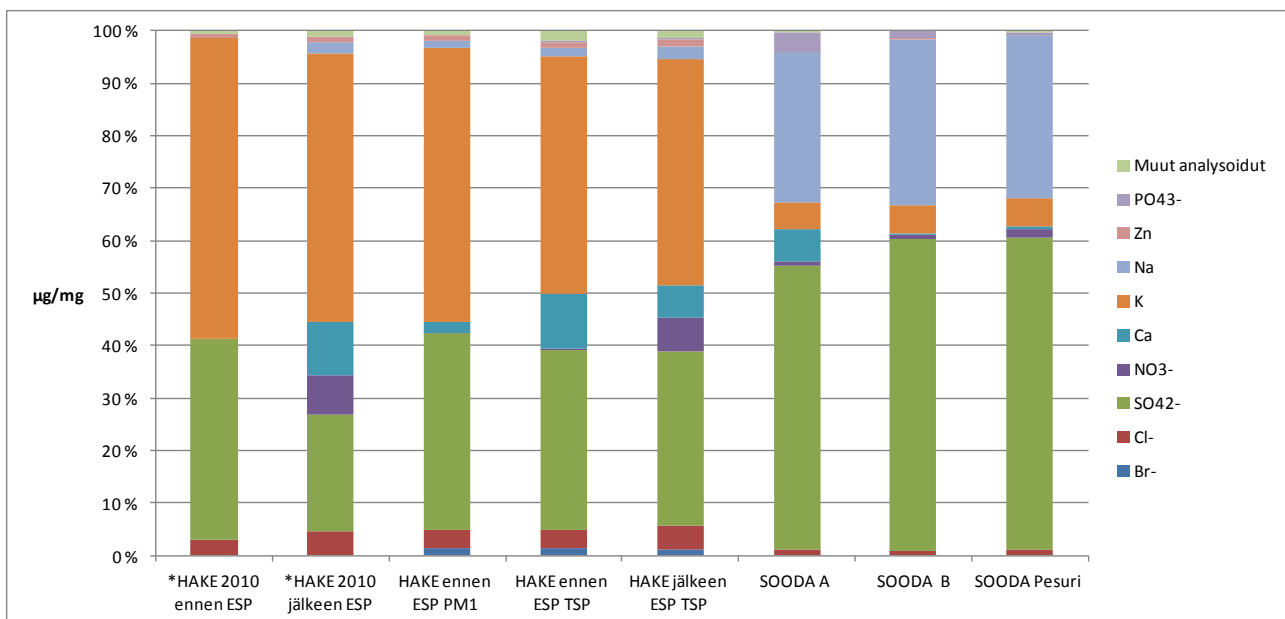
Soodakattila: Alkuaine- ja ionimäärittelyissä saanto oli näytteelle SOODA A **50,6 %**, näytteelle SOODA B **65,5 %** ja näytteelle SOODA Pesuri **82,0 %**. Pääkomponentit olivat sulfaatti (SO_4^{2-}), natrium (Na), kalsium (Ca), kalium (K), fosfaatti (PO_4^{3-}) ja nitraatti (NO_3^-). Kaikki näytteet olivat koostumukseltaan samankaltaisia, lukuun ottamatta SOODA A:n muita korkeampaa kalsiumpitoisuutta (liite 3).

Hakekattila: Alkuaine- ja ionimäärittelyissä saanto oli näytteelle HAKE ennen ESP PM1 **56,6 %**, näytteelle HAKE ennen ESP TSP **56,5 %** ja näytteelle HAKE jälkeen ESP TSP **58,9 %**. Ennen sähkösuodatinta ja sähkösuodattimen jälkeen otettujen näytteiden pääkomponentit olivat K ja SO_4^- . Näytteiden koostumukset olivat melko yhdenmukaiset, mutta alle 1 μm hiukkaset sisältävä näyte sisälsi vähemmän kalsiumia (HAKE ennen ESP PM1 12,4 $\mu\text{g}/\text{mg}$) kuin kaikki hiukkaskoot sisältävät näytteet (HAKE ennen ESP TSP 57,3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ja HAKE jälkeen ESP TSP 36,1 $\mu\text{g}/\text{mg}$). Lisäksi sähkösuodattimen jälkeen otettu näyte sisälsi enemmän nitraatteja (HAKE jälkeen ESP TSP 42,0 $\mu\text{g}/\text{mg}$), kuin ennen sähkösuodatinta otetut näytteet (HAKE ennen ESP PM1 ja HAKE ennen ESP TSP 7,0 $\mu\text{g}/\text{mg}$) (liite 4).

Soodakattilasta kerätyt näytteet sisälsivät natriumia ja fosfaatteja huomattavasti enemmän kuin hakekattilasta otetut näytteet. Hakekattilan näytteet taas sisälsivät kaliumia huomattavasti soodakattilanäytteitä enemmän. Tuloksia verrattiin myös vuonna 2010 hakekattilasta kerättyihin näytteisiin (Kaivosoja ym. 2013). Hakekattilanäytteiden koostumuksen olivat samankaltaiset v. 2010 ja 2013 näytteissä. Kummankin vuoden näytteistä sähkösuodattimen jälkeen kerätty näytteet sisälsivät enemmän nitraatteja kuin ennen sähkösuodatinta kerätty näytteet (kuvat 8 ja 9).



Kuva 10. Näytteiden kemialliset koostumukset pääkomponenteittain.



Kuva 11. Alkuaineiden ja ionien suhteelliset osuudet.

3.3. Toksikologiset analyysit

Solukuolema

Kaikki tutkitut päästöhiukkasnäytteet (Hake ennen ESP, PM1, Hake ennen ESP, TSP ja Hake jälkeen ESP, TSP, SOODA A, SOODA B, SOODA pesuri) aiheuttivat solukuolemaa annosvasteisesti hiiren

makrofageissa. Näytteet Hake ennen ESP, PM1 ja Hake ennen ESP, TSP, SOODA A, SOODA B aiheuttivat vain lievän solukuolemaa, toisin kun näytteet Hake jälkeen ESP, TSP ja SOODA pesuri. Näyte Hake jälkeen ESP, TSP aiheutti annoksessa 150 µg/ml 38 %:n ja annoksessa 300 mg/ml 53 %:n solukuoleman. Näyte SOODA pesuri aiheutti jo annoksessa 15 µg/ml merkitsevää (17%) solukuolemaa, annoksessa 50 µg/ml luku oli 32 %, annoksessa 150µg/ml 46 % ja annoksessa 300 µg/ml solukuolema oli peräti 58 %. PI-testin solukalvon läpäisevyyttä mittaavien vasteiden suunta oli samankaltainen kuin MTT -testissä, kuitenkin paljon lievempi. Makrofagien solukuolema saattaa heikentää immuunipuolustusjärjestelmää ja lisätä mm. mikrobien aiheuttamia infektioita keuhkoissa.

Solusyklianalyysi

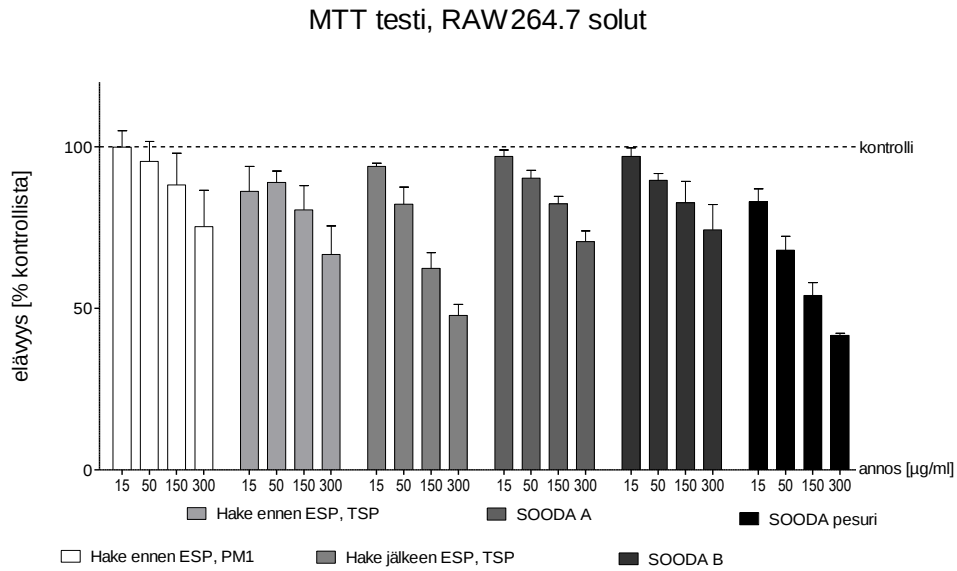
Virtaussytometrillä määritetyssä ohjelmoidussa solukuolemassa (apoptoosi) eikä solusykliissä havaittu biologisesti merkitseviä eroja näytteiden ja kontrollin välillä (liite 7).

