

# Tulipalojen yksittäispäästöt ilmaan: laskennallinen lähestymistapa

Jukka Hietaniemi & Tuomo Rinne  
VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka

ISBN 951-38-6588-6 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)  
ISSN 1459-7683 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

Copyright © VTT 2005

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT  
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4374

VTT, Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT  
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FI-02044 VTT, Finland  
phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 4374

VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka, Kivimiehentie 4, PL 1803, 02044 VTT  
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4815

VTT Bygg och transport, Stenkarlsvägen 4, PB 1803, 02044 VTT  
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4815

VTT Building and Transport, Kivimiehentie 4, P.O.Box 1803, FI-02044 VTT, Finland  
phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 4815

Julkaisija



Series title, number and  
report code of publication

VTT Working Papers 37  
VTT-WORK-37

Tekijät Hietaniemi, Jukka & Rinne, Tuomo		
Nimeke <b>Tulipalojen yksittäispäästöt ilmaan: laskennallinen lähestymistapa</b>		
Tiivistelmä Tässä julkaisussa kuvataan, miten tulipalojen synnyttämien yksittäispäästöjen vakavuutta voidaan arvioida ennakolta käyttäen uudenaikaisia palon laskennallisia simulointimenetelmiä. Laskentaa havainnollistetaan esimerkkien avulla.		
Avainsanat fires, emissions, simulation, toxic substances, effluents, dispersion, PAH, dioxins, particulates, carbon monoxide		
Toimintayksikkö VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka, Kivimiehentie 4, PL 1803, 02044 VTT		
ISBN 951-38-6588-6 ( <a href="http://www.vtt.fi/inf/pdf/">http://www.vtt.fi/inf/pdf/</a> )		Projektinumero R4SU00232
Julkaisuaika Syyskuu 2005	Kieli Suomi	Sivuja 78 s.
Projektin nimi Paloturvallisuusanalyysin uudet simulointimenetelmät	Toimeksiantaja(t) VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka	
Avainnimeke ja ISSN VTT Working Papers 1459-7683 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/inf/pdf/">http://www.vtt.fi/inf/pdf/</a> )	Julkaisija VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. 020 722 4404 Faksi 020 722 4374	

## Alkusanat

Suuren rakennuskohteen tulipalo voi palaa tuntien ajan kymmenien tai jopa satojen megawattien teholla, jolloin palamisnopeus on useita kilogrammoja sekunnissa ja kokonaisuudessaan ilmaan voi kulkeutua suuruusluokkaa sata tonnia päästöjä. Pääosa näistä päästöistä on varsin harmittomia aineita eli hiilidioksidia ja vettä, mutta tulipalon päästöissä on mukana myös hyvin haitallisia aineita, kuten PAH-yhdisteitä sekä – jos palavassa aineessa on halogeeneja – myös dioksiineja ja furaaneja. Vaikka näiden erittäin haitallisten aineiden osuus päästöistä on suhteellisen pieni, kun palaneen aineen määrä voi olla niinkin suuri kuin sata tonnia – tai enemmän –, tällöin PAH-yhdisteitä voi syntyä suuruusluokkaa 20 kg ja dioksiineja ja furaaneja jopa grammojen suuruusluokkaa. Vaikka nämä päästöt ovat vähäisiä esimerkiksi Suomen vuotuisten päästömäärien rinnalla, palaneen kohteen ympäristössä ne voivat aiheuttaa merkittävän paikallisen terveys- ja ympäristöhaitan. Palosta voi joutua ilmaan myös syövyttäviä aineita, kuten suolahapoksi muuntuvaa vetykloridia, joka voi aiheuttaa merkittäviä aineellisia vahinkoja. Lisäksi tulipalo ei loppujen lopuksi ole järin harvinainen onnettomuus: esimerkiksi 10 000 m<sup>2</sup>:n suuruudessa tuotanto- tai varastorakennuksessa tulipalon todennäköisyys on jo vuositasolla 10 %:n suuruusluokkaa, ja koko rakennuksen elinkaaren, esimerkiksi 50 vuotta, aikana on todennäköisempää, että kohteessa tapahtuu tulipalo kuin että tulipaloa ei tapahdu. Jotta tulipalojen aiheuttamien yksittäispäästöjen vaaraan pystyttäisiin varautumaan järkevällä tavalla, on syytä tuntea, millaisia nämä päästöt voivat olla, miten paljon niitä voi syntyä ja miten ne voivat levitä. Näiden tekijöiden selvittäminen jo ennen kuin vahinkoja tapahtuu on mahdollista käyttäen uudenaikaisia palon laskennallisia simulointimenetelmiä. Tässä julkaisussa kuvataan, miten tämä laskenta suoritetaan, sekä annetaan päästöjen määrän ja laadun arviointiin tarvittavia tietoja. Laskentaa havainnollistetaan esimerkkien avulla.

Työ on tehty VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikan rahoittamassa futuurihankkeessa Paloturvallisuusanalyysin uudet simulointimenetelmät, jonka tavoitteena on tuottaa elinkeinoelämän tarpeisiin teknis-luonnontieteelliseen tietoon perustuvia, kansainvälisesti hyväksyttävissä olevia palosimulointimenetelmiä, joilla tuotekehityksessä, suunnitteluvaiheessa tai tarkasteltaessa jo olemassa olevia kohteita voidaan kuvata rakennusten toimintaa tulipalotilanteessa siten, että saavutetaan tasapainoinen tulos turvallisuuden, toiminnallisuuden, taloudellisuuden, esteettisyyden ja ympäristönäkökohtien suhteen.

# Sisällysluettelo

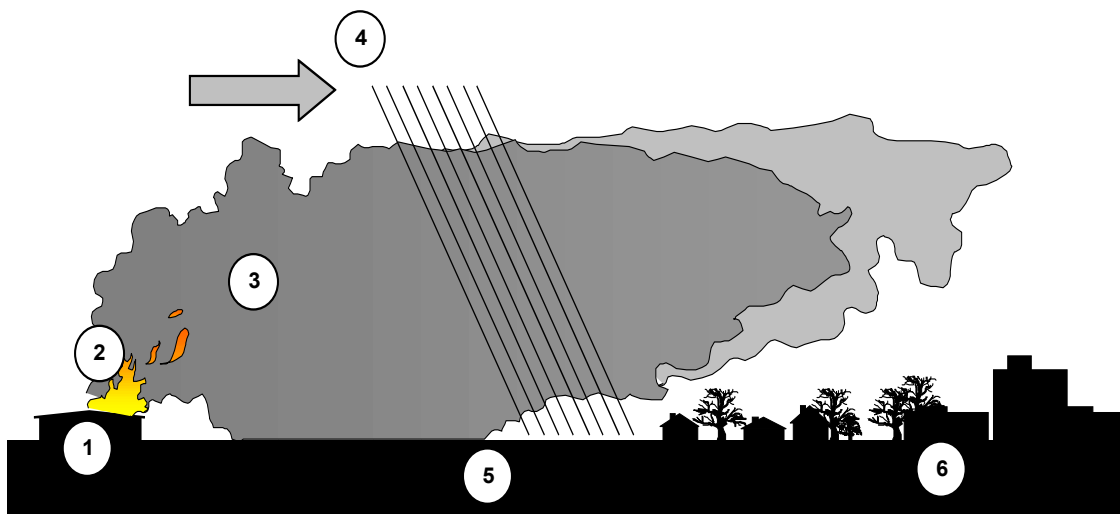
Alkusanat.....	4
1. Johdanto .....	7
2. Palavan kohteen mallintaminen: lähdetermin voimakkuus .....	9
2.1 Yleistä.....	9
2.2 Tulipalo ja sen mallintaminen .....	11
2.2.1 Tulipalon kuvaus ympäristöuhkien tarkastelussa.....	11
2.2.2 Tulipalon voimakkuuden kvantitatiivinen kuvaaminen.....	12
2.2.2.1 Palon kasvaminen .....	13
2.2.2.2 Täysin kehittynyt palo.....	14
2.2.2.3 Palon hiipuminen .....	16
2.2.2.4 Savukaasujen purkautuminen ulos palavasta kohteesta.....	17
3. Palossa syntyvät haitalliset yhdisteet: lähdetermin laatu .....	19
3.1 Päästöjen laatu ja määrät: yleistä.....	19
3.2 Hiukkaset.....	21
3.3 PAH-yhdisteet .....	26
3.4 Dioksiinit .....	29
3.5 Hiilimonoksidi.....	36
3.6 Vetykloridi.....	40
3.7 Hiilidioksidi sekä rikin ja typen oksidit.....	40
3.8 Muita tulipalossa syntyviä aineita .....	41
3.9 Korrelaatioita tulipaloissa syntyvien päästöjen välillä.....	43
3.9.1 Hiukkaspäästöt ja hiilimonoksidi.....	43
3.9.2 Hiilimonoksidi ja PAH-yhdisteet.....	45
3.9.3 Hiilimonoksidi ja dioksiinit.....	48
4. Päästöjen kulkeutuminen .....	51
4.1 Leviämisen laskentaohjelman kuvaus .....	51
4.2 Laskentaesimerkki: allaspalot tai allaspalona kuvattavissa olevat palot.....	53
4.2.1 Palavan nesteen allaspalo .....	53
4.2.2 Allaspalona kuvattavissa oleva rakennuspalo .....	57
4.3 Laskentaesimerkki: palo rakennuksen sisällä, varastopalo .....	57
4.4 Laskentaesimerkki: rakennuksen palonkestoon liittyvien päästövaarojen arviointi .....	60
4.5 Laskettujen päästöjen pitoisuuksien vaarallisuuden arvioinnista.....	64

5. Yhteenveto .....	68
Kiitokset .....	69
Lähdeluettelo .....	70

# 1. Johdanto

Ilmaan joutuvien päästöjen määrää ja kulkeutumista pystytään arvioimaan laskennallisesti. Tyypillisesti päästölaskennan soveltaminen liittyy onnettomuuksiin varautumiseen: laskennan avulla voidaan käydä läpi lukuisia erilaisia onnettomuustilanteita ja arvioida niiden aiheuttamia vahinkoja. Jos riskien havaitaan olevan niin korkeita, että niitä ei katsota voitavan hyväksyä, voidaan laskennan ohjauksella tehdä rationaalisia päätöksiä siitä, miten tilannetta tulisi korjata. Joissain tapauksissa laskennalla voidaan myös rekonstruoida jo tapahtuneita onnettomuuksia esim. tapahtumien kulun selvittämiseksi.

Tässä julkaisussa käydään läpi, miten tulipalojen päästöjä voidaan arvioida laskennallisesti. Esityksen luonne on kuvaileva: sen tarkoitus on luoda viitekehys niistä tekijöistä, joita laskennassa tulee ottaa huomioon, sekä eri lähestymistavoista ja malleista, joita käyttäen ko. tekijöitä voidaan käsitellä kvantitatiivisesti. Tarkastelun kohteena ovat tulipaloista niiden lähiympäristöön kulkeutuvien aineiden määrät tulipalon aikana. Päästöjen leviämistä pitemmällä aikajänteellä tai lähiympäristöä pidemmälle ei tarkastella. Syntyneitä päästöjä verrataan kirjallisuudessa esitettyihin erilaisiin tapauksiin koskeviin tietoihin, jotta niiden suuruusluokista on helpompi saada mielikuva. Ympäristölle tai ihmisille aiheutuvia vaaroja ei kuitenkaan arvioida.



Kuva 1. Kaaviokuva päästöjen leviämisestä ilman mukana palavasta kohteesta (1) uhattuun kohteeseen (6): syntyvään uhkaan vaikuttavia tekijöitä ovat mm. tulipalon laatu (2), päästöjen ominaisuudet (3), ilmastotekijät (esim. tuuli ja sade) (4) ja ympäröivä maasto (5).

Laskennan suorittaminen vaatii kvantitatiivista tietoa useista eri tekijöistä, joita on kaa-  
viollisesti esitetty kuvassa 1. Näihin kuuluvat

1. palava kohde (palavat materiaalit, rakennustapa, suojaustaso, sijainti jne.)
2. tulipalon laatu (sijainti, koko, palopatsas, mahdollinen sammutus jne.)
3. päästöjen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet
4. tyypilliset sääolosuhteet (tuulen suunta ja voimakkuus, sateet, ilmakehän stabiilius jne.)
5. ympäristö (maaston muodot, vesistöt, rakennukset, kasvillisuus jne.).



