

Jätteenkäsittelylaitosten hajuyhdisteet ja niiden puhdistaminen

LAHDEN
AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Ympäristöteknologia
Energia-asiat
Opinnäytetyö
Syksy 2016
Arja Huotari

Lahden ammattikorkeakoulu
Tekniikan ala

Ympäristötekniikan koulutusohjelma

HUOTARI, ARJA: Jätteenkäsittelylaitosten hajuyhdisteet ja niiden puhdistaminen

Energia-asioiden opinnäytetyö, 91 sivua, 20 liitesivua

Syksy 2016

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia kahdella jätteenkäsittelylaitoksella muodostuvien hajuyhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia ja käyttäytymistä. Tarkoituksena oli todentaa toimeksiantajan suunnitteleman hajukaasujen puhdistusjärjestelmän tehokkuutta hajukaasunäytteillä ja kenttämittauksilla. Opinnäytetyössä selvitettiin, kuinka tehokkaasti hajukaasujärjestelmän osaprosessit puhdistavat hajuyhdisteitä prosessista ja päästäänkö pitoisuusarvoilla ympäristölupapäätöksessä määrättyihin raja-arvoihin.

Opinnäytetyön teoriaosuus käsittelee hajuja koskevaa lainsäädäntöä, hajuyhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia ja käyttäytymistä puhdistusjärjestelmän eri prosessivaiheissa. Tulososiossa on esitetty puhdistusprosessista mitatut pitoisuudet ja niiden pohjalta lasketut reduktiot. Opinnäytetyössä tehtiin johtopäätöksiä siitä, onko nykyinen puhdistusjärjestelmä toimiva ja mitä voidaan tehdä tehokkuuden parantamiseksi.

Tulokset osoittavat, että hajukaasupitoisuudet ylittävät ympäristöluvassa asetetun raja-arvon 2000 - 2500 HY/m³. Laitoksella a vaaditut 90 %:n reduktiot hajuyksiköille ja ammoniakille saavutetaan. Laitoksella b jäädään hajuyksiköiden osalta vaaditun 90 %:n reduktion alle. Ammoniakki-, rikkivety- ja metaanitolipitoisuuksien osalta päästään vaadittuihin raja-arvoihin. Tuloksiin vaikuttaa suuresti mittaustilanteen onnistuminen ja prosessissa vallitsevat olosuhteet. Hajupitoisuuksien määrittämiseen käytettyyn olfaktometriseen menetelmään tulee suhtautua kriittisesti, sillä se perustuu aistinvaraiseen määrittämiseen. Menetelmä ei myöskään anna mitään tietoa siitä, mitkä yhdisteet hajua tuottavat.

Asiasanat: lainsäädäntö, hajukaasujärjestelmä, jätteenkäsittelylaitokset, puhdistustehokkuus, näytteenotto, kenttämittaukset, reduktiot

Lahti University of Applied Sciences
Faculty of Technology

Degree Programme in Environmental Technology

HUOTARI, ARJA: Purification of odor compounds from
waste treatment plants

Bachelor's Thesis in Energy Consulting, 91 pages, 20 pages of appendices

Autumn 2016

ABSTRACT

The objective was to study the chemical properties and reactions of the odor compounds formed in two separate waste treatment plants. The efficiency of the odor purification system designed by a commissioner was proven in this study by field surveying and sampling. The main question of this study was whether the sub-processes of the odor control system could reduce the odor compounds properly and if the concentrations of the odor compounds would reach the limit values defined in environmental license.

The theory part of this thesis will introduce legislation concerning the odor cause and the chemical properties of the odor compounds. The reaction of the odor compounds to different sub-processes will be introduced. The analyzed concentrations of the process and the calculated reduction values are presented in the result section. Conclusions on how the current process works and how it needs to operate are drawn.

The results show that the odor concentrations of the process exceeded the odor limit values 2000-2500 OU/m³ set in the environmental license. The required reductions of 90 % for the odor and ammonia removal were achieved at the plant a. 90 % odor removal limit was not achieved at the plant b. The odor treatment system reduces the concentrations of ammonia, hydrogen sulfide and methanethiol below the given limit values required in the license. The circumstances in the process and the measurement itself had an impact on the results. The odor concentrations were assayed by olfactometric measurement. The measurement is based on a sensory analysis which leaves out any information about the compounds causing the odor.

Key words: legislation, odor control system, waste treatment plant, purification efficiency, sampling, field surveying, reductions

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	JÄTTEENKÄSITTELYLAITOKSEN HAJUPÄÄSTÖJÄ KOSKEVA LAINSÄÄDÄNTÖ	2
3	JÄTTEENKÄSITTELYLAITOKSELLA MUODOSTUVAT HAJUYHDISTEET JA NIIDEN OMINAISUUDET	5
3.1	Hajua aiheuttavien tyyppiyhdisteiden ominaisuudet	8
3.2	Hajua aiheuttavien rikkiyhdisteiden ominaisuudet	11
4	YLEISIMMÄT HAJUKAASUJEN PUHDISTUSMENETELMÄT SUOMESSA	23
4.1	Poltto	23
4.2	Biosuodatus	24
4.3	Vesipesu	25
4.3.1	Rikkiyhdisteiden liukeneminen veteen	28
4.3.2	Tyyppiyhdisteiden liukeneminen veteen	29
4.3.3	Orgaanisten rasvahappojen liukeneminen veteen	29
4.4	Kemiallinen pesu	31
4.5	Otsonointi	35
4.5.1	Rikkiyhdisteiden reaktiot otsonin kanssa	37
4.5.2	Tyyppiyhdisteiden reaktiot otsonin kanssa	38
4.5.3	Orgaanisten rasvahappojen reaktiot otsonin kanssa	39
4.6	Aktiivihillisuodatus	40
5	TUTKIMUSKOHTEISSA KÄYTETYT HAJUKAASUJEN MÄÄRITYSMENETELMÄT	44
5.1	Näytteenotto	44
5.2	Kenttämittaukset	46
6	TULOKSET	50
6.1	Laitos a	51
6.2	Laitos b	61
7	YHTEENVETO	69
	LÄHTEET	74
	LIITTEET	

SANASTO JA LYHENTEET

BAT	Paras käytettävissä oleva tekniikka (Best Available Technology)
DMS	Dimetyylisulfidi
DMDS	Dimetyylidisulfidi
IED	Teollisuuden päästädirektiivi (the Industrials Emissions Directive)
IPCS	International Programme on Chemical Safety
PI-detektori	Fotoionisaatio detektori (Photolonization detector)
Reduktio	Puhdistustehokkuus
SVOC	Puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet (SemiVolatile Organic Compounds)
TRS	Pelkistyneet rikkiyhdisteet (Total Reduced Sulfur compounds)
TVOC	Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaispitoisuus (Total Volatile Organic Compounds)
VNP	ValtioNeuvoston Päätös
VOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Volatile Organic Compounds)
VVOC	Erittäin haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Very Volatile Organic Compounds)

1 JOHDANTO

Erilaisilla teollisuuden tuotantoaloilla syntyy monenlaisia epämiellyttäviä hajuja, joista tehdään valitusilmoituksia viranomaistahoille. Hajuja muodostuu esimerkiksi sellu- ja paperiteollisuudessa, öljynjalostuksessa, elintarviketeollisuudessa ja muovien valmistuksessa. (Mattila 1986, 24, 35, 42, 53.) Hajuhaitan merkittävyyteen vaikuttavat hajun esiintymistiheys, hajun voimakkuus ja miellyttävyys. Hajupitoisuudet ilmaistaan nykyisin usein hajuyksikköinä kuutiometriä kohden HY/m^3 . Hajuyksikkö ilmaisee, kuinka monta kertaa päästönäytettä täytyy laimentaa, jotta se saadaan hajuttomaksi. Hajuyksikkö 1 HY/m^3 on juuri aistittavissa, 3 HY/m^3 on selkeästi tunnistettavissa ja hajupitoisuutta 5 HY/m^3 pidetään häiritsevänä. Selkeä hajuhaitta todetaan myös sen perusteella, kuinka usein ja kuinka kauan hajua esiintyy. Hajuhaittaa koetaan, kun hajua esiintyy yli 3 - 5 % kokonaisajasta. (Arnold 2002.)

Toimeksiantajan suunnitteleminen jätteenkäsittelylaitosten hajukaasujen puhdistusjärjestelmien tehokkuutta ei ole tähän mennessä vielä tutkittu. Tässä opinnäyte-työssä pureudutaan jätteenkäsittelyssä muodostuviin hajukaasuyhdisteisiin sekä Suomessa yleisesti käytettäviin hajukaasujen puhdistusmenetelmiin. Työn tarkoituksena on määrittää reductiot jokaiselle jätteenkäsittelylaitosten puhdistusjärjestelmän osaprosessille muodostuvien hajukaasupitoisuuksien perusteella. Tuloksien perusteella tehdään asiakkaalle suunnitelma siitä, kuinka hajukaasujen puhdistusprosessia voitaisiin optimoida ja tehostaa. Toimeksiantajan pyynnöstä opinnäytetyön liitteet on jätetty julkaisematta salassa pidettävien tietojen vuoksi. Salaisuuden vuoksi tässä opinnäytetyössä ei voida myöskään viitata laitosten ympäristölupapäätöksiin.

2 JÄTTEENKÄSITTELYLAITOKSEN HAJUPÄÄSTÖJÄ KOSKEVA LAINSÄÄDÄNTÖ

Laki eräistä naapuruussuhteista (26/1920) 17 §:n mukaisesti kiinteistön, rakennuksen tai huoneiston käytöstä ei saa aiheutua naapurille ilmeistä hajuhaittaa. Ympäristönsuojelulaissa (527/2014) määrätään, ettei teollisesta toiminnasta saa aiheutua haittaa terveydelle, ympäristölle eikä se saa myöskään vähentää ympäristön yleistä viihtyisyyttä. Teollisessa toiminnassa tuotanto- ja puhdistusmenetelmien tulee perustua parhaaseen käyttökelpoiseen tekniikkaan (BAT). Vuonna 2011 voimaan astunut teollisuuden päästädirektiivi (IED 2010/75/EU) on sisällytetty ympäristönsuojelulakiin. Teollisen toiminnan harjoittajalta vaaditaan ympäristölupaa, jossa määrätään toiminnalle päästöraja-arvot. Määrätyt päästöraja-arvot perustuvat viranomaisten ja teollisuuden tiedonvaihtoon parhaasta käyttökelpoisesta tekniikasta ja niiden pohjalta koostettuihin BAT-päätelmiin. (Dahl, Ekroos, Harju-Oksanen, Puheloinen, Warsta & Watkins 2011.)

Euroopan maista esimerkiksi Tanskassa, Saksassa sekä Englannissa on asetettu hajupitoisuuksille selkeitä ohjearvoja ja ohjearvoehdotuksia. Ohjearvot pohjautuvat hajuyksiköihin ja hajun vuotuisen tuntikeskiarvopitoisuuden. Saksan lainsäädäntö sallii hajua esiintyvän asuinalueilla enintään 10 % ja teollisuusalueilla tai asumattomalla alueella enintään 15 % kokonaisajasta. Hajuhaittana ei pidetä laitosta, jolla esiintyy hajua 2 % kokonaisajasta. Tanskan lainsäädäntö sallii laitoksen tuottaman hajun esiintyvyyden laitoksen ympäristössä enintään 1 % kokonaisajasta. Häiritseväenä hajuna pidetään pitoisuutta $> 5 \text{ HY/m}^3$. Englannissa uusille laitoksilla tavoitearvona pidetään 0,5 % esiintymistiheyttä. Välitöntä viihtyisyshaitta aiheuttavana tasona pidetään 2 % esiintymistiheyttä. Laitoskohtaisista säännöksistä uuden laitoksen hajukuormalle on annettu suositus 5 HY/m^3 , joka 98 prosenttiosuutena vastaa hajun esiintymistä korkeintaan 2 % kokonaisajasta. Vanhoille laitoksille annettu suositus 10 HY/m^3 98 prosenttiosuutena tarkoittaa hajun esiintymistä enintään 2 % kokonaisajasta. (Arnold 2002; Environmental Agency 2011; Odoroff 2016a.)

Suomen lainsäädännössä hajupitoisuuksille ei ole annettu selkeitä raja-arvoja. Tämän tutkimuksen kohteena oleville hajuyhdisteille löytyy ohje-arvoja ilmanlaadun hajupäästöistä ainoastaan pelkistyneille rikkiyhdisteille (TRS) valtioneuvoston päätöksessä VNP 480/1996. Ohjearvon mukaan TRS-yhdisteiden vuorokausipitoisuus $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ saa ylittyä vain kerran kaudessa (VNP 480/1996).

Jätteenkäsittelylaitoksille ympäristölupapäätöksissä annetut raja-arvot vaihtelevat Suomen sisällä huomattavasti viranomaistulkinnasta riippuen. Toisille jätteenkäsittelylaitoksille on annettu selkeät raja-arvot ja joillekin jätteenkäsittelylaitoksille niitä ei ole asetettu ollenkaan (Rasi 2016). Tutkimuksen kohteena olevien jätteenkäsittelylaitosten hajupäästöille on määritetty ohje-arvoja aluehallintovirastojen myöntämässä ympäristölupapäätöksissä. Ohjearvojen myöntämisessä on käytetty pohjana toimeksiantajan suunnitteleman ensimmäisen jätteenkäsittelylaitoksen ja laitosten ympäristössä sijaitsevan muun teollisuuden myönnettyjä lupamääräyksiä.

Laitoksille a ja b on ympäristölupapäätöksissä annettu määräyksiä poistoilmalle. Laitoksella a puhdistetun poistoilman hajupitoisuus ei saa ylittää poistohormissa $2500 \text{ HY}/\text{m}^3$ ja hajuyksikköpitoisuuden osalta tulee saavuttaa vähintään 90 %:n poistotehokkuus. Poistoilmassa sallitaan enintään 0,1 ppm rikkivety- ja metaanitiolipitoisuudet. Ammoniakkipitoisuus saa olla enintään 5 ppm, jonka poistotehokkuus on oltava vähintään 90 %.

Laitoksella b hajupitoisuus saa olla enintään $2000 \text{ HY}/\text{m}^3$ ja hajuyksikköpitoisuuden poistotehokkuuden tulee olla vähintään 90 %:n luokkaa. Ulkoilmaan päästetyt poistokaasut saavat sisältää rikkivetyä ja metaanitiolia enintään 0,1 ppm sekä ammoniakkia 5 ppm. Tutkimuskohteiden ympäristölupapäätöksissä annetut määräykset ulkoilmaan johdettavista päästöistä perustuvat erään jätteenkäsittelylaitoksen ympäristölupahakemusprosessin aikana mitattuihin päästöpitoisuuksiin. Tutkimuksen kohteena olevien laitosten päästöraja-arvot on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Laitosten a ja b ympäristölupapäätöksissä poistoilmapitoisuudelle annetut raja-arvot

Laitos	Ammoniakki (ppm)	Rikkivety (ppm)	Metaanitioli (ppm)
Laitos a	5,0	0,1	0,1
Laitos b	5,0	0,1	0,1

3 JÄTTEENKÄSITTELYLAITOKSELLA MUODOSTUVAT HAJUJYHDISTEET JA NIIDEN OMINAISUUDET

Jätteenkäsittelylaitoksella muodostuu erilaisia pahanhajuisia yhdisteitä, kuten tyyppiyhdisteitä, rikkiyhdisteitä ja orgaanisia happoja. Ennen kuin tutkitaan hajuyhdisteiden käyttäytymistä puhdistusprosesseissa, on syytä selvittää yhdisteiden kemiallisia sidoksia ja ominaisuuksia. Kemiallisista ominaisuuksista oleellisimpia ovat vesi- ja rasvaliukoisuus, haihtuvuus ja kiinnittyminen orgaaniseen hiileen. Kemiallisia ominaisuuksia koskevat raja-arvot on esitetty taulukoissa 2-5. Kaikkien tutkimuksen kohteina olevien yhdisteiden olennaisimmat kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet on myös koottu taulukoiksi.

Monet hajuyhdistemolekyylit sisältävät pääasiassa kovalenttisia sidoksia. Kovalenttiset sidokset voidaan jakaa poolisiin ja poolittomiin sidoksiin atomien välisten elektronegatiivisuuserojen perusteella. Poolittomissa sidoksissa samanlaisten atomien välillä sidoselektronit jakautuvat tasaisesti atomien kesken. Täysin kovalenttisia yhdisteitä ovat yhdisteet, jotka sisältävät pelkästään hiiltä ja vetyä. Pooliset sidokset syntyvät keskenään erilaisten atomien välille, joiden sidoselektronit eivät jakaudu tasaisesti, vaan elektronit siirtyvät lähemmäksi elektronegatiivisempaa atomia. Orgaanisten yhdisteiden funktionaaliset ryhmät pyrkivät olemaan yhdisteessä elektronegatiivisempi osa. Poolittomien kovalenttisten sidosten elektronegatiivisuus vaihtelee välillä 0 - 0,5 ja poolisten kovalenttisten sidosten elektronegatiivisuus 0,5 - 1,7 välillä. Elektronegatiivisuuden ollessa $> 1,7$ muodostuvia sidoksia kutsutaan ionisidoksiksi. (Card 1998, 2.2.; Karkela, Keränen, Meriläinen, Parkkila & Seppänen 2005, 137.)

Vesiliukoisuus

Yhdisteen vesiliukoisuus kertoo yhdisteen ominaisuudesta liueta veteen. Hyvin liukenevien yhdisteiden vesiliukoisuus on yli 1 g/l, liukenevien yhdisteiden 0,01-1 g/l, niukkaliukoisten yhdisteiden 0,001-0,01 g/l ja hyvin niukkaliukoisten yhdisteiden alle 0,001 g/l. (Leinonen & Nikunen 2002, 18.) Vesiliukoisuuden raja-arvot on esitetty taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Vesiliukoisuuden raja-arvot (Leinonen & Nikunen 2002, 18)

Vesiliukoisuus S (g/l)	Ryhmittely
> 1	hyvin liukeneva
0,01 – 1	liukeneva
0,001 – 0,01	niukkaliukoinen
< 0,001	hyvin niukkaliukoinen

Epäorgaaniset ja orgaaniset yhdisteet ionisoituvat vesiliuoksissa. Ionisoituminen lisää liukoisuutta, koska ainoastaan ionisoitumattomat yhdisteet voivat haihtua. Ionisoituvat ja pooliset yhdisteet ovat vesiliukoisempia kuin ionisoitumattomat ja poolittomat yhdisteet. Orgaaniset yhdisteet, joissa on pelkästään hiiltä ja vetyä, eivät ole kovin vesiliukoisia. Hyvin poolisena yhdisteenä vesi liuottaa poolisia yhdisteitä. Sen vuoksi poolisilla yhdisteillä on suurempi vesiliukoisuus kuin poolittomilla yhdisteillä. (Card 1998, 2.2, 2.5; Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio 2005; Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio 2009, 64.) Vesiliukoisuuteen vaikuttavat oleellisesti haihtuvuutta kuvaavat ominaisuudet höyrynpaine sekä kiinnittymistä orgaaniseen hiileen kuvaava jakautumiskerroin. Yhdisteillä, joilla on heikko vesiliukoisuus, on yleensä korkea höyrynpaine, jolloin ne ovat helposti haihtuvia. (Card 1998, 2.5.; Pitkäranta 2008.)

Rasvaliukoisuus

Yhdisteen rasvaliukoisuutta kuvataan n-oktanoli-vesi -jakaantumiskertoimen P_{ow} tai K_{ow} (octanol-water partitioning coefficient) avulla. Sillä tarkoitetaan aineen pitoisuusjakaumaa oktanolin ja veden faasiseoksessa. Usein käytetään myös logaritmista arvoa $\log P_{ow}$ tai $\log K_{ow}$. Jakautumiskertoimen ollessa suuri, yhdiste on orgaaniseen aineeseen kiinnittyvä ja veteen niukkaliukoinen. (Isotalo, Jauhiainen, Kemiläinen, Laamanen, Luotamo, Riala, Riihimäki & Zitting 2005.) $\log K_{ow}$ ollessa > 3 , yhdiste on hieman kertyvää. $\log K_{ow} > 4$ kertoo yhdisteen olevan kohtalaisen kertyvää ja $\log K_{ow} > 5$ erittäin kertyvää. (Leinonen & Nikunen 2002, 14, 18.) Taulukossa 3 on esitetty rasvaliukoisuuden raja-arvot.

TAULUKKO 3. Rasvaliukoisuuden raja-arvot (Leinonen & Nikunen 2002, 18)

Kertyvyys $\log K_{ow} / \log P_{ow}$	Ryhmittely
> 3	Hieman kertyvää
> 4	Kohtalaisen kertyvää
> 5	Erittäin kertyvää

Kiinnittyminen orgaaniseen hiileen

Yhdisteen kiinnittymistä orgaanisen hiilen pinnalle kuvataan jakaantumiskertoimen K_{oc} avulla. K_{oc} kertoo aineen kiinnittymis- ja kulkeutumispotentiaalista maaperässä eli jakautumisesta orgaanisen hiilen ja veden välillä. (Leinonen & Nikunen 2002, 14, 18; Ympäristöministeriö 2014.) Hyvin vesiliukoiset yhdisteet tarttuvat huonosti orgaaniseen ainekseen (Pitkäranta 2008). Kiinnittymisen raja-arvot on esitetty taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Kiinnittymisen raja-arvot (Leinonen & Nikunen 2002, 18; Tanskanen 2016)

K_{oc}	Log K_{oc}	Ryhmittely
< 50	< 1,70	erittäin kulkeutuva
50 – 150	1,70 - 2,18	helposti kulkeutuva
150 – 500	2,18 - 2,70	kohtalaisen kulkeutuva
500 – 2000	2,70 - 3,30	hieman kulkeutuva
2000 – 5000	3,30 - 3,70	heikosti kulkeutuva
> 5000	> 3,70	kulkeutumaton

Haihtuvuus

Höyrynpaine P_{vp} kertoo yhdisteen haihtumisesta nesteestä ilmaan. Sillä saadaan tietoa nesteeseen liunneen aineen pyrkimyksestä siirtyä

kaasufaasiin. Erittäin haihtuvien yhdisteiden haihtuvuus on $> 10^{-1}$ kPa ja haihtuvien yhdisteiden $10^{-3} - 10^{-1}$ kPa. Kohtalaisen haihtuvien yhdisteiden haihtuvuus on $10^{-5} - 10^{-3}$ kPa ja heikosti haihtuvien yhdisteiden $10^{-7} - 10^{-5}$ kPa. Haihtuvuuden ollessa $< 10^{-7}$ kPa, yhdiste on hyvin heikosti haihtuva. (Leinonen & Nikunen 2002, 17.) Höyrynpaineen raja-arvot on esitetty taulukossa 5.