Tulehdusvälittäjäainetuotanto

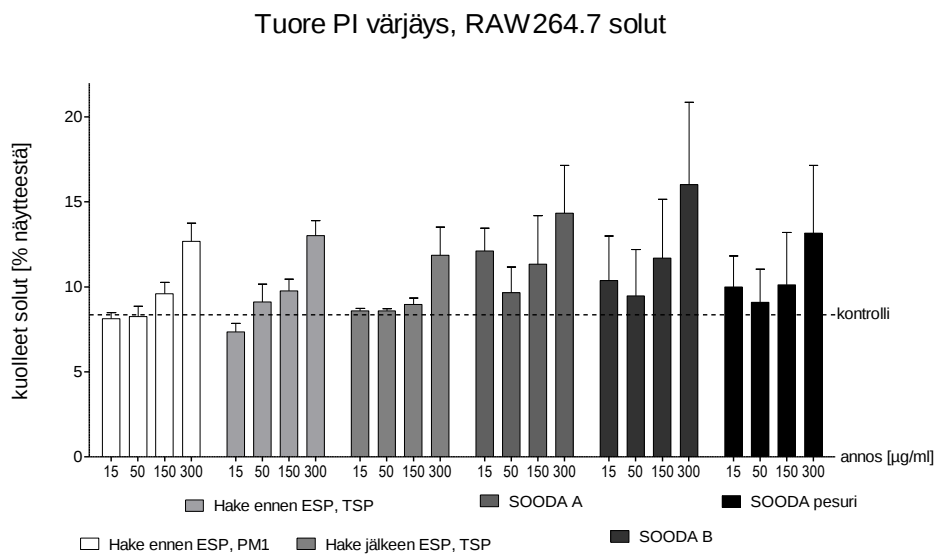
RAW264.7 hiiren makrofagi solut tuottivat vain erittäin pieniä tulehdusvasteita altistettaessa näytteille Hake ennen ESP, PM1, Hake ennen ESP, TSP, SOODA A ja SOODA B. Sitä vastoin RAW264.7 hiiren makrofagit tuottivat annosvasteisesti merkittäviä määriä tulehdusvälittäjäaineita altistuessaan sähkösuodattimen jälkeen kerätyille hiukkasille, eli näytteelle HAKE jälkeen ESP, TSP, sekä näytteelle SOODA pesuri (Kuva 13 A ja B). Näytteelle Hake jälkeen ESP, TSP altistettaessa hiiren makrofagit tuottivat annoksessa 50 µg/ml 136 pg/ml sytokiiniä TNFα sekä 173 pg/ml kemokiiniä MIP-2; annoksessa 150 µg/ml 300 pg/ml TNFα sekä 911 pg/ml MIP-2; ja annoksessa 300 µg/ml 608 pg/ml TNFα sekä 987 pg/ml MIP-2. Näytteelle SOODA pesuri altistettaessa RAW264.7 hiiren makrofagit tuottivat annoksessa 15 µg/ml 153 pg/ml sytokiiniä TNFα sekä 368 pg/ml kemokiiniä MIP-2; annoksessa 50 µg/ml 274 pg/ml TNFα sekä 594 pg/ml MIP-2; annoksessa 150 µg/ml 882 pg/ml TNFα sekä 1334 pg/ml MIP-2; ja annoksessa 300 µg/ml 1264 pg/ml TNFα sekä 2345 pg/ml MIP-2. Altistuksessa käytetty positiivikontrolli lipopolysakkariidi (LPS) aiheutti samanlaisia tulehdusvasteita hiiren makrofagisoluihin kuin näyte SOODA pesuri.

Makrofageista mitatussa typpioksidituotannossa ei havaittu muutoksia kontrollisoluihin verrattuna.

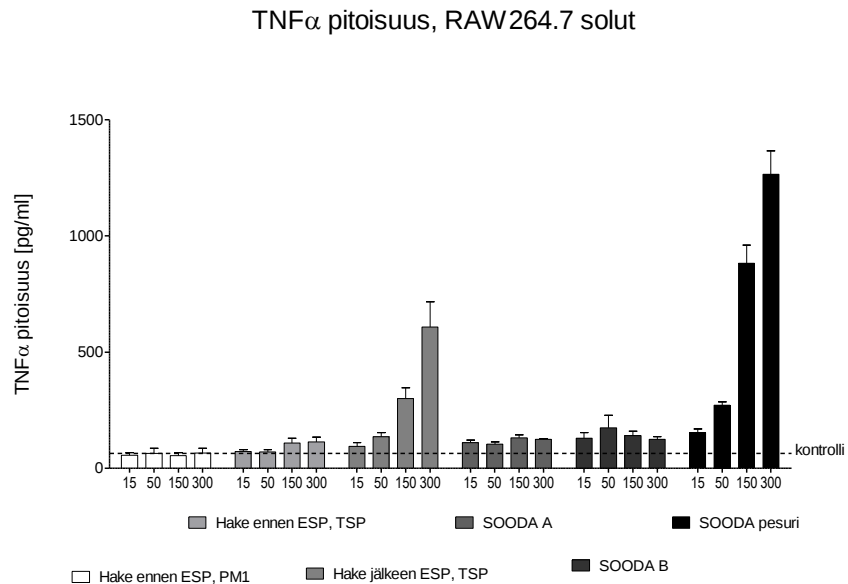
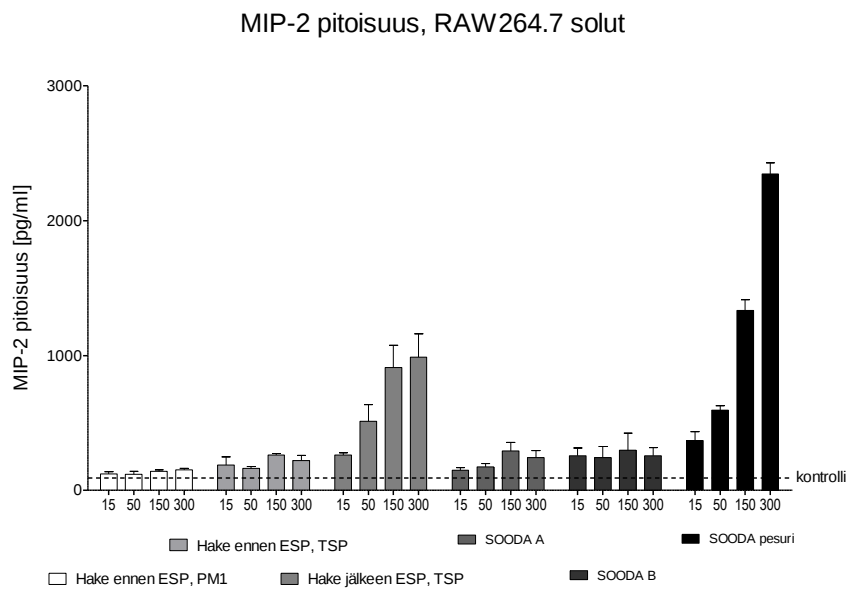
A



B



Kuva 12: Päästöhiukkasten aiheuttama solukuolema A) MTT-testillä ja B) PI-menetelmällä hiiren RAW264.7 makrofageissa hiukkasannoksilla 15-300 $\mu\text{g/ml}$

A**B**

Kuva 13: Hiiren RAW264.7 makrofagien tuottamat A) TNF- α , B) MIP-2 tulehduksen välittäjäaineet päästöhiukkasille (annokset 15-300 $\mu\text{g/ml}$).