## 2. Palavan kohteen mallintaminen: lähdetermin voimakkuus

### 2.1 Yleistä

Tulipalon ja sen aiheuttamien päästöjen kannalta oleellisia palavan kohteen ominaisuuksia ovat mm. seuraavat tekijät:

- materiaalit, jotka voivat osallistua paloon
- kohteen koko, rakennustapa, rakenteet
- suojaustaso
- sijainti.

Eri tekijöillä voi olla useita vaikutustapoja.

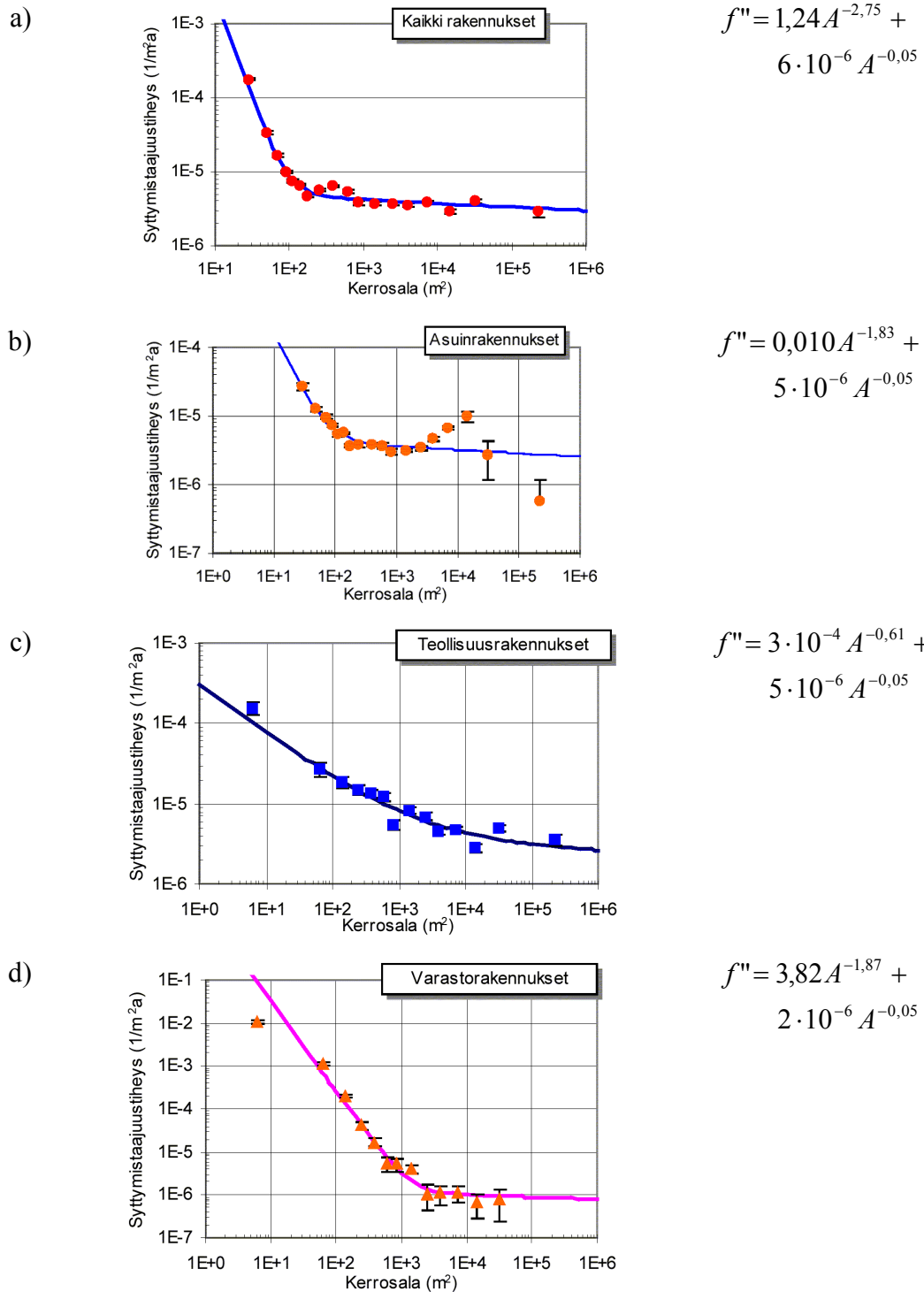
Kohteen sijainti suhteessa uhattuihin kohteisiin (asumuksiin jne.) on oleellisen tärkeää päästöjen vaarallisuuden kannalta, mutta se vaikuttaa myös esim. palon todennäköiseen kehittymiseen: haja-asutusalueella palon voimakkuuden vähentäminen tai palon sammuttaminen palokunnan toimesta on epätodennäköisempää kuin esim. taajamassa sijaitsevan kohteen palossa.

Mitä suurempi kohde on, sitä suuremman määrän palavia ja vaarallisia aineita se voi sisältää. Toisaalta kohteen suuren koon vuoksi sisätiloissa syttyneen palon kehittyminen paikallisesta palosta koko rakennuksen kattavaksi paloksi voi viivästyä niin paljon, että palo saadaan sammumaan ennenkuin savua ja kemiallisia yhdisteitä pääsee vuotamaan ulos rakennuksesta merkittävässä määrin.

Tulipalotilastoja tutkimalla on havaittu, että kohteen koko on yhteydessä tulipalon syttymistodennäköisyyteen (kuva 2) [Rahikainen 1998, Tillander & Keski-Rahkonen 2001]. Tämä on tärkeä perustieto esim. tarkasteltaessa päästöjen kokonaismääriä. Tässä julkaisussa tarkastellaan kuitenkin vain tietystä syttyneestä kohteesta tulevia päästöjä.

Rakennustapa, rakenteet, suojaustaso ja muut sen kaltaiset tekijät määräytyvät osittain kohteen käytön ja koon mukaisesti rakennussäännösten määrittelemillä tavoilla.

Päästöjen kannalta on oleellisinta se, millaiseksi tulipalo tarkasteltavassa rakennuksessa voi kehittyä, sekä se, mitä aineita palossa voi muodostua ja miten suuria niiden määrät ovat. Näitä seikkoja tarkastellaan lähemmin seuraavissa luvuissa.



Kuva 2. Tulipalojen syttymistaajuustiheyden riippuvuus rakennuksen kerrosalan funktiona Suomessa erityyppisille rakennuksille [Tillander & Keski-Rahkonen 2001]: a) kaikki rakennukset, b) asuin-, c) teollisuus ja d) varastorakennukset. Kuvien oikealla puolella on annettu yhtenäisellä käyrällä merkityn tilastotietojen mallinnuksessa käytetty potenssifunktion lauseke, jossa  $f''$  on syttymistaajuus (paloa/vuosi/m<sup>2</sup>) ja  $A$  on kerrosala (m<sup>2</sup>).

## 2.2 Tulipalo ja sen mallintaminen

Palavan kohteen tuottamia päästöjä arvioitaessa oleellisen tärkeä tehtävä on tulipalon karakterisointi. Päästölaskelmissa tähän tehtävään kuuluu seuraavien tekijöiden arviointi: miten suurina ovat palon lämmönvapautumisnopeus (paloteho) ja massanhäviämisen nopeus sekä kuinka kuumaksi palotila tulee. Lisäksi pitää pystyä arvioimaan palossa syntyvien aineiden määrät riittävällä tarkkuudella. Nämä tekijät yhdessä muodostavat tulipalon päästöjen kulkeutumisen lähdetermin. Tässä luvussa tarkastellaan tulipalon ominaisuuksien arviointia ja luvussa 3 käsitellään syntyvien kemiallisten yhdisteiden määrän arviointia.

Tietyissä rakennuksessa tulipalo voi alkaa, kehittyä ja päättyä monin eri tavoin. Kohteen tulipalojen arvioinnissa on tärkeää käydä läpi näitä erilaisia paloon liittyviä uhkakuvia ja niiden kehittymisen tapahtumasarjoja (skenaarioita). Jos näihin skenaarioihin voidaan liittää todennäköisyyksiä, on mahdollista saada aikaan varsin kattava analyysi tulipaloon liittyvistä riskeistä. Tällainen uhkakuviin perustuva palovaarojen tarkastelutapa [Kokkala 2000] on luonnollinen viitekehys tulipalojen päästöjen tutkimiselle ja niihin liittyvien riskien arvioimiselle. Tässä julkaisussa ei kuitenkaan pyritä luomaan kokonaiskuvaa toiminnallisten palosuunnittelumenetelmien soveltamisesta ympäristöuhkien tarkasteluun vaan esitellään joitain tällaisen lähestymistavan peruselementtejä.

### 2.2.1 Tulipalon kuvaus ympäristöuhkien tarkastelussa

Ympäristöuhkien tarkastelussa tyypillisen tulipaloa koskevan skenaarion sisällön ja eri asioiden painotusten tulisi vähintään noudattaa seuraavaa jaottelua:

- Syttyminen. Tarkastelussa tulisi ottaa huomioon mm. todennäköisimmät syttymistavat, syttymisen todennäköisyys jne.
- Palon kasvuvaihe eli palotehon kasvamisperiodi, joka alkaa mahdollisen kytevän palon muututtua liekehtiväksi ja päättyy yleensä joko lieskahtamiseen tai siihen, että palaminen ei enää voi voimistua esim. hapen saannin takia. Palon kasvunopeus on oleellinen parametri tässä palovaiheessa.
- Täysin kehittyneen palon vaihe, jolloin tulipalo palaa olosuhteiden sallimalla suurimmalla mahdollisella paloteholla. Ympäristöuhkien arvioinnin kannalta tämä on tärkein palon vaihe. Siitä pitää pyrkiä selvittämään palon voimakkuus ja palamisolosuhteet eli ainakin seuraavat suureet:
  - Paloteho.
  - Palamisen täydellisyys. Todellisessa tulipalossa tämän seikan arviointi on hyvin hankalaa, mutta jo karkea suuruusluokka-arvio riittää siihen, että pystytään päät-

telemään, onko palaminen niin epätäydellistä, että se vaikuttaa selvästi epätäydellisen palamisen tuotteiden tuottoarvoihin (ks. esim. kohta 3.1).

- Palokaasujen lämpötilat.
  - Polttoaineen massankulutusnopeus, joka voidaan arvioida esimerkiksi palotehon, polttoaineen lämpöarvon ja palamisen täydellisyyden perusteella.
  - Savun ja kemiallisten yhdisteiden päästöjen määrä palossa syntyvissä palokaasuissa. Tätä voidaan arvioida käyttäen jäljempänä esitettäviä tuottoarvoja käyttäen.
  - Joitain leviämismalleja käytettäessä voi olla tarpeen arvioida myös sitä ilmamäärää, jonka ylöspäin virtaavat palokaasut imevät mukaansa (engl. entrainment).
- Hiipumisvaihe, jolloin kohteen palaminen vähenee asteittaisesti, kunnes palo lopulta sammuu. Suurien kohteiden paloissa hiipumisaika voi olla varsin pitkä. Koska hiipuva palaminen on varsin epätäydellistä (esim. kytevän palamisen osuus voi olla suuri) ja palokaasujen lämpötilat ovat alhaisia, päästöt hiipuvan palon aikana voivat olla varsin haitallisia.
  - Kohteen palonsuojaussysteemien (hälyttimet, sprinklerit jne.) ja palokunnan toimenpiteiden vaikutus tulipalon kulkuun.

On syytä ottaa huomioon, että ympäristöuhkien tarkastelussa tulipalon oleellisin vaihe on täysin kehittyneen palon vaihe, mikä poikkeaa yleisesti käytössä olevasta uhkakuviin perustuvasta paloturvallisuusajattelusta, jossa pääpaino on palon kasvuvaiheella.