TAULUKKO 5. Höyrynpaineen raja-arvot (Leinonen & Nikunen 2002, 17)

Höyrynpaine Pvp (kPa) (20 - 25 °C)	Ryhmittely
$> 10^{-1}$	erittäin haihtuva
$10^{-3} - 10^{-1}$	haihtuva
$10^{-5} - 10^{-3}$	kohtalaisen haihtuva
$10^{-7} - 10^{-5}$	heikosti haihtuva
$< 10^{-7}$	hyvin heikosti haihtuva

Poolittomilla yhdisteillä on korkea höyrynpaine, koska niiden molekyylien irtautuminen nestefaasista vaatii vähemmän energiaa. Orgaanisten yhdisteiden funktionaalisten ryhmien muodostama elektronegatiivisuusero kasvattaa yhdisteen vaatimaa energiaa, joka tarvitaan erottamaan molekyylit nesteestä kaasufaasiin. Tämä selittää sen, miksi poolisilla yhdisteillä on pienempi haihtuvuus kuin poolittomilla yhdisteillä. (Card 1998, 2.1, 2.3.)

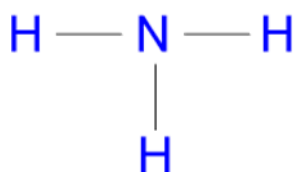
3.1 Hajua aiheuttavien tyyppiyhdisteiden ominaisuudet

Hajua aiheuttavia tyyppiyhdisteitä ovat ammoniakki ja amiinit. Luonnossa haisevia tyyppiyhdisteitä syntyy proteiinien hajoamisreaktioissa. Ihmisen toiminnassa tyyppiyhdisteitä muodostuu eloperäisen materiaalin kuumennusprosesseissa, jätevedenpuhdistuksen aikana, kaatopaikkaläjityksessä ja karjanhoidossa. (Mattila 1986, 15.) Taulukossa 6 on esitetty tyyppiyhdisteiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet.

TAULUKKO 6. Typpiyhdisteet ja niiden kemiallis-fysikaaliset ominaisuudet (U.S. Department of Health and Human Services 2002; Lee, Ma, Mackay & Shiu 2006, 3222-3223; Työterveyslaitos 2016a; Työterveyslaitos 2016e; U.S. National Library of Medicine 2016h)

Yhdiste	Vesiliukoisuus (g/l) (20-25 °C)	Jakaantumiskerroin Log K _{ow} / Log P _{ow}	Log K _{oc} / K _{oc}	Höyrynpaine (kPa) (20-25 °C)
Ammoniakki	529 (25 °C)	Log K _{ow} 0,23	Log K _{oc} 1,15	882 (20 °C)
Trimetyyliamiini	410 (25 °C)	Log K _{ow} 0,16	K _{oc} 29	184 (20 °C)

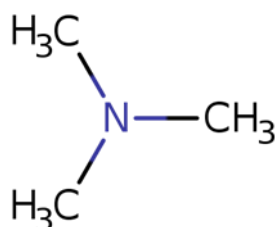
Ammoniakki NH₃ on väritön, ilmaa kevyempi kaasu. Ammoniakin ominaishaju on voimakas ja pistävä. Ammoniakin hajukynnys vaihtelee 5 - 50 ppm välillä. (Työterveyslaitos 2016a.) Ammoniakki koostuu yhdestä typpiatomista ja kolmesta vetyatomista. Ammoniakkimolekyylissä typpi muodostaa kolme kovalenttista sidosta vetyjen kanssa. Typelle jää vielä yksi vapaa elektronipari. Elektronegatiivisuusero typpi- ja vetyatomien välillä on 0,9, joten muodostuvat sidokset ovat poolisia ja ammoniakki täten poolinen yhdiste. (Clugston & Flemming 2000, 75; Karkela ym. 2005, 137.) Ammoniakin rakennekaava on esitetty kuviossa 1.



KUVIO 1. Ammoniakin rakennekaava (Gcsescience.com 2015)

Ammoniakin liukoisuus veteen on 529 g/l. Ammoniakki on vesiliukoisuuden raja-arvojen mukaan hyvin vesiliukoinen yhdiste. Ammoniakin jakautumiskerroin $\text{Log } K_{ow}$ on 0,23, joten rasvaliukoisuuden raja-arvojen perusteella ammoniakki ei ole rasvahakuinen. Ammoniakin $\text{Log } K_{oc}$ on 1,155, joka on kiinnittymistä kuvaavien raja-arvojen mukaan erittäin kulkeutuva yhdiste. Höyrynpaine ammoniakille on 882 kPa, joka haihtuvuuden raja-arvojen mukaan on erittäin haihtuva yhdiste. (U.S. Department of Health and Human Services 2002; Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; Työterveyslaitos 2016a.)

Trimetyyliamiini $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ on tertiääriamiinien ryhmään kuuluva yhdiste (Clark 2004). Trimetyyliamiinin haju muistuttaa kalan hajua (Burdock 2010, 1935). Trimetyyliamiinin hajukynnykseksi on määritetty 0,0004 ppm (Työterveyslaitos 2016e). Trimetyyliamiini muodostuu typpiatomista, johon on liittynyt kolme metyyliryhmää. Trimetyyliamiinin typpiatomi ja hiiliatomit muodostavat poolisia kovalenttisiä sidoksia (elektronegatiivisuusero 0,5) ja hiili- ja vetyatomit keskenään poolittomia kovalenttisiä sidoksia (elektronegatiivisuusero 0,4). Trimetyyliamiini on poolinen yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Lee ym. 2006, 3222-3223; Lee, Daud & Lee 2010, 973-977.) Trimetyyliamiinin rakennekaava on esitetty kuviossa 2.



KUVIO 2. Trimetyyliamiinin rakennekaava (The Human Metabolome Database 2016f)

Trimetyyliamiinin vesiliukoisuus on 410 g/l, mikä tarkoittaa liukoisuuden raja-arvojen perusteella hyvin liukenevaa yhdistettä. Rasvaliukoisuutta kuvaava n-oktanoli-vesijakautumiskerroin $\text{Log } K_{ow}$ trimetyyliamiinille on 0,16. Rasvaliukoisuuden raja-arvojen mukaan trimetyyliamiini ei ole rasvahakui-nen. Trimetyyliamiinin K_{oc} -arvo on 29, joka viittaa trimetyyliamiinin olevan raja-arvojen perusteella erittäin kulkeutuva yhdiste. Höyrynpaine trimetyyli-amiinille on 184 kPa, joka on haihtuvuuden raja-arvojen mukaan erittäin haihtuva yhdiste. (Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; Työterveyslaitos 2016e; U.S. National Library of Medicine 2016h.)

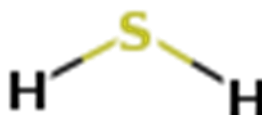
3.2 Hajua aiheuttavien rikkiyhdisteiden ominaisuudet

Haisevista rikkiyhdisteistä eli TRS-yhdisteistä tunnetuimmat ovat rikkivety, metaanitioli sekä dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi. Orgaanisia rikkiyhdis-teitä ja rikkivetyä muodostuu eloperäisen materiaalin hajotusprosessissa sekä kaikessa prosessituotannossa, jossa eloperäistä materiaalia käsitel-lään kuumentamalla. (Mattila 1986, 15.) Tutkimuksen kannalta oleellisim-mat rikkiyhdisteet ja niiden tärkeimmät ominaisuudet on esitetty taulukossa 7.

TAULUKKO 7. Rikkiyhdisteet ja niiden ominaisuudet (IPCS 1999; IPCS 2000; IPCS 2003; Aga 2013; Vallero 2014, 469; IPCS 2015; Työterveyslai-tos 2016d; U.S. National Library of Medicine 2016b; U.S. National Library of Medicine 2016c; U.S. National Library of Medicine 2016f)

Yhdiste	Vesiliukoisuus (g/l) (20-25 °C)	Jakautumiskerroin $\text{Log } K_{ow} / \text{Log } P_{ow}$	$\text{Log } K_{oc} / K_{oc}$	Höyrynpaine (kPa) (20-25 °C)
Rikkivety	5,0 (20 °C)	$\text{Log } P_{ow}$ 1,20	$\text{Log } K_{oc}$ 1,2	1880 (20°C)
Metaanitioli	23,0 (25 °C)	$\text{Log } K_{ow}$ 0,78	K_{oc} 13	201 (25 °C)
DMS	ei liukene	$\text{Log } K_{ow}$ 0,92	K_{oc} 6,3	53,2 (20 °C)
DMDS	2,5 (20 °C)	$\text{Log } K_{ow}$ 1,77	K_{oc} 40	3,8 (25 °C)

Rikkivety eli divetyysulfidi H_2S on sulfideihin kuuluva yhdiste (Cheremisinoff 2003, 116). Rikkivedyn hajukynnyksenä pidetään 0,008 ppm (Työterveyslaitos 2016d). Rikkivedyn haju muistuttaa mädäntynyttä kananmuna (Burgess, Goselow & Stuetz 2001, 5; Odoroff 2016b). Rikkivety molekyyli muodostuu yhdestä rikkiatomista, johon on liittynyt kaksi vetyatomia. Vety- ja rikkiatomin välinen elektronegatiivisuusero on 0,4, joten vetyatomit muodostavat rikkiatomin kanssa kaksi poolitonta kovalenttista sidosta. Rikkiatomille jää vielä kaksi vapaata elektroniparia, jotka työntävät vetyatomeita alaspäin. Rikki on yhdisteen elektronegatiivisempi osa ja vetyatomit positiivisempia osia. Rikkivety muodostaa kaksi napaa: negatiivisesti varautuneen navan ja positiivisesti varautuneen navan. Rikkivety on kuitenkin poolinen yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Breslyn 2013.) Rikkivedyn rakennekaava on esitetty kuviossa 3.

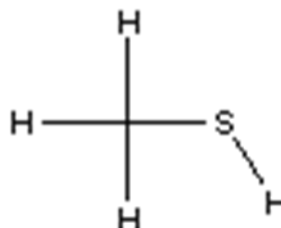


KUVIO 3. Rikkivedyn rakennekaava (National Institute of Standards and Technology 2016)

Rikkivedyn vesiliukoisuus on noin 5 g/l, joka on vesiliukoisuudelle säädettyjen raja-arvojen mukaan hyvin veteen liukeneva yhdiste. Rikkivety ei ole rasvahakuinen ($\text{Log } P_{ow} = 1,2$). Rikkivedyn $\text{Log } K_{oc}$ on 1,211, joka kertoo yhdisteen olevan erittäin kulkeutuva. Rikkivedyn höyrynpaine on 1880 kPa, joka tarkoittaa raja-arvojen perusteella erittäin haihtuvaa yhdistettä.

(Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; Aga 2013; Vallero 2014, 469; Työterveyslaitos 2016d.)

Metaanitioli CH₃SH kuuluu tiolien ryhmään (Napari 2007, 187). Metaanitiolin hajukynnykseksi on määritetty 0,008 ppm (Niskala 2010). Metaanitiolin haju muistuttaa mädäntynyttä vihannesta tai kaalia (Duncan & Webster 2010, 132-133; Odoroff 2016b). Metaanitioli muodostuu yhdestä hiiliatomista, johon on kiinnittynyt kolme vetyatomia ja yksi rikkiatomi. Rikkiatomiin on lisäksi kiinnittynyt vielä yksi vetyatomi. Metyyliryhmä muodostaa poolittoman kokonaisuuden. Metyyliryhmän hiiliatomin ja siihen liittyneen rikkiatomin elektronegatiivisuusarvot ovat samat, joten niiden välille muodostuu myös pooliton sidos. Rikki- ja vetyatomin välinen elektronegatiivisuusero on 0,4, joten niidenkin välille muodostuu pooliton sidos. Metaanitioli on poolinen yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Lee ym. 2010, 973-977.) Kuviossa 4 on esitetty metaanitiolin rakennekaava.

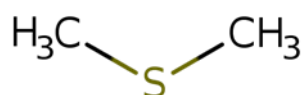


KUVIO 4. Metaanitiolin rakennekaava (ALS Environmental 2014)

Metaanitiolin vesiliukoisuus on 23 g/l, joka on vesiliukoisuuden raja-arvojen perusteella hyvin veteen liukeneva yhdiste. Metaanitiolin rasvaliukoisuus Log K_{ow} on 0,78, joka raja-arvojen perusteella lukeutuu ei rasvahaikuiseksi yhdisteeksi. Kiinnittymisen raja-arvot määrittelevät metaanitiolin,

K_{oc} -arvo 13, erittäin kulkeutuvaksi yhdisteeksi. Metaanitiolin höyrynpaine on 201 kPa, joka haihtuvuuden raja-arvojen perusteella luetaan erittäin haihtuvaksi yhdisteeksi. (Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; IPCS 2003; Pohanish 2012, 1829; U.S. National Library of Medicine 2016f.)

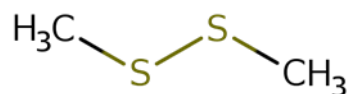
Dimetyylisulfidi C_2H_6S kuuluu monosulfidien ryhmään (Boland & Lancaster 1990, 48). Dimetyylisulfidin hajukynnys on 0,063 ppm (U.S. National Library of Medicine 2016c). Dimetyylisulfidin haju muistuttaa mädäntyneiden kasvien hajua (Burgess ym. 2001, 5). Dimetyylisulfidi muodostuu yhdestä rikkiatomista, johon on kiinnittynyt kaksi metyyliryhmää. Rikki- ja hiiliatomeilla on sama elektronegatiivisuusarvo, joten ne muodostavat poolittomia sidoksia. Metyyliryhmien hiili- ja vetyatomien välinen elektronegatiivisuusero on 0,4, joten ne muodostavat myös poolittomia sidoksia keskenään. Dimetyylisulfidi on pooliton yhdiste (Karkela ym. 2005, 137; Gaylord Chemical 2007.) Kuviossa 5 on esitetty dimetyylisulfidin rakennekaava.



KUVIO 5. Dimetyylisulfidin rakennekaava (The Human Metabolome Database 2016b)

Dimetyylisulfidi ei ole vesiliukoinen yhdiste (IPCS 1999). Rasvaliukoisuusarvo $\text{Log } K_{ow}$ on 0,92 eli dimetyylisulfidi ei ole rasvahakuinen. Dimetyylisulfidin jakaantumiskerroin K_{oc} on 6,3. Jakaantumiskerroin viittaa raja-arvojen perusteella erittäin kulkeutuvaan yhdisteeseen. (Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; U.S. National Library of Medicine 2016c.) Dimetyylisulfidin höyrynpaine on 53,2 kPa, joka on haihtuvuuden raja-arvojen näkökulmasta katsottuna erittäin haihtuva yhdiste (IPCS 1999; Leinonen & Nikunen 2002, 17-18).

Dimetyylidisulfidi $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ kuuluu disulfidien ryhmään (Napari 2007, 187). Dimetyylidisulfidin hajukynnys on 0,003 ppm (U.S. National Library of Medicine 2016b). Dimetyylidisulfidin hajuu muistuttaa mädäntynyttä sipulia (Duncan & Webster 2010, 132-133). Dimetyylidisulfidi muodostuu kahdesta toisiinsa liittyneistä rikkiatomeista ja kumpaankin rikkiatomiin liittyneistä metyyliryhmistä. Rikkiatomit samankaltaisina atomeina omaavat saman elektronegatiivisuusarvon, joten ne muodostavat keskenään poolittoman sidoksen. Rikki- ja hiiliatomeilla on myös sama elektronegatiivisuusarvo, joten ne muodostavat poolittomien metyyliryhmien kanssa poolittomia sidoksia. Dimetyylidisulfidi on pooliton yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Lee ym. 2010, 973-977.) Kuviossa 6 on esitetty dimetyylidisulfidin rakennekaava.



KUVIO 6. Dimetyylidisulfidin rakennekaava (The Human Metabolome Database 2016a)

Dimetyylidisulfidin vesiliukoisuus on IPCS:n (2015) mukaan 2,5 g/l. Vesiliukoisuuden raja-arvojen perusteella dimetyylidisulfidi voidaan määrittellä hyvin vesiliukoiseksi yhdisteeksi. IPCS (2015) lisäksi useampi lähde mainitsee dimetyylidisulfidin silti olevan veteen niukkaliukoinen (Bellanca & Furia 1975, 364; U.S. National Library of Medicine 2016b.) Dimetyylidisulfidin rasvaliukoisuus Log K_{ow} on 1,77, joten rasvaliukoisuuden raja-arvojen mukaan yhdiste ei ole rasvahakuinen. Kulkeutuvuutta kuvaava K_{oc} -arvo dimetyylidisulfidille on 40, joka on raja-arvojen perusteella erittäin kulkeutuva yhdiste. Höyrynpaine on 3,8 kPa, joka raja-arvojen mukaan vastaa erittäin haihtuvaa yhdistettä. (Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; IPCS 2015; U.S. National Library of Medicine 2016b.)

3.3 Hajua aiheuttavien orgaanisten happojen ominaisuudet

Hajua aiheuttavia yhdisteitä ovat myös orgaaniset hapot. Orgaanisia happoja muodostuu niin anaerobisissa kuin aerobisissakin olosuhteissa (Jönsön, Romantschuk, Smårs & Sundberg 2009, 74). Tutkimuksen kohteena ovat muurahaishappo, etikkahappo, propaanihappo ja maitohappo. Nämä orgaaniset hapot kuuluvat karboksyylihappojen ryhmään. Happojen sisältämät karboksyyli-ryhmät ovat polaarisia. Niiden hiili- ja vetyatomit saavat

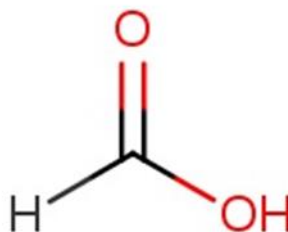
positiivisen varauksen ja happiatomit negatiivisen varauksen. Karboksyyli-ryhmät muodostavat vetysidoksia hiilen ja hapen kaksoissidoksien sekä hydroksyyli-ryhmien OH⁻ kanssa. (Napari 2007, 219-223.) Tutkimuksen kannalta tärkeimmät hajua aiheuttavat orgaaniset hapot ja niiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 8.

TAULUKKO 8. Orgaaniset hapot ja niiden ominaisuudet (IPCS 1997b; IPCS 1997c; Yalkowsky, He & Jain 2010, 32, 62; The Human Metabolome Database 2016c; The Human Metabolome Database 2016d; Työterveyslaitos 2016b; Työterveyslaitos 2016c; U.S. National Library of Medicine 2016a; U.S. National Library of Medicine 2016d; U.S. National Library of Medicine 2016e; U.S. National Library of Medicine 2016g)

Yhdiste	Vesiliukoisuus (g/l) (20-25 °C)	Rasvaliukoisuus Log K _{ow} / K _{ow} /Log P /Log P _{ow}	Log K _{oc} / K _{oc}	Höyrynpaine (kPa) (20-25 °C)
Muurahaishappo	477,0 (-)	Log P _{ow} -0,86	K _{oc} 1,0	4,70 (20 °C)
Etikkahappo	6,0 (25 °C)	Log P _{ow} -0,31	K _{oc} 1,0	1,50 (20 °C)
Propanihappo	2,0 (25 °C)	Log K _{ow} 0,33	K _{oc} 36,0	0,39 (20 °C)
Maitohappo	562,0 (20 °C)	Log P _{ow} -0,60	K _{oc} 9,7	0,01 (25 °C)

Muurahaishappo CH₂O₂ kuuluu monokarboksyylihappojen ryhmään (Napari 2007, 220). Muurahaishapon hajukynnys on Työterveyslaitoksen (2016d) mukaan 10 - 20 ppm. Muurahaishapolla on pistävä haju (IPCS 1997a). Muurahaishappo muodostuu karboksyyli-ryhmästä ja siihen liittyneestä vetyatomista. Muurahaishapon hiili- ja vetyatomit muodostavat keskenään poolittoman sidoksen (elektronegatiivisuusero 0,4). Karboksyyli-ryhmän happiatomit muodostavat hiiliatomin kanssa poolisia sidoksia (elektronegatiivisuuserot 1,0). Karboksyyli-ryhmän vety- ja happiatomit muodostavat vahvasti poolisen sidoksen (elektronegatiivisuusero on 1,4). Muurahaishappo on poolinen yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Anslyn,

Brown, Foote & Iverson 2012, 356.) Muurahaishapon rakennekaava on esitetty kuviossa 7.

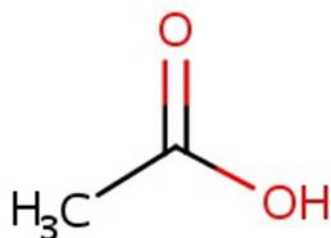


KUVIO 7. Muurahaishapon rakennekaava (U.S. National Library of Medicine 2016e)

Muurahaishapon vesiliukoisuus on 477 g/l, jota vesiliukoisuuden raja-arvot kuvaavat hyvin vesiliukoiseksi yhdisteeksi. Rasvaliukoisuus on noin $\log P_{ow}$ -0,86, joten muurahaishappo ei ole rasvahakuinen. Muurahaishappoa (kulkeutuvuus $K_{oc} = 1$) pidetään raja-arvojen perusteella erittäin kulkeutuvana yhdisteenä. Muurahaishappo on haihtuvuuden raja-arvojen perusteella erittäin haihtuva yhdiste (4,7 kPa). (Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; The Human Metabolome Database 2016c; Työterveyslaitos 2016d; U.S. National Library of Medicine 2016e.)