4. JOHTOPÄÄTÖKSET

Soodakattilamittaukset

PAH-yhdisteiden pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä (SOODA A 29,8 ng/mg, SOODA B 22,9 ng/mg) olivat hieman suuremmat kuin esimerkiksi pellettitakan poltossa, mutta huomattavasti pienemmät kuin esimerkiksi puutakan ja raskaan polttoöljyn poltossa (Lamberg 2011, Kaivosoja 2013). Pesurin jälkeen kerättyjen hiukkasten PAH-pitoisuudet (52,9 ng/mg) olivat hieman korkeammat kuin ennen pesuria otetuissa näytteissä.

Näytteiden kemiallinen koostumus oli samankaltainen sähkösuodattimen jälkeen ja pesurin jälkeen kerätyissä näytteissä.

Kumpikaan sähkösuodattimen jälkeen kerätty hiukkasnäyte ei ollut merkittävästi toksinen hiiren makrofageille (RAW264.7) tai ihmisen keuhkojen epiteelisoluille (A549) alle 150 µg/ml annoksilla.

Sen sijaan pesurin jälkeen kerätty hiukkasnäyte laski merkittävästi hiiren makrofagien elävyyttä jo 50 µg/ml annoksella. Lisäksi näissä soluissa nähtiin altistuksen jälkeen merkittävästi kohonnut tulehdusvälittäjäaine tuotanto (TNF α and MIP-2) pesurin jälkeen kerätyille hiukkasille. SOODA A näyte aiheutti kuitenkin kohonneen typpioksidituotannon soluissa. Ennen pesuria ja pesurin jälkeen kerättyjen hiukkasten kemiallinen koostumus poikkesi vain lievästi toisistaan ja erot eivät selitä vasteiden merkittäviä eroja. On mahdollista että makrofagisolujen elävyyden lasku ja kohonnut tulehdusvälittäjäaineen tuotanto aiheutuvat maaperä- tai bakteeriperäisten komponenttien joutumisesta hiukkasmassaan esimerkiksi pesurissa käytetyn jokiveden mukana tai pesurin vesikierrossa syntyvästä bakteerikontaminaatiosta. Päätelmiä tukee pesurin jälkeen kerätyn näytteen käynnistämä vasteprofiili, joka muistuttaa bakteerien aiheuttamia vasteita näissä soluissa. Lisäksi pesurin jälkeen kerätyistä hiukkasnäytteistä löytyi teetetystä endotoksiinianalyysissä huomattava pitoisuus (5,8 EU/mg = endotoxin units) bakteeriperäistä komponenttia, sitä vastoin pitoisuus oli vain < 0.002 (EU/ mg) sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä.

Näin ollen vaikka pesuri vähensi hiukkaspäästön määrää, oli se massayksikköä kohti toksisempaa kuin pääosin alkalisuoloista koostuva hiukkaspäästö sähkösuodattimen jälkeen. On tärkeää että jatkotutkimuksilla selvitetään pesurin jälkeisten hiukkaspäästöjen toksisuuden lähde.

Hakekattilamittaukset

Kumpikaan näytteistä Hake ennen ESP, PM1 ja Hake ennen ESP, TSP ei ollut merkittävästi toksinen hiiren makrofageille (RAW264.7) alle 150 µg/ml annoksilla. Sen sijaan näyte Hake jälkeen ESP, TSP laski merkittävästi hiiren makrofagien elävyyttä annoksilla 150 µg/ml ja 300 µg/ml. Lisäksi näissä soluissa nähtiin altistuksen jälkeen merkittävästi kohonnut tulehdusvälittäjäaine tuotanto (TNF α and MIP-2) sähkösuodattimen jälkeen kerätyille hiukkasille. Koska ennen sähkösuodatinta ja sähkösuodattimen jälkeen kerättyjen hiukkasten kemiallinen koostumus poikkeavat vain lievästi toisistaan, syyt vasteiden eroihin ovat

vielä toistaiseksi tuntemattomat. PAH-pitoisuudet olivat suuremmat sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä ja yksi eroja selittävä vaihtoehto on, että sähkösuodattimeen rikastuu esimerkiksi oksi- tai nitro-PAH-yhdisteitä. Nitro-PAH:n olemassaoloon viittaa myös korkeampi nitraattipitoisuus sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä. Endotoksiinit mitattiin myös hakenäytteistä ja endotoksiinia ei löytynyt kummastakaan näytteestä.

KIRJALLISUUS

Jalava, P.I., Tapanainen, M., Kuuspalo, K., Markkanen, A., Hakulinen, P., Happonen, M.S., Pennanen, A.S., Ihalainen, M., Yli-Pirilä, P., Makkonen, U., Teinilä, K., Mäki-Paakkanen, J., Salonen, R.O., Jokiniemi, J., Hirvonen, M.-R. 2010: Toxicological effects of emission particles from fossil- and biodiesel-fueled diesel engine with and without DOC/POC catalytic converter. *Inhalation Toxicology*, 22 Suppl 2:48-58

Jalava, P.I., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Happonen, M.S., Markkanen, A., Yli-Pirilä, P., Hakulinen, P., Hillamo, R., Mäki-Paakkanen, J., Salonen, R.O., Jokiniemi, J., Hirvonen, M.-R. 2012: Toxicological properties of emission particles from heavy duty engines powered by conventional and bio-based diesel fuels and compressed natural gas. *Particle and Fibre Toxicology*, 9: 37

Kaivosoja, T., Jalava, P.I., Lamberg, H., Virén, A., Tapanainen, M., Torvela, T., Tapper, U., Sippula, O., Tissari, J., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J., 2013. Comparison of emissions and toxicological properties of fine particles from wood and oil boilers in small (20-25 kW) and medium (5-10 MW) scale. *Atmospheric Environment*, 77, 193-201.