## 2.2.2 Tulipalon voimakkuuden kvantitatiivinen kuvaaminen

Tulipalon voimakkuutta kuvataan sen paloteholla (yksikkö W ja sen kerrannaisyksiköt, yleisimmin kW). Tietyssä tilassa palotehon voimakkuus määrää tilan lämpötilat ja virtaukset. Menetelmät, joilla palotilan ja myös siihen liittyvien tilojen lämpötiloja voidaan arvioida palotehosta lähtien, jaotellaan yleensä kolmeen eri luokkaan:

- Suljetussa muodossa esitettävissä olevat mallit, joita usein kutsutaan analyttisiksi malleiksi (esim. McCaffreyn, Quintieren ja Harkleroadin malli [McCaffrey ym. 1981]).
- Vyöhykemallit, joissa palotilaan ajatellaan muodostuvan pystysuunnassa kaksi kerrosta, ylempi savua ja palotuotteita sisältävä kuuma kerros ja alempi kerros, joka on selvästi ylempää kerrosta kylmempi ja sisältää vain vähän savua ja palotuotteita. Vyöhykemalleista tunnetuin on CFAST [Peacock ym. 1993], mutta myös muita

malleja on lukuisa määrä [Friedman 1992, Olenick & Carpenter 2003]. Käyttäjälähtymältään hyvin kehittynyttä vyöhykemallityyppiä edustaa esim. Ozone [Cadorin & Franssen 2003].

- Kenttämallit, joissa tarkasteltavan tilan lämpötila- ja virtauskentät ratkaistaan lähtien virtausmekaniikan perusyhtälöistä [Novozhilov 2001]. Pitkälle kehittyneitä kenttämalleja ovat mm. SOFIE [esim. Moss & Rubini 1997], JASMINE [Cox & Kumar 1987] ja FDS [McGrattan ym. 2002a, McGrattan ym. 2002b].

Kehitys kulkee nopeaa vauhtia kohti yhä parempia kenttämalleja: niiden piirteet ovat yhä monipuolisempia, ja saatavilla on myös yhä helppokäyttöisiä ohjelmia, joissa ei edellytetä syvällistä paneutumista virtausmekaniikkaan. Kenttämallien ehdoton etu rajoittuneempiin malleihin nähden on se, että niihin voidaan implementoida todellisen palonkehityksen oleellisin piirre eli tulipalon ja sen ympäristön vuorovaikutus: jo olemassa olevilla malleilla voidaan ottaa huomioon tilan palotehon kasvaminen palon leviämisen kautta, mikä puolestaan määräytyy palotehosta tilan ja sen pintojen lämpenemisen kautta.

Palon kehittymisen laskentamalleihin pitää syöttää riittävät tiedot palotilasta ja tilassa palavaksi oletetusta tulipalosta. Näitä ovat mm. seuraavat:

- Tilan geometria (reunapinnat ja niiden aukot), reunamateriaalien lämpötekniiset ominaisuudet eli tiheys, lämmönjohtavuus ja ominaislämpö sekä pintojen emissiivisyys. Myös lämmönsiirtokerroin voidaan joutua spesifioimaan.
- Palon voimakkuus ja ajallinen kehitys sen eri vaiheissa. Analyttisissä malleissa, vyöhykemalleissa ja vanhemmissa kenttämalleissa joudutaan ennalta arvioimaan palon kulku koko tulipalon aikana, mutta uudemmissa kenttämalleissa riittää vain alkupalon kehityksen määrittely.

### 2.2.2.1 Palon kasvaminen

Yleisin tapa kvantifioida paloa sen kasvuvaiheessa on kuvata palon kehittymistä ns.  $t^2$ -mallilla. Tässä lähestymistavassa palotehon  $\dot{Q}_{\text{fire}}$  oletetaan kasvavan neliöllisesti ajan mukana. Malli voidaan esittää kahdessa muodossa:

$$\dot{Q}_{\text{fire}}(t) = \alpha(t - t_0)^2 = \dot{Q}_0 \left( \frac{t - t_0}{t_g} \right)^2, \text{ kun } t_0 \leq t \leq t_1, \quad (1)$$

missä edellinen muoto on vanhempi ja jälkimmäinen muoto on otettu laajemmin käyttöön 1990-luvulla. Vanhemmassa muodossa käytetään yleensä parametria  $t_0$ , joka ottaa huomioon sen, että hyvin usein palo alkaa pienellä paloteholla ja vasta hetken  $t_0$  jälkeen

se alkaa kasvaa voimakkaasti mallin (1) mukaisesti. Uudemmassa muodossa tämä parametri jätetään usein pois. Koska  $t_0$  voidaan halutessa määrittellä nollassi, sen jättäminen pois jo kaavan kirjoitusvaiheessa ei ole mitenkään välttämätöntä. Palon kasvuvaihe loppuu hetkellä  $t_1$ .

Vakion  $\dot{Q}_0$  arvoksi on sovittu 1 MW. Kasvukertoimen  $\alpha$  ja kasvuajan  $t_g$  välillä on siis relaatio  $\alpha = 1000 \text{ kW}/t_g^2$ . Palot jaotellaan kasvukertoimen tai kasvuajan mukaan neljään luokkaan. Kasvuajan mukaan jaoteltuna luokat ovat: hidas  $t_g = 600$  s, normaalisti kasvava  $t_g = 300$  s, nopea  $t_g = 150$  s ja erittäin nopeasti kasvava palo  $t_g = 75$  s. Kasvukertoimen mukaisessa jaottelussa palonkasvunopeuksia luonnehditaan seuraavasti: hidas  $\alpha = 0,003 \text{ kW/s}^2$ , normaalisti kasvava  $\alpha = 0,01 \text{ kW/s}^2$ , nopea  $\alpha = 0,05 \text{ kW/s}^2$  ja erittäin nopea  $\alpha = 0,1 \text{ kW/s}^2$ . Nämä jaottelut vastaavat toisiaan yhteyden  $\alpha = 1000 \text{ kW}/t_g^2$  mukaisesti, paitsi erittäin nopean palon tapauksessa, jossa tämän yhteyden mukaan kasvu-aikaa 75 s vastaisi kasvukertoimen arvo  $0,18 \text{ kW/m}^2$ .

Tulipalojen suorien päästöjen kannalta merkittäviä kohteita ovat mm. tuotanto- ja varastorakennukset. Niissä palon kehittymisen voidaan monesti olettaa olevan erittäin nopeaa [Weckman & Kokkala 2001].

On huomattava, että edellä esitettyä neliöllisen palon kasvun kuvausta ei tule käyttää kritiikittömästi. Ainakin kaksi seikkaa on hyvä pitää mielessä:

- Jos käytettävissä on kokeista saatua tietoa, sitä tulisi mahdollisuuksien mukaan käyttää hyväksi palon kehittymisen kuvaamisessa. Esimerkiksi Ingason [2001] on todennut varastohyllyjen palojen tutkimuksissaan, että palotehon alkukehitystä kuvaa parhaiten muoto  $Q = H \cdot \alpha e^{\beta t} (a + bt)$ , missä H on hyllyn korkeus ja  $\alpha$ ,  $\beta$ , a ja b ovat kokeiden perusteella määritetyt parametrit.
- Kehittyneimmät kenttämallit, kuten FDS, pystyvät lämmönsiirron laskennan kautta ennustamaan, miten palo kehittyy: tällöin edellä esitettyä  $t^2$ -riippuvuutta ei ole tarpeen soveltaa kuin ensimmäisenä syttyvän kohteen palamisen kuvaamiseen; malli laskee tämän tiedon perusteella, miten palo kehittyy.

### 2.2.2.2 Täysin kehittynyt palo

Palon kasvaminen loppuu, kun joko polttoaineen tai hapen syöttönopeus paloon saavuttaa olosuhteiden määräämän suurimman mahdollisen arvonsa  $\dot{Q}_{\max}$ . Tulipalossa nämä molemmat rajoittavat tekijät voivat vaikuttaa myös samanaikaisesti. Esimerkkinä tästä on nestemäisen polttoaineen palaminen altaassa: vaikka pääasiallinen rajoittava tekijä on altaan koosta johtuva palamisreaktioihin osallistuvan polttoaineen määrän rajoittuminen, rajoittaa palotehoa osittain myös riittämätön hapen saanti etenkin suurien altai-

den keskellä. Tulipaloissa rajoittavana tekijänä voi luonnollisesti olla myös ulkopuolinen sammutus (sprinklerit tai palokunnan sammutustoimet).

Jos polttoaineen ja hapen saanti ovat riittäviä, suljetussa tilassa palava tulipalo voi äkillisesti kasvaa rajusti rajatulla alueella tapahtuvasta paikallisesta palosta koko tilan kattavaksi paloksi: tilan sanotaan lieskahtavan. Lieskahtaminen johtuu siitä, että tulipalon ja tilan muodostamassa systeemissä lämpötuotot ovat suuremmat kuin lämpöhäviöt, minkä vuoksi systeemi ei päädy tasapainotilaan vaan ajautuu termisesti epästabiliin tilaan, jossa katastrofaalinen käyttäytyminen eli tilan lieskahtaminen voi tulla mahdolliseksi.

Polttoaineen saannin rajoittamassa palossa täysin kehittyneen vaiheen palotehoa voidaan arvioida seuraavalla yhtälöllä:

$$\dot{Q}_{\text{fire}}(t) = \dot{Q}_{\text{max}} = \dot{Q}'' \cdot A_f, \quad (2)$$

missä  $\dot{Q}_{\text{max}}$  on maksimipaloteho,  $\dot{Q}''$  on palavan kohteen tuottama paloteho pinta-alayksikköä kohti ja  $A_f$  on palavan kohteen pinta-ala. Yksittäisille tuotteille ja materiaaleille pinta-alayksikköä kohti syntyvää palotehoa  $\dot{Q}''$  voidaan arvioida esim. kartiokalorimetrikokeiden tuloksista. Tyypillisiä arvoja ovat esimerkiksi seuraavat: puun tasainen palaminen 100–150 kW/m<sup>2</sup>, PVC-muovi 150–300 kW/m<sup>2</sup> (vaihtelee muovin klooripitoisuudesta riippuen), polyeteeni tai polypropeeni 1 000–2 000 kW/m<sup>2</sup>, öljyaltaan palaminen<sup>1</sup> 2 000 kW/m<sup>2</sup> [McGrattan ym. 1997]. Useista materiaaleja sisältävissä kohteissa suuretta  $\dot{Q}''$  voidaan arvioida sopivalla painotetulla keskiarvolla eri materiaalien osuuksista tai käyttämällä kirjallisuudesta mahdollisesti löytyviä arvoja, kuten seuraavat tiedot: myymälöissä ja kokoontumistiloissa  $\dot{Q}''$ -arvon voidaan olettaa olevan 500 kW/m<sup>2</sup> ja 250 kW/m<sup>2</sup> asunnoissa, majoitustiloissa ja hoitolaitoksissa sekä työpaikatiloissa [CEN 2002].

Hapen saannin rajoittamassa palossa paloteho riippuu tilan aukkojen koosta. Suurin mahdollinen aukkojen koon sallima paloteho on [Karlsson & Quintiere 2000]

$$\frac{\dot{Q}_{\text{max}}}{\text{kW}} = 1500 \cdot \left( \frac{A_o}{\text{m}^2} \right) \sqrt{\frac{h_o}{\text{m}}}, \quad (3)$$

missä  $A_o$  on tilassa olevien aukkojen pinta-ala ja  $h_o$  on aukkojen keskimääräinen korkeus. Mikäli tilassa on useita aukkoja, yhdistetään niiden korkeudet ja pinta-ala laskennallisesti Eurocodessa EN 1991-2-2 [CEN 2002] esitetyllä tavalla. Tämän laskutavan mukaan usean aukon tapauksessa korkeudelle käytetään arvoa, joka saadaan aukkojen pin-

---

<sup>1</sup> Palavien nesteiden palotehoa voidaan arvioida tarkemmin esim. Babrauskasin [1995] esittämällä menetelytavalla.

ta-alalla painotettuna keskiarvona eri aukkojen korkeuksista, ja aukkopinta-ala on aukkojen pinta-alan summa.