Etikkahappo $C_2H_2O_2$ kuuluu monokarboxyylihappojen ryhmään (Napari 2007, 220). Etikkahapon hajukynnyksenä pidetään 0,2 - 1 ppm pitoisuutta. Yhdisteen hajua muistuttaa nimensä mukaisesti pistävän etikan hajua. (Työterveyslaitos 2016e.) Etikkahappo muodostuu karboxyyliryhmästä ja metyyliiryhmästä. Metyyliiryhmä muodostaa etikkahappoon poolittoman

osan, johtuen hiili- ja vetyatomien elektronegatiivisuuserosta (0,4). Karboksyyliiryhmän happiatomit muodostavat hiileen poolisia sidoksia (elektronegatiivisuuserot 1,0). Karboksyyliiryhmän happi- ja vetyatomit muodostavat keskenään vahvasti poolisen sidoksen (elektronegatiivisuusero 1,4). Etikkahappo on poolinen yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Anslyn ym. 2012, 356.) Kuviossa 8 on esitetty etikkahapon rakennekaava.

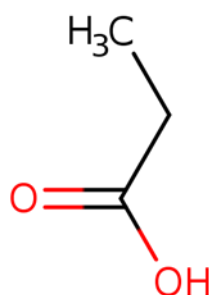


KUVIO 8. Etikkahapon rakennekaava (U.S. National Library of Medicine 2016f)

Etikkahapon vesiliukoisuus on 6,0 g/l, joka on vesiliukoisuuden raja-arvojen perusteella hyvin vesiliukoinen yhdiste. Etikkahappo ei ole rasvaliukoinen yhdiste (Log P_{ow} -0,31). Etikkahappo luetaan kulkeutuvuuden raja-arvojen perusteella erittäin kulkeutuvaksi yhdisteeksi ($K_{oc} = 1$). Haihtuvuus (1,5 kPa) kertoo etikkahapon olevan erittäin haihtuva yhdiste. (Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; Yalkowsky ym. 2010, 32; Työterveyslaitos 2016e; U.S. National Library of Medicine 2016f.)

Propaanihappo $C_3H_6O_2$ kuuluu monokarboksyylihappojen ryhmään (Nappari 2007, 220). Propaanihapon hajukynnykseksi on määritelty 0,03 ppm (European Commission 1993). Propaanihapon haju muistuttaa kanankakan hajua (Linnainmaa, Priha & Saalo 2009). Propaanihapon kolme hiiliatomia

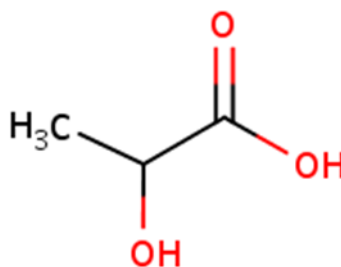
muodostavat metyyliryhmän ja karboksyyliiryhmän. Karboksyyliiryhmän vety- ja happiatomit (elektronegatiivisuusero 1,4) sekä hiiliatomi ja happiatomit (elektronegatiivisuusero 1,0) muodostavat keskenään vahvasti poolisia sidoksia keskenään. Propaanihapon hiilirunko ja niihin liittyneet vetyatomit muodostavat poolittomia sidoksia (elektronegatiivisuusero 0 - 0,4). Propaanihappo on poolinen yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Burke 2013, 442.) Propaanihapon rakennekaava on esitetty kuviossa 9.



KUVIO 9. Propaanihapon rakennekaava (The Human Metabolome Database 2016e)

Propaanihappo on hyvin vesiliukoinen yhdiste, koska sen vesiliukoisuus on 2,025 g/l. Propaanihappo ei ole rasvaliukoinen yhdiste ($\text{Log } K_{ow} = 0,33$). Propaanihappo on erittäin kulkeutuva yhdiste (K_{oc} -arvo on 36). Propaanihapon höyrynpaine on 0,39 kPa, joka haihtuvuuden raja-arvojen perusteella luetaan erittäin haihtuvaksi yhdisteeksi. (IPCS 1997c; Leinonen & Nikunen 2002, 17-18; Yalkowsky ym. 2010, 62; U.S. National Library of Medicine 2016g.)

Maitohappo $C_3H_6O_3$ kuuluu hydroksihappojen ryhmään (Napari 2007, 222). Maitohapon hajukynnyksekseksi on määritetty $4,0 \cdot 10^{-7}$ ppm (Cheremisinoff 2000, 228). Maitohapon haju muistuttaa hapanta maitoa (Beran 1980, 367). Maitohappo muodostuu karboksyyli ryhmästä, OH-ryhmästä ja metyyli ryhmästä. Karboksyyli ryhmä ja hiilirungon OH-ryhmät muodostavat yhdisteeseen vahvasti pooliset osat (elektronegatiivisuuserot 1,0 - 1,4). Hiiliatomit ja metyyli ryhmä muodostavat yhdisteeseen poolittomia osia (elektronegatiivisuuserot 0 - 0,4). Maitohappo on poolinen yhdiste. (Karkela ym. 2005, 137; Bettelheim 2013, 98.) Kuviossa 10 on esitetty maitohapon rakennekaava.



KUVIO 10. Maitohapon rakennekaava (U.S. National Library of Medicine 2016h)

Maitohapon vesiliukoisuus on 562 g/l, joka on liukoisuuden raja-arvojen perusteella hyvin liukeneva. Maitohappo ei ole rasvahakuinen, koska sen rasvaliukoisuus $\text{Log } P_{ow}$ on -0,6. Maitohapon kulkeutuvuus K_{oc} -arvo on 9,7, joka on kulkeutuvuuden raja-arvojen mukaan erittäin kulkeutuva yhdiste. Höyrynpaine on 0,01 kPa, joka raja-arvojen perusteella kertoo maitohapon olevan haihtuva yhdiste. (IPCS 1997b; Leinonen & Nikunen 2002,

17-18; The Human Metabolome Database 2016d; U.S. National Library of Medicine 2016h.)

4 YLEISIMMÄT HAJUKAASUJEN PUHDISTUSMENETELMÄT SUOMESSA

Suomessa yleisesti käytettyjä puhdistusmenetelmiä ovat poltto, biosuodatus, vesipesu, kemiallinen pesu, otsonointi ja aktiivihilisuodatus. Usein päästään parempiin puhdistustehokkuuksiin yhdistämällä useampia puhdistusmenetelmiä. Menetelmän valintaan vaikuttavat hajun lähde ja muodostuvat hajuyhdisteet (Mattila 1986, 63).

4.1 Poltto

Hajukaasuja voidaan hapettaa polttamalla käyttäen joko suoraa, termistä tai katalyyttistä polttotekniikkaa. Epäpuhtauksien poisto polttamalla on sitä tehokkaampaa mitä täydellisempi palamisprosessi on (Hung, Mohanty, Sahu, Swar & Meikap 2012, 32-33). Orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden poltossa muodostuu aina haitallisia yhdisteitä kuten typen ja rikin oksideja (Mattila 1986, 63).

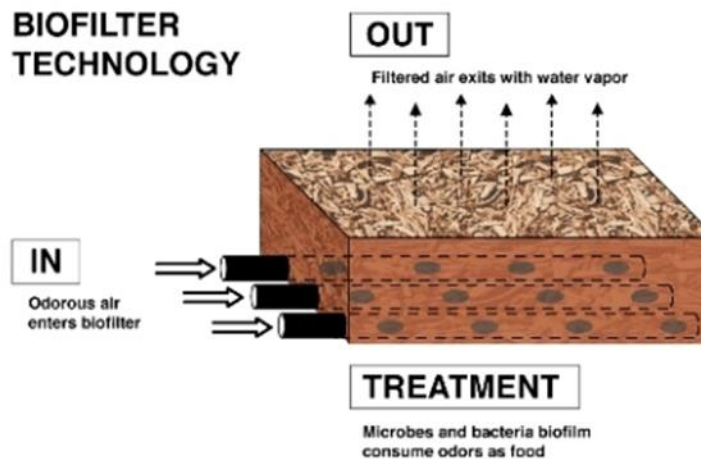
Suorassa poltossa ilma ja käsiteltävä kaasu reagoivat polttimella ilman erillistä polttokammiota. Suoraa polttoa hyödynnetään yleisimmin prosessin aloituksessa tai alasajossa muodostuvan ylijäämäkaasun polttamiseen. (Hung ym. 2012, 32-33.) Termisessä poltossa hajukaasut johdetaan polttimen ohi polttokammioon, jossa hajuyhdisteet poltetaan liekillä korkeassa lämpötilassa hapen läsnä ollessa. Liekkiä pidetään yllä tukipolttoaineen avulla. Terminen poltto tapahtuu noin 700 – 900 °C lämpötilassa. Palamisprosessin tehokkuuden kannalta on oleellista, että kaasun konsentraatio ja virtaus pysyvät vakioina. (Mattila 1986, 63-64; Vaart, Vatavuk & Spivey 2000; Hung ym. 2012, 32-33.)

Katalyyttisessä polttoprosessissa käsiteltävä kaasu kulkee polttoreaktiota nopeuttavan katalyyttipedin ohi. Yleisimmin käytetyimpiä katalyyttimateriaaleja ovat aktiivimetallit palladium ja platina. (Formia Emissions Control 2010; Hung ym. 2012, 32-33.) Katalyyttisessä poltossa käytetään termistä polttoa alhaisempaa noin 350 – 450 °C lämpötilaa (Mattila 1986, 64). Ka-

talyyttisessä polttoprosessissa ei synny termisen polton lailla haitallisia yhdisteitä (Formia Emissions Control 2010). Katalyyttinen poltto soveltuu parhaiten alhaisille VOC-pitoisuuksille (Hung ym. 2012, 32-33).

4.2 Biosuodatus

Hajukaasuja voidaan käsitellä myös biosuodatuksella. Puhdistettavat kaasut johdetaan kaasunkeräyksen ja esikäsitelyn kautta biosuodatinpedille. Suodatinpetimateriaaleina käytetään esimerkiksi turvetta, haketta, kompostiaainesta tai savea. Hajukaasuyhdisteet adsorboituvat suodatinmateriaalin hiukkasten pinnalle, minkä jälkeen ne absorboituvat eli imeytyvät mikro-organismien muodostamaan ns. biofilmiin. Mikro-organismit hapettavat erilaisia hajuyhdisteitä hajuttomampaan muotoon. Biosuodatuksen lämpötilaa, kosteutta ja pH:ta tulee tarkoin säädellä, jotta mikro-organismeille saadaan optimaaliset olosuhteet. (Mattila 1986, 70-72; Hung, Okubo, Yamamoto & Zhang 2005, 326-330.) Mikäli biosuodatukseseen tulevien kaasujen rikki- ja typpiyhdisteiden pitoisuus on korkea, biosuodatinmateriaalia on syytä puhdistaa vesipesulla, jotta välttyttäisiin pH tason vaihteluilta ja suodatinmateriaalin myrkyttymiseltä. Biosuodatuksella on mahdollista saavuttaa yli 90 % hajureduktio. (Mattila 1986, 71-72; Hung ym. 2005, 326-330.) Biosuodatuksen toimintaperiaatetta on havainnollistettu kuviossa 11.



KUVIO 11. Biosuodatuksen toimintaperiaate (Environmental Systems and Services UK 2016)

4.3 Vesipesu

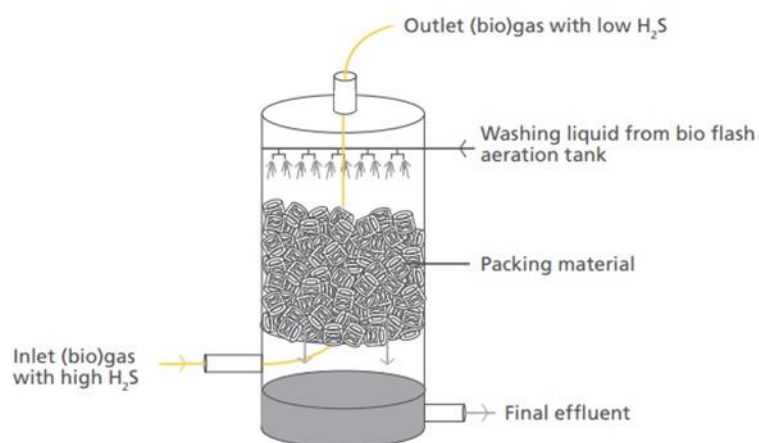
Vesipesuriteknikka on yleinen hajukaasujen poistamiseen käytetty menetelmä. Vesipesurissa hajuyhdisteet liukenevat pesunesteeseen. Vesipesuri toimii vastavirtaperiaatteella, jossa hajukaasu tulee pesurikolonnin alaosasta sisään ja pesurin vesi sadetetaan kolonnin yläosasta. Sadetettu vesi kulkee kolonnin alakautta pois, jonka jälkeen pesuvesi voidaan kierrättää takaisin pesuriin. Vesipesuri toimii vain hajuyhdisteille, jotka ovat vesiliukoisia. (Mattila 1986, 66-67; U.S. EPA 2003.)

Vesipesuri on mahdollista yhdistää biologisen pesurin kanssa. Biologinen pesuri hyödyntää biosuodatuksen tavoin samoja prosesseja eli adsorptiota, absorptiota ja biologista hapetusta. Hajuyhdisteet absorpoidaan pesurissa kiertävään veteen. Biopesurissa käytetään ns. kantoaineena muovisia, keraamisia tai metallisia täytekappaleita, joiden pinnalla kasvaa ns. biofilmiä. Hajuyhdisteet sitoutuvat biofilmiin, jossa sen sisältämät mikrobit hapettavat yhdisteitä hajuttomampaan muotoon. (Hung ym. 2005, 33-35.) Täytekappaleilla saadaan lisättyä pinta-alaa sen myötä tehostettua kaasun ja nesteen kontaktia ja massankulkeutumista. Täytekappaleet myös pesurin poistotehokkuutta ja estävät painehäviöitä. (RVT Process Equipment

2013.) Esimerkit täytekappaleista ja täytekappaleilla varustetusta pesurikolonnista on esitetty kuvassa 1 ja kuviossa 12.



KUVA 1. Täytekappaleita (Headworks International 2012)



KUVIO 12. Täytekappaleilla varustettu pesurikolonne (Waterleau 2015)

Hajuyhdisteiden liukeneminen vesipesurin nesteeseen perustuu happo-emäsreaktioihin. Hajuyhdisteet voivat toimia vesiliuoksessa joko happona tai emäksenä. Hapot ja emäkset luokitellaan niiden vahvuuden mukaan heikoiksi tai vahvoiksi hapoiksi ja emäksiksi. Vahvuus kuvaa hapon kohdalla kykyä luovuttaa protoneja ja emäksen kohdalla kykyä vastaanottaa protoneja. Vahva happo dissosioituu eli ionisoituu vesiliuoksessa täydellisesti ja happo-emäsreaktion lopputuotteena syntyy heikko emäs. Heikko happo puolestaan hajoaa vesiliuoksessa vain osittain, jolloin osa hapon molekyyleistä hajoaa ioneiksi ja osa jää molekyyleiksi. Happo-emäsreaktiot ovat tasapainoreaktioita ja niitä voidaan kuvata tasapainovakioiden, happovakioiden K_a ja emäsvakioiden K_b , avulla. Pieni tasapainovakio kertoo reaktion tasapainon olevan lähtöaineiden puolella ja protolyytin olevan heikko. Suuri tasapainovakio vastaavasti kertoo hapon ja emäksen vahvuudesta. (Laitinen & Toivonen 2003, 213, 215-218; Antila ym. 2009, 147-154.) Taulukossa 9 on esitetty happo- ja emäsvakioiden raja-arvot.

TAULUKKO 9. Happojen ja emästen vahvuudet happo- ja emäsvakioilla ilmaistuna (Laitinen & Toivonen 2003, 218)

Happo		Emäs	
Happovakio	Vahvuus	Emäsvakio	Vahvuus
$K_a \geq 1$	vahva	merkityksetön	$K_b \leq 10^{-14}$
$1 > K_a > 10^{-7}$	heikko	hyvin heikko	$10^{-14} < K_b < 10^{-7}$
$10^{-7} > K_a > 10^{-14}$	hyvin heikko	heikko	$10^{-7} < K_b < 1$
$K_a \leq 10^{-14}$	merkityksetön	vahva	$K_b \geq 1$

4.3.1 Rikkiyhdisteiden liukeneminen veteen

Rikkivedyn liukeneminen veteen:

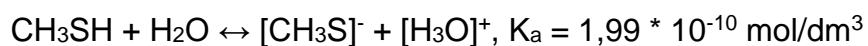


Rikkivedyn poolisen luonteen vuoksi se liukenee veteen. Rikkivedyn tasapainovakio kertoo liukenemisreaktion olevan enemmän lähtöaineiden puolella ja rikkivedyn heikko happo. Osa rikkivedyn molekyyleistä hajoaa vesiliuoksessa ioneiksi ja osa jää molekyyliinmuotoon. Rikkivedyn ja veden happo-emäsreaktion lopputuotteina muodostuu oksonium- ja vetysulfidi-ioneja (Langenhove, Lens & Smet 1998, 89-117; Laitinen & Toivonen 2003, 131, 218; Antila ym. 2009, 153; Karkela ym. 2005, 149.)

Dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin liukeneminen veteen:

Dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi ovat poolittomia yhdisteitä. Kyseiset yhdisteet ovat lähteiden mukaan veteen niukkaliukoisia tai liukenemattomia yhdisteitä, joten pelkkä vesipesu ei sovellu kyseisten yhdisteiden poistamiseen. (Bellanca & Furia 1975, 364; Burdock 1997, 881; IPCS 1999; Feng, Sampranpiboon & Zhang 2015, 187; IPCS 2015; U.S. Library of Medicine 2016e.)

Metaanitiolin liukeneminen veteen:



Metaanitiolin laskennallinen happovakio kertoo yhdisteen olevan hyvin heikko happo ja protolysoituvan vesiliuoksessa osittain, jolloin reaktion tasapaino on enemmän lähtöaineiden puolella. Metaanitiolimolekyyleistä osa jää vesiliuokseen ja osa molekyyleistä ionisoituu. Metaanitiolin ja veden reaktiotuotteina muodostuu metaanitiolaatti- ja hydroksidi-ioneja. (Langenhove ym. 1998, 89-117; Laitinen & Toivonen 2003, 218; U.S. National Library of Medicine 2016c.)

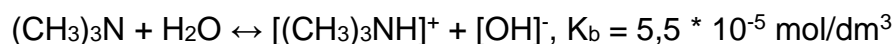
4.3.2 Tyypiyhdisteiden liukeneminen veteen

Ammoniakin liukeneminen veteen:



Ammoniakin poolisen luonteen vuoksi se liukenee hyvin veteen. Ammoniakin emäsvakio kuvaa ammoniakkia heikoksi emäkseksi ja kertoo tasapainoreaktion olevan enemmän lähtöaineiden puolella. Emäsvakiosta päätellen ammoniakki protolysoituu vain osittain ja osa jää molekyyliinmuotoon. Ammoniakin ja veden happo-emäsreaktion tuloksena muodostuu ammonium- ja hydroksidi-ioneja. (Laitinen & Toivonen 2003, 218, 224-225; Anttila ym. 2009, 153.)

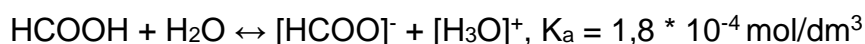
Trimetyyliamiinin liukeneminen veteen:



Trimetyyliamiini on poolinen yhdiste, joka liukenee hyvin pooliseen veteen. Trimetyyliamiini on tasapainovakion perusteella heikko emäs, joten se protolysoituu vain osittain veteen. Trimetyyliamiinimolekyyleistä osa ionisoituu ja osa jää molekyyliinmuotoon. Tasapainoreaktio on emäsvakion perusteella enemmän lähtöaineiden puolella. Trimetyyliamiini muodostaa veden kanssa trimetyyliammonium- ja hydroksidi-ioneja. (Laitinen & Toivonen 2003, 218; Bolsover, Hyams, Shephard & White 2011, 21-22; Taulukot.com 2016.)

4.3.3 Orgaanisten rasvahappojen liukeneminen veteen

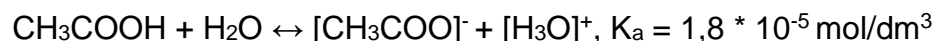
Muurahaishapon liukeneminen veteen:



Muurahaishappo on poolinen yhdiste, joten se liukenee veteen. Muurahaishapon happovakio kertoo yhdisteen olevan heikko happo, joka protolysoituu vain osittain. Muurahaishapon molekyyleistä osa ionisoituu ja osa

jää molekyylimuodossa vesiliuokseen. Reaktioyhtälön tasapaino on enemmän lähtöaineiden puolella. Reaktiotuotteina muodostuu formiaatti- ja oksoniumioneja. (Laitinen & Toivonen 2003, 218; Antila ym. 2009, 153.)

Etikkahapon liukeneminen veteen:



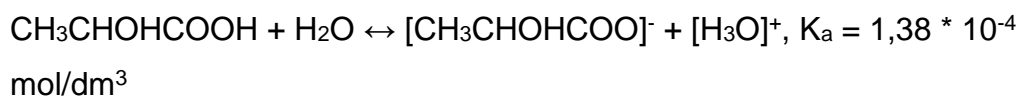
Etikkahappo on poolinen yhdiste, joten se reagoi veden kanssa. Etikkahapon happovakio kertoo yhdisteen olevan heikko happo ja siten protolysoituvan osittain. Osa etikkahappomolekyyleistä ionisoituu ja osa jää molekyylimuotoon. Happovakio kuvaa reaktion tasapainon olevan lähtöaineiden puolella. Reaktiotuotteina muodostuu asetaatti- ja oksoniumioneja. (Laitinen & Toivonen 2003, 218-219; Antila ym. 2009, 153.)

Propaanihapon liukeneminen veteen:



Propaanihappo on poolinen yhdiste, joten se liukenee veteen. Laskennallinen happovakio kuvaa propaanihappoa heikoksi hapoksi, joka luovuttaa protoninsa osittain. Osa propaanihappomolekyyleistä ionisoituu ja osa jää molekyylimuotoon. Happo-emäsreaktiossa tasapaino on lähtöaineiden puolella. Reaktiotuotteina muodostuu propionaatti- ja oksoniumioneja. (Laitinen & Toivonen 2003, 218; Clark 2013; U.S. National Library of Medicine 2016h.)

Maitohapon liukeneminen veteen:



Maitohappo on poolinen yhdiste, joten se liukenee veteen. Maitohapon laskennallisesta happovakiosta päätellen se toimii vesiliuoksessa heikkona happona. Heikkona happona maitohappo protolysoituu osittain. Osa maitohappomolekyyleistä saa ionimuodon ja osa jää molekyyliinmuotoon. Happovakio kertoo myös reaktion olevan lähtöaineiden puolella. Reaktiotuotteina muodostuu laktaatti- ja oksoniumioneja. Maitohappo dissosioituu vain osittain. (Laitinen & Toivonen 2003, 218; Clark 2013; Chemical Education Digital Library 2016; U.S. National Library of Medicine 2016i.)