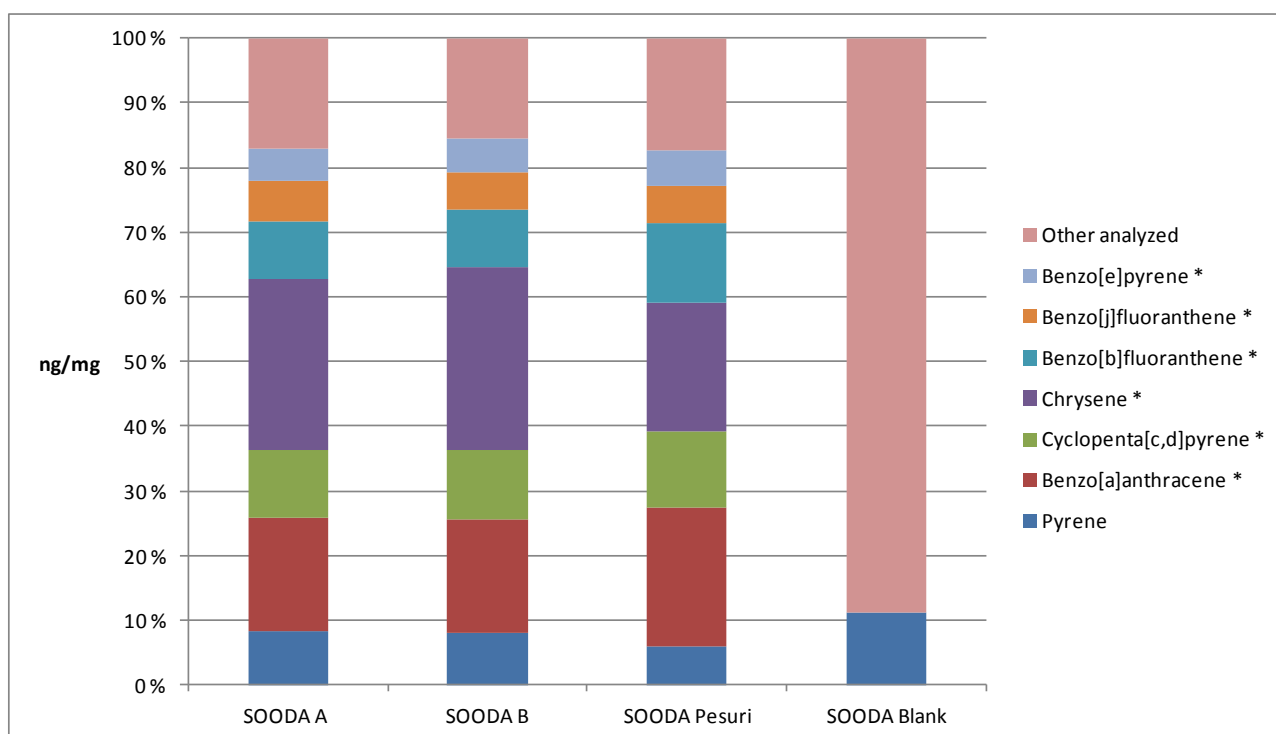
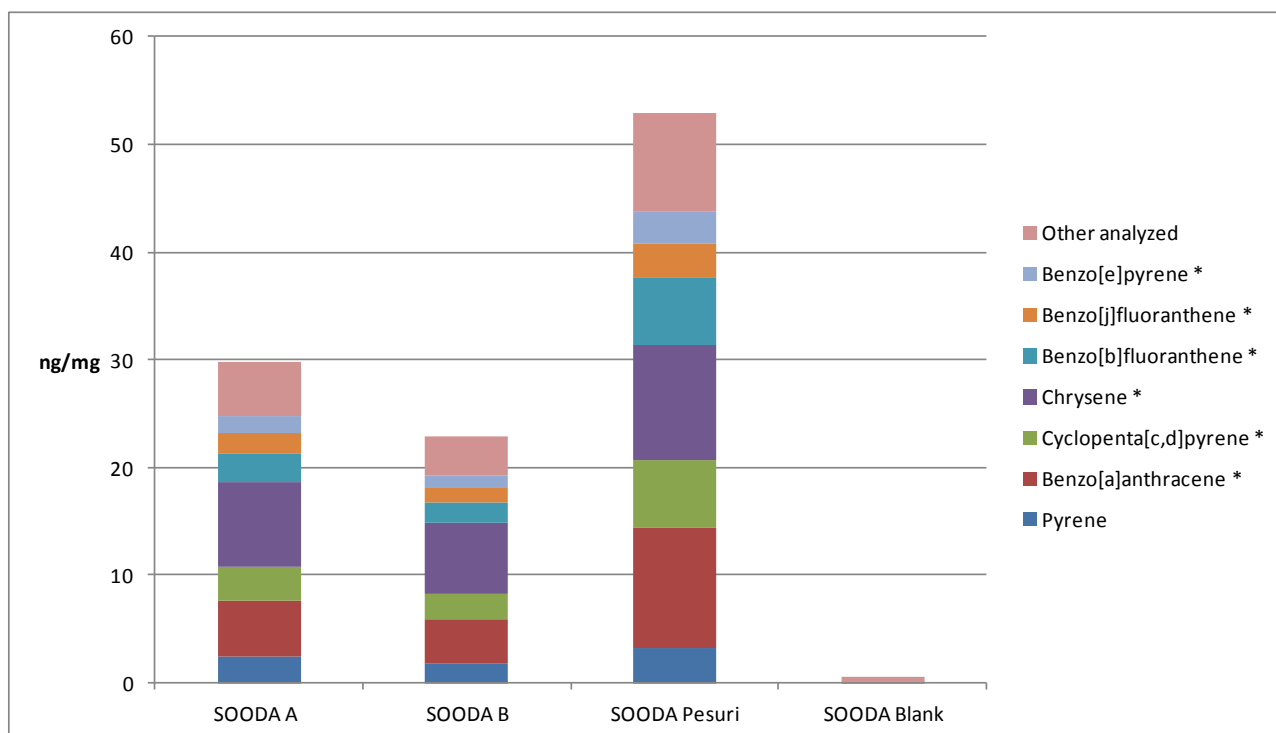
Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ruusunen, J., Yli-Pirilä, P., Sippula, O., Tapanainen, M., Jalava, P.I., Makkonen, U., Teinilä, K., Saarnio, K., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J. 2011: Physicochemical characterization of fine particles from small scale wood combustion for toxicological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

Lyyränen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E.I., Backman, U. ja Vesala, H., 2004. Comparison of Different Dilution Methods for Measuring Diesel Particle Emissions. *Aerosol Science and Technology*, 38:12-23.

Ruusunen, J., Tapanainen, M., Sippula, O., Jalava, P.I., Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ihalainen, M., Kuuspalo, K., Mäki-Paakkanen, J., Hakulinen, P., Pennanen, A., Teinilä, K., Makkonen, U., Salonen, R.O., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R. ja Jokiniemi, J., 2011. A novel particle sampling system for physico-chemical and toxicological characterization of emissions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401:3183-3195.

Liite 1. Soodakattilan PAH-pitoisuudet

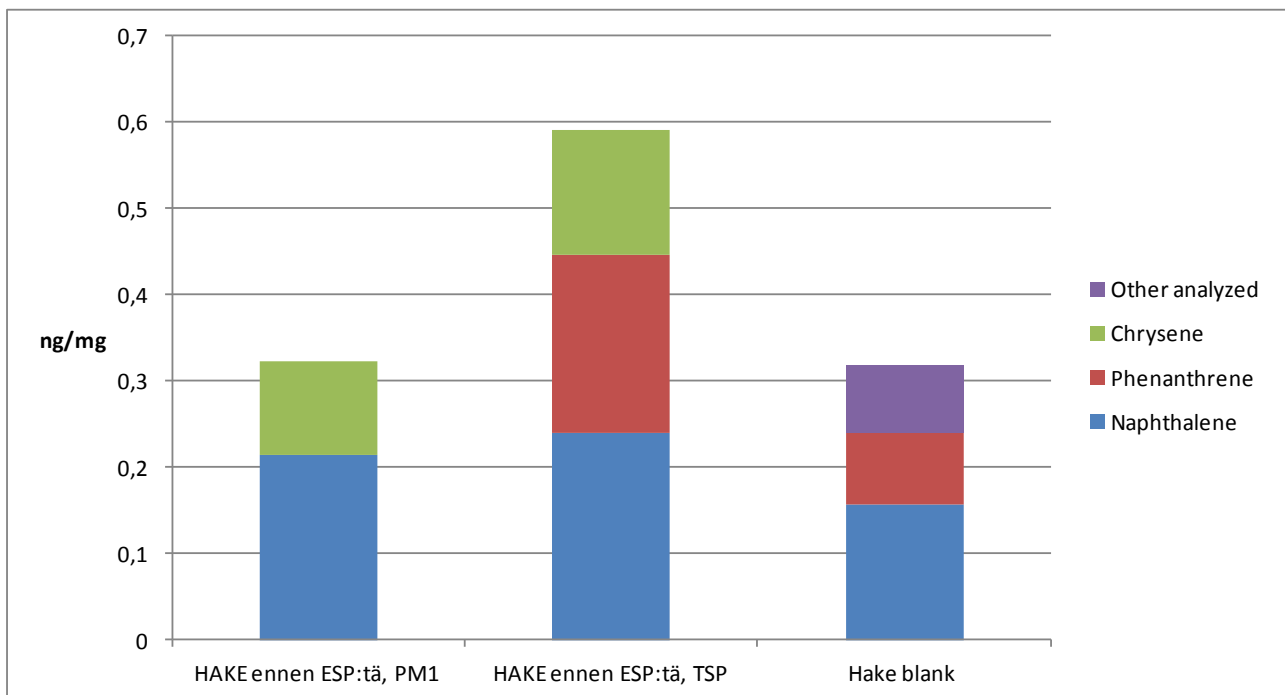
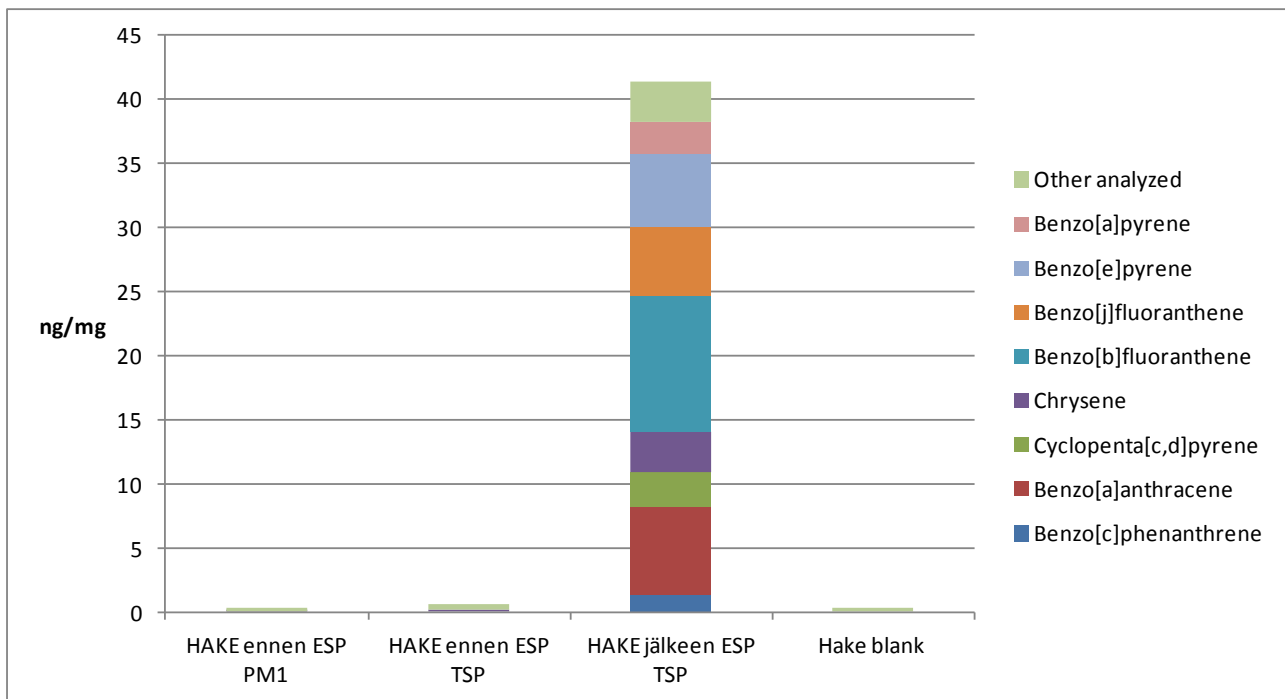
	SOODA A	SOODA B	SOODA Pesuri	SOODA Blank
Compound	ng/mg	ng/mg	ng/mg	ng/mg
Naphthalene	0,2	0,1	n.d.	0,1
Acenaphthylene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Acenaphthene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Fluorene	<DL	<DL	n.d.	<DL
Phenanthrene	0,1	0,1	1,1	0,3
Anthracene	<DL	<DL	n.d.	<DL
1-Methylphenanthrene *	<DL	<DL	0,9	<DL
Fluoranthene *	1,6	1,1	1,9	0,1
Pyrene	2,5	1,9	3,2	0,1
Benzo[c]phenanthrene *	1,7	1,4	2,1	<DL
Benzo[a]anthracene *	5,2	4,0	11,2	<DL
Cyclopenta[c,d]pyrene *	3,2	2,5	6,3	<DL
Triphenylene *	1,0	0,6	1,1	0,0
Chrysene *	7,8	6,5	10,6	<DL
5-Methylchrysenen *	<DL	0,0	n.d.	<DL
Benzo[b]fluoranthene *	2,7	2,0	6,4	<DL
Benzo[k]fluoranthene *	<DL	<DL	1,6	<DL
Benzo[j]fluoranthene *	1,9	1,4	3,1	<DL
Benzo[e]pyrene *	1,5	1,2	3,0	<DL
Benzo[a]pyrene *	0,4	0,2	n.d.	<DL
Perylene *	<DL	<DL	0,4	<DL
Indeno[1,2,3-cd]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,h]anthracene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Benzo[g,h,i]perylene *	0,2	<DL	n.d.	<DL
Anthanthrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,l]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,e]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Coronene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,i]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Dibenzo[a,h]pyrene *	<DL	<DL	n.d.	<DL
Total	29,8	22,9	52,9	0,6
Tox	27,0	20,8	48,6	0,1