On huomattava, että käytännössä paloteho on usein selvästi pienempi kuin yhtälön (3) mukainen suurin mahdollinen palotehoarvio. Realistisempia arvioita voidaan saada mm. käyttämällä kehittyneitä kenttämallilaskelmia. Esimerkiksi jäljempänä tarkemmin tarkasteltavassa Milesin ym. [1994] tekemässä varastopalon päästötutkimuksessa kohteena oli 70 m pitkä, 30 m leveä ja 8 m korkea varastorakennus, jossa palo sai happensa kahden  $4 \times 4 \text{ m}^2$  kokoisen oviaukon kautta (lisäksi katossa oli 9 kappaletta  $2 \times 2 \text{ m}^2$  kokoista kattoluukkua). Tässä tapauksessa kaavan (3) ennustama paloteho on 24 MW, kun JASMINE-ohjelman laskema konvektiivisesti kattoluukkujen kautta kuljettava teho oli n. 7 MW, joka vastaa noin 10 MW:n palotehoa, jos konvektiivisesti kuljettuvan osuuden oletetaan olevan 70 % (tyypillinen arvo). Kaavan (3) ennuste on siis yli tekijällä 2 suurempi kuin JASMINE-ohjelman tulos.

### 2.2.2.3 Palon hiipuminen

Kun polttoaine käy vähiin, paloteho alkaa laskea maksimiarvostaan: alkaa hiipuvan palon vaihe. Hiipumisen oletetaan yleensä alkavan, kun 60–80 % palokuormasta on palanut. Hiipuvan palon palotehon aikariippuvuutta voidaan kuvata eksponentiaalisesti aikavakiolla  $\tau$  vaimenevana funktiona [Keski-Rahkonen 1993]

$$\dot{Q}_{\text{fire}}(t) = \dot{Q}_{\text{max}} \exp(-(t - t_2)/\tau), \quad (4)$$

missä  $t_2$  on hetki, jolloin hiipuminen alkaa, tai lineaarisesti vähenevänä funktiona [CEN 2002]

$$\dot{Q}_{\text{fire}}(t) = \dot{Q}_{\text{max}} \left( \frac{t_3 - t}{t_3 - t_2} \right), \quad (5)$$

missä  $t_3$  on palon loppumishetki, joka määräytyy siitä, kuinka suuri osa palossa vapautuvasta energiasta vapautuu hiipumisvaiheen aikana. On mahdollista, että paloteho ei kehity arvoon  $\dot{Q}_{\text{max}}$  saakka. Tällöin hiipuminen alkaa ennen aikaa  $t_1$  eli  $t_2 < t_1$ . Tulipalojen ympäristöhaittoja tarkasteltaessa ongelmallisimpia ovat suuret palot, joiden hiipumisaikavakioita ei liene tutkittu ainakaan systemaattisesti. Näissä tapauksissa aikavakion  $\tau$  määrittäminen pohjautuu tällä hetkellä lähinnä asiantuntija-arvioon ja lineaarisesti vähenevä funktiomuoto on tältä kannalta suositeltavampi muoto.

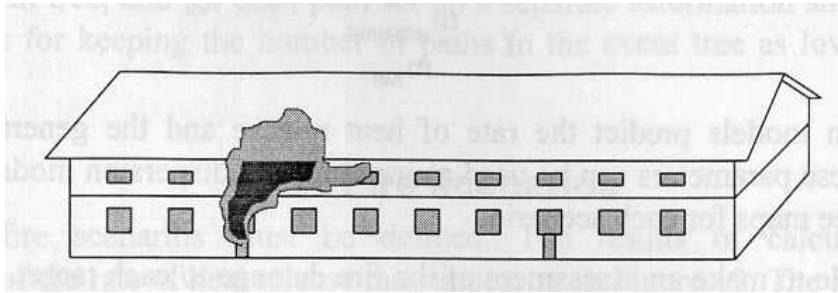


#### 2.2.2.4 Savukaasujen purkautuminen ulos palavasta kohteesta

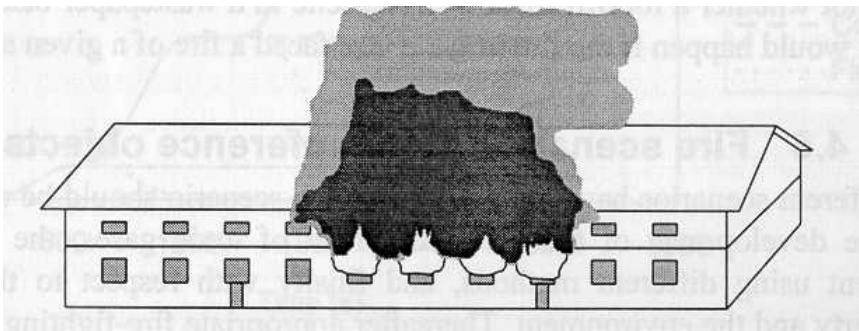
Päästöjen leviämisen arvioinnin kannalta on oleellista se, miten savukaasut pääsevät purkautumaan ulos palavasta kohteesta. Palon alkuvaiheessa purkautumistienä ovat lähinnä rakennuksessa olevat vuotokohdat tai auki olevat aukot. Palon edistyessä lämpötila voi laukaista savunpoistoluukkuja ja rikkoa ikkunoiden ja ovien lasuja. Riittävän voimakkaassa ja kauan jatkuneessa palossa rakennuksen kantavien rakenteiden kesto-kyky voi ylittyä, mikä voi johtaa rakennuksen romahtamiseen, esim. katon sortumiseen. Sortumisen jälkeen syntynyt aukko on usein merkittävin palokaasujen purkautumistie. Särdaqvistin lisensiaatintyössä [Särdaqvist 1996] esitetyt kuvat, ks. kuva 3, havainnollistavat eri savukaasujen purkautumistapoja.

Katon sortumisen kvantitatiivinen arviointi vaatii yksityiskohtaisia tietoja kohteessa käytetyistä rakennusteknisistä ratkaisuista ja rakenteiden ominaisuuksista. Yksinkertaisimmillaan kysymystä voi lähestyä tarkastelemalla yksittäisen kantavan rakenteen, esim. teräs- tai puupalkin, lämpenemistä ja siitä johtuvaa kantokyvyn vähenemistä. Lämpeneminen riippuu tulipalosta. Paikallisessa palossa osa rakenteesta altistuu säteilevälle tai konvektiiviselle lämmönsiirrolle, kun muut osat ovat usein selvästi kylmempiä. Lieskahtaneessa palossa voidaan usein olettaa koko rakenteen olevan kuumien kaasujen ympäröimänä. Laskennallisesti paikallisessa palossa tapahtuvaa rakenteen lämpenemistä voi tarkastella käyttäen esim. Alpertin kaavoihin [Alpert 1972, Keski-Rahkonen 1996] tai Hasemin kaavoihin perustuvaa lähestymistapaa [Hasemi 1997, Myllymäki & Kokkala 1999].

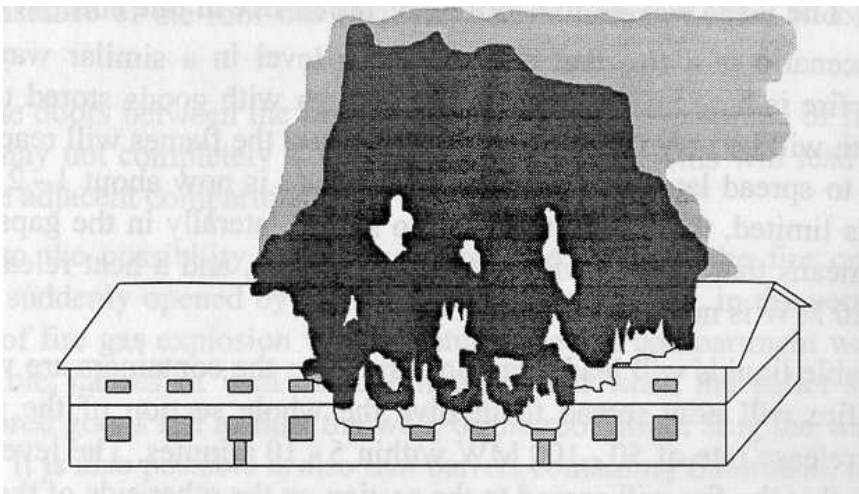
a)



b)



c)



*Kuva 3. Erilaisia savukaasujen purkautumistapoja palavasta rakennuksesta: a) vuoto-kohtien ja avoimien aukkojen kautta, b) särkyneiden ikkunoiden kautta ja c) rakennuksen sortuneista kohdista.*

## 3. Palossa syntyvät haitalliset yhdisteet: lähdetermin laatu

### 3.1 Päästöjen laatu ja määrät: yleistä

Tulipaloissa palaminen on aina epätäydellistä, ja siksi niissä syntyy täydellisen palamisen tuotteiden, oksidien, lisäksi suuri kirjo muita kemikaaleja [esim. Kallonen 1987]. Palamisessa syntyvien aineiden lisäksi tulipalo voi aiheuttaa haitallisia päästöjä siten, että palavasta kohteesta kulkeutuu paloon liittyvien ilmvirtausten mukana palamattomia vaarallisia aineita, esim. hyönteis- tai kasvismyrkkyjä [Hietaniemi ym. 1997, 1999a, 1999b; Markert 1998].

Tulipaloissa syntyvistä aineista vain vesihöyryä,  $H_2O$ , voidaan pitää täysin harmittomana tuotteena. Toinen palamisessa syntyvä pääkomponentti on hiilidioksidi  $CO_2$ , jolla on haitallisia vaikutuksia suuressa mittakaavassa ilmakehän lämpenemisen lisääjänä. Epätäydellisen palamisen tuotteena syntyvä hiilimonoksidi,  $CO$ , on erittäin myrkyllistä, mutta sen vaikutus ulottuu yleensä vain palotilaan ja sen välittömään läheisyyteen. Epätäydelliseen palamiseen liittyy myös hiukkasten, savu ja noki, sekä polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) muodostuminen. Jos palava aine sisältää rikkiä tai typpeä, syntyy rikin ja typen oksideita (tavallisimmin  $SO_2$  ja  $NO$  sekä  $NO_2$ ). Klooria sisältävät aineet synnyttävät palaessaan pääasiassa vetykloridia  $HCl$ . Klooria sisältävien aineiden palamisessa muodostuu yleensä paljon muitakin, mahdollisesti hyvin myrkyllisiä aineita, kuten polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (PCDD) ja dibentsofuraanit (PDCF), joihin kollektiivisesti usein viitataan nimityksellä dioksiinit (PCDD/F).

Edellä mainitut palamistuotteet edustavat vain murto-osaa palamisessa syntyvistä aineista. Ne on mainittu lähinnä kahdesta syystä: siksi, että niitä muodostuu paloissa suuria määriä, tai siksi, että ne voivat olla erityisen haitallisia tulipalopäästönä. Jälkimmäistä ryhmää edustavat etenkin PAH-yhdisteet ja dioksiinit.

Se, onko jonkin aineen päästö merkittävä uhka luonnolle tai ihmisten terveydelle, on hyvin monitahoinen ongelma. Jos rajoitutaan rakennusten, liikennevälineiden yms. paloihin, tulipalojen päästöjen merkittävyyden arviointia helpottaa se, että ne eivät (tällä hetkellä) muodosta minkään (tunnetun) päästön suhteen pääsiallista päästölähdettä, vaan niiden merkitys on sekundaarinen. Siksi tulipalojen päästöjen merkittävyyttä voidaan arvioida *vertaamalla* niitä primaarisiin päästölähteisiin, kuten teollisuuden, energiantuotannon tai liikenteen synnyttämiin päästöihin. Erityisongelman muodostavat mahdolliset hyvin vakavat mutta harvoin tapahtuvat tulipalot, kuten Sandozin kemikaalipalo Sveitsissä, Baselissa [Wäckerlig 1987]. Suomessa tämä ilmeisesti pätee myös metsä- ja maastopaloihin, mutta esim. Etelä-Euroopassa ja Kaukoidässä nämä tulipalotyypit nousevat ajoittain pääsiallisiksi ilmansaastuttajiksi.