4.4 Kemiallinen pesu

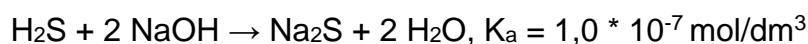
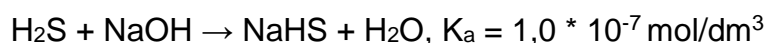
Hajukaasuja voidaan myös puhdistaa pesurilla, jossa on alkalista tai happanta pesuliuosta. Happamalla ja emäksisillä liuoksilla saadaan tehostettua yhdisteiden liukenemistä veteen. Monet hajuyhdisteet ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan happoja tai emäksiä, jotka saadaan neutraloitua kemiallisilla pesunesteillä. Natriumhydroksidia ja rikkihappoa käytetään veden pH:n säätämiseen ja rikki- ja typpiyhdisteiden sitomiseen. (Mattila 1986, 66-67.)

Natriumhydroksidi tehoaa happoina toimiviin yhdisteisiin, rikkiyhdisteisiin ja orgaanisiin happoihin.



Natriumhydroksidin laskennallisesta happovakiosta voidaan päätellä, että natriumhydroksidi on vahva emäs. Vahvana emäksenä se protolysoituu vesiliuoksessa täysin muodostaen natrium- ja hydroksidi-ioneja. Happovakio myös kertoo reaktion olevan tuotteiden puolella. (Mattila 1986, 66; Laitinen & Toivonen 2003, 218, 221; Bandosz & Ania 2006 180.)

Rikkivedyn liukeneminen natriumhydroksidiliuokseen:



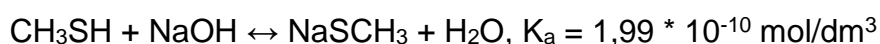
Natriumhydroksidi toimii reaktiossa vahvana emäksenä. Reaktiotuotteina muodostuu natriumvetysulfidia, natriumsulfidia ja vettä. Reaktion pH-olosuhteita on säädeltävä hyvin tarkasti. Natriumhydroksidin pH:n laskiessa, natriumhydroksidi muuttuu hapokkaammaksi ja rikkivetyä alkaa muodostua. Rikkivedyn poistumiseksi paras pH on 11. (Akgün, Ay, Saraç, Sariođlan & Üresin 2015, 196-202.)

Dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin liukeneminen natriumhydroksidiliuokseen:



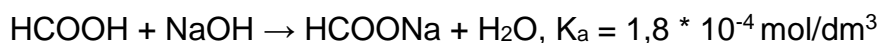
Richardsonin (2005) mukaan dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi eivät reagoi ollenkaan natriumhydroksidin kanssa.

Metaanitiolin liukeneminen natriumhydroksidiliuokseen:



Metaanitioli on laskennallisen happovakion perusteella hyvin heikko happo, joten se protolysoituu veteen vain osittain. Metaanitioli reagoi natriumhydroksidin kanssa muodostaen natriummetaanitiolaattia ja vettä. (Langenhove ym. 1998, 89-117; Adams, Jensen & Stern 2012, 248-253.)

Muurahaishapon liukeneminen natriumhydroksidiliuokseen:



Muurahaishappo on heikko happo, joka liukenee osittain veteen. Natriumhydroksidin kanssa reagoidessaan muurahaishappo muodostaa lopputuotteena natriumformiaattia ja vettä. Reaktion tasapaino on tuotteiden puolella. (Fair & Kmetz 1985, 387; Karkela ym. 2005, 149.)

Etikkahapon liukeneminen natriumhydroksidiliuokseen:



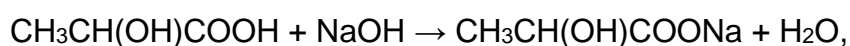
Etikkahapon happovakion perusteella etikkahappo on heikko happo ja se protolysoituu vesiliuoksessa osittain. Etikkahappo liukenee kuitenkin natriumhydroksidiliuokseen muodostaen natriumasetaattia ja vettä. Reaktion tasapaino on tuotteiden puolella. (Johnson 1999, 33; Antila ym. 2009, 153; Karkela ym. 2005, 149.)

Propaanihapon liukeneminen natriumhydroksidiliuokseen:



Propaanihapon happovakion perusteella propaanihappo on heikko happo, joka protolysoituu vesiliuoksessa osittain. Propaanihappo liukenee kuitenkin natriumhydroksidiliuokseen muodostaen lopputuotteina natriumpropaanaattia ja vettä. (Popov 1970, 362; Stoker 2016, 173; U.S. National Library of Medicine 2016h.)

Maitohapon liukeneminen natriumhydroksidiliuokseen:

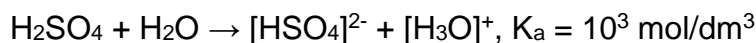


$$K_a = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Maitohappo on heikko happo, joka protolysoituu vesiliuokseen osittain. Maitohappo muodostaa muiden orgaanisten karboksyylihappojen tapaan

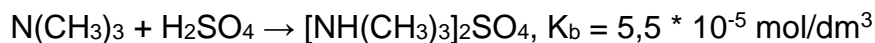
suoloja ja vettä. Maitohapon lopputuotteina muodostuu natriumlaktaattia ja vettä. (Stoker 2011, 515; U.S. National Library of Medicine 2016i.)

Rikkihappo puolestaan toimii emäksisiin yhdisteisiin kuten amiineihin ja ammoniakkiin (Mattila 1986, 66):



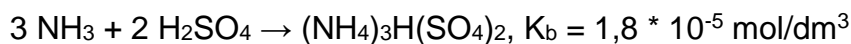
Rikkihappo on happovakion perusteella vahva happo, joten se protolysoituu vesiliuokseen täydellisesti. Reaktion lopputuotteina muodostuu vetysulfaatti- ja oksoniumioneja. Reaktion tasapaino on näin ollen tuotteiden puolella. (Liler 1971, 20; Laitinen & Toivonen 2003, 218-219; Antila ym. 2009, 153.)

Trimetyyliamiinin liukeneminen rikkihappoliuokseen:



Trimetyyliamiini on heikko emäs, joka ei liukene täydellisesti vesiliuoksessa. Rikkihappoliuokseen trimetyyliamiini kuitenkin liukenee täydellisesti muodostaen epäorgaanisia suoloja. (Bi, Chan, Feng, Fu, Li, Li, Sheng, Zhang, Zhou & Wang 2012, 121-126; Taulukot.com 2016.)

Ammoniakin liukeneminen rikkihappoliuokseen:



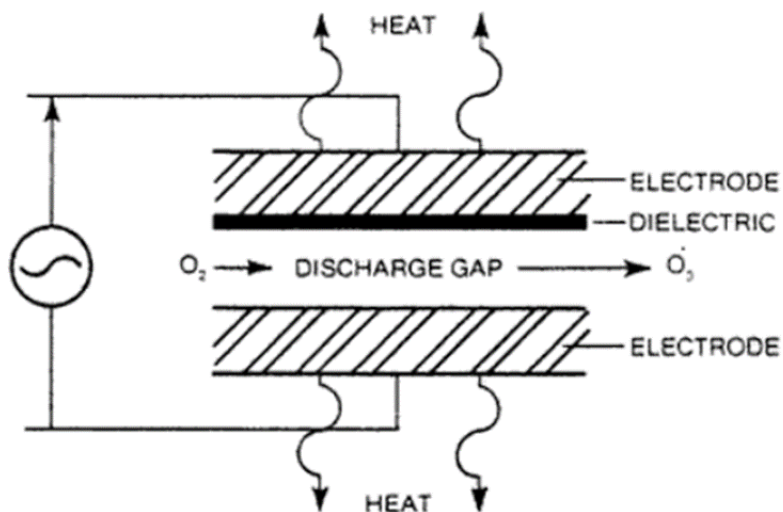
Ammoniakki on emäsvakion perusteella heikko emäs, joka protolysoituu osittain vesiliuokseen. Rikkihappoliuokseen ammoniakki kuitenkin liukenee muodostaen ammoniumvetysulfaattia, ammoniumsulfaattia ja letoviisiittia.

(Antila ym. 2009, 153; Malherbe 2007; Hakola, Hannuniemi, Komppula, Lovén, Makkonen & Tarvainen 2015.)

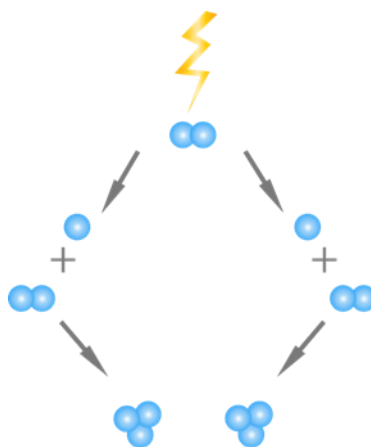
4.5 Otsonointi

Otsonin kemiallisiin ominaisuuksiin kuuluu sen voimakas hapetuskyky. Otsonointi on yleisesti käytetty menetelmä esimerkiksi jätevedenpuhdistamoilla pilkkomaan erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. (U.S. EPA 1999.) Yleisimmin otsonia tuotetaan koronapurkauksiin tai UV-säteilyyn perustuvilla menetelmillä (Aatola 2008).

Koronapurkausgeneraattori koostuu kahdesta yleisimmin lasista tai keräämistä valmistetusta elektrodista, jotka on erotettu sähköeristeellä ja kipinävälillä. Koronapurkausgeneraattorissa kuivattu happea sisältävä ilma kulkee elektrodien ohitse, jolloin sähköinen jännite johdetaan elektrodeille. Sähköinen jännite aiheuttaa elektronivirtauksen kipinävälin halki ja elektronien muodostama energia rikkoo happimolekyylien kaksoissidoksia muodostaen happiradikaaleja. Happiradikaalin ja happimolekyylin välille syntyy yksinkertainen sidos, jolloin muodostuu otsonimolekyyli. (Brink, Langlais & Reckhow 1991, 372; U.S. EPA 1999.) Otsonigeneraattorin toimintaperiaate on esitetty kuviossa 13. UV-säteilyyn perustuva otsonointigeneraattori tuottaa otsonia hajottamalla happimolekyyliä korkeaenergisestä ultravioletivalon avulla happiradikaaleiksi. Happiradikaalit yhdistyvät happimolekyylien kanssa muodostaen otsonimolekyyliä. (Burdick, Haselow, Jarosch, Lombard & Rossabi 1993; Yuan 2011, 343.) Otsonin muodostumisreaktio on esitetty kuviossa 14.



KUVIO 13. Otsonigeneraattorin toimintaperiaate (U.S. EPA 1980)



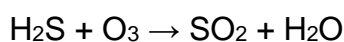
KUVIO 14. Otsonin muodostumisreaktio (Ozone Solutions Inc 2012)

Hyvän hapetusominaisuutensa vuoksi otsoni soveltuu sekä neste- että kaasufaasiin puhdistukseen. Otsonin reaktiot nestefaasissa olevien yhdisteiden kanssa tunnetaan kaasufaasin reaktioita paremmin, joskin

kaasufaasireaktiot ovat hyvin yhteneviä nestefaasireaktioiden kanssa. Otsoni reagoi nopeammin nestefaasissa olevien yhdisteiden kanssa. (Aatola 2008.) Otsoni voi reagoida joko suoraan yhdisteen kanssa tai muodostaa hydroksyyliiradikaaleja, jotka sitten reagoivat yhdisteen kanssa (Gottschalk, Libra & Saupe 2010, 13-20). Otsonointi tehoaa erityisesti ammoniakille, trimetyyliamiinille sekä dimetyylisulfidille ja dimetyylidisulfidille. Sen sijaan otsonointi ei ole yhtä hyvä menetelmä ammoniumin tai haihtuvien rasvahappojen poistoon. Otsonin toimintaa hajuyhdisteiden poistossa on hankalaa kuitenkin tarkasti tietää yhdisteiden laajaa kirjjon ja hajoamisreaktioiden vuoksi. Otsonoinnin tehokkuutta voidaan parantaa yhdistämällä se esimerkiksi nestepesuritekniikkaan. (Hung ym. 2005, 320-321; Gottschalk ym. 2010, 33.)

4.5.1 Rikkiyhdisteiden reaktiot otsonin kanssa

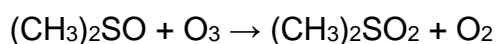
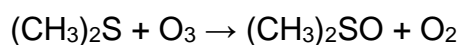
Rikkivedyn reaktio otsonin kanssa:



Rikkivety reagoi kiivaasti otsonin kanssa (Gottschalk ym. 2010, 49). Rikkivedyn ja otsonin välinen reaktio on homogeeninen eli reagoivat ja muodostuvat aineet ovat samassa faasissa eli kaasufaasissa. Rikkivety reagoi otsonin kanssa muodostaen rikkidioksidia ja vettä. (Hales, Wilkes & York 1969; Andersson, Brosset & Grennfelt 1974, 336.)

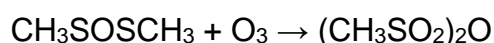
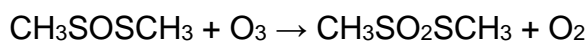
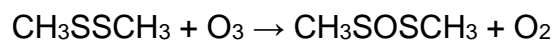
Dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin reaktiot otsonin kanssa:

Dimetyylisulfidi reagoi otsonin kanssa muodostaen dimetyylisulfoksidia ja happea. Dimetyylisulfoksidi reagoi otsonin kanssa edelleen muodostaen metyyliisulfonyylimetaania ja happea.



(Douglass 2012; von Gunten & von Sonntag 2012, 163.)

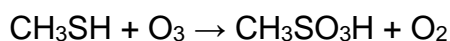
Dimetyylidisulfidi reagoi otsonin kanssa muodostaen ensin tiosulfinaattia ja happea. Otsonireaktion edelleen jatkuessa muodostuu tiolisulfonaattia ja happea ja lopulta metaanisulfonianhydridia.



(Douglass 2012; von Gunten & von Sonntag 2012, 163.)

Metaanitiolin reaktio otsonin kanssa:

Metaanitioli reagoi otsonin kanssa muodostaen metaanisulfonihappoa ja happea.

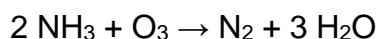


(Schmitz 1973; U.S EPA 1985; von Gunten & von Sonntag 2012, 163.)

4.5.2 Typpiyhdisteiden reaktiot otsonin kanssa

Ammoniakin reaktio otsonin kanssa

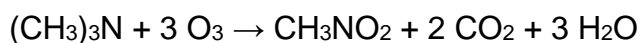
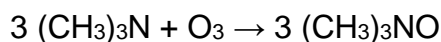
Ammoniakin reaktiolle otsonin kanssa löytyy kaksi eri reaktiota. Ensimmäinen reaktio tuottaa typpeä ja vettä. Toisen reaktion lopputuotteina muodostuu ammoniumnitraattia, happea ja vettä.



(Bailey 1982, 174; Hung ym. 2005, 321.)

Trimetyyliamiinin reaktio otsonin kanssa

Trimetyyliamiini reagoi kahdella eri reaktiomekanismilla. Ensimmäinen reaktio tuottaa trimetyyliamiini-N-oksidia ja toinen reaktio nitrometaania, hiilidioksidia ja vettä.



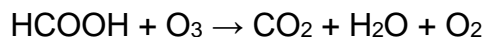
(Hung ym. 2005, 321.)

4.5.3 Orgaanisten rasvahappojen reaktiot otsonin kanssa

Otsonointi ei ole kovin tehokas menetelmä poistamaan haihtuvia rasvahappoja. Tyydyttyneet rasvahapot ovat vaikeammin käsiteltäviä otsonointiprosessissa, johtuen hiiliatomien välillä vallitsevista yksinkertaisista sidoksista, verrattuna tyydyttymättömiin rasvahappoihin (Ihm & Kim 2010, 16-34; Gottschalk ym. 2010, 33.)

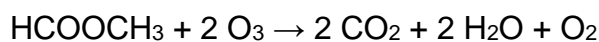
Muurahaishapon ja etikkahapon reaktiot otsonin kanssa

Muurahaishappo reagoi otsonin kanssa muodostaen hiilidioksidia, vettä ja happea. Toisen lähteen mukaan muurahaishappo tuottaa vain hiilidioksidia ja vettä.



Etikkahapon reaktio otsonin kanssa

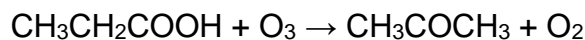
Etikkahappo reagoi otsonin kanssa muodostaen lopputuotteina hiilidioksidia, vettä ja happea.



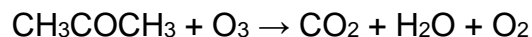
(Devulapelli & Sahle-Demessie 2009, 72-80.)

Propaanihapon ja maitohapon reaktiot otsonin kanssa

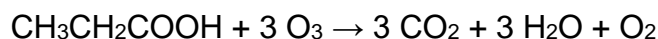
Propaanihappo ja otsoni reagoivat muodostaen tuotteena asetonia.



Asetoni puolestaan reagoi otsonin kanssa muodostaen hiilidioksidia, vettä ja happea.



Reaktioista voidaan yhdistää reaktio propaanihaposta suoraan hiilidioksidiksi, vedeksi ja hapeksi:



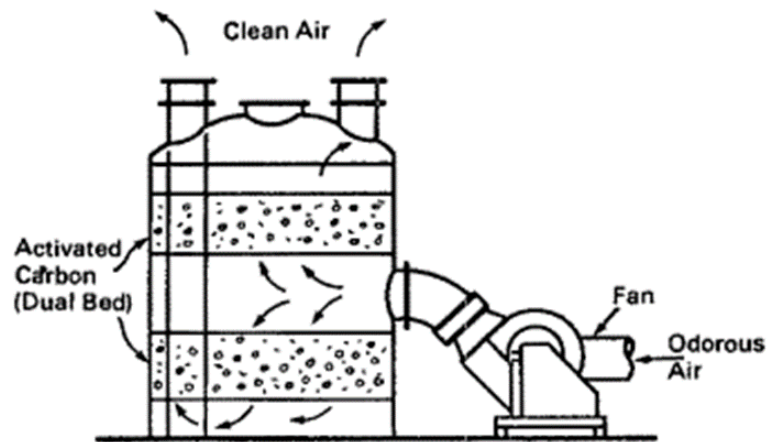
Maitohapon ja otsonin reaktiossa muodostuu asetaldehydia, hiilidioksidia, vettä ja happea.



(Sherman & Walter 1976; U.S. EPA 1980, 81, 308; Lee, Oyama, Reed & Xi 2005, 17587-17596.)

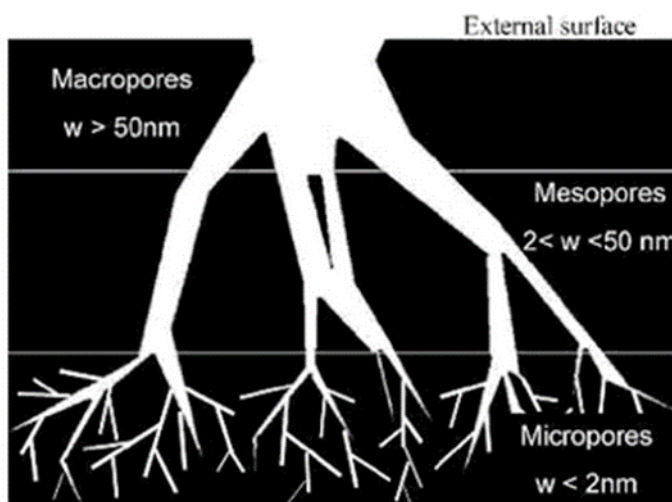
4.6 Aktiivihiilisuodatus

Aktiivihiilisuodatus on yksi yleisimmin käytetyistä ilman epäpuhtauksien poistomenetelmistä. Adsorptioprosessissa aktiivihiili toimii adsorbenttina sitoen erilaisia kemiallisia molekyylejä pintaansa. Aktiivihiilen adsorptio tapahtuu fysisorption tai kemisorption vaikutuksesta. (Mero & Tikkanen 2011.) Aktiivihiilen pinnalla olevat funktionaalisia ryhmiä muodostavat heteroatomit, esimerkiksi happi-, typpi-, vety- ja fosforiatomit, vaikuttavat huokospinnan fysisorption van der Waalsin -voimien kautta tai kemisorption muodostamalla vetysidoksia (Guo, Luo, Lua, Chi, Chen, Bao & Xiang 2007, 330-336). Kuviossa 15 on esitetty esimerkki eräänlaisesta aktiivihiilisuodattimesta.



KUVIO 15. Esimerkki hajujen poistoon käytettävästä aktiivihiilisuodatuksesta (U.S. EPA 1985)

Aktiivihiilen tärkeimpiä adsorptioon vaikuttavia tekijöitä ovat sen huokoinen rakenne, suuri adsorptiopinta-ala ja pintakemialliset ominaisuudet. Aktiivihiilen huokokset omaavat voimakkaita van der Waalsin -voimia, jotka vetävät erilaisia molekyyliä puoleensa. Huokokset voidaan jakaa halkaisijan mukaan mikrohuokosiin (< 2 nm), mesohuokosiin (2-50 nm) ja makrohuokosiin (> 50 nm). (Martín-Gullón & Menéndez-Díaz 2006, 5-8.) Kuviossa 16 on esitetty kuvitteellinen läpileikkaus aktiivihiilen huokoisuudesta. Aktiivihiilen sisältämät heteroatomit vaikuttavat myös aktiivihiilen pinnan pH-tasoon ja siten vaikuttavat adsorptio-ominaisuuksiin (Cheung, Valix & Zhang 2006, 395-405).



KUVIO 16. Lämpileikkaus aktiivihiilen huokoisuudesta (Martín-Gullón & Menéndez-Díaz 2006, 5)

Aktiivihiilen toiminnassa on otettava huomioon, millainen hajukaasujen seos on kyseessä sekä yhdisteiden moolimassat. Aktiivihiilisuodatus monimutkaistuu, kun käsiteltävänä on monta erilaista yhdistettä samaan aikaan. (Seppänen 2016.) Poolittoman luonteensa vuoksi aktiivihiili adsorpoi orgaanisia ja eräitä epäorgaanisia yhdisteitä riippuen niiden kemiallisista ominaisuuksista. Aktiivihiili tehoaa pääpiirteittäin kaikille orgaanisille yhdisteille, joiden moolimassa on yli 45 g/mol ja kiehumispiste yli 0 °C. (U.S EPA 1985.) Moolimassat ja kiehumispisteet tutkimuksen kohteena oleville hajuyhdisteille on esitetty taulukossa 10.