Liite 2. Hakekattilan PAH-pitoisuudet

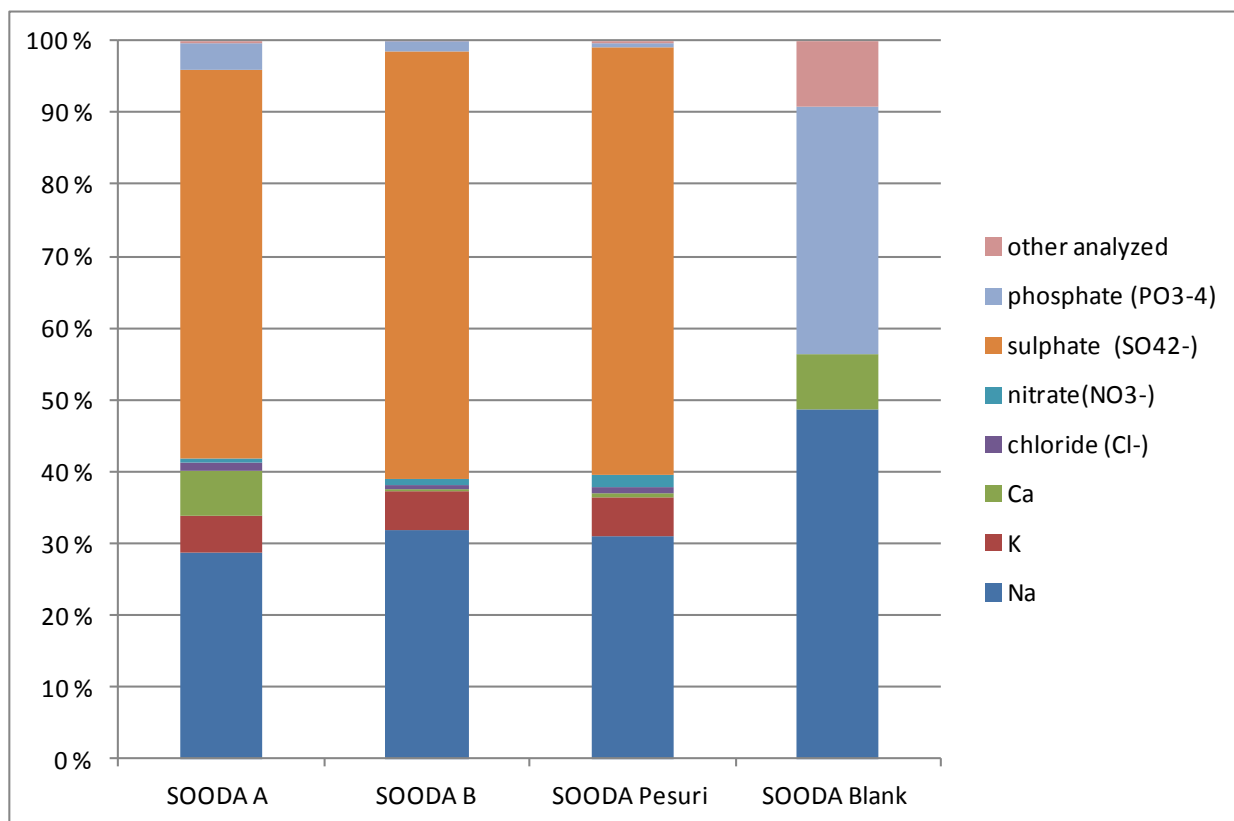
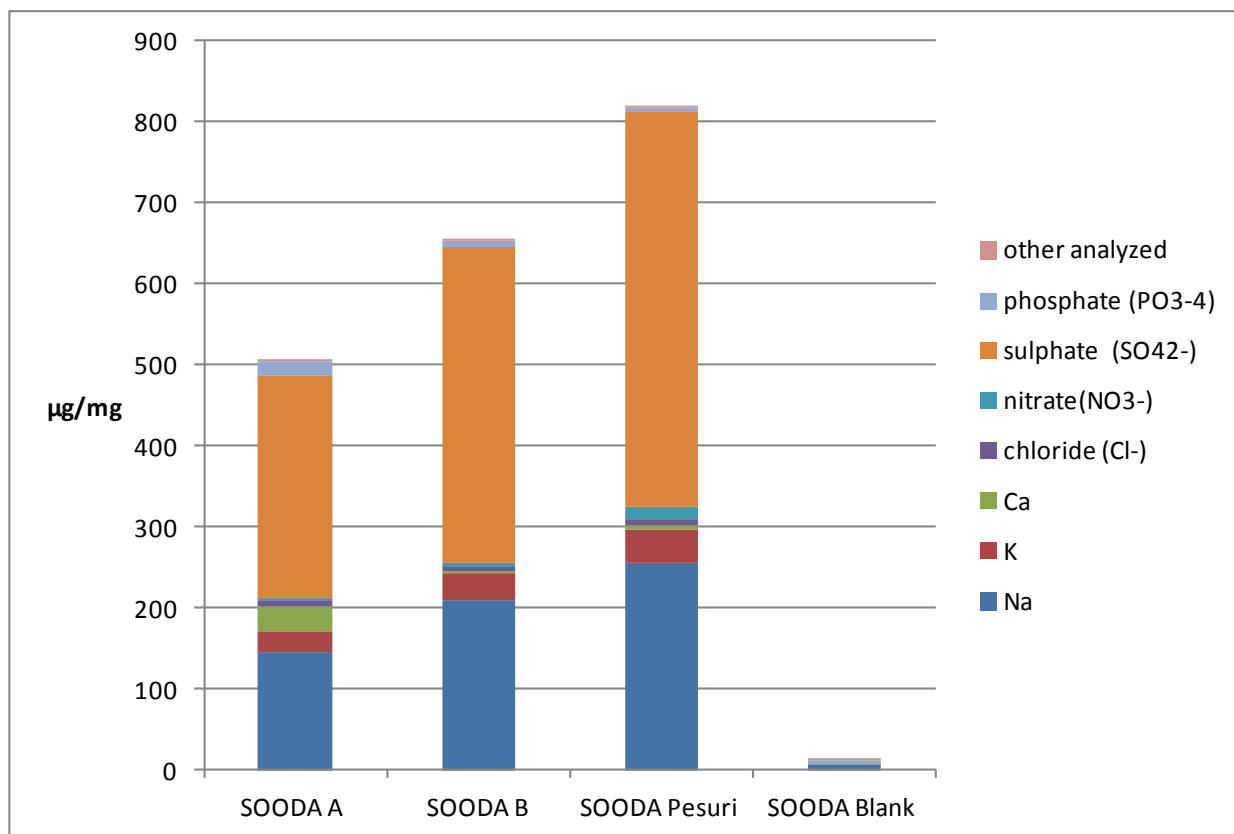
* Genotoxic