Tulipalojen synnyttämien päästöjen merkittävyyttä on tarkasteltu Perssonin ja Simonsonin urauurtavassa työssä [Persson & Simonson 1998]. Tämä työ on merkittävä siksi, että siinä on esitetty ensimmäinen kvantitatiivinen tarkastelu tulipalojen kokonaispäästöille. Tarkastelu käsittää Ruotsin päästöt vuonna 1994. Tutkimus osoittaa varsin kiistattomasti, että tulipaloissa syntyvät hiilen, rikin ja typen oksideiden päästöt ovat hyvin pieniä verrattuna esim. liikenteeseen tai energiantuotannon päästöihin. Tulipaloissa syntyville hiukkaspäästöille tutkimuksessa on saatu arvio, jonka mukaan ne ovat noin 1 000 tonnia vuodessa, eivät samaa suuruusluokkaa kuin raportissa esitetyt raskaan liikenteen (2 000 tonnia) tai kiinteän polttoaineen polton (4 000 tonnia) tuottamat päästöt. Raportissa on oletettu tulipalojen hiukkaspäästöistä yli kolmen neljänneksen (787 tonnia) syntyvän kipsilevystä. Tätä lukuarvoa ei kuitenkaan ole perusteltu, vaan sen viitataan perustuvan kokemuksen tuottamaan tietoon. Vaikka kipsilevyjen hiukkaspäästöt olisikin arvioitu liian suureksi, on tulipaloissa syntyvää, ainakin suuruusluokkaa satojen tonnien hiukkaspäästö määrää pidettävä merkittävänä.

Jotta tulipaloissa syntyviä päästöjä voidaan arvioida määrällisesti, on tiedettävä, miten paljon palava aine synnyttää eri kemikaaleja mooleina tai massayksiköissä palanutta massayksikköä kohden. Palotekniikan piirissä tätä suuretta kutsutaan useimmiten kyseisen kemikaalin *tuotoksi* (englanniksi yield) mutta myös termiä *emissiotekijä* (emission factor) käytetään. Massayksiköissä ilmaistuna tuotot/emissiotekijät ovat laaduttomia lukuja, mutta selvyuden vuoksi ne ilmaistaan massayksiköiden suhteena eli esim. kg/kg tai g/kg.

Savun tuotto kasvaa selvästi, kun palamisen olosuhteet muuttuvat vähähappisiksi, eli kun palamiseen on saatavilla vähemmän happea kuin mitä palamisreaktio stoikiometriansa mukaan tarvitsee. Palamisolosuhteita kuvattaessa käytetään yleisesti ekvivalenssisuhdetta  $\phi$ , joka ilmaistaa palamisessa tapahtuvan polttoaineen massan kulutuksen  $\dot{m}_{\text{fuel}}$  (kg/s) suhteena vastaavaan hapen massanmuutosnopeuteen  $\dot{m}_{\text{oxygen}}$  jaettuna vastaavalla suhteella stoikiometrisissa olosuhteissa,

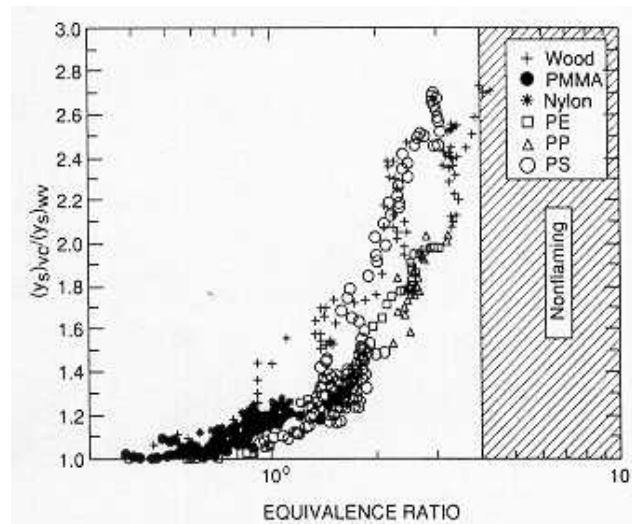
$$\phi = \frac{\dot{m}_{\text{fuel}} / \dot{m}_{\text{oxygen}}}{\left( \dot{m}_{\text{fuel}} / \dot{m}_{\text{oxygen}} \right)_{\text{stoichiometric}}} \quad (6)$$

Ekvivalenssisuhteen arvo  $\phi = 1$  vastaa stoikiometrista palamista;  $\phi < 1$  vastaa hyvää hapen saatavuutta ja  $\phi > 1$  vastaa rajallista hapen saantia. Tulipalotilanteissa merkittävin happirajoitetun palamisen on yleensä se, että palotilaan ei pääse virtaamaan riittävästi ilmaa tilan aukoista. Palaminen voi olla happirajoitettua myös siksi, että palossa on paikallisesti kohtia, jotka eivät saa tarpeeksi happea, vaikka paloa kokonaisuutena tarkasteltaessa hapen määrä onkin riittävä (esim. huonosti tehdyn nuotion savuttava palaminen); tällaista palamista tapahtuu jossain määrin kaikissa tulipaloissa.

Seuraavissa kohdissa esitetään tietoja eri palamisessa syntyvien kemikaalien tuottoarvoista. Esitysjärjestys noudattelee lähinnä Perssonin ja Simonsonin työssään esittämää eri päästökemikaalien tärkeysjärjestystä. Hiukkaspäästöt ovat merkityksellisiä myös siksi, että hiukkaset kantavat mm. dioksiineja ja PAH-yhdisteitä. PAH-yhdisteiden ja dioksiinien suhteellisesta merkittävydestä ei raportin kirjoitushetkellä voida sanoa mitään varmaa: PAH-yhdisteitä syntyy selvästi enemmän, mutta dioksiinien katsotaan olevan selvästi niitä myrkyllisempiä.

### 3.2 Hiukkaset

Epätäydellinen palaminen tuottaa nokea, joka muodostuu pääosin hiilestä. Tulipaloon liittyvän nousevan ilmavirtauksen, palopatsaan, mukana kulkevaa nokiainesta kutsutaan yleisesti savuksi. Seuraavassa tarkastellaan savun ja noen tuottoa tietyille aineille. Hiukkaspäästöjä, jotka liittyvät muiden kuin palamisreaktioissa syntyvien hiukkasten kuljettumiseen tulipalon synnyttämien virtauksien mukana, ei tarkastella.



Kuva 4. Savun muodostuminen ekvivalenssisuhteen  $\phi$  funktiona, joka kuvaa saatavilla olevan hapen määrää [Tewarson 1995]: eri aineiden savuntuotto happirajoitetussa palamisessa suhteessa runsashappisen palamisen savuntuottoon. Aineet: puu (wood), PMMA-muovi, nylon, polyeteeni (PE), polypropeeni (PP) ja polystyreeni (PS). Viivoitetulla alueella hapen määrä on niin alhainen, että palaminen liekillä estyy.

Taulukko 1. Palamisessa syntyvän savun tuottoarvoja sekä Tewarsonin [1995] esittämän savuntuoton ekvivalenssisuhderiippuvuuden mallin (7) parametreja.

aine/tuote	savun tuotto $Y_{\text{smoke},\infty}$ (g/kg)	laite	$\alpha_s$	$\beta_s$	$\xi_s$	viite
propaani (kaasu)	24	FM FLA <sup>a)</sup>				Tewarson [1995]
butaani (kaasu)	29	FM FLA				Tewarson [1995]
heptaani (neste)	37	FM FLA				Tewarson [1995]
keroseeni (neste)	42	FM FLA				Tewarson [1995]
mineraaliöljy (neste)	97	FM FLA				Tewarson [1995]
(mono)klooribentseeni (neste)	150 (40) 220 (80) <sup>b)</sup>	CC <sup>c)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>c)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
puu, punatammi	15	FM FLA	2.5	2.15	1.2	Tewarson [1995]
ABS (akrylonitriili-butadieeni-styreeni)	105	CC <sup>d)</sup>				Tewarson [1995]
PMMA (polymetyyli-metakrylaatti)	22	FM FLA	1.6	4.61	0.60	Tewarson [1995]
PE (polyeteeni)	60	FM FLA	2.2	2.5	1.0	Tewarson [1995]
PP (polypropeeni)	59	FM FLA	2.2	2.5	1.0	Tewarson [1995]
PP-pellettejä	70 (10) 70 (10)	CC <sup>c)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>c)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
PS (polystyreeni)	164	FM FLA				Tewarson [1995]
PS vaahtoja	GM47 <sup>e)</sup> 180 GM49 210	FM FLA				Tewarson [1995]
PS-pellettejä	116 114	CC <sup>c)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>c)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				Mikkola & Kallonen [1994]
nylon	75	FM FLA	1.7	3.14	0.8	Tewarson [1995]
Nylon-pellettejä	60 (17) 40 (5)	CC <sup>c)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>c)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
PU (polyuretaani): joustavia vaahtoja	GM21: 131 GM23: 227 GM27: 198	FM FLA				Tewarson [1995]
kovia vaahtoja	GM29: 130 GM31: 125 GM35: 104 GM37: 113	FM FLA				Tewarson [1995]

PVC	172	FM FLA	2.8	2.02	1.3	Tewarson [1995]
PVC-1 <sup>f)</sup> (LOI = 0.50) <sup>g)</sup>	98	CC <sup>d)</sup>				
PVC-2 (LOI = 0.50)	76	CC <sup>d)</sup>				
PVC (LOI = 0.20)	99	CC <sup>d)</sup>				
PVC (LOI = 0.25)	78	CC <sup>d)</sup>				
PVC (LOI = 0.30)	98	CC <sup>d)</sup>				
PVC-jauhe	100	CC <sup>c)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup>				Mikkola & Kallonen [1994]
PVC-jauhe	90	CC <sup>c)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				
CNBA (4-Chloro-3-nitro-benzoic acid)	140 (10)	CC <sup>c)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
	230 (50)	CC <sup>c)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				
Televisio <sup>h)</sup>	107 (4)	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]
Pesukone <sup>h)</sup>	19 (6)	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]
Astianpesukone <sup>i)</sup>	33 (4)	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]
Jääkaappi-pakastin <sup>i)</sup>	46 (17)	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]

a) Factory Mutual -tutkimuslaitoksen ”Flammability Apparatus” tutkimuslaite. Näytteen pinta-ala 100 mm × 100 mm.

b) Suluissa ilmoitettu luku on tuottoarvon arvioitu keskihajonta.

c) Savunmittaus kartiokalorimetrillä, näytteen pinta-ala 100 mm × 100 mm. Savun massatuotto: kaava (6) ( $\sigma_s = 8700 \text{ m}^2/\text{kg}$ ).

d) Savunmittaus kartiokalorimetrillä, näytteen pinta-ala 100 mm × 100 mm. Savuntuotto on määritetty käyttäen Scudamoren ym. [1991] ja Hirschlerin [1987] menetelmiä.

e) Merkinnät GMxx ovat Tewarsonin [1995] käyttämiä nimityksiä (ei selitetty tarkemmin).

f) PVC-1 ja PVC-2 ovat Tewarsonin [1995] käyttämiä nimityksiä (ei selitetty tarkemmin).

g) LOI (Lower Oxygen Index) on materiaalin syttyvyyttä kuvaava happi-indeksi.

h) Kolmen laitteen koetulosten keskiarvo. Savuntuotto on määritetty käyttäen kaavaa (6) ( $\sigma_s = 8700 \text{ m}^2/\text{kg}$ ).

i) Kahden laitteen koetulosten keskiarvo. Savuntuotto on määritetty käyttäen kaavaa (6) ( $\sigma_s = 8700 \text{ m}^2/\text{kg}$ ).

Taulukkoon 1 on koottu eri lähteistä kerättyjä savuntuottoarvoja eri materiaaleille. Tewarsonin [1995] mukaan hapen saanti vaikuttaa savuntuottoon kuvan 4 esittämällä tavalla. Kuvan esittämää käyttäytymistä voidaan kuvata matemaattisesti relaatiolla

$$Y_{\text{smoke}} = Y_{\text{smoke},\infty} \cdot \left[ 1 + \alpha_s \exp\left(-\left(\frac{\beta_s}{\phi}\right)^{\xi_s}\right) \right], \quad (7)$$

missä  $Y_{\text{smoke},\infty}$  on savuntuotto, kun hapensaanti on periaatteessa rajaton (taulukon 1 esittämät arvot) ja parametrit  $\alpha_s$ ,  $\beta_s$  sekä  $\xi_s$  kuvaavat  $\phi$ -riippuvuuden funktionaalisen muodon. Tewarsonin [1995] näiden parametreille esittämät arvot polystyreenille, polyeteenille ja -propeenille, PMMA-muoville, nylonille, puulle ja PVC-muoville on esitetty taulukossa 1. Hiukkasten koko vaikuttaa merkittävästi hiukkaspäästöjen vaarallisuuden [Malilay 1998]. Esimerkiksi ihmisten terveyden suhteen pienet hiukkaset ovat ilmeisesti oleellisesti vaarallisempia kuin suuret hiukkaset, koska pienet hiukkaset kulkeutuvat paljon helpommin keuhkoihin ja niiden alveoleihin. Alveoleista pienien hiukkasten mahdollisesti mukanaan kantamat myrkylliset aineet, kuten PAH-yhdisteet tai dioksiinit voivat päästä verenkiertoon. Keuhkoihin jäävät hiukkaset voivat aiheuttaa kroonisia keuhkosairauksia, kuten keuhkolaajentumatautia (emphysema).