TAULUKKO 10. Hajuyhdisteiden moolimassat ja kiehumispisteet (IPCS 1997a; IPCS 1997b; IPCS 1997c; IPCS 1999; IPCS 2000; IPCS 2002; IPCS 2003; IPCS 2010; IPCS 2013; IPCS 2015; U.S. National Library of Medicine 2016i)

Yhdiste	Moolimassa (g/mol)	Kiehumispiste (°C)
Ammoniakki	17,00	-33,00
Rikkivety	34,10	-60,00
Metaanitioli	48,10	6,00
DMS	62,10	37,30
DMDS	94,20	110,00
Muurahaishappo	46,00	101,00
Etikkahappo	60,10	118,00
Propaanihappo	74,10	141,00
Maitohappo	90,10	122,00

U.S. EPA:n (1985) mukaan aktiivihiilisuodatus tehoaa hajuyhdisteistä moolimassojen ja kiehumispisteidensä perusteella metaanitiolille, dimetyylisulfidille ja dimetyylidisulfidille sekä orgaanisille hapoille. Hajuyhdisteistä ammoniakki ja rikkivety ovat haasteellisia pienen molekyylikokonsa ja alhaisten kiehumislämpötilojensa vuoksi. Puhdistettavan kaasun sisältäessä eri kokoisia molekyyliä, suuren moolimassan omaavat hajuyhdisteet voivat tarttuessaan aktiivihiilen makrohuokosiin tukkia ja estää pienimolekyylisten yhdisteiden, kuten rikkivedyn, kulkeutumisen huokoskaloihin. Pienimolekyylliset yhdisteet eivät pääse sitoutumaan aktiivihiileen vaan irtoavat aktiivihiilen pinnasta takaisin ilmaan. (Mero & Tikkanen 2011; Climecon 2012.)

5 TUTKIMUSKOHTEISSA KÄYTETYT HAJUKAASUJEN MÄÄRITYSMENETELMÄT

Laitoksien a ja b hajukaasujen puhdistusjärjestelmästä suoritettiin hajukaasujen näytteenotto. Hajukaasujärjestelmästä mitattiin ammoniakkin ja rikkivedyn pitoisuudet sekä linjastossa kulkevat ilmamäärät ja todennettiin otsoniarvot. Näytteenotto ja kenttämittaukset suoritettiin kaikkien prosessitilojen ovien ollessa kiinni sekä jätteen esikäsittelyn ja kuivauksen ollessa samanaikaisesti käynnissä.

5.1 Näytteenotto

Hajukaasunäytteenotto suoritettiin kahdessa tutkimuskohteessa, laitos a:lla ja laitos b:lla. Laitos a:lla otettiin kaasunäytteet laiterikosta johtuen vain kolmesta mittauspisteestä. Mittaustilanteessa oli siis vain kaksi prosessinvaihetta käynnissä. Laitos b:llä kaasunäytteet otettiin kaikista neljästä mittauspisteestä eli kaikki kolme prosessivaihetta olivat käynnissä mittaustilanteen aikana. Kaasunäytteet kerättiin nalofaanipusseihin käyttäen apuna laboratoriolta lainattua kaasunäytteenotinta. Näytteenottopussi ja kaasunäytteenotin on esitetty kuvassa 2. Näytteenotto suoraan prosessin linjastosta on esitetty kuvassa 3.



KUVA 2. Näytteenotin ja näytteenottopussi



KUVA 3. Näytteenotto linjastosta

5.2 Kenttämittaukset

Näytteenoton lisäksi laitoksilla suoritettiin ammoniakkin ja rikkivedyn kaasuanalyysimittauksia kannettavalla elektrokemialliseen anturitekniikkaan perustuvalla Geotech GA5000 -kaasuanalyysaattorilla (kuva 4). Kaasuanalyysaattorimittauksia otettiin vain vertailun vuoksi, joten kyseisiä mittaustuloksia ei ole esitetty tässä opinnäytetyössä. Mitattava kaasu diffundoituu kaasuanalyysaattorin puoliläpäisevän kalvon läpi anturin mittauselektrodille ja pelkistyy tai hapettuu, jolloin elektronien liike muodostaa sähkövirtaa. Muodostuva sähkövirta on suoraan verrannollinen kaasun pitoisuuteen. (Laakso 1999, 47.) Kuvassa 5 on esitetty kaasuanalyysimittausta linjastosta.



KUVA 4. Geotech GA5000 (Geotechnical Instruments (UK) Ltd 2016)



KUVA 5. Rikkivedyn ja ammoniakin mittaus suoraan linjastosta

Prosessin otsoniarvoja mitattiin Dräger Accuro 2000 -kaasundetektoripumpulla ja siihen kiinnitetyillä otsonin ilmainputkilla, joiden toiminta perustuu kolorimetriseen määrittelyyn. Ilmainputket sisältävät reagenssi raetta, joka reagoi mitattavan kaasun kanssa muuttaen väriä. Värjäytymä kertoo kaasun pitoisuuden ilmainputken asteikolla reagenssin värjäytymän pituuden mukaan, värin intensiteetin tai detektoripumpun värjäytymän perusteella vaadittavien pumppausten lukumäärän mukaan. (Laakso 1999, 40.) Kuvassa 6 on esitetty Dräger Accuro -kaasundetektoripumppu ja otsonin ilmainputket.



KUVA 6. Dräger Accuro 2000 ja otsonin ilmaisinputket (20 - 300 ppm)
(Dräger Safety AG & Co. KgaA 2011)

Laitoksen a ilmamäärät mitattiin ulkopuolisen henkilön mittaamana laite-rikosta huolimatta kaikista neljästä mittauspisteestä. Laitoksen b prosessissa virtaavia ilmamääriä mitattiin kaikista neljästä mittauspisteestä kuumalanka-anemometri tekniikalla varustetulla Swema 3000 -yleismittarilla (kuva 7). Kuumalanka-anemometrin toiminta perustuu siinä käytettävän ohuen metallilangan lämpötilamuutokseen. Johtimena toimivaa lankaa kuumennetaan tiettyyn lämpötilaan, jonka jälkeen mitattava ilma kulkee kuumennetun langan ohi viilentäen samalla langan lämpötilaa. Anemometrin langan lämpötilan muutos laskee myös sen resistanssia. Mittari laskee ilmannopeuden kuumalangan resistanssin ja ympäröivän ilman lämpötilan perusteella. (Mims 2000, 188.)



KUVA 7. Swema 3000 -kuumalanka-anemometri

6 TULOKSET

Tutkimuksen kohteina olevilla laitoksilla on käytössään kolmivaiheinen hajukaasujen puhdistusjärjestelmä, joka koostuu biologisesta pesurista, otsonointikolonniasta ja aktiivihiilisuodatuksesta. Hajukaasut kerätään jätteiden vastaanotto- ja käsittelytiloista kohdeilmanpoistolla ja johdetaan hajukaasunpuhdistusjärjestelmään. Hajukaasut absorpoidaan ensin biologisen pesurin nesteeseen, jossa ne liukenevat pesunesteeseen ja hapetetaan täytekkappaleiden sisältämän biofilmin avulla. Ionimuodossa olevat yhdisteet jäävät pesuveteen. Molekyyliin muuttavat jäävät hajuyhdisteet kulkevat pesurista otsonointikolonnille, jossa hajukaasut kondensoidaan eli kuivataan ja hajotetaan otsonoinnilla. Otsonoinnin jälkeen kaasujen sisältämät epäpuhtaudet adsorboidaan aktiivihiilipatjaan, josta puhdas kaasu johdetaan poistopiipun kautta ulkoilmaan. Laitoksien biologinen pesuri on mahdollista yhdistää kemialliseksi pesuriksi käyttäen pesukemikaaleina natriumhydroksidia NaOH tai rikkihappoa H₂SO₄.

Laboratorioon lähetetyistä hajukaasunäytteistä määritettiin pitoisuudet hajuyksiköille, haihtuville orgaanisille yhdisteille, ammoniakille, TRS-yhdisteille (rikkivety, metaanitioli, dimetyylisulfidi, dimetyylidisulfidi) sekä orgaanisille hapoille (formiaatti, laktaatti, asetaatti, propionaatti). Hajuyksiköt määritettiin hajupaneelissa olfaktometrisillä kokeilla. Ammoniakkipitoisuudet saatiin määritettyä Dräger -kaasunilmaisinputkilla. Orgaaniset hapot määritettiin imeyttämällä kaasunäytteet vakiovirtauspumpun avulla aktiivihiiliputkeen. Imeytyksen jälkeen näyte uutettiin 0,01 N NaOH -liuoksella ja analysoitiin ionikromatografian avulla. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) sekä TRS-yhdisteiden pitoisuudet määrittämisessä käytettiin PI-detektorilla varustettua Photovac Voyager PE-kaasukromatografia. VOC-yhdisteet voidaan luokitella niiden kiehumispisteiden mukaan. Erittäin haihtuvilla orgaanisilla yhdisteillä (VVOC) kiehumispiste on 0-100 °C, haihtuvilla orgaanisilla yhdisteillä (VOC) 50-260 °C ja puolihaihtuvilla orgaanisilla yhdisteillä (SVOC) 240-400 °C. Haihtumattomilla hiukkasiin sidotuilla orgaanisilla yhdisteillä (POM) kiehumispiste > 380 °C. (Työterveyslaitos 2012.)

6.1 Laitos a

Laitoksella a otsonointi oli pois käytöstä näytteenoton ja mittausten aikana. Hajukaasujen käsittelyn lämpötilan ja pH:n mittauksessa oli ajoparametrien perusteella häiriöitä näytteenoton aikana. Otsonipitoisuudet saatiin kuitenkin mitattua otsoninilmaisinputkilla otsonoinnin ollessa vielä päällä. Otsonipitoisuudet laitoksella a olivat < 50 ppm. Laitokselta otetuista hajukaasunäytteistä määritettiin laboratoriossa TVOC -pitoisuudet virhemarginaaleineen, jotka on esitetty taulukossa 11. TVOC -pitoisuudet ovat korkeimmillaan ensimmäisen osaprosessin jälkeen. TVOC-yhdisteiden analyysimenetelmän epävarmuus on 20 %, jonka perusteella on laskettu TVOC-yhdisteiden tuloksille virhemarginaalit. Kaikkien tutkimustulosten analyysimenetelmien epävarmuudet on esitetty luottamusvälillä 95 %, kattavuuskertoimella $k = 2$. Analyysimenetelmän epävarmuuksissa käytetään yleisesti kattavuuskertoimen arvoa 2, jolla saadaan 95 % kattavuusväli.

TAULUKKO 11. Laitoksen a TVOC-pitoisuudet ja tulosten epävarmuudet ($k = 2$, luottamusväli 95 %)

Näytepiste	TVOC (ppm)
Näytepiste 1	0,97 ± 0,194
Näytepiste 2	5,6 ± 1,120
Näytepiste 4	2,7 ± 0,540

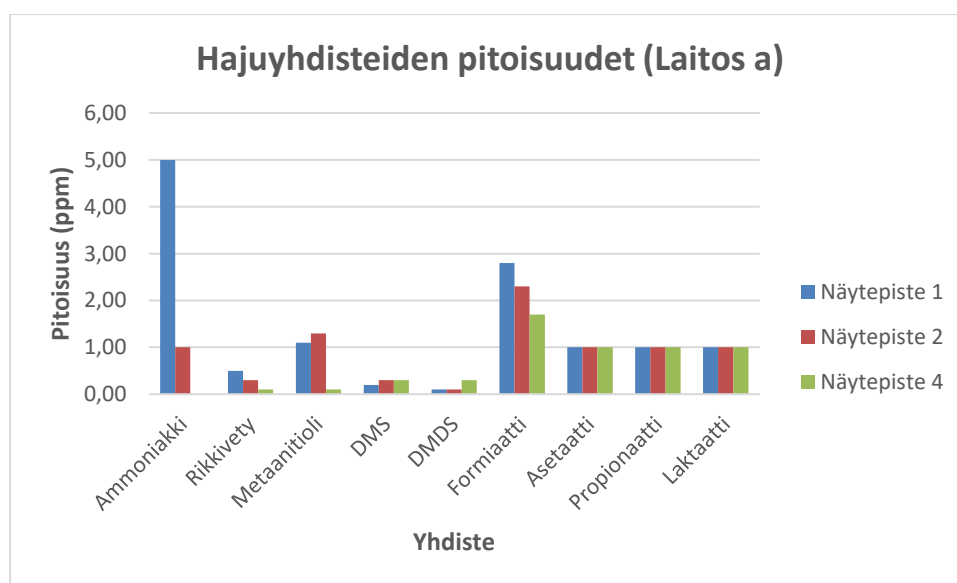
Laboratoriossa laitoksen a ilmanäytteistä määritettiin pitoisuudet ammoniakille, rikkivedylle, metaanitiolille, dimetyylisulfidille, dimetyylidisulfidille sekä orgaanisille hapoille. Ammoniakin pitoisuus pienenee oletetusti koko prosessin ajan. Viimeisen prosessivaiheen jälkeen poistoilmasta ei havaittu ammoniakkia ollenkaan. Ammoniikki alittaa ympäristölupapäätöksessä asetetun enimmäispitoisuuden 5 ppm.

Rikkivety ja metaanitioli pääsevät niille sallitun enimmäispitoisuuden 0,1 ppm rajalle. Metaanitiolin määrä kasvaa hieman ensimmäisen osaprosessin jälkeen ja muodostuu negatiivinen reduktio (taulukko 14). Dimetyylisulfidin pitoisuus kasvaa ensimmäisen osaprosessin jälkeen ja pitoisuus pysyttelee samana kolmannen osaprosessin jälkeen. Kyse on kuitenkin hyvin pienistä pitoisuuksista. Pitoisuuksien kasvua voidaan selittää TRS-yhdisteiden analyysimenetelmän mittausepävarmuudella. Dimetyylisulfidi on erittäin kulkeutuva yhdiste, joten se ei sitoudu aktiivihilleen vaan haihtuu pois. Dimetyylidisulfidin pitoisuus pysyy samana ensimmäisen osaprosessin jälkeen ja kasvaa kolmannen osaprosessin jälkeen. Dimetyylidisulfidi ei ole kovin vesiliukoinen, mutta ei myöskään yhtä haihtuva kuin muut rikkijohdisteet.

Orgaanisten happojen, paitsi formiaatin, pitoisuudet ovat pieniä. Formiaatin pitoisuudet pienenevät kuitenkin prosessissa oletetusti. Orgaanisista hapoista maitohapolla ja muurahaishapolla on suuri vesiliukoisuus. Muurahaishappo on kuitenkin orgaanisista hapoista haihtuvin yhdiste, joka voisi selittää muurahaishapon pitoisuudet prosessissa verrattuna muihin happoihin. Taulukossa 12 on esitetty yhdisteiden pitoisuudet virhemarginaaleineen. Virhemarginaalit on laskettu yhdisteiden määritysmenetelmille annettujen analyysikohtaisten epävarmuuksien mukaan. Analyysikohtaiset epävarmuudet ovat TVOC-yhdisteille 20 %, ammoniakille 12 %, TRS -yhdisteille 15 %, etikkahapolle 20 % ja muille hapoille 25 %. Yhdisteiden pitoisuudet on havainnollistettu kuviossa 17.

TAULUKKO 12. Laitoksen a ammoniakkin, orgaanisten happojen ja TRS-yhdisteiden pitoisuudet ja tulosten epävarmuudet (k = 2, luottamusväli 95 %)

Yhdiste	Näytepiste 1 (ppm)	Näytepiste 2 (ppm)	Näytepiste 4 (ppm)
Ammoniakki	5,0 ± 0,600	1,0 ± 0,120	0
Rikkivety	0,5 ± 0,075	0,3 ± 0,045	< 0,1 ± 0,015
Metaanioli	1,1 ± 0,165	1,3 ± 0,195	0,1 ± 0,015
DMS	0,2 ± 0,030	0,3 ± 0,045	0,3 ± 0,045
DMDS	< 0,1 ± 0,015	< 0,1 ± 0,015	0,3 ± 0,045
Formiaatti	2,8 ± 0,700	2,3 ± 0,575	1,7 ± 0,425
Asetaatti	< 1,0 ± 0,200	< 1,0 ± 0,200	< 1,0 ± 0,200
Propionaatti	< 1,0 ± 0,250	< 1,0 ± 0,250	< 1,0 ± 0,250
Laktaatti	< 1,0 ± 0,250	< 1,0 ± 0,250	< 1,0 ± 0,250



KUVIO 17. Laitoksen a hajuyhdisteiden pitoisuudet

Laitoksen a hajuyksikköpitoisuudet määritettiin laboratoriossa olfaktometrisellä määrittämenetelmällä. Hajuyksikköpitoisuuksien lisäksi näytteille annettiin hajukuvaukset. Hajuyksikköpitoisuudet kolmannen osaprosessin jälkeen ylittävät laitoksen a ympäristölupapäätöksessä annetun ohjearvon

2500 HY/m³. Ensimmäisen näytepisteen hajulle annettiin kuvauksia ”uloste” ja ”sipuli”. Toisen näytepisteen hajukuvauksia ovat ”mädäntynyt kaali” ja ”virtsa”. Neljännen näytepisteen hajua kuvattiin sanoilla ”mansikkainen” ja ”hapan jogurtti”. Taulukossa 13 on esitetty laitoksen a hajuyksikköpitoisuudet ja pitoisuuksille lasketut virhemarginaalit. Olfaktometrinen menetelmä perustuu SFS-EN 13725 –standardin vaatimukseen. Laboratorio on laskenut olfaktometriseen analyysiin liittyvät sisäiset epävarmuudet valmiiksi 95 %:n luottamusvälin mukaisesti. Luottamusvälin ylä- ja alarajat on annettu taulukossa tulosten ohessa, joiden mukaan tulos on 95 % varmuudella kyseisellä vaihteluvälillä. Laboratorio on laskenut valmiiksi laajennetut epävarmuudet hyödyntäen laskukaavaa:

$$U = u_c \cdot k$$

u_c = yhdistetty standardiepävarmuus

k = kattavuuskerroin

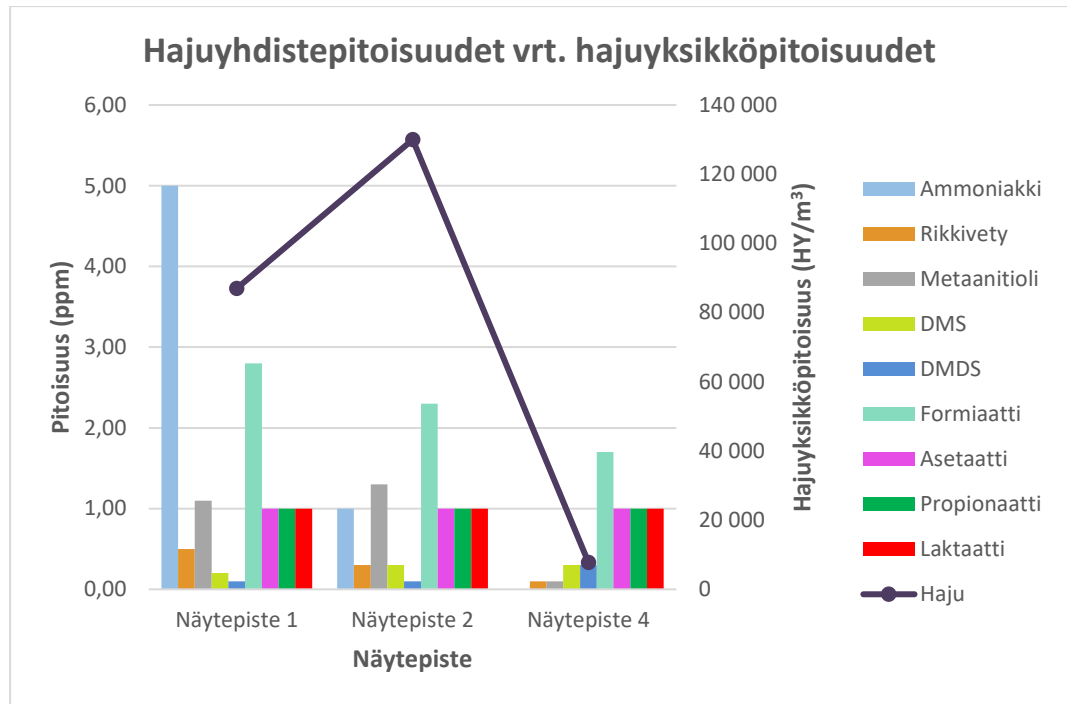
Yleensä kattavuuskertoimena käytetään arvo $k = 2$, jolla saadaan 95 % kattavuusväli. (Couto, Damasceno & Borges 2006; Hemminki, Hiltunen, Hägg, Järvenpää, Kärhä, Linko, Saarinen & Simonen 2011)

Hajuyksikköpitoisuuksia ja hajuyhdisteiden pitoisuuksia on vertailtu kuviossa 18. Hajuyksikköpitoisuudet ovat korkeimmillaan ensimmäisen osaprosessin jälkeen. Hajuyksikkö- ja hajuyhdistepitoisuuksia vertailtaessa on otettava huomioon yhdisteiden pitoisuuksien lisäksi myös yhdisteiden hajukynnykset. Rikkiyhdisteillä sekä orgaanisista hapoista propaani- ja maitohapolla on alhaiset hajukynnykset. Ammoniakilla ja muurahaishapolla on rikkiyhdisteisiin nähden korkea hajukynnys. Ensimmäisessä mittauspisteessä hajuyksikköpitoisuutta selittävät ammoniakki ja muurahaishappo, joille on määritetty muihin yhdisteisiin nähden korkeammat yhdistepitoisuudet. Hajukynnysten perusteella kuitenkin herkemmin hajua voi aiheuttaa metaanitioli. Toisessa näytepisteessä muurahaishapon ja ammoniakin pi-

toisuudet pienentyvät ja metaanitiolin pitoisuus sen sijaan kasvaa ensimmäiseen näytepisteeseen nähden. Metaanitiolin pitoisuuden kasvu saattaa olla selittävä tekijä hajuyksikköpitoisuuden rajulle kasvulle. Neljännessä mittauspisteessä metaanitiolin pitoisuus taas laskee. Osaprosessissa korkein yhdistepitoisuus on muurahaishapolla.