	HAKE ennen ESP PM1	HAKE ennen ESP TSP	HAKE jälkeen ESP TSP	HAKE blank
	ng/mg	ng/mg	ng/mg	ng/mg
Naphthalene	0,2	0,2	0,3	0,2
Acenaphthylene	<DL	<DL	<DL	<DL
Acenaphthene	<DL	<DL	<DL	<DL
Fluorene	<DL	<DL	<DL	<DL
Phenanthrene	<DL	0,2	0,2	0,1
Anthracene	<DL	<DL	<DL	<DL
1-Methylphenanthrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Fluoranthene *	<DL	<DL	0,4	<DL
Pyrene	<DL	<DL	0,7	<DL
Benzo[c]phenanthrene *	<DL	<DL	1,3	<DL
Benzo[a]anthracene *	<DL	<DL	6,9	<DL
Cyclopenta[c,d]pyrene *	<DL	<DL	2,8	<DL
Triphenylene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Chrysene *	0,1	0,1	3,1	<DL
5-Methylchrysenen *	<DL	<DL	0,5	<DL
Benzo[b]fluoranthene *	<DL	<DL	10,5	<DL
Benzo[k]fluoranthene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Benzo[j]fluoranthene *	<DL	<DL	5,5	<DL
Benzo[e]pyrene *	<DL	<DL	5,7	<DL
Benzo[a]pyrene *	<DL	<DL	2,5	<DL
Perylene *	<DL	<DL	0,3	0,1
Indeno[1,2,3-cd]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,h]anthracene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Benzo[g,h,i]perylene *	<DL	<DL	0,7	<DL
Anthanthrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,l]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,e]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Coronene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,i]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
Dibenzo[a,h]pyrene *	<DL	<DL	<DL	<DL
S	0,3	0,6	41,4	0,3
tox	0,1	0,1	40,2	0,1



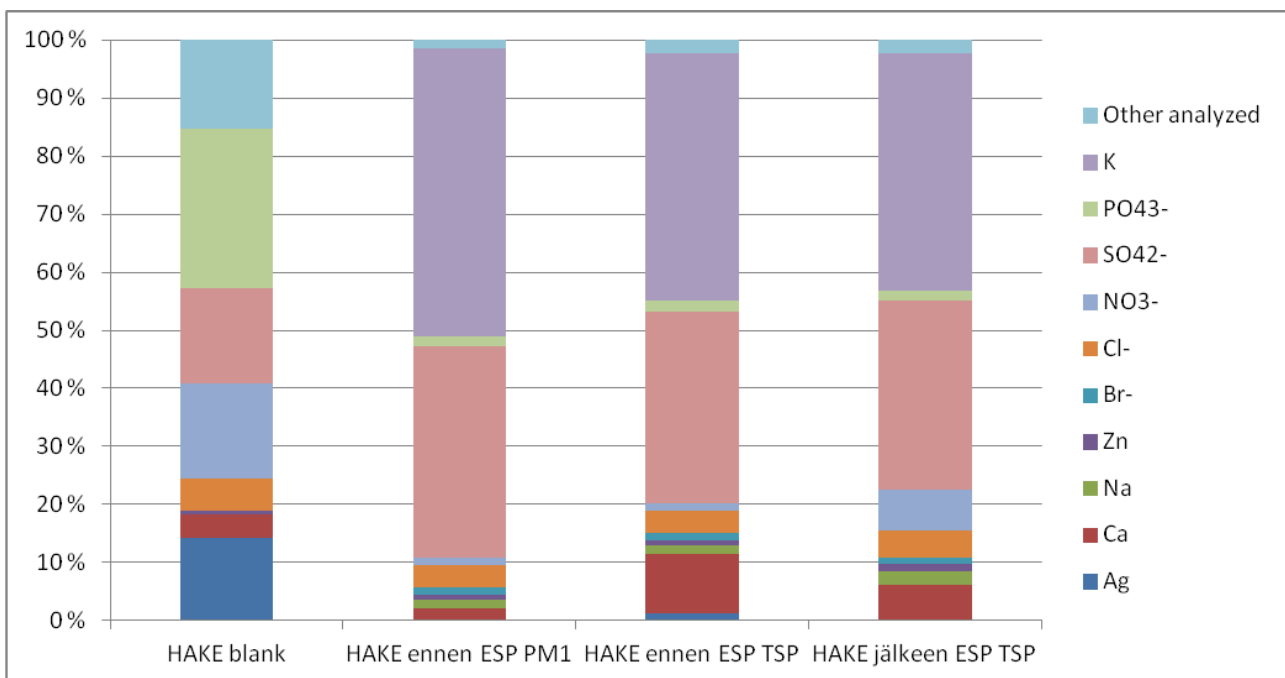
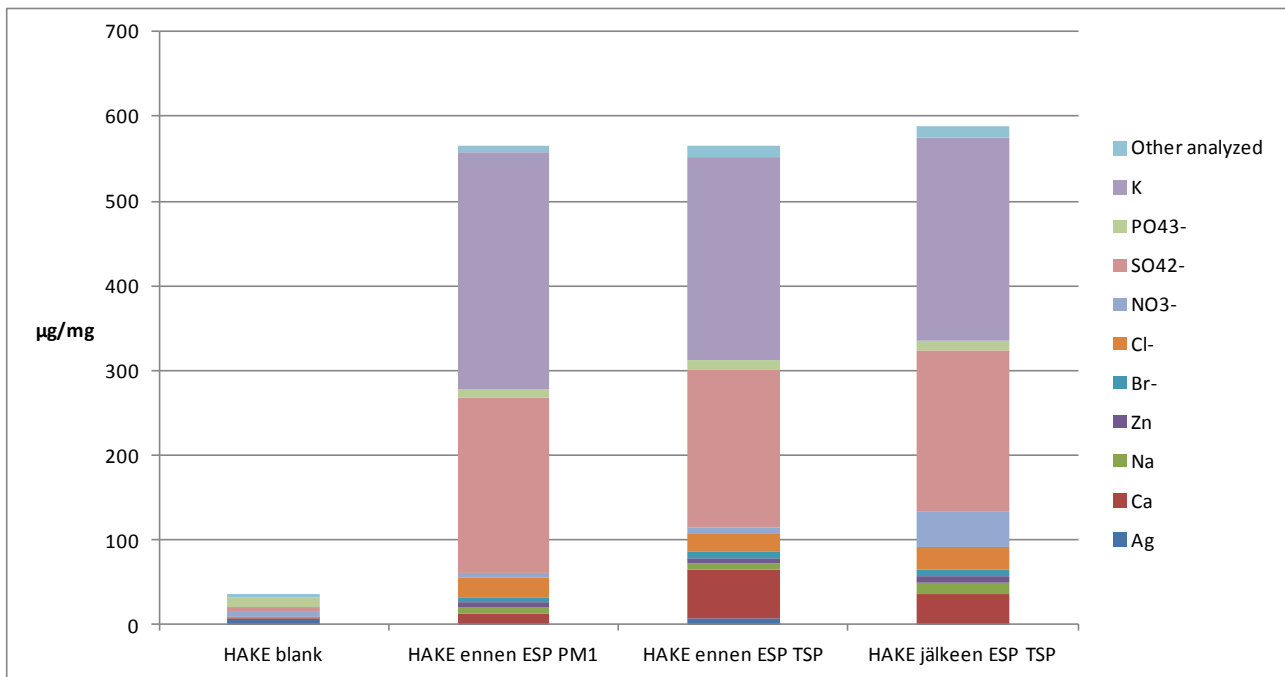
Liite 3. Soodakattilan alkuaine- ja ionipitoisuudet