Palamisessa syntyvien hiukkasten muodostumista ja kokojakaumia on tarkasteltu mm. viitteissä Hamins [1993] ja Mulholland [1995]. Taulukossa 2 on esitetty McGrattanin ym. [1997] ilmoittamia erikokoisten hiukkasten massaosuuksia öljypaloissa syntyneelle savulle. Nähdään, että massaosuutena puolet hiukkasista on alle 1 mikrometrin kokoisia ja 87 % on kooltaan alle 10  $\mu\text{m}$ .

*Taulukko 2. Raakaöljyn palaessaan tuottamien hiukkasien kokojakauma [McGrattan ym. 1997].*

Hiukkaskoko <sup>a)</sup> ( $\mu\text{m}$ )	Kumulatiivinen massa (%)
5–10	87
3,5–5	67
2,5–3,5	58
1,0–2,5	55
<1,0	50

a) Aerodynaaminen tehollinen halkaisija.



Savun ja noen tuottoa voidaan mitata eri tavoin, joista yleisimmin käytetyt ovat optinen valon vaimennukseen perustuva tekniikka sekä noen kerääminen ja punnitseminen [esim. Choi ym. 1995, Mulholland 1995]. Jälkimmäinen tekniikka antaa savuhiukkasten tuoton suoraan. Optisten mittausten tuloksista savuntuotto pitää laskea. Mitä tarkempia tietoja savun hiukkaskokojakaumasta on käytettävissä, sitä luotettavammin tuotto voidaan laskea. Jos käytettävissä ei ole muuta tietoa kuin savun vaimennustekijä  $k$  (yksikkö 1/m) ja mittauskanavan virtaama  $\dot{V}_{\text{duct}}$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), savun tuottoa  $Y_{\text{smoke}}$  ( $\text{kg}/\text{kg}$ ) voidaan arvioida seuraavasti [Östman 1992]:

$$Y_{\text{smoke}} = \frac{k\dot{V}_{\text{duct}}}{\sigma_s \dot{m}_{\text{fuel}}}, \quad (8)$$

missä  $\dot{m}_{\text{fuel}}$  ( $\text{kg}/\text{s}$ ) on polttoaineen palamisnopeus ja  $\sigma_s$  ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ) on savun massayksikköä kohden laskettu ominaisvaimennuskerroin (mass specific extinction coefficient). Suureen  $\sigma_s$  lukuarvo vaihtelee eri polttoaineille, ja lisäksi palamisolosuhteet, palaminen liekillä tai kytevä palo ja hapensaanti vaikuttavat siihen. Siksi kaavan (8) antama tulos on suhteellisen karkea likiarvo. Mulhollandin [2000] mukaan liekehtivälle runsashappisissa olosuhteissa tapahtuvalle palolle  $\sigma_s = (8\,700 \pm 1\,100) \text{ m}^2/\text{kg}$  (epävarmuus on ilmaistu 95 %:n varmuusvälinä); kyteväälle palolle tai pyrolyysille mainitaan  $\sigma_s$ -arvon olevan 4 000–5 000  $\text{m}^2/\text{kg}$  ja esimerkkinä hapen saannin vaikutuksesta mainitaan etyleenillä tehdyn kokeen tulos, jossa vähähappisessa ympäristössä tapahtuvalle palamiselle mitattiin 18 % pienempi arvo kuin runsashappiselle palamiselle.

### 3.3 PAH-yhdisteet

Polyaromaattiset hiilivedyt ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka muodostuvat yhteenliittyneistä bentseenirenkaista. Näitä yhdisteitä on lukuisia; taulukossa 3 on lueteltu 28 PAH-yhdistettä ja niihin liittyviä tietoja [NIOSH 1998, NML 2000, Ward 1999]. Osa PAH-yhdisteistä on karsinogeenisia (lähinnä koe-eläinkokeiden mukaan); taulukossa 3 ilmaistuu suhteellinen karsinogeenisuus noudattelee WHO:n julkaisemaa artikkelia [Ward 1999]. Haitallisin PAH-yhdiste on bentso(a)pyreeni.

Lähteessä EPA [2000] annettujen tietojen mukaan epidemiologisissa tutkimuksissa on havaittu keuhkosityövän lisääntyneen ihmisillä, jotka ovat altistuneet koksiiunien, katto-tervan tai tupakan emissioille, jotka kaikki sisältävät PAH-yhdisteitä. Eläinkokeissa on havaittu hengityksen kautta tapahtuvan altistumisen benzo(a)pyreenille (BaP) aiheuttavan hengitysteiden kasvaimia ja suun kautta tapahtuvan altistuksen BaP:lle aiheuttavan vatsalaukun kasvaimia, leukemiaa ja keuhkokasvaimia. EPA on luokitellut benzo(a)pyreenin todennäköiseksi ihmiskarsinogeeniksi (keskimääräinen syöpäriski, EPA:n Group B2), jolle 1/ED10-arvo on 54 per (mg/kg)da ja suun kautta tapahtuvalle altistukselle yksikköriskiarvio (oral unit risk estimate) on  $2,1 \times 10^{-4} (\mu\text{g/L})^{-1}$ .

PAH-aineiden vaikutuksista ihmisten lisääntymiseen tai kehittymiseen ei ole olemassa tutkittua tietoa. Tutkimukset eläimillä ovat osoittaneet, että benzo(a)pyreeni suun kautta saatuna aiheuttaa vaikutuksia lisääntymiseen, mm. vähentäen raskauksien esiintymistiheyttä ja vähentäen hedelmällisyyttä sekä jälkeläisten kehittymiseen esim. vähentäen jälkeläisten painoa ja elinkelpoisuutta.

PAH-aineiden akuuteista vaikutuksista ihmisiin ei ole olemassa tutkittua tietoa. Eläinkokeissa on havaittu akuutin altistuksen suun kautta PAH-yhdisteille aiheuttavan mahan ja suoliston limakalvojen entsyymimuutoksia ja nostavan maksan painoa. Ihmisten kroonisen altistuksen benzo(a)pyreenille on johtanut ihotulehduksiin, valonherkkyyteen auringonvalossa, silmien ärsytykseen ja harmaakaihiin. Suun kautta tapahtuvan eläinten altistuksen benzo(a)pyreenille on havaittu vaikuttavan vereen ja maksaan sekä altistuksen ihon kautta immunosysteemiin.

Taulukko 3. PAH-yhdisteitä ja niitä koskevia tietoja (tummennetulla merkityt yhdisteet muodostavat EPA:n niiden 7 PAH:n ryhmän, joiden uskotaan olevan syöpävaarallisia ihmisille).

Yhdisteen nimi		CASRN <sup>a)</sup>	Lyhenne <sup>b)</sup>	Sulamis- piste (°C)	Kiehumis- piste (°C)	Bruttokaava; moolimassa (g/mol)	Karsino- geenisuus, WHO <sup>c)</sup>	ICSC <sup>d)</sup> - maininta
Englanniksi	Suomeksi							
Naphtalene	Naftaleeni	91-20-3	Nap	80.2	217.9	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ; 128		kyllä
Acenaphthylene		208-96-8	AcPy	80.2	218	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ; 152		ei
Acenaphthene		83-32-9	Acp	92.5	280	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ; 154		ei
Fluorene	Fluoreeni	86-73-7	Flu	93.4	279	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ; 166		ei
Anthracene	Antraseeni	120-12-7	Ant	115	295	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ; 178	-	kyllä
Phenanthrene	Fenanthreeni	85-01-8	PA	99.2	340	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ; 178	-	ei
Fluoranthene	Fluoranteeni	206-44-0	FL	108	384	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ; 202	-	ei
Pyrene	Pyreeni	129-00-0	Pyr	151	404	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ; 202	-	ei
Benzo(a)fluorene	Bentso(a)fluoreeni	238-84-6				C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ; 216		ei
Benzo(b)fluorene	Bentso(b)fluoreeni	243-17-4				C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ; 216		ei
<b>Benzo(a)anthracene</b>	Bents(a)antraseeni	56-55-3	BaA	167	435	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; 228	+	kyllä
<b>Chrysene</b>		218-01-9	CHR	258	448	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; 228	+	ei
Triphenylene		217-59-4				C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ; 228		ei
Benzo(a)fluoranthene	Benzo(a)fluoranteeni	56832-73-6				C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	NA <sup>e)</sup>	ei
Benzo(a)fluoranthene	Benzo (a) fluoranteeni	203-33-8	BaF			C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	NA	ei
<b>Benzo(b)fluoranthene</b>	Benzo (b) fluoranteeni	205-99-2	BbF	168	--	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	++	kyllä
Benzo(j)fluoranthene	Benzo (j) fluoranteeni	205-82-3	BjF			C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	-	ei
<b>Benzo(k)fluoranthene</b>	Benzo (k) fluoranteeni	207-08-9	BkF	217	480	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	++	kyllä
<b>Benzo(a)pyrene</b>	Bentso(a)pyreeni	50-32-8	BaP	177	495	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	+++	kyllä
Benzo(e)pyrene	Bentso(e)pyreeni	192-97-2	BeP	178	311	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	-	ei
Benzopyrene	Bentsopyreeni	73467-76-2				C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	NA	ei
Perylene	Peryleeni	198-55-0	PER			C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ; 252	NA	ei
Benzo(g,h,i)perylene	Benzo[g,h,i]peryleeni	191-24-2	BghiP	278	--	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> ; 276	-	kyllä
<b>Indeno(1,2,3-c,d)pyrene</b>	Indeno(1,2,3-c,d)pyreeni	193-39-5	IND	164	--	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> ; 276	+	kyllä
<b>Dibenz(a,h)anthracene</b>	Dibents(a,h)antraseeni	53-70-3	DBA	270	524	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> ; 278	NA	kyllä
Coronene		191-07-1	COR			C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> ; 300		ei
Dibenzopyrene	Dibentsopyreeni	58615-36-4				C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> ; 302	NA	ei
Anthanthrene		191-26-4				C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> ; 302	-	ei

a) Chemical Abstracts Services Registry -numero.

b) Viitteen Li ym. [1999] mukaan.

c) Asteikko niin kuin se on viitteessä Ward [1999] ilmaistu: “-” is not carcinogenic; “±” is uncertain or weakly carcinogenic; and “++” or “+++” is strongly carcinogenic. Ei merkintää: puuttuu em. viitteestä.

d) International Chemical Safety Cards.

e) NA = Not Available.