TAULUKKO 13. Laitoksen a hajuyksikköpitoisuudet ja tulosten epävarmuudet (k = 2, luottamusväli 95 %)

Näytepiste	Hajuyksiköt (HY/m ³)	Luottamusväli 95 %	
		Alaraja	Yläraja
Näytepiste 1	87 000	65 000	120 000
Näytepiste 2	130 000	97 000	170 000
Näytepiste 4	7 800	5 800	10 000



KUVIO 18. Laitoksen a hajuyksikköpitoisuudet ja hajuyhdisteiden pitoisuudet

Taulukkoon 14 on koottu laitoksen a reduktiot ensimmäiselle ja kolmannelle osaprosessille sekä koko prosessille. Hajukaasujärjestelmän ja sen osaprosessien reduktioita on havainnollistettu kuviossa 19. Reduktiot on laskettu haju- ja TVOC-pitoisuuksille sekä ammoniakkin, TRS-yhdisteiden ja orgaanisten happojen pitoisuuksille. Reduktioiden laskemiseen on käytetty kaavaa:

$$R = \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) \times 100 \%$$

R = poistotehokkuus, %

C_{out} = lähtöpitoisuus, ppm

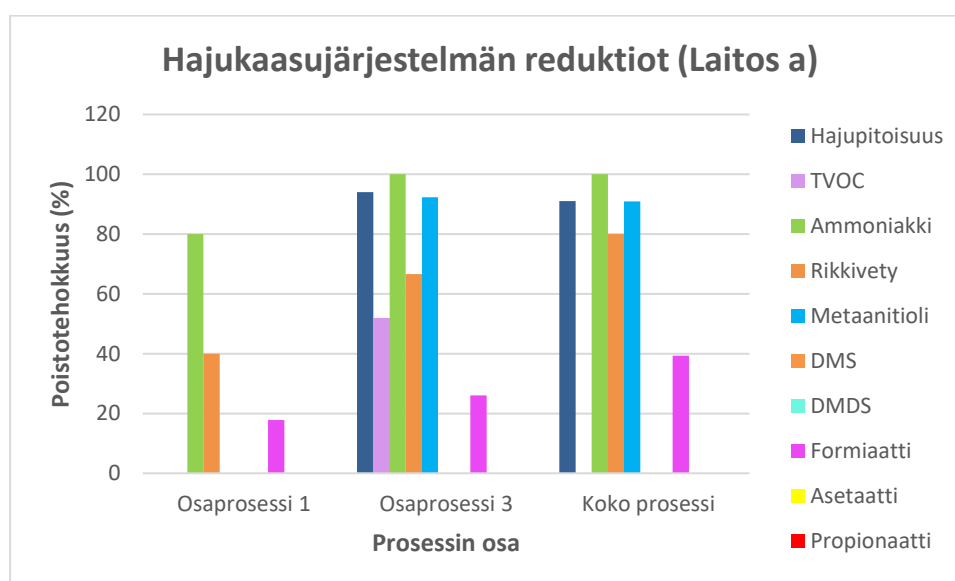
C_{in} = tulopitoisuus, ppm

Negatiiviset reduktioarvot tarkoittavat, että reduktiota ei oikeasti muodostu. Hajuyksikköpitoisuudet pääsevät ympäristöluvassa vaadittuun 90 % reduktioon. TVOC-pitoisuuksille muodostuu reduktio vain 3. osaprosessissa. Ammoniakki poistuu tehokkaasti prosessissa jo vesipesun ja kondensoinnin avulla. Näiden osaprosessien jälkeen ammoniakkin pitoisuus alittaa ympäristöluvassa vaaditun 5 ppm pitoisuuden. Ammoniakin osalta hajukaasujärjestelmä saavuttaa ympäristölupapäätöksessä annetun 90 % poistotehokkuusvaatimuksen.

Rikkivedyn pitoisuus alentuu vaaditun 0,1 ppm pitoisuuden alle vasta aktiivihiihliuodatuksen jälkeen, joten kaikkia osaprosesseja tarvitaan yhdisteen poistamiseen. Rikkivedyn reduktio on 80 - 100 %, johtuen pienestä lähtöpitoisuudesta. Metaanitiolille muodostuu negatiivinen reduktio eli toisinsanoen reduktiota ei tapahdu, 3. osaprosessi alentaa kuitenkin metaanitiolipitoisuuden tehokkaasti vaaditulle 0,1 ppm tasolle. Dimetyylisulfidille ei muodostu reduktiota ollenkaan ensimmäisessä osaprosessissa. Dimetyyldisulfidin pitoisuus kasvaa 3. osaprosessissa, eikä reduktiota muodostu, joskin pitoisuudet ovat hyvin pieniä. Muurahaishapon pitoisuudelle ei ole asetettu mitään ohjeellisia raja-arvoja. Reduktiot yhdisteelle ovat alhaiset molemmissa osaprosesseissa. Muurahaishapon poistotehokkuuden parantamiseen tarvitaan kuitenkin kaikkia osaprosesseja.

TAULUKKO 14. Laitoksen a reduktiot osaprosesseille ja koko prosessille

Yhdiste	Reduktio % (Osaprosessi 1)	Reduktio % (Osaprosessi 3)	Reduktio % (Koko prosessi)
Hajupitoisuus	-49,40	94,00	91,00
TVOC	-477,30	51,70	-178,30
Ammoniakki	80,00	100,00	100,00
Rikkivety	40,00	66,66	80,00 - 100,00
Metaanioli	-18,18	92,30	90,90
DMS	-50,00	0,00	-50,00
DMDS	0,00	-200,00	-200,00
Formiaatti	17,85	26,08	39,28
Asetaatti	0,00	0,00	0,00
Propionaatti	0,00	0,00	0,00
Laktaatti	0,00	0,00	0,00



KUVIO 19. Laitoksen a hajukaasujärjestelmän reduktiot

Otsonoinnin ollessa pois käytöstä näytteenoton aikana, ei saada todennettua otsonoinnin poistotehokkuutta yhtenä osaprosessina. Hajuyhdisteiden pitoisuuksien ja yhdisteiden otsonireaktioiden pohjalta voidaan kuitenkin

laskea teoreettisesti, paljonko otsonia tarvitsee syöttää osaprosessiin (kg/h), jotta saavutetaan 0 ppm pitoisuus. Otsonin syöttömäärät on laskettu kaikille niille hajuyhdisteille, joille on hajukaasumäärittelyssä saatu jokin pitoisuus ennen toista osaprosessia. Ohessa on annettu esimerkkilasku ammoniakkipitoisuudelle. Hajuyhdisteiden laskuissa käytetyt moolimassat on laskettu Maol-*taulukoiden* pohjalta.

Laitoksen a ammoniakkin pitoisuus on ennen toista osaprosessia 1,0 ppm. Muutetaan pitoisuuden yksikkö ppm yksiköksi mg/l. Lasketaan ammoniakille massavirta (kg/h). Käytetään laitoksella mitattujen ilmamäärien keskiarvona 2 557 m³/h. Muutetaan ilmamäärän yksikkö m³/h yksiköksi l/h.

Massavirta saadaan laskettua kaavalla:

$$\text{massavirta} \left(\frac{mg}{h} \right) = \text{pitoisuus} \left(\frac{mg}{l} \right) \cdot \text{ilmamäärä} \left(\frac{l}{h} \right)$$

Ammoniakin massavirta:

$$1,0 \frac{mg}{l} \cdot 2\,557\,000 \frac{l}{h} = 2\,557\,000 \frac{mg}{h} = 2\,557 \frac{g}{h}$$

Ammoniakin massan ja moolimassan perusteella lasketaan ainemäärä. Massana laskussa käytetään massavirrasta saatua arvoa 2 557 g. *Maol-*taulukoiden** mukaan ammoniakille laskettu moolimassa on 17,034 g/mol.

Ammoniakin ainemäärä lasketaan kaavalla:

$$n = \frac{m}{M}$$

n = yhdisteen ainemäärä, mol

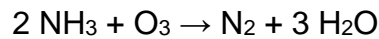
m = yhdisteen massa, g

M = yhdisteen moolimassa, g/mol

Ammoniakin ainemäärä:

$$n = \frac{2\,557\text{ g}}{17,034\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 150,111 \dots \text{mol}$$

Ammoniakin reaktioyhtälöstä nähdään yhdisteiden ainemäärien suhteet. Reaktioyhtälöiden kertoimien perusteella ammoniakkia on 2 mol ja otsonia 1 mol. Otsonia on siis ainemäärällisesti puolet ammoniakin määrästä. Otsonin ainemäärä saadaan laskettua ammoniakin ainemäärästä, joka jaetaan kahdella. Otsonin ainemääräksi saadaan 75,055... mol.



Ainemäärän perusteella lasketaan tarvittavan otsonin syöttömäärä (kg/h) hyödyntämällä massan kaavaa:

$$m = n \cdot M$$

Otsonin syöttömäärä:

$$m = 75,055 \dots \text{mol} \cdot 48 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3\,602,676 \dots \frac{\text{g}}{\text{h}} = 3,60 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Laskennasta voidaan johtaa tulos:

Ammoniakkipitoisuus 1 mg/l vaatii kyseisellä ilmamäärällä laskettuna 3,60 kg/h otsonia.

Muiden hajuyhdisteiden pitoisuuksien osalta otsonin syöttömääristä on annettu pelkät tulokset, jotka on esitetty taulukossa 15. Loput laskut on esitetty liitteessä 6. Otsonointikolonin kapasiteetti molemmilla laitoksilla on 0,02 kg/h. Teoreettisesti lasketut otsoninsyöttömäärät osoittavat otsonointikolonin kapasiteetin olevan riittämätön kyseisille yhdistepitoisuuksille.

TAULUKKO 15. Laitoksen a hajuyhdisteiden pitoisuudet ja teoreettiset otsonin syöttömäärät

Yhdiste	Yhdisteen pitoisuus (mg/l)	Otsonin syöttömäärä (kg/h)
Ammoniakki	1,00	3,60
Rikkivety	0,30	1,08
Metaanitioli	1,30	3,31
DMS	0,30	0,59
DMDS	0,10	0,13
Muurahaishappo	2,30	6,13
Etikkahappo	1,00	4,08
Propaanihappo	1,00	4,97
Maitohappo	1,00	1,36

6.2 Laitos b

Laitoksen b ajokaaviosta nähdään otsonoinnin olleen poissa käytöstä näytteenoton ja mittausten aikana. Lisäksi kiertoveden virtauksen mittauksessa on ollut ajoparametrien perusteella häiriö. Laitoksen b ajoparametrit on esitetty liitteessä 4 ja ajokaavio liitteessä 5. Otsonipitoisuudet saatiin mitattua kuitenkin toisena ajankohtana, jonka pitoisuudet oletetaan vakioiksi. Laitoksella mitatut otsoniarvot olivat noin 35-40 ppm. Hajukaasunäytteistä määritetyt TVOC-pitoisuudet on koottu virhemarginaaleineen taulukkoon 16. Hajukaasunäytteistä määritetyt TVOC-pitoisuudet kasvavat toisen osaprosessin jälkeen. Tämä selittyy monen haihtuvan yhdisteen pitoisuuden kasvuna prosessissa sekä TVOC-yhdisteiden analyysimenetelmän epävarmuudella. Väkevää pitoisuutta on päässyt mukaan ilmanäytteeseen. Taulukon 16 virhemarginaalit on laskettu TVOC-yhdisteiden analyysimenetelmän 20 %:n epävarmuudelle.

TAULUKKO 16. Laitoksen b TVOC-pitoisuudet ja tulosten epävarmuudet (k = 2, luottamusväli 95 %)

Näytepiste	TVOC (ppm)
Näytepiste 1	58,00 ± 11,60
Näytepiste 2	42,00 ± 8,40
Näytepiste 3	120,00 ± 24,00
Näytepiste 4	1,50 ± 0,30

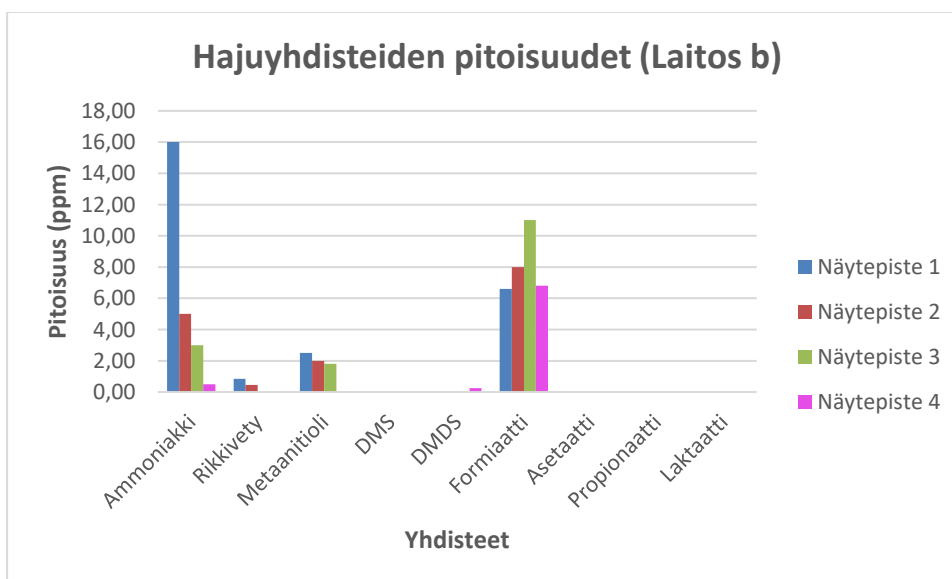
Yhdisteiden pitoisuusmäärittysten perusteella kaikkien yhdisteiden, paitsi dimetyylidisulfidin ja muurahaishapon, pitoisuudet näyttävät pienentyvän oletetusti. Suurin osa yhdisteiden pitoisuusarvoista on alle havaitsemisrajan. Ammoniakin määrä prosessissa pienenee lupamääräyksissä annetun enimmäispitoisuuden 5 ppm alle. Ensimmäinen osaprosessi poistaa ammoniakin tehokkaasti jo 5 ppm pitoisuuden rajalle. Rikkivedyn ja metaanitiolin kanssa päästään myös määrättyjen enimmäisraja-arvojen 0,1 ppm alle jo ensimmäisen ja toisen osaprosessin jälkeen. Dimetyylidisulfidin pitoisuus kasvaa kolmannen osaprosessin jälkeen. Dimetyylidisulfidi ei ole kovin haihtuva yhdiste, joten pitoisuuden kasvua ei voida selittää haihtumisominaisuudella. Kyse ei ole kuitenkaan suurista pitoisuuksista. Pitoisuuden kasvua voidaan selittää TRS-yhdisteiden analyysimenetelmän mittauserävarmuudella.

Orgaanisten happojen, paitsi formiaatin, pitoisuudet ovat alle havaitsemisrajan. Verrattuna muihin orgaanisiin happoihin muurahaishapolla on suurempi haihtuvuus, jonka vuoksi se ei ehdi liueta veteen vaan haihtuu ilmaan. Haihtuvuus selittää sen, miksi muurahaishappoa havaitaan suhteessa isompina pitoisuuksina kuin muita happoja. Muurahaishapon pitoisuus kasvaa ensimmäisen ja toisen osaprosessin jälkeen, jota voidaan selittää orgaanisten happojen analyysimenetelmän mittauserävarmuudella. Laitoksen b ammoniakin, orgaanisten happojen ja TRS-yhdisteiden pitoisuudet virhemarginaaleineen on esitetty taulukossa 17. Virhemarginaalit on laskettu yhdistekohtaisten analyysimenetelmien epävarmuuksien mukaan. Analyysimenetelmien epävarmuudet ovat TVOC-yhdisteille 20 %,

ammoniakille 12 %, TRS-yhdisteille 15 %, etikkahapolle 20 % ja muille hapoille 25 %. Hajupitoisuuksia on havainnollistettu kuviossa 20.

TAULUKKO 17. Laitoksen b ammoniakin, orgaanisten happojen ja TRS-yhdisteiden pitoisuudet (k = 2, luottamusväli 95 %)

Yhdiste	Näytepiste 1 (ppm)	Näytepiste 2 (ppm)	Näytepiste 3 (ppm)	Näytepiste 4 (ppm)
Ammoniakki	16,00 ± 1,9200	5,00 ± 0,600	3,00 ± 0,3600	0,50 ± 0,0600
Rikkivety	0,85 ± 0,1275	0,46 ± 0,069	0	0
Metaanioli	2,50 ± 0,3750	2,00 ± 0,300	1,80 ± 0,2700	0,03 ± 0,0045
DMS	0	0	0	0
DMDS	0	0	0	0,25 ± 0,0375
Formiaatti	6,60 ± 1,6500	8,00 ± 2,000	11,00 ± 2,7500	6,80 ± 1,700
Asetaatti	0	0	0	0
Propionaatti	0	0	0	0
Laktaatti	0	0	0	0



KUVIO 20. Laitoksen b hajuyhdisteiden pitoisuudet

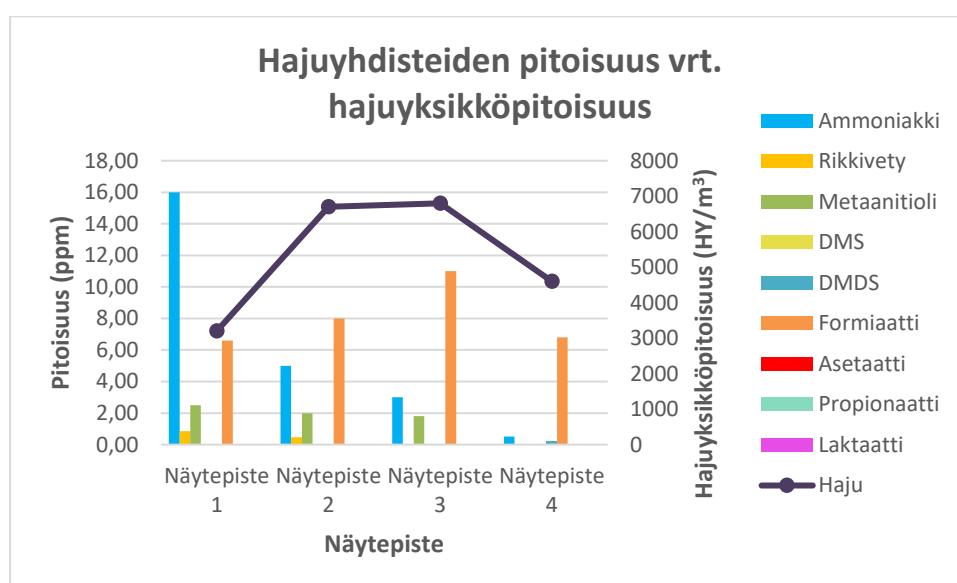
Laitoksen b hajukaasunäytteistä tehtiin myös olfaktometriset analyysit. Taulukossa 18 on esitetty laitoksen b hajuyksikköpitoisuudet ja niille 95 %:n luottamusvälille lasketut ala- ja ylärajat. Kuviossa 21 on vertailtu hajuyksikköpitoisuuksien suhdetta hajuyhdisteiden pitoisuuksiin. Hajukaasunäytteiden määritysten perusteella hajupitoisuudet kolmannen osaprosessin jälkeen ylittävät laitokselle b annetun hajupitoisuuden ohjearvon 2000 HY/m³. Hajukaasunäytteille annettiin myös hajukuvaukset. Ensimmäisen näytepisteen hajua kuvattiin sanoilla ”imelä”, ”makea”, ”pistävä”, ”biojäte”, ”ummehtunut” ja ”mädäntyvä”. Hajukuvauksia annettiin toisen näytepisteen hajulle sanoilla ”siiderimäinen”, ”makea”, ”käynyt” ja ”sadevesiviemäri”. Kolmannen näytepisteen hajukuvaukset olivat ”olut”, ”siiderimäinen” ja ”makea”. Neljännen näytepisteen hajua kuvattiin sanoilla ”makea”, ”mädäntyvä”, ”ummehtunut”, ”käynyt mehu” ja ”likavesi”.

Taulukko 18. Laitoksen b hajuyksikköpitoisuudet ja tulosten epävarmuudet (k = 2, luottamusväli 95 %)

Näytepiste	Hajupitoisuus (HY/m ³)	Luottamusväli 95 %	
		Alaraja	Yläaraja
Näytepiste 1	3 200	2 400	4 300
Näytepiste 2	6 700	5 000	9 000
Näytepiste 3	6 800	5 100	9 100
Näytepiste 4	4 600	3 400	6 200

Kuviosta 21 nähdään, että hajuyksikköpitoisuus on korkeimmillaan toisessa ja kolmannessa mittauspisteessä. Ensimmäisessä mittauspisteessä yhdistepitoisuuksiltaan eniten havaitaan ammoniakkaa ja muurahaishappoa, jotka todennäköisesti aiheuttavat hajua. Vaikka metaanitiolia on yhdistepitoisuuksien suhteen vähemmän, sillä on kuitenkin alhaisempi hajukynnys kuin ammoniakilla tai muurahaishapolla, joten metaanitiolikin voi

olla yksi hajua aiheuttava yhdiste. Toisessa ja kolmannessa mittauspisteessä ammoniakkin ja metaanitiolin yhdistepitoisuus pienenee, mutta muurahaishapon pitoisuus kasvaa. Hajuyksikköpitoisuuden kasvu näyttäisi korreloivan muurahaishapon pitoisuuden kasvun kanssa. Neljännessä mittauspisteessä hajuyksikköpitoisuus laskee muurahaishapon pitoisuuden laskiessa. Kuviosta nähdään selkeästi, miten hajuyksikköpitoisuudet eivät korreloi suoraan korkeiden yhdistepitoisuuksien kanssa vaan niiden tulkinassa täytyy ottaa huomioon myös yhdisteiden hajukynnykset.