		SOODA A	SOODA B	SOODA Pesuri	SOODA Blank
Be	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
B	µg/mg	0,3	0,2	0,2	0,1
Na	µg/mg	145,0	208,2	254,4	5,7
Mg	µg/mg	<DL	<DL	0,6	<DL
Al	µg/mg	0,3	0,1	<DL	<DL
K	µg/mg	25,6	35,1	43,3	<DL
Ca	µg/mg	31,8	2,1	4,0	0,9
Ti	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
V	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	µg/mg	<DL	<DL	0,1	<DL
Mn	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Fe	µg/mg	0,6	0,5	0,8	0,9
Co	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/mg	0,1	<DL	<DL	<DL
Cu	µg/mg	<DL	<DL	0,6	0,1
Zn	µg/mg	0,2	0,1	0,4	<DL
As	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Rb	µg/mg	0,1	0,2	0,2	<DL
Sr	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ag	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Sb	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Tl	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Bi	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Th	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
U	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
bromide (Br)	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
chloride (Cl ⁻)	µg/mg	6,0	5,0	9,0	<DL
nitrate(NO ₃ ⁻)	µg/mg	3,0	4,0	14,0	<DL
sulphate (SO ₄ ²⁻)	µg/mg	274,0	391,0	487,0	<DL
fluoride (F ⁻)	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
phosphate (PO ₃ ⁴⁻)	µg/mg	19,0	9,0	5,0	4,0
Total	µg/mg	506,2	655,4	819,6	11,6
Recovery	%	50,6	65,5	82,0	1,2



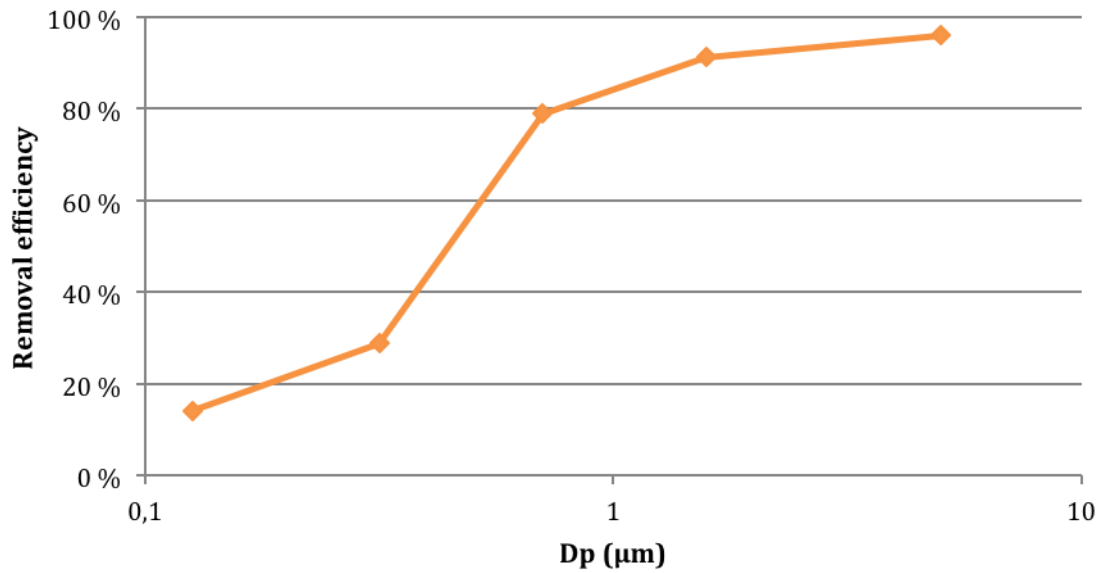
Liite 4. Hakekattilan alkuaine- ja ionipitoisuudet

		HAKE blank	HAKE ennen ESP PM1	HAKE ennen ESP TSP	HAKE jälkeen ESP TSP
Ag	µg/mg	5,2	<DL	7,6	<DL
Al	µg/mg	2,9	2,0	2,6	2,8
As	µg/mg	0,1	0,0	0,0	0,0
B	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	µg/mg	0,1	0,1	0,2	0,5
Be	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Bi	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ca	µg/mg	1,5	12,4	57,3	36,1
Cd	µg/mg	<DL	0,0	0,0	0,0
Co	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	µg/mg	0,0	0,0	0,0	0,1
Cu	µg/mg	0,0	0,3	0,2	0,3
Fe	µg/mg	1,8	1,3	1,4	1,8
K	µg/mg	<DL	280,0	240,0	240,0
Li	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Mg	µg/mg	<DL	1,6	4,2	3,8
Mn	µg/mg	<DL	0,8	1,8	2,2
Mo	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Na	µg/mg	<DL	7,6	7,9	13,8
Ni	µg/mg	0,1	<DL	0,6	<DL
Pb	µg/mg	0,0	0,2	0,2	0,1
Rb	µg/mg	<DL	1,5	1,3	1,3
Sb	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Sr	µg/mg	<DL	0,0	0,1	0,1
Th	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
Ti	µg/mg	0,3	0,2	0,2	0,3
Tl	µg/mg	<DL	0,0	0,0	0,0
U	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
V	µg/mg	0,2	0,3	0,3	0,3
Zn	µg/mg	0,2	5,5	5,7	7,2
bromide (Br-)	µg/mg	<DL	7,0	7,0	7,0
chloride (Cl-)	µg/mg	2,0	22,0	21,0	27,0
nitrate (NO3-)	µg/mg	6,0	7,0	7,0	42,0
sulphate (SO42-)	µg/mg	6,0	206,0	187,0	191,0
fluoride (F-)	µg/mg	<DL	<DL	<DL	<DL
phosphate (PO43-)	µg/mg	10,0	10,0	11,0	11,0
Total	µg/mg	36,5	566,0	564,6	588,7
Recovery	%	3,7	56,6	56,5	58,9

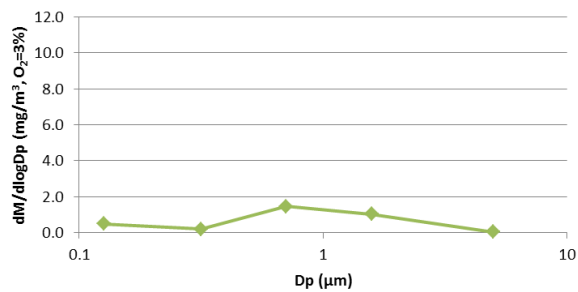


Liite 5. Soodakattilan pesurin erotustehokkuus ja pitoisuudet pesurin jälkeen kerätyistä näytteistä.