Taulukko 4. PAH-yhdisteiden tuottoarvoja: tutkimuksessa mitattu kokonais-PAH-tuotto ja B(a)P-yhdisteen tuotto.

aine/tuote	Σ PAH g/kg	B(a)P g/kg	B(a)P /PAH	laite/koetapa	viite	huom.
TV:n taustalevy (Ruotsi)	0.4	0.02	5 %	CC <sup>a)</sup>	Simonson ym. [2000]	
TV:n taustalevy (USA)	1.7	0.08	5 %	CC	Simonson ym. [2000]	
Piirilevy (Ruotsi)	0.1	0.01	10 %	CC	Simonson ym. [2000]	
Piirilevy (USA)	0.4	0.05	13 %	CC	Simonson ym. [2000]	
Televisio (Ruotsi)	6.1	0.06	1.0 %	huonekalukalorimetri	Blomqvist ym. [2004a]	
Televisio (USA)	11.5	0.09	0.8 %	huonekalukalorimetri	Blomqvist ym. [2004a]	
Huonepalo, alkuna ruotsalainen TV	1.0 <sup>b)</sup>	0.007	1.1 %	huonepalokoe	Blomqvist ym. [2004b]	PAH 333 g (21 PAH-yhdistettä)
Huonepalo, US TV paloi huoneen mukana	2.6 <sup>b)</sup>	0.02	1.4 %	huonepalokoe	Blomqvist ym. [2004b]	PAH 867 g (21 PAH-yhdistettä)
Huonepalo, ruotsal. TV paloi huoneen mukana	1.5 <sup>b)</sup>	0.006	0.7 %	huonepalokoe	Blomqvist ym. [2004b]	PAH 506 g (21 PAH-yhdistettä)
Kaapeli, jonka palava aines pääosin PVC-muovia <sup>c)</sup>	0.35	0,005	1,4	IEC 60332-3 runsashappinen vähähappinen	Andersson ym. [2004]	
	0.26	0,003	1,2			
Kaapeli, jonka palava aines pääosin EBA-muovia <sup>c)</sup>	0.071	0,0002	0,3	IEC 60332-3 runsashappinen vähähappinen	Andersson ym. [2004]	
	0.18	0,002	1,1			
Puukuitumassa, luonnollinen (Fibers of natural wood pulp) <sup>d)</sup>	1.8	0.06	3 %	putkiuuni 954 °C	Khalfi ym. [2000]	pyrolyysikoe
	0.7	0.03	4 %	1077 °C		
Puukuitumassa, sisältää liima-aineita (Fibers of wood pulp containing adhesives) <sup>d)</sup>	2.0	0.06	3 %	putkiuuni 954 °C	Khalfi ym. [2000]	pyrolyysikoe
	1.2	0.02	2 %	1077 °C		
Laminoitu puu (Laminated wood) <sup>d)</sup>	2.2	0.08	4 %	putkiuuni 954 °C	Khalfi ym. [2000]	pyrolyysikoe
	0.8	-		1077 °C		
Laminoimaton puu (Non-laminated wood) <sup>d)</sup>	4.7	0.14	3 %	putkiuuni 954 °C	Khalfi ym. [2000]	pyrolyysikoe
	1.7	0.05	3 %	1077 °C		
Revittyä puujätettä (Wood shredded waste) <sup>d)</sup>	2.6	0.10	4 %	putkiuuni 954 °C	Khalfi ym. [2000]	pyrolyysikoe
	1.0	0.03	3 %	1077 °C		

a) Kartiokalorimetri.

b) Huoneiden palokuorma oli noin 550 kg. Esitetyistä palotehokäyristä päätellen kokeiden aikana vapautui energiaa noin 5 000 MJ, joka voidaan muuntaa palaneeksi massamääräksi tehollisen lämpöarvon (EHC) avulla. Jos oletetaan, että EHC = 15 MJ/kg, kokeissa palaneelle massalle saadaan arvio 330 kg.

c) Tuottoarvot on laskettu kaapelin muovimassaa kohden.

d) Viitteessä käytetty englanninkielinen nimitys.

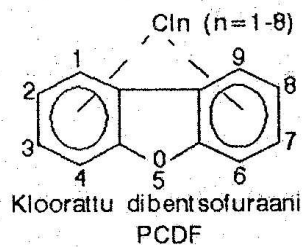
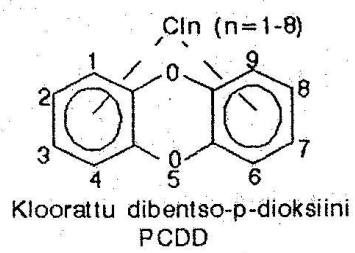
Kansainvälisissä kemikaalikorteissa (ICSC) mainitaan benzo(a)pyreenin saattavan olla vaarallista ympäristölle. Erityishuomiota kehoitetaan kiinnittämään ilman ja veden kontaminaatioon. Ravintoketjuissa, jotka ovat ihmisen kannalta tärkeitä, BaP bioakkumuloituu erityisesti äyriäisissä ja kaloissa. PAH-yhdisteiden määrä ilmassa on yhdysvaltalaisen Environmental Protection Agencyn mukaan maaseutualueilla  $0,02 \text{ ng/m}^3$ – $1,2 \text{ ng/m}^3$  ja  $0,15 \text{ ng/m}^3$ – $19 \text{ ng/m}^3$  kaupunkialueilla. Englantilaisen tutkimuksen [Wild & Jones 1995] mukaan PAH-yhdisteiden määrä ilmassa on noin  $150 \text{ ng/m}^3$ , maaperässä  $190 \text{ } \mu\text{g/kg}$  (maaseutu) tai  $4\ 200 \text{ } \mu\text{g/kg}$  (kaupunki) ja vesistöissä  $2 \text{ ng/litra}$  (maaseutu) tai  $93 \text{ ng/litra}$  (kaupunki).

Taulukossa 4 on esitetty kirjallisuudesta saatuja tulipalotilannetta vastaavissa olosuhteissa määritettyjä PAH-yhdisteiden tuottoarvoja. PAH-yhdisteiden kokonaistuotto vaihtelee välillä  $0,1 \text{ g/kg}$  ja  $7 \text{ g/kg}$  ja haitallisimman yhdisteen B(a)P tuotto vaihtelee välillä  $0,01 \text{ g/kg}$  ja  $0,14 \text{ g/kg}$ . Massasuhde B(a)P/PAH on 1–13 % keskiarvon ollessa noin 3 %.

On huomionarvoista, että taulukossa 4 esitetyt arvot ovat selvästi suurempia kuin tuotot, joita syntyy hallituissa polttoprosesseissa, esim. energiantuotannossa. Esimerkiksi viitteen Li ym. [1999] mukaan 3 erilaisen öljyä käyttävän voimalaitoksen kattilat tuottavat noin  $0,003 \text{ g/kg}$ – $0,013 \text{ g/kg}$  PAH-yhdisteitä; B(a)P-yhdisteelle emissiotekijä on  $0,00002 \text{ g/kg}$ – $0,00011 \text{ g/kg}$ . Puu-uuneissa PAH-tuotot ovat EPA:n mukaan noin  $0,3 \text{ g/kg}$ ; massasuhde B(a)P/PAH on noin 1 %.

### 3.4 Dioksiinit

Sana ”dioksiini” on yleisesti käytetty nimitys, jolla viitataan kahteen trisykliseen aromaattiseen kloorattuun eetteriin: polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (lyhenne PCDD) ja polyklooratut dibentsofuraanit (PCDF) [Holopainen 1993]. Näiden yhdisteiden rakenne ilmenee kuvasta 5. Myös klooratut bifenyylit (PCB) ja bifenyleenit (PCBP) sekä atso- (PCAB) ja atsoksibentseenit (PCAOB) sisällytetään joskus käsitteeseen dioksiini. PCDD/F-aineita ja niiden ominaisuuksia on esitetty taulukossa 5.



*Kuva 5. PCDD/F-yhdisteiden rakenne [Holopainen 1993].*

Taulukko 5. PCDD/F-yhdisteitä.

Yhdisteen nimi (englanniksi) <sup>a)</sup>	Lyhenne	koostumus (atomien määrä molekyylissä)				moolimassa $M_w$ (g/mol)	Myrkyllisysekvivalenttien (toxicity equivalent, TEQ) laskentakertoimet (TEF)		
		C	H	Cl	O		International (I-TEQ)	Nordic	Eadon-83
<i>Dioksiinit</i>									
2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin	2,3,7,8-TCDD <sup>b)</sup>	12	4	4	2	322	1	1	1
1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,7,8-PeCDD	12	3	5	2	356	0.5	0.5	1
1,2,3,4,7,8-heksachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,4,7,8-HxCDD	12	2	6	2	391	0.1	0.1	0.033
1,2,3,6,7,8-heksachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,6,7,8-HxCDD	12	2	6	2	391	0.1	0.1	0.033
1,2,3,7,8,9-heksachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,7,8,9-HxCDD	12	2	6	2	391	0.1	0.1	0.033
1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	12	1	7	2	425	0.01	0.01	0
Oktachlorodibenzo-p-dioxin	OCDD	12	0	8	2	460	0.001	0.001	0
						TEQ $M_w$ <sup>c)</sup>	343	343	341
<i>Furaanit</i>									
2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran	2,3,7,8-TCDF <sup>2)</sup>	12	4	4	1	306	0.1	0.1	0.33
1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8-PeCDF	12	3	5	1	340	0.05	0.01	0.33
2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran	2,3,4,7,8-PeCDF	12	3	5	1	340	0.5	0.5	0.33
1,2,3,4,7,8-heksachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8-HxCDF	12	2	6	1	375	0.1	0.1	0.01
1,2,3,6,7,8-heksachlorodibenzofuran	1,2,3,6,7,8-HxCDF	12	2	6	1	375	0.1	0.1	0.01
1,2,3,7,8,9-heksachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8,9-HxCDF	12	2	6	1	375	0.1	0.1	0.01
2,3,4,6,7,8-heksachlorodibenzofuran	2,3,4,6,7,8-HxCDF	12	2	6	1	375	0.1	0.1	0.01
1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran	2,3,4,6,7,8-HxCDF	12	1	7	1	409	0.01	0.01	0
1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	12	1	7	1	409	0.01	0.01	0
Oktachlorodibenzofuran	OCDF	12	0	8	1	444	0.001	0.001	0
						TEQ $M_w$ <sup>3)</sup>	351	352	330

a) Suomeksi nimet ovat samankaltaisia: ”chlorodibenzo” pitää korvata fraasilla ”klooridibentso” ja dioxin sana ”dioxin” sanalla ”dioksiini”.

b) Toisinaan ”tetra” lyhennetään ”Te” eli käytetään lyhenteitä 2,3,7,8-TeCDD ja 2,3,7,8-TeCDF.

c) Tämä suure kuvaa myrkyllisysekvivalentin moolimassa (g/mol); se on laskettu TEF-tekijöillä painotettuna keskiarvona eri yhdisteiden moolimassoista.

Dioksiinit ja furaanit (PCDD/F) ovat kirjoitushetkellä laajan tutkimuksen ja keskustelun alaisia. Tämä johtuu siitä, että jotkin niiden isomeerit ovat erittäin myrkyllisiä: erityisen huomion ja tutkimuksen kohteena on 2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiini, 2,3,7,8-TCDD, jonka viitteessä Holopainen [1993] mainitaan olevan voimakkain ihmisen aikaansaama myrky. Myös vastaava furaani on hyvin myrkyllistä. Eläinkokeissa määritetyt tappavat ( $LD_{50}$ -arvo<sup>2</sup>) 2,3,7,8-TCDD-annokset ovat pieniä:  $LD_{50}$ -arvo urosmarsulle on 0,06 µg/kg, naarasmarsulle 0,2 µg/kg, kaniinille on 1 µg/kg, naaras- ja koirasrotalle n. 2–5 µg/kg, koirashiirelle hieman yli 10 µg/kg ja hamsterille noin 1 000 µg/kg (µg/kg vastaa yhtä miljardiosaa,  $10^{-9}$ ). Esimerkiksi arsenikille (eli arseeni ja sen epäorgaaniset yhdisteet) on ilmoitettu kansainvälisissä kemikaalikorteissa mm. seuraavat  $LD_{50}$ -arvot rotalle:  $As_2O_3$  14 600 µg/kg ja  $As_2O_5$  8 000 µg/kg eli noin 1 000–10 000-kertaiset arvot 2,3,7,8-TCDD:hen nähden. Dioksiinien vaarallisuutta lisää pitkä biologinen puoliintumisaika: ihmisillä saatu dioksiiniannos puoliintuu metabolian kautta noin 5–7 vuodessa [Holopainen 1993].