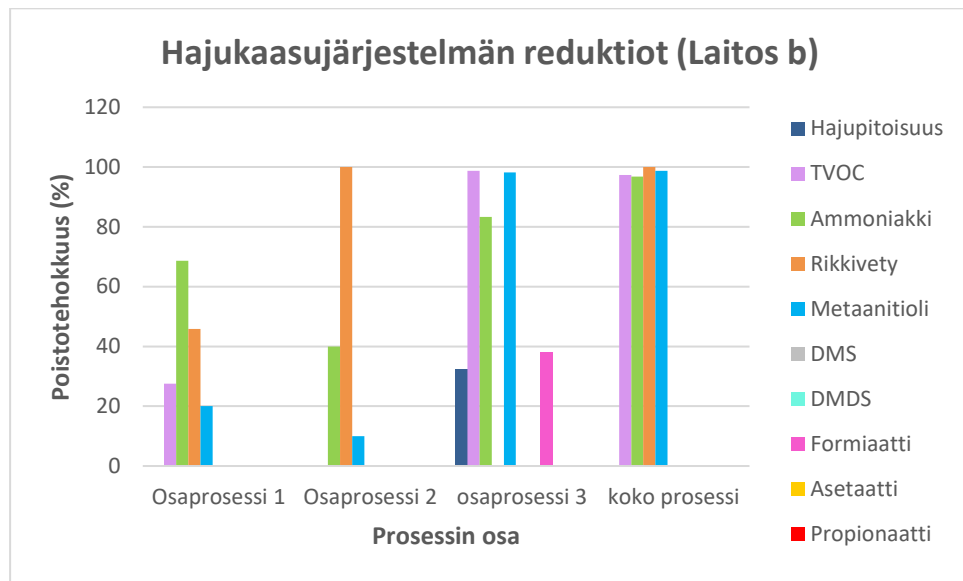
KUVIO 21. Laitoksen b hajuyhdisteiden pitoisuudet ja hajuyksikköpitoisuudet

Laitoksen b reduktiot jokaiselle kolmelle osaprosessia sekä koko prosessille on esitetty taulukossa 19 ja havainnollistettu kuviossa 22. Reduktio on laskettu hajui- ja TVOC-pitoisuuksille sekä kaikille analysoiduille hajuyhdisteille. Hajuyksikköpitoisuudet kasvavat ensimmäisen ja toisen osaprosessin jälkeen. Kolmannella osaprosessilla ei yksistään saavuteta 90 %

hajunpoistotehokkuutta. TVOC-yhdisteiden pitoisuudet kasvavat kondensoinnissa. Ammoniakin ja rikkivedyn pitoisuudet alentuvat jo ensimmäisen ja toisen osaprosessin avulla 5 ppm pitoisuustason alle. Metaanitioli tarvitsee kaikki osaprosessit päästäkseen ympäristöluvan raja-arvojen alle. Dimetyylisulfidin pitoisuudet prosessissa ovat havaitsemisrajan alle, joten osaprosesseille ei voida laskea reduktiota. Muurahaishapon pitoisuudet sen sijaan kasvavat sekä ensimmäisen, että toisen osaprosessin jälkeen. Muiden orgaanisten happojen pitoisuudet ovat alle havaitsemisrajan, joten reduktioita ei muodostu.

TAULUKKO 19. Laitoksen b reduktiot osaprosesseille ja koko prosessille

	Reduktio % (Osaprosessi 1)	Reduktio % (Osaprosessi 2)	Reduktio % (Osaprosessi 3)	Reduktio % (Koko pro- sessi)
Hajupitoisuus	-109,30	-1,49	32,30	-43,70
TVOC	27,50	-185,70	98,70	97,40
Ammoniakki	68,70	40,00	83,30	96,80
Rikkivety	45,80	100,00	0,00	100,00
Metaanitioli	20,00	10,00	98,20	98,70
DMS	0,00	0,00	0,00	0,00
DMDS	0,00	0,00	0,00	0,00
Formiaatti	-21,20	-37,50	38,10	-3,00
Asetaatti	0,00	0,00	0,00	0,00
Propionaatti	0,00	0,00	0,00	0,00
Laktaatti	0,00	0,00	0,00	0,00



KUVIO 22. Laitoksen b hajukaasujärjestelmän reduktiot

Otsonoinnin tehokkuutta ei voida todentaa käytännössä, joten mitatuille yhdisteiden pitoisuuksille on laskettu teoreettiset otsoninsyöttömäärät. Syöttömäärät on laskettu kaikille yhdisteille, joille on saatu jokin pitoisuus ennen toista osaprosessia. Laskut on esitetty tarkemmin liitteessä 6. Laitoksen b hajuyhdisteiden pitoisuuksille lasketut otsoninsyöttömäärät on esitetty taulukossa 20. Teoreettisen laskennan pohjalta otsoninsyöttömäärästä voidaan päätellä, että otsonointikolonnin kapasiteetti ei ole riittävä kyseisten yhdistepitoisuuksien hapettamiseen.

TAULUKKO 20. Laitoksen b hajuyhdisteiden pitoisuudet ja teoreettiset otsonin syöttömäärät

Yhdiste	Yhdisteen pitoisuus (mg/l)	Otsonin syöttömäärä (kg/h)
Ammoniakki	5,00	107,39
Rikkivety	0,46	9,87
Metaanioli	2,00	0,03
Muurahaishappo	8,00	127,19

7 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli todentaa jätteenkäsittelylaitosten hajukaasujärjestelmän tehokkuutta määrittämällä kaikille osaprosesseille reduktiot. Samalla selvitettiin, päästäänkö jätteenkäsittelylaitoksilla niiden ympäristölupapäätöksessä annettuihin raja-arvoihin. Tulosten perusteella oli tarkoitus tehdä johtopäätöksiä siitä, miten hajukaasujen käsittelyjärjestelmää voisi optimoida.

Opinnäytetyön tutkimusosassa selvitettiin hajukaasunäytteiden avulla jätteenkäsittelylaitoksilla muodostuvia hajuyksikköpitoisuuksia ja osaprosesseissa käsiteltävien hajuyhdisteiden pitoisuuksia. Saatuja tuloksia ja yhdisteiden käyttäytymistä prosessin eri vaiheissa pohdittiin hajuyhdisteiden kemiallisten ominaisuuksien pohjalta. Tulosten perusteella hajuyksikköpitoisuuden raja-arvot ylittyvät molemmilla laitoksilla. Hajuyhdisteistä ammoniakin, rikkivedyn ja metaanitiolin pitoisuudet jäivät raja-arvojen alle tai ovat niiden rajalla. Laitoksella a päästään ympäristöluvan mukaisiin reduktiota-soihin. Laitoksen b hajuyksikköpitoisuuksien poistotehokkuudessa sen sijaan jäädään vaatimustason alle. Ympäristöluvissa annetut hajuyhdisteiden raja-arvot ja laitoksilla mitatut pitoisuudet on koottu vertailun vuoksi taulukkoon 21. Laitoksilla mitattuja hajuyksikköpitoisuuksia ja reduktioita on verrattu laitosten ympäristöluvassa annettuihin vaatimuksiin taulukossa 22.

TAULUKKO 21. Laitoksilta mitattuja pitoisuuksia on verrattu ympäristöluvan raja-arvoihin

	Ammoniakki		Rikkivety		Metaanitioli	
	Raja-arvo	Pitoisuus	Raja-arvo	Pitoisuus	Raja-arvo	Pitoisuus
Laitos a	5,00	0,00	0,10	< 0,10	0,10	0,10
Laitos b	5,00	0,50	0,10	0	0,10	0,03

TAULUKKO 22. Laitoksilta mitattuja hajuyksikköpitoisuuksia ja reduktioita on verrattu ympäristöluvan mukaisiin vaatimuksiin

	Hajuyksiköt (HY/m ³)		Hajureduktio (%)		NH ₃ reduktio (%)	
	Vaatimus	Pitoisuus	Vaatimus	Reduktio	Vaatimus	Reduktio
Laitos a	2 500	7 800	90	91	90	100
Laitos b	2 000	4 600	90	-	-	-

Hajukaasumääritykset ja niille lasketut reduktiot osoittavat, että laitoksella a vesipesu saattaisi toimia jo pelkästään kondensoinnin kanssa poistamaan ammoniakkia ja rikkivetyä. Metaanitioli, dimetyylisulfidi ja TVOC-yhdisteiden pitoisuudet kasvavat pesurissa. Dimetyylidisulfidin pitoisuudet kasvavat aktiivihilisuodatuksessa. Dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin pitoisuudet ovat kuitenkin hyvin pieniä. Muurahaishappo vaatii poistukseen prosessista kaikki prosessin vaiheet. Muiden orgaanisten happojen pitoisuudet ovat niin pieniä, ettei poistotehokkuutta tarvitse huomioida. Hajuyksikköpitoisuudet kasvavat myös pesurissa, mutta prosessissa saavutetaan kuitenkin vaadittu reduktiotaso. Dimetyylisulfidille, dimetyylidisulfidille, orgaanisille hapoille ja TVOC-yhdisteille ei ole asetettu ohjearvoja tai poistovaatimuksia.

Laitoksella b reduktioista voidaan johtaa päätös siitä, että pelkkä vesipesu kondensoinnin ja otsonoinnin kanssa voisi olla tarpeeksi poistamaan ammoniakkia ja rikkivetyä. Hajuyksikköpitoisuudet ja muurahaishapon pitoisuudet kasvavat pesurissa ja kondensoinnissa. TVOC-yhdisteiden pitoisuudet kasvavat kondensointikolonnilla, mutta aktiivihilisuodatus poistaa tehokkaasti yhdisteit. Metaanitioli poistuu tehokkaasti aktiivihilisuodatuksessa, mutta pitoisuuksien perusteella vaaditaan kuitenkin kaikki vaiheet. Dimetyylidisulfidin pitoisuus kasvaa aktiivihilisuodatuksessa, mutta pienien pitoisuuksien vuoksi ei muodostu reduktiota. Muiden orgaanisten happojen pitoisuudet ovat havaitsemisrajan alle, joten niille ei muodostu reduktioita.

Tuloksien tulkintaan vaikuttavat oleellisesti mittausolosuhteet. Laitoksella a otsonointi ei ollut käytössä mittaushetkellä. Laitoksen a ajoparametrien perusteella pH:n ja lämpötilan mittaus on myös ollut pois päältä, joten mittausolosuhteista ei voida olla aivan varmoja. Laitokselta a ei ole ajokäiviä saatavissa, mutta mittauksen aikaiset prosessin parametriarvot ovat näkyvissä historiaraportista, joka on esitetty liitteessä 3. Pesurin tehokkuutta voidaan negatiivisten reduktioiden osalta parantaa optimoimalla pH ja lämpötila olosuhteita. Pesurin kiertoveden virtauksen tulisi toimia tasaisella vakiovirtauksella, kierrättäen säännöllisesti likaantunutta vettä pois prosessista ja tuoden puhdasta vettä tilalle.

Molemmilla laitoksilla teoreettisesti lasketut otsoninsyöttömäärät osoittavat otsonointikolonnin kapasiteetin olevan liian pieni hapettamaan tehokkaasti muodostuvia hajuyhdisteiden pitoisuuksia. Tulee kuitenkin huomioida, että tämä on vain teoreettinen laskelma. Lisäksi laitoksilla määritetyissä ilmamäärissä oli suuri vaihtelu johtuen mittausepävarmuudesta. Otsonoinnin tehokkuutta tulisi ehdottomasti todentaa käytännössä ja selvittää oikeat otsoninsyöttömäärät. Pesurin pH- ja lämpötila optimaalia voisi etsiä tekemällä useita sarjamittauksia. Olisi hyvä varmistua siitä, että kaikki osaprosessit ovat kunnossa ja käynnissä näytteenottohetkellä.

Kvantitatiivisena menetelmänä olfaktometrinen analyysi on kyseenalainen verrattuna muihin yhdistetasolla tehtyihin kvantitatiivisiin määritysmenetelmiin. Saadut mittaustulokset eivät anna suoraan tietoa siitä, mitkä yhdisteet prosessissa hajua aiheuttavat. Laitoksen a kohdalla esimerkiksi korkean hajukynnyksen omaavien yhdisteiden pitoisuudet laskivat ja alhaisen hajukynnyksen omaavan yhdisteen pitoisuus kasvoi vain vähän koko prosessissa. Silti hajuyksikköpitoisuus kasvoi toisen osaprosessin jälkeen, vaikka suhteessa hajuyksikköpitoisuuteen alhaisten hajukynnysten omaavien yhdisteiden pitoisuudet olivat pieniä. Laitoksella b sen sijaan hajuyksikköpitoisuuden kasvu selittyi suhteessa muurahaishapon pitoisuuden kasvulla, vaikka kyseisellä yhdisteellä on korkeampi hajukynnys kuin rikkiyhdisteillä.

Hajunkuvaukset eivät ota suoraan kantaa hajun epämiellyttävyyteen tai miellyttävyyteen. Osa hajukuvauksista on varsin erikoisia ja antaa kuvan hajukaasuista hyvän tuoksuina, vaikka hajuyhdisteet ovat kirjallisuuden mukaan epämiellyttäviä ja pahanhajuisia. Olfaktometrinen menetelmä perustuu ihmisen aistinvaraiseen määrittelyyn. On muistettava, että hajukokemus on aina yksilöllistä. Toiset kokevat jonkin hajun voimakkaampana, kun taas toiset eivät välttämättä vielä huomaa edes hajua esiintyvän. Hajukokemukseen vaikuttavat myös ikä, sairaudet, elintavat ja nenän rakenteelliset ominaisuudet.

Hyvänä esimerkkinä olfaktometrisen mittauksen uskottavuudesta toimii tutkimuksen ulkopuolella tehtyjen erään laitoksen olfaktometristen mittausten tulokset. Mittauksen kohteena olevista hajukaasunäytteistä teetettiin vertailun vuoksi kahdet olfaktometriset mittaukset eri laboratorioilla. Saadut tulokset poikkesivat huomattavasti toisistaan ja olivat toisen laboratorion tekeminä täysin epäloogiset. Hajuyksikköpitoisuudet toisen laboratorion analysoimina olivat ensimmäisestä mittauspisteestä 32 000 HY/m³, toisesta 68 000 HY/m³, kolmannesta 97 000 HY/m³ ja neljännestä mittauspisteestä 210 000 HY/m³. Tuloksista nähdään kuinka hajupitoisuudet lisääntyvät hajukaasujärjestelmän loppuvaihetta kohden, vaikka järjestelmää ajatellen hajupitoisuuksien pitäisi laskea hajukaasujen puhdistuksen aikana. Toinen laboratorio määritteli hajuyksikköpitoisuuksiksi ensimmäisestä mittauspisteestä 32 000/27 000 HY/m³ ja neljännestä mittauspisteestä 32 000/64 000 HY/m³. Molempien määrittelysten tulopitoisuudet ovat suhteellisen lähellä toisiaan. Poistopitoisuuksien välille muodostuu kuitenkin yli 100 000 hajuyksikön heitto.

Ympäristölupaehdot ovat melko hajanaisia päästövaatimusten osalta. Laitos a:lla ammoniakkipitoisuuksissa jäädään raja-arvojen alle jo ennen hajukaasukäsittelyä. Lupaehdot antavat reduktiovaatimuksia hajuyksiköille, mutta kaikille hajuyhdisteiden pitoisuuksille ei ole annettu minkäänlaisia poistovaatimuksia. Hajuja koskevat ympäristölupavaatimukset myös vaihtelevat Suomen sisällä laajalti. Joillekin laitoksille on annettu hajuyksikköpitoisuuksille rajoituksia, toisilta laitoksilta ne taas puuttuvat kokonaan. Ha-

juyksiköt eivät kerro päästöjen kokonaistilannetta. Vaatimukset eivät käsittele mitenkään laitosten päästöoikeudellista näkökantaa eli sitä, millaisia määriä kumulatiivisia päästöjä saa laitokselta enimmillään muodostua. Hajuyksikköpitoisuudelle annetaan ohjearvot ja poistotehokkuusvaatimukset, mutta todellisuudessa hajuyksiköt eivät välttämättä kohtaa reduktioiden kanssa.

LÄHTEET

Aatola, L. 2008. Viemärihajujen synty ja hallintamenetelmät. Tampereen teknillinen yliopisto [viitattu 20.9.2016]. Saatavissa: http://vvy.fi/files/217/Dtyo_Aatola_291207.pdf

Adams, D. F., Jensen, G. A. & Stern, H. 2012. Absorption of Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan from Dilute Gas Mixtures. *Journal of the Air Pollution Control Association* 16:5, 248-253 [viitattu 30.8.2016]. Saatavissa: <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1966.10468468>

Aga 2013. Käyttöturvallisuustiedote. Rikkivety [viitattu 23.8.2016]. Saatavissa: http://www.aga.fi/internet.lg.lg.fin/fi/images/rikkivety634_120178.pdf?v=1.0

Akgün, F., Ay, Ş., Saraç, H. İ., Sarioğlan, A. & Üresin, E. 2015. An experimental study for H₂S and CO₂ removal via caustic scrubbing system. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol. 94, 196-202 [viitattu 26.8.2016]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582014000937>

ALS Environmental 2014. Methyl Mercaptan [viitattu 23.8.2016]. Saatavissa: <http://www.caslab.com/Methyl-Mercaptan.php5>

Andersson, G., Brosset, C. & Grennfelt, P. 1974. The stability of emitted odorous compounds in the atmosphere. Teoksessa: Johnston, J.W., Moulton, D.G & Turk, A. (toim.) *Human responses to environmental odors*. New York: Academic Press, 336.

Anslyn, E. V., Brown, W. H., Foote, C. S. & Iverson, B. L. 2012. *Organic chemistry*. Belmont: Cengage Learning, 356.

Antila, A., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2009. *Tekniikan kemia*. 10.-11. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy, 64, 147-154.

- Arnold, M. 2002. Eläinsuojien hajuhaitat – ohjeistusmallit, arviointi ja vähentäminen sekä käytäntö eri maissa. Länsi-Suomen Ympäristökeskus. Susies – loppuraportti 15.3.2002, 12, 20-21, 27-30, 33 [viitattu 25.4.2016]. Saatavissa: <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120197/AY264.pdf?sequence=2>
- Bailey, P. S. 1982. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic compounds. Organic chemistry; vol. 39:2. New York: Academic Press, 174.
- Bandosz, T. J. & Ania, C. O. 2006. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Teoksessa Bandosz, T. J. (toim.) Activated carbon surfaces in environmental remediation. Interface science and technology. Volume 7. Oxford: Elsevier Ltd, 180.
- Bellanca, N. & Furia, T. E. 1975. Fenaroli's handbook of flavor ingredients. Volume 2. CRC Press Inc. 2. painos, 364.
- Beran, J. A. 1980. Student's Guide to Fundamentals of Chemistry. 5. painos. New York: Academic Press Inc, 367.
- Bettelheim, F. A. 2013. Student Solutions Manual for Neal/Gustafson/Hughes' Precalculus. Belmont: Cengage Learning, 98.
- Bi, X., Chan, L. Y., Feng, J., Fu, J., Li, L., Li, M., Sheng, G., Zhang, G., Zhou, Z. & Wang, X. 2012. Enhanced trimethylamine-containing particles during fog events detected by single particle aerosol mass spectrometry in urban Guangzhou. Atmospheric Environment 55, 121-126 [viitattu 1.9.2016]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012002798>
- Boland, M. J. & Lancaster, J. E. 1990. Flavor Biochemistry. Teoksessa Brewster, J. L. & Rabinowitch, H. D. (toim.) Onions and Allied Crops. Volume 3: Biochemistry, Food Science and Minor Crops. Boca Raton: CRC Press Inc, 48.

- Bolsover, S. R., Hyams, J. S., Shephard, E. A. & White, H. A. 2011. Cell biology: a short course. 3. painos. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 21-22.
- Borges, R. M. H., Couto, P. R. G. & Damasceno, J. C. 2006. Uncertainty estimation of mechanical assays by ISO-GUM 95 and Monte-Carlo simulation – case study: tensile strength, torque and brinell hardness measurements. Rio de Janeiro: Metrology for a Sustainable Development. XVII Imeko World Congress [viitattu 13.12.2016]. Saatavissa: <http://www.imeko.org/publications/wc-2006/PWC-2006-TC21-010u.pdf>
- Burdock, G. A. 1997. Encyclopedia of food and color additives. Volume 1. A-E. Boca Raton: CRC Press Inc, 881.
- Burdock, G. A. 2010. Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients. 6. painos. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 1935.
- Burdick, S., Haselow, J. S., Jarosch, T. R., Lombard K. & Rossabi, J. 1993. Interim Report on Testing of Off-Gas Treatment Technologies for Abatement of Atmospheric Emissions of Chlorinated Volatile Organic Compounds. United States Department of Energy [viitattu 3.10.2016]. Saatavissa: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/25/043/25043719.pdf
- Burgess, J. E., Goselow, P. & Stuetz, R. M. 2001. Odour perception. Teoksessa Frechen, F.-B. & Stuetz, R. (toim.). Odours in Wastewater Treatment – Measurement, Modelling and Control. Lontoo: IWA Publishing, 5.
- Burke, R. A. 2013. Hazardous Materials Chemistry for Emergency Responders. 3. painos. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 442.
- Breslyn, W. 2013. Is H₂S Polar or Nonpolar? [viitattu 11.8.2016]. Saatavissa: <https://www.youtube.com/watch?v=Y3ca4OT9BhA>
- Brink, D. R., Langlais, B. & Reckhow, D. A. 1991. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. Cooperative research report. Boca Raton: CRC Press LLC, 372.

Card, T. R. 1998. Fundamentals: Chemistry and Characteristics of odors and VOCs. Teoksessa Rafson, H. J. (toim.) Odor and VOC Control Handbook. New York: The McGraw-Hill Companies Inc, 2.2-2.3, 2.5-2.6, 2.8.

Chemical Education Digital Library 2016. Acid Base Table [viitattu 20.10.2016]. Saatavissa: <http://www.chemeddl.org/services/moodle/media/QBank/GenChem/Tables/AcidBaseTable.htm>

Cheremisinoff, N. P. 2000. Handbook of Hazardous Chemical Properties. Woburn: Butterworth-Heinemann, 228.

Cheremisinoff, N. P. 2003. Handbook of waste management and waste minimization technologies. Burlington: Elsevier Science, 116.