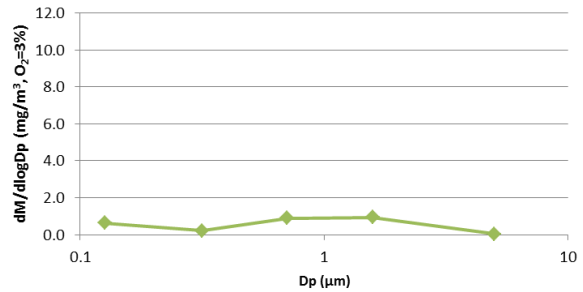
Scrubber removal efficiency



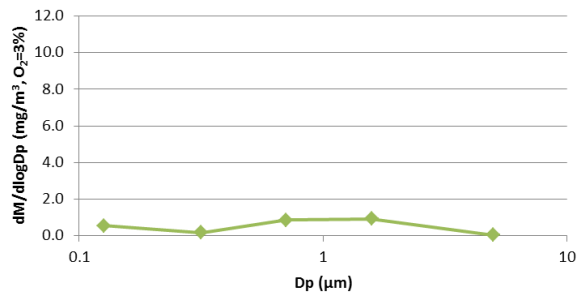
28.11.2012 - POPE026 - 14:11-21:01



28.-29.11.2012 - POPE027 - 21:15-9:15



29.-30.11.2012 - POPE031 - 21:25-15:00



Liite 6. Tietoja savukaasupesurista (ote Toni Oravan ja Ilpo Nuutisen välisestä sähköpostikeskustelusta 3.7.2013)

1) Mikä malli oli käytössä laitoksessa? *Savukaasu on suoraan kosketuksessa lämmitettävään veteen. Pesurissa on täytekappalekerros ja pisananeroittimet. Toisin sanoen savukaasu virtaa alaosasta täytekerroksen läpi ylöspäin kohti savupiippua.*

Onko siis tuolla teidän savukaasupesurilla joku malli/tyyppinimi tms. kenen valmistama esim? *Yksivaiheinen savukaasupesuri. Valmistaja on Metso Power.*

Löytyykö jotain toiminta-arvoja? *Kuumavesi pesurista ulos n. 60-65 C. Savukaasu ennen pesuria n. 175-183 C. Savukaasujen l-tila 40-60 C riippuen tuotantotasosta pesurin jälkeen. Maksimiteho on noin 100 MW.*

2) Onko jokivesi käsitelty ennen kun sitä laitetaan pesuriin? Ja jos on käsitelty, millä tavalla? *Jokivesi suodatetaan mekaanisesti rumpusuotimilla tiheään teräsverkon läpi. Desinfiointi tarkoituksessa raakaveden joukkoon annostellaan klooridioksidia ennen pumppausta tehtaalle.*

Tuleeko vesi suoraan Kymijoesta? *Vesi otetaan Kymijoesta edellä mainittujen toimenpiteiden kera.*

3) Mahdollistavat olosuhteet pesurin sisällä bakteerien kasvua? *Klooridioksidin annostelulla raakaveteen yritetään torjua bakteerikantojen muodostumista. Katso kohta 2.*

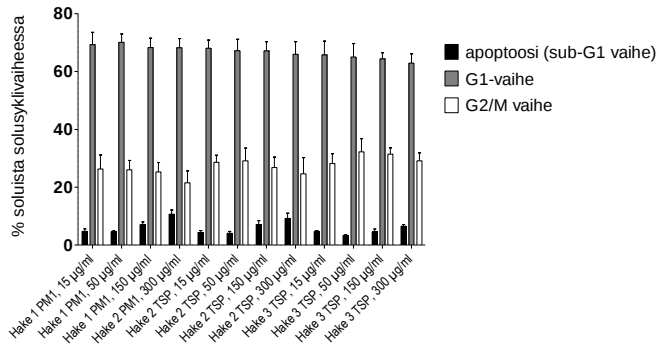
Eikös pesuriin tule se 170C-lämpöinen savukaasu, joka jäähtyy 100C -> 60C ja kerätty vesi oli noin 60C-lämpötilaltaan? *Vastaus on kohdassa 1.*

4) Onko pesuri nesteeseen lisätty biosidi? Jo on lisätty, mikä biosidi? *Ei lisätä biosidejä.*

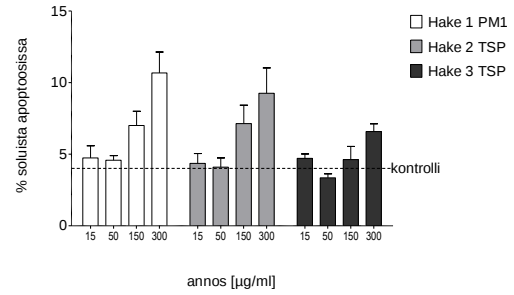
Eli onko jotain kemikaaleja lisätty veteen? *Klooridioksidi on ainoa kemikaali, jota pesurissa olevassa vedessä on lisättyinä.*

Liite 7. Solusyklianalyysi ja RAW267.4 solut

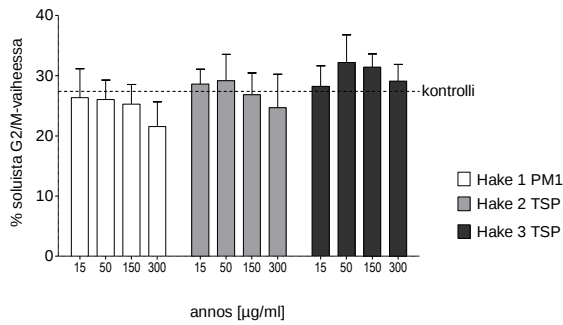
Solusykli analyysi, RAW264.7 solut



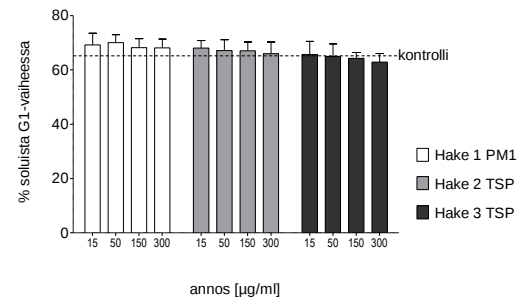
Solusykli analyysi, RAW264.7 solut, apoptoosi



Solusykli analyysi, RAW264.7 solut, G2/M vaihe



Solusykli analyysi, RAW264.7 solut, G1 vaihe



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2013 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 24.1.2013, esitelmät
Rantasipi Imatran Valtionhotelli, Imatra/Metsä Fibre Oy, Joutsenon tehtaat
(16A0913-E0140) 24.1.2013
- 2/2013 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2012
(16A0913-E0141) 18.4.2013
- 3/2013 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Finnish Recovery Boiler Committee
SKYREC - Increasing recovery boiler electricity generation to a new level
1.1.2008 – 31.12.2012, Summary Report
(16A0913-E0142)
- 4/2013 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 18.4.2013, Hotelli Arthur, Helsinki
(16A0913-E0143) 18.4.2013
- 5/2013 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 31.10.2013
Sokos Hotel Vantaa
(16A0913-E0144) 31.10.2013
- 6/2013 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Ohje soodakattilalaitoksen varmennetun jännitejakelun periaatteeksi
Juha Honkamaa.
Pöyry Finland Oy
(16A0913-E0145) 3.10.2013
- 7/2013 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Hajukaasujen polttosuositus, revisio B 29.10.2013
(16A0913-E0146) 29.10.2013

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2014 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 13.2.2014, esitelmät
Scandic Vierumäki, Stora Enso Oyj, Heinolan tehdas
(16A0913-E0147) 13.2.2014
- 2/2014 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan sähkösuodintuhkan hyötykäyttömahdollisuudet,
Osahanke V: Sähkökemiallinen käsittely
Kurt Siren, Oy Sirra Ab
(16A0913-E0148) 10.3.2014
- 3/2014 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2013
(16A0913-E0149) 24.4.2014
- 4/2014 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 24.4.2014, Radisson Blu Plaza hotelli, Helsinki
(16A0913-E0150) 24.4.2014
- 5/2014 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 30.10.2014
Cumulus Koskikatu, Tampere
(16A0913-E0151) 30.10.2014
- 6/2014 Suomen Soodakattilayhdistys ry
UV-laitteiston TOC-mittaukset
Metsä Fibre Kemi
Jaakko Pellinen, JP-analysis
(16A0913-E0152) 20.11.2014
- 7/2014 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Polttoperäisten päästöjen ja nano-hiukkasten
haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)
Itä-Suomen Yliopisto
(16A0913-E0153) 3.12.2014