Dioksiinien myrkyllisyys on kuitenkin kiivaan tutkimuksen ja keskustelun alainen asia: monet tutkimustulokset viittaavat siihen, että syöpäsairauksien suhteen dioksiinien vaarallisuus voi olla vähäisempää kuin mitä aiemmin on epäilty. Toisaalta tutkimustulokset viittaavat muiden kuin syöpään liittyvien sairauksien ja häiriöiden olevan tärkeitä [Yoshida ym. 2000]. Esimerkiksi viitteessä Holopainen [1993] mainitaan (USA:n Environmental Protection Agengyn 1985 julkaisemaan raporttiin viitaten), että 2,3,7,8-TCDD on voimakkain tunnetuista kemiallisista karsinogeneista mutta että 2,3,7,8-TCDD ei aiheuta solun perimän muutoksia eikä ilmeisesti toimi syövän initiaattorina vaan toimii syövän promoottorina eli edistää indusoituneiden syöpäsolujen kehittymistä syöväksi. Kuitenkin esimerkiksi Seveson dioksiinionnettomuuden jälkeisessä seurannassa on syöpäsairauksien ilmeneminen ollut varsin vähäistä [esim. Bertazzi 1998, van Leeuwen ym. 2000]. Syöpään liittymättömiä haitallisia seurausvaikutuksia, kuten vaikutuksia lisääntymiskykyyn ym. siihen liittyviin tekijöihin, on havaittu sekä Seveson onnettomuuteen [esim. Eskenazi ym. 2000, Osteen ym. 1997] että muihin dioksiinialtistustapauksiin liittyen [esim. van Leeuwen ym. 2000]. Dioksiinit ovat myös immunotoksisia [Van Loveren ym. 2000]. Akuutteja dioksiinialtistuksen vaikutuksia ovat mm. ihosairaudet (klooriakne), hermostolliset sairaudet (esim. perifeeriset neuropatiat, depressio, persoonallisuuden muutokset, väsymys jne.), hepaattiset sairaudet (esim. maksatulehdus, epänormaalit entsyymitasot jne.) ja haitalliset vaikutukset lisääntymiseen [esim. Holopainen 1993, Gray 1998]. Eläinkokeita dioksiinien myrkyllisyyden selvittämiseksi on tehty luonnollisesti paljon [esim. van Leeuwen ym. 2000], mutta niiden tulosten ekstrapolointi koskemaan myrkyllisyyttä ihmisille on vaikeaa, koska eläinkokeiden tulokset vaihtelevat koe-eläimen eläinlajista, rodusta ja sukupuolesta riippuen jopa yli tuhatkertaisesti [Holopainen 1993, Lawrence & Gobas 1997]. Valitettavasti tiedon tul-

---

<sup>2</sup>  $LD_{50}$  (lethal dose) -arvo ilmoittaa sen annoksen suuruuden, joka tarvitaan tappamaan puolet altistetuista yksilöistä.



kinta vaihtelee usein tulkitsijan mukaan (ääripäinä vastakkaisista tulkinnoista voidaan mainita esim. Greenpeacen ja klooriteollisuuden näkemykset).

Dioksiinien tuottoarvoja on mitattu varsin vähän suhteessa siihen, miten laajan tutkimuspanostuksen kohteena ne ovat. Taulukossa 6 on esitetty valituista lähteistä kerättyjä tietoja dioksiinien tuottoarvoista. Eräs tämän aihepiirin tutkimuksia on tehty EU:n tutkimushankkeessa *Guidelines for Management of Fires in Chemical Warehouses* (TOXFIRE-hanke) [Markert 1998, Vikelsøe & Johansen 2000], jossa dioksiinien tuottoa mitattiin eri kokoluokkia edustavissa palokokeissa: DIN 53 436 -uunissa (näytemäärä 2,5 g) [Markert 1998], kartiokalorimetrissa ISO 5660 (näytemäärä 10–20 g) ja ISO 9705 -huonekokeessa (näytemäärä 50 kg).

Taulukko 6. Doksiinin tuottoarvoja.

Aine/tuote	Lyhenne	Mittaustapa & olosuhteet	Tuottoarvo	Lähde	Huom.
Polyvinyylikloridi	PVC	DIN 53436, 500 °C DIN 53436, 900 °C  pyrolyysikokeita: 1000 °C, 23.3 % O <sub>2</sub> 500 °C, 23.3 % O <sub>2</sub> 500 °C, 11.6 % O <sub>2</sub>	I-TEQ 0,1 µg/kg I-TEQ 0,003 µg/kg  I-TEQ 1,4 µg/kg I-TEQ 0,3 µg/kg I-TEQ 30 µg/kg	Vikelsøe & Johansen 2000 McNeill ym. 1998	Näyttekoko 0.1 g
Pentachlorophenol <sup>a)</sup>	PCP	DIN 53436, 500 °C DIN 53436, 900 °C	I-TEQ 740 µg/kg I-TEQ 160 µg/kg	Vikelsøe & Johansen 2000	
Dichlobenil <sup>a)</sup>	-	DIN 53436, 500 °C DIN 53436, 900 °C	I-TEQ 0,001 µg/kg I-TEQ 0,0002 µg/kg	Vikelsøe & Johansen 2000	
(mono)klooribentseeni (neste)	CB	DIN 53436, 500 °C DIN 53436, 900 °C  ISO 5660, 25 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 33 \%b)$ ISO 5660, 25 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 43 \%$ ISO 5660, 50 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 36 \%$ ISO 5660, 50 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 40 \%$ ISO 5660, 50 kW/m <sup>2</sup> , vesisuihkutus liekkeihin ISO 9705, $H = 0.89 \text{ m}^{\text{c)}$ , allas 0.5 m <sup>2</sup> ISO 9705, $H = 0.89 \text{ m}$ , allas 0.8 m <sup>2</sup> ISO 9705, $H = 0.45 \text{ m}$ , allas 0.8 m <sup>2</sup>	I-TEQ 1,4 µg/kg I-TEQ 4,2 µg/kg  I-TEQ 21 µg/kg I-TEQ 40 µg/kg I-TEQ 17 µg/kg I-TEQ 37 µg/kg I-TEQ 740 µg/kg I-TEQ 4,6 µg/kg I-TEQ 7,8 µg/kg I-TEQ 3,7 µg/kg	Vikelsøe & Johansen 2000 Hietaniemi ym. 1997, Vikelsøe & Johansen 2000 Vikelsøe & Johansen 2000	
4-Chloro-3-nitro-benzoic acid <sup>d)</sup>	CNBA	DIN 53436, 500 °C DIN 53436, 900 °C  ISO 5660, 25 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 31 \%$ ISO 5660, 25 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 34 \%$ ISO 5660, 50 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 28 \%$ ISO 5660, 50 kW/m <sup>2</sup> , $\chi = 32 \%$	I-TEQ 7,9 µg/kg I-TEQ 0,6 µg/kg  I-TEQ 250 µg/kg I-TEQ 94 µg/kg I-TEQ 225 µg/kg I-TEQ 170 µg/kg	Vikelsøe & Johansen 2000 Hietaniemi ym. 1997, Vikelsøe & Johansen 2000	

		ISO 5660, 50 kW/m <sup>2</sup> , vesisuihkutus liekkiin ISO 9705, $H = 0.89$ m, vesisammutus ISO 9705, $H = 0.89$ m, mukana 10 kg PP <sup>e)</sup> ISO 9705, $H = 0.89$ m, mukana 10 kg PP, vesisammutus	I-TEQ 96 µg/kg I-TEQ 46 µg/kg I-TEQ 9,2 µg/kg I-TEQ 22 µg/kg	sen 2000 Vikel- søe & Johan sen 2000	
Televisio: ruotsalainen Televisio: USA:sta	Sw TV US TV	Polttaminen vapaana savukaasujen keräilykuvun alla	I-TEQ 1 µg/kg I-TEQ 10 µg/kg	Blom- qvist ym. [2004a]	
Palava huone, jossa on TV: (a) Sw TV (palon alku) (b) US TV (paloi mukana) (c) Sw TV (paloi mukana)		Kalustettu huone, jossa eräänä esineenä joko ruotsalai- nen tai US-valmisteinen TV; TV oli joko palolähteenä tai syttyi huonepalon mukana.	(a) I-TEQ 0,02 µg/kg <sup>f)</sup> (b) I-TEQ 0,02 µg/kg <sup>f)</sup> (c) I-TEQ 0,009 µg/kg <sup>f)</sup>	Simonson ym. 2000	Kokonais I-TEQ -arvot: (a) I-TEQ 8.0 µg (b) I-TEQ 6.3 µg (c) I-TEQ 2.9 µg
Autopalo			PCDD/F 1900 mg/auto, eli PCDD/F 5,...,10 µg/kg <sup>g)</sup>	Wichmann ym. 1995	Tuotto-arvot on laskettu jakamalla raportissa ilmoi- tettu I-TEQ massa arvioi- dulla autosta palavalla massalla, 200-400 kg.
Kaapeli, jonka palava aines pääosin PVC-muovia <sup>h)</sup>		IEC 60332-3 runsashappinen vähähappinen	I-TEQ 1 µg/kg I-TEQ 1 µg/kg	Andersson ym. [2004]	
Kaapeli, jonka palava aines pääosin EBA-muovia <sup>h)</sup>		IEC 60332-3 runsashappinen vähähappinen	I-TEQ 1 µg/kg I-TEQ 1 µg/kg	Andersson ym. [2004]	

a) Klooripitoisia tuholaismyrkkijä.

b) Suure  $\chi$  on palamisessa tapahtuneen hapen kulutuksen ja stoikiometrisessä palamisessa tapahtuvan hapenkulutuksen suhde, joka kuvaa palamisen tehokkuutta.

c) Suure  $H$  on ISO-huoneen oviaukon korkeus.

d) Yhdistettä ”4-Chloro-3-nitro-benzoic acid” (CNBA) tutkittiin klooria ja typpeä sisältävien teollisuuskemikaalien edustajana. Sitä käytetään väriaineiden valmistuksessa.

e) PP: pieniä polypropeenipellettejä.

f) Huoneiden palokuorma oli noin 550 kg. Esitetyistä palotekohäyristä päätellen kokeiden aikana vapautui energiaa noin 5 000 MJ, joka voidaan muuntaa palaneeksi massamääräksi tehollisen lämpöarvon (EHC) avulla. Jos oletetaan, että EHC = 15 MJ/kg, kokeissa palaneelle massalle saadaan arvio 330 kg. Tuottoarvot on laskettu tätä arvoa käyttäen.

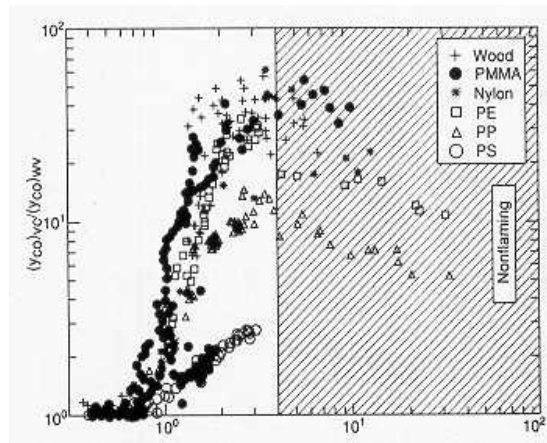
g) Arvio, joka on laskettu tässä työssä lähtien viitteessä annetuista tuloksista. Tässä tuotto on suhteessa koko huoneen palaneeseen massa (arvio).

h) Tuottoarvot on laskettu kaapelin muovimassaa kohden.

### 3.5 Hiilimonoksidi

Hiilimonoksidi on hyvin myrkyllinen kaasu, mutta sen vaikutukset rajoittuvat yleensä palotilaan tai sen välittömään läheisyyteen. Etäisyyden kasvaessa CO-pitoisuus vähenee laimenemisen vuoksi ja siksi, että CO hapettuu edelleen CO<sub>2</sub>:ksi.

Palamisen hapensaanti tulipalon aikana vaikuttaa voimakkaasti hiilimonoksidin tuot-  
toon. Etenkin lieskahduksen jälkeisen palamisen aikana hiilimonoksidin syntyminen  
määräytyy lähes yksinomaan palamisen hapensaannista [Babrauskas ym. 1998]. Materi-  
aalien hiilimonoksidin ominaistuotot vaikuttavat vähemmän kuin hapensaanti. Kuva 6  
esittää CO-tuottojen riippuvuutta palamisen hapensaannista [Tewarson 1995]. Taulu-  
kossa 7 on esitetty eri materiaaleille tyypillisiä CO-tuottoarvoja, kun palaminen tapah-  
tuu runsashappisissa olosuhteissa.



Kuva 6. Hiilimonoksidin muodostuminen ekvivalenssisuhteen  $\phi$  funktiona, joka kuvaa saatavilla olevan hapen määrää [Tewarson 1995]: eri aineiden CO-tuotto happirajoitetussa palamisessa suhteessa runsashappisen palamisen CO-tuottoon