Cheung, W. H., Valix, M. & Zhang, K. 2006. Role of heteroatoms in activated carbon for removal of hexavalent chromium from wastewaters. Journal of hazardous materials 135, 1–3, 395-405 [viitattu 28.9.2016]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405007983>

Clark, J. 2004. Introducing amines [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/amines/background.html>

Clark, J. 2013. Strong and Weak Acids [viitattu 20.10.2016]. Saatavissa: <http://www.chemguide.co.uk/physical/acidbaseeqia/acids.html>

Climecon 2012. Hajuongelmat. Jätevesi- ja kompostointilaitosten ilmanpuhdistus [viitattu 19.9.2016]. Saatavissa: www.climecon.fi/download.php?liite_id=9521

Clugston, M. & Flemming, R. 2000. Advanced chemistry. Oxford: Oxford University Press, 75.

Dahl, O., Ekroos, A., Harju-Oksanen, M.-L., Puheloinen, E.-M., Warsta, M. & Watkins, G. 2011. Teollisuuden päästödirektiivin (IED) voimaansaattaminen ja muita ympäristösuojelulain kehittämissajatuksia. Helsinki: Ympäristöministeriö. Ympäristöministeriön raportteja 6/2011 [viitattu 20.10.2016].

Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/41377/YMra_6_2011.pdf?sequence=1

Devulapelli, V. G. & Sahle-Demessie, E. 2009. Oxidation of methanol and total reduced sulfur compounds with ozone over V₂O₅/TiO₂ catalyst: Effect of humidity. *Applied Catalysis A: General* 361/1–2, 72-80 [viitattu 6.9.2016]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09002415>

Douglass, I. 2012. Some chemical aspects of kraft odor control [viitattu 26.11.2016]. Saatavissa: <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1968.10469169>

Dräger Safety AG & Co. KgaA 2011. Dräger-Tubes & CMS-Handbook [viitattu 22.8.2016]. Saatavissa: http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Master/Oil_and_Gas/Upstream/9092086-Tubes-e-low.pdf

Duncan, S. E. & Webster, J. B. 2010. Oxidation and protection of milk and dairy products. Teoksessa Decker, E.A., Elias, R.J. & McClements, D.J. (toim.) *Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications*. Volume 2: Management in different industry sectors. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 132-133.

Environmental Agency 2011. Additional guidance for H4 Odour Management – How to comply with your environmental permit [viitattu 14.10.2016]. Saatavissa: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/296737/geho0411btqm-e-e.pdf

Environmental Systems and Services UK 2016. Bioteg Odour Control Systems [viitattu 16.10.2016]. Saatavissa: <http://www.environmental-systems.co.uk/services/odour-control/>

European Commission 1993. Recommendation from the Scientific Expert Group on Occupational Exposure Limits for Propionic acid [viitattu 14.10.2016]. Saatavissa: ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=3845&langId=en

Fair, J. R. & Kmetz, R. C. 1985. Formic acid. Teoksessa McKetta, J. J. & Cunningham, W. A. (toim.) Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Fluid Flow, Two-Phase Design to Froth Flotation. Volume 23. New York: Marcel Dekker Inc, 387.

Feng, X., Sampranpiboon, P. & Zhang, B. 2015. Pervaporative extraction of dairy aroma compounds. Teoksessa Dickson, J. M. & Hu, K. Membrane processing for dairy ingredient separation. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 187.

Formia Emissions Control 2010. Regeneratiivisen katalyyttisen polton (RCO) edut VOC-puhdistuksessa [viitattu 12.10.2016]. Saatavissa: <http://www.formiasmartvoc.com/fi/regeneratiivisen-katalyyttisen-polton-rco-edut-voc-puhdistuksessa>

Geotechnical Instruments (UK) Ltd. GA5000 Gas Analyser – Operating Manual [viitattu 22.8.2016]. Saatavissa: <http://www.geotechuk.com/site/wp-content/uploads/2016/03/GA5000-Operating-Manual.pdf>

Gaylord Chemical 2007. Dimethyl Sulfide Reaction Solvent Guide [viitattu 20.9.2016]. Saatavissa: <http://redironhosting.com/~gaylordc/uploads/images/pdfs/literature/203B.pdf>

Gcsescience.com 2015. Covalent bond ammonia gas molecule [viitattu 12.11.2016]. Saatavissa: <http://www.gcsescience.com/a28-covalent-bond-ammonia-gas-molecule.htm>

Gottschalk, C., Libra, J. A. & Saupe, A. 2010. Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understanding ozone and its applications. Weinheim: WILEY-VCH, 13-20, 33, 49.

Guo, J., Luo, Y., Lua, A. C., Chi, R., Chen, Y., Bao, X. & Xiang, S. 2007. Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell. Carbon. 45, 2, 330-336. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622306004799>

Hakola, H., Hannuniemi, H., Komppula, B., Lovén, K., Makkonen, U. & Tarvainen, V. 2015. Suurten polttolaitosten vetykloridin (HCl) ja ammoniakkin (NH_3) BAT-päästötasojen terveys- ja ympäristövaikutukset. Ilmanlaatuselvitys. Ilmanlaatu ja energia asiantuntijapalvelut 2015 [viitattu 14.9.2016]. Saatavissa: http://energia.fi/sites/default/files/energiateollisuus_hcl_ja_nh3_selvitys_raportti_final.pdf

Hales, J. M., Wilkes, J. O. & York, J. L. 1969. The rate of reaction between dilute hydrogen sulfide and ozone in air. *Atmospheric Environment* (1967) 3/6, 657-667 [viitattu 4.10.2016]. Saatavissa: <https://deep-blue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/32876/0000254.pdf?sequence=1>

Headworks International 2012. Case study: Moorhead WPCF - Moorhead, MN [viitattu 9.11.2016]. Saatavissa: <http://www.headworksinternational.com/userfiles/file/case-studies/biological/Moorhead-WPCF-Moorhead-MN-Case-Study.pdf>

Hemminki, S., Hiltunen, E., Hägg, M., Järvenpää, E., Kärhä, P., Linko, L., Saarinen, P. & Simonen, S. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Julkaisu J4/2011. Espoo: Mittatekniikan keskus. Metrologian neuvottelukunta [viitattu 13.12.2016]. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Hung, Y.-T., Okubo, M., Yamamoto, T. & Zhang, R. 2005. Odor Pollution Control. Teoksessa Hung, Y.-T., Pereira, N.C. & Wang, L.K. (toim.) *Advanced Air and Noise Pollution Control. Handbook of Environmental Engineering Volume 2*. Totowa: Humana Press, 321, 326 – 327 [viitattu 5.10.2016]. Saatavissa: http://ssu.ac.ir/cms/fileadmin/user_upload/Daneshkadaha/dbehdasht/behdasht_mohit/ebook/Advanced_Air_and_Noise_Pollution_Control.pdf

Hung, Y.-T., Meikap, B. C., Mohanty, C., Sahu, J. N. & Swar, A. 2012. Air Pollution and Its Control. *Handbook of Environment and Waste Management: Air and Water Pollution Control*. Hung, Y.-T., Wang, L. & Shamas, N. (toim.) Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 32-33.

IED (2010/75/EU). Industrial Emissions Directive [viitattu 20.10.2016].
Saatavissa: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:334:0017:0119:en:PDF>

Ihm, S.-K. & Kim, K.-H. 2010. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011), 16-34 [viitattu 5.12.2016]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410014202>

IPCS 1997a. Formic acid. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0485

IPCS 1997b. Lactic acid. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0501

IPCS 1997c. Propionic acid. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0806

IPCS 1999. Dimethylsulphide. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0878&p_version=1

IPCS 2000. Hydrogen sulfide. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 19.9.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0165&p_version=1

IPCS 2002. Trimethylamine. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 19.9.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0206&p_version=1

IPCS 2003. Methyl Mercaptan. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0299&p_version=1

IPCS 2010. Acetic acid. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 19.9.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0363&p_version=1

IPCS 2013. Ammonia. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 19.9.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0414&p_version=1

IPCS 2015. Dimethyl Disulfide. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=1586&p_version=1

Isotalo, L., Jauhiainen, M., Kemiläinen, B., Laamanen, I., Luotamo, M., Riala, R., Riihimäki, V. & Zitting A. 2005. Kemikaaliturvallisuuden tiedonlähteet. Helsinki: Työterveyslaitos [viitattu 26.7.2016]. Saatavissa: http://www.ttl.fi/fi/verkkokirjat/Documents/Kemikaaliturvallisuuden_tiedonl%C3%A4hteet.pdf

Jessop, W. J. E. 1961. Fearon's introduction to biochemistry. 4. painos. Lontoo: William Heinemann, 264.

Johnson, A. W. 1999. Invitation to Organic Chemistry. Kanada: Jones and Bartlett Publishers Inc, 33.

Jönssön, H., Romantschuk, M., Smårs, S. & Sundberg, C. 2009. Ruokajätteen kompostoinnin hajuhaittojen minimointi prosessioptimoinnilla. Pohjoismainen yhteistyöprojekti. Kööpenhamina: Pohjoismaiden ministerineuvosto, 74 [viitattu 2.8.2016]. Saatavissa: http://www.jly.fi/kompostoinnin_optimointi_fin.pdf

Karkela, L., Kervinen, M., Meriläinen, P., Parkkila, I. & Seppänen, R. 2005. MAOL-taulukot. 2. painos. Keuruu: Otava, 137, 149, 167.

Laakso, K. 1999. Saastuneiden maiden tutkimiseen soveltuvia kenttämitareita. Helsinki: Suomen ympäristökeskus, 40, 47.

Laki eräistä naapuruussuhteista 26/1920 [viitattu 20.10.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1920/19200026>

Laitinen, R. & Toivonen, J. 2003. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 15. painos. Helsinki: Hakapaino Oy, 131, 213-219, 221, 224-225.

Langenhove, H., Lens, P. & Smet, E. 1998. Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol. 28. s. 89-117. ISSN: 1064-3389 [viitattu 2.9.2016]. Saatavissa: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389891254179>

Lee, Y.-K., Oyama, S. T. Reed, C. & Xi, Y. 2005. Acetone Oxidation Using Ozone on Manganese Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry, B*. 109, 17587-17596 [viitattu 5.12.2016]. Saatavissa: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp052930g>

Lee, S. C., Ma, K.-C., Mackay, D. & Shiu, W. Y. 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume 4. Nitrogen and sulfur containing compounds and pesticides. 2. painos. Boca Raton: CRC / Taylor & Francis Group, 3222-3223.

Lee, S., Daud, W. M. A. W. & Lee, M. 2010. Adsorption characteristics of methyl mercaptan, dimethyl disulfide, and trimethylamine on coconut-based activated carbons modified with acid and base. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16/6, 973-977 [viitattu 27.8.2016]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X10002297>

Leinonen, R. & Nikunen, E. 2002. Ympäristölle vaaralliset kemikaalit: riskiarviointi ja luokitus. Helsinki: Chemas (Hakapaino Oy), 14, 17-18.

Liler, M. 1971. Reaction mechanisms in sulphuric acid and other strong acid solutions. Organic chemistry: a series of monographs. Volume 23. London: Academic Press, 20.

Linnainmaa, M., Priha, E. & Saalo, A. 2009. Jätehuoltoalan riskiprofiili. Työterveyslaitos [viitattu 12.8.2016]. Saatavissa: http://www.ttl.fi/fi/tyoturvallisuus_ja_riskien_hallinta/riskien_hallinta/Documents/J%C3%84TEHUOLTOALAN%20PROFIILI070110.pdf

Malherbe, L. 2007. Haitalliset kaasut työilmassa: kemialliset ominaisuudet ja määritysmenetelmät. Pro gradu –tutkielma. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto, epäorgaanisen ja analyttisen kemian laitos [viitattu 31.8.2016].

Saatavissa:

https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/8949/URN_NBN_fi_jyu-2007305.pdf?sequence=1

Mattila, T. 1986. Teollisuuden hajupäästöt Suomessa. Helsinki: Ympäristöministeriö, 15, 24, 35, 42, 53, 63-64, 66-68, 70-72.

Martín-Gullón, I. & Mendéndez-Díaz, J. Á. 2006. Types of carbon adsorbents and their production. Teoksessa Bandosz, T. J. (toim.) Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Oxford: Elsevier Ltd, 5-8.

Mero, J. & Tikkanen, T. 2011. Sterimat ilmanpuhdistimen UV-C säteilykammion vaikutus mikrobien tuhoamiseen huoneilmasta. Kuopio: Itä-Suomen yliopisto [viitattu 29.9.2016]. Saatavissa: http://publications.uef.fi/pub/urn_isbn_978-952-61-0336-5/urn_isbn_978-952-61-0336-5.pdf

Mims, F. M. 2000. The Forrest Mims Circuit Scrapbook. Volume 2. Virginia: LLH Technology Publishing, 188.

Moore, J. W. & Stanitski, C. L. 2015. Chemistry: The molecular Science. 5. painos. Stamford: Cengage Learning, 443, 663.

Napari, P. 2007. Orgaaninen kemia. 7. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy, 187, 219 - 223.

National Institute of Standards and Technology 2016. Hydrogen sulfide [viitattu 23.8.2016]. Saatavissa: <http://web-book.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783064&Mask=4>

Niskala, K. 2010. Jätevesilietteen aumakompostoinnin kehittäminen ilman purkautuvien hajukaasujen vähentämiseksi. Oulu: Oulun yliopisto [viitattu 14.10.2016]. Saatavissa: <http://www.oulu.fi/poves/pages/publ/dipl/karoliinaniskala.pdf>

Odoroff 2016a. Tietoa hajusta [viitattu 1.8.2016]. Saatavissa: <http://odoroff.fi/tietoa-hajusta/>

Odoroff 2016b. Ulkomaalaiset ohjearvot [viitattu 14.10.2016]. Saatavissa: <http://odoroff.fi/ulkomaalaiset-ohjearvot/>

Okubo, M. & Yamamoto, T. 2007. Nonthermal plasma technology. Teoksessa: Hung, Y.-T., Shammass, N. K. & Wang, L. K. Advanced physico-chemical treatment technologies. New Jersey: Humana Press, 211.

Ozone Solutions Inc 2012. Ozone Formation via Corona Discharge [viitattu 4.10.2016]. Saatavissa: <http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-formation>

Pitkäranta, P. 2008. Venetelakkatoiminnan vaikutukset maaperään ja sedimenttiin. Helsinki: Suomen ympäristökeskus [viitattu 26.7.2016]. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38355/SY_16_2008_venetelakkatoiminnan_vaikutukset_maaperaan_ja_sedimenttiin.pdf?sequence=1

Pohanish, R. P. 2012. Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens. Volume I: A-H. 5. painos. Waltham: Elsevier Inc, 1829.

Popov, A. I. 1970. Other Carboxylic Acids. Teoksessa Lagowski, J. J. (toim.) The Chemistry of Nonaqueous Solvents. Vol. 3, Inert, aprotic and acidic solvents. New York: Academic Press, 362.

Rasi, S. 2016. Erikoistutkija. Luonnonvarakeskus. Jyväskylä. Haastattelu 9.6.2016.

Richardson, B. 2005. Reliable removal of mercaptans and other organic sulfides using sodium hypochlorite wet scrubber technology. Water Environmental Federation [viitattu 21.9.2016]. Saatavissa ResearchGate -tietokannasta: https://www.researchgate.net/publication/267510682_RELIABLE_REMOVAL_OF_MERCAPTANS_AND_OTHER_ORGANIC_SULFIDES_USING_SODIUM_HYPOCHLORITE_WET_SCRUBBER_TECHNOLOGY

Ruth, J. H. 1986. Odor Thresholds and Irritation Levels of Several Chemical Substances: A Review [viitattu 18.10.2016]. Saatavissa: <http://www.timestream.com/vgh/downloads/NO2articles/Ruth%201986.pdf>

RVT Process Equipment 2013. Tower packings for mass and heat transfer processes [viitattu 12.10.2016]. Saatavissa: http://gronmark.fi/sites/default/files/rvt_towerpackings_130528.pdf

Schmitz, L. R. 1973. Aqueous phase ozonation of methanethiol and dimethyl disulfide [viitattu 19.9.2016]. Saatavissa: <http://scholarworks.umt.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2605&context=etd>

Seppänen, T. 2016. Projektipäällikkö. HyXo Oy. Haastattelu 22.9.2016.

Sherman, R. & Walter, R. 1976. Kinetics of the lactate/ozone reaction in an open-loop system. (76-2001S). Journal of Water Pollution Control Federation. Vol. 48, 748-752 [viitattu 6.9.2016]. Saatavissa: https://www.jstor.org/stable/25038575?seq=1#page_scan_tab_contents

Stoker, H. S. 2011. General, organic, and biological chemistry. 6.painos. Belmont: Cengage Learning, 515.

Stoker, H. S. 2016. Organic and Biological Chemistry. 7.painos. Boston: Cengage Learning, 173.

Tanskanen, M. 2016. PAH-yhdisteiden käyttäytyminen maaperässä. Mikkelin ammattikorkeakoulu [viitattu 18.8.2016]. Saatavissa: http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/105598/Tanskanen_Maija.pdf;jsessionid=B784C45EDA83506FCD91BE0AC8714574?sequence=1

Taulukot.com 2016. Taulukkokirja verkossa. Hapot, emäkset, pH [viitattu 5.8.2016]. Saatavissa: <http://www.taulukot.com/kemia/hapot/>

The Human Metabolome Database 2016a. Dimetyldisulfide [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://moldb.wishartlab.com/molecules/HMDB05879/image.png>

The Human Metabolome Database 2016b. Dimetyylisulfide [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://moldb.wishartlab.com/molecules/HMDB02303/image.png>

The Human Metabolome Database 2016c. Formic acid [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB00142>

The Human Metabolome Database 2016d. Lactic acid [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB00190>

The Human Metabolome Database 2016e. Propionic acid [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://moldb.wishartlab.com/molecules/HMDB00237/image.png>

The Human Metabolome Database 2016f. Trimetyylisiamiini [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://moldb.wishartlab.com/molecules/HMDB00906/image.png>

Työterveyslaitos 2012. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaispitoisuuden (TVOC) tavoitetasot teollisten työympäristöjen yleisilmassa [viitattu 12.11.2016]. Saatavissa: http://www.ttl.fi/fi/tyoturvaluisuus_ja_riskien_hallinta/riskien_hallinta/ohjeavot_tavoitetasot_haaitatekij%C3%B6ille/tavoitetasot/Documents/TVOC_tavoitetasot_final_25052012.pdf

Työterveyslaitos 2016a. OVA-ohje: Ammoniakki [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/ammoni.html>

Työterveyslaitos 2016b. OVA-ohje: Etikkahappo [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/etikkah.html>

Työterveyslaitos 2016c. OVA-ohje: Muurahaishappo [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/muurhapp.html>

Työterveyslaitos 2016d. OVA-ohje: Rikkivety [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/rikkivet.html>

Työterveyslaitos 2016e. OVA-ohje: Trimetyyliamiini [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/trimetam.html>

U.S. EPA 1974. Indigester Black Liquor Oxidation for Odor Control in Kraft Pulping. Environmental Protection Technology Series. EPA-650/2-74-005, p.18-24 [viitattu 5.10.2016]. Saatavissa National Service Center for Environmental Publications -tietokannassa: <https://nepis.epa.gov>

U.S. EPA 1980. Ozone for industrial water and wastewater treatment. A literature survey. EPA-600/2-80-060, 81, 290, 302, 308, 311 [viitattu 6.9.2016]. Saatavissa National Service Center for Environmental Publications -tietokannassa: <https://nepis.epa.gov>

U.S. EPA 1985. Design Manual: Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants. EPA/625/1-85/018, p. 81- 82, 85 [viitattu 19.9.2016]. Saatavissa National Service Center for Environmental Publications -tietokannassa: <https://nepis.epa.gov>

U.S. EPA 1999. Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. EPA 815-R-99-014, p. 3-1 - 3-4 [viitattu 3.10.2016]. Saatavissa National Service Center for Environmental Publications -tietokannassa: <https://nepis.epa.gov>

U.S. EPA 2003. Air Pollution Control Technology Fact Sheet. EPA-452/F-03-016 [viitattu 19.4.2016]. Saatavissa:

<https://www3.epa.gov/ttn/catc1/dir1/fsprytwr.pdf>

U.S. Department of Health and Human Services 2002. Toxicological profile for ammonia [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa:

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp126.pdf>

U.S. National Library of Medicine 2016a. Acetic acid. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet - tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

U.S. National Library of Medicine 2016b. Dimethyl Disulfide. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet - tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

U.S. National Library of Medicine 2016c. Dimethyl sulfide. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet - tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

U.S. National Library of Medicine 2016d. Formic acid. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet - tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

U.S. National Library of Medicine 2016e. Lactic acid. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet - tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

U.S. National Library of Medicine 2016f. Methyl Mercaptan. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet - tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

U.S. National Library of Medicine 2016g. Propionic acid. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet - tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

U.S. National Library of Medicine 2016h. Trimethylamine. National Institutes of Health, Health & Human Services [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa Toxnet -tietokannassa: <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

Vaart, D. R., Vataavuk, W. M. & Spivey, J. J. 2000. Chapter 2 – incinerators. U.S. EPA [viitattu 11.10.2016]. Saatavissa: <https://www3.epa.gov/ttnecatc1/dir1/cs3-2ch2.pdf>

Vallero, D. 2014. Fundamentals of air pollution. 5. painos. Oxford: Elsevier Inc, 469.

VNP 480/1996. Valtionneuvoston päätös ilmanlaadun ohjearvoista ja rikkilaskeuman tavoitearvosta 480/1996 [viitattu 20.6.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1996/19960480>

von Gunten, U. & von Sonntag, C. 2012. Chemistry of ozone in water and wastewater treatment. Lontoo: IWA Publishing, 163.

Waterleau 2015. Belgas desulphurization technology. Biogas – extraction gas – natural gas [viitattu 20.9.2016]. Saatavissa: http://www.waterleau.com/files/Belgas_Desulphurization_Technology.pdf

Yalkowsky, S. H., He, Y. & Jain, P. 2010. Handbook of Aqueous Solubility Data. 2. painos. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 32, 62.

Ympäristöministeriö 2014. Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. Ympäristöhallinnon ohjeita 6/2014 [viitattu 18.8.2016]. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/136564/OH_6_2014.pdf?sequence=1

Ympäristönsuojelulaki 527/2014 [viitattu 20.10.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140527>

Yuan, J. T. C. 2011. Ozone Pathway to Commercialization. Teoksessa Balasubramaniam, V. M., Barbosa-Cánovas, G. V., Dunne, C. P., Farkas, D. F., Yuan, J. T. C. & Zhang, H. Q. (toim.) Nonthermal Processing Technologies for Food. Chichester: Blackwell Publishing Ltd, 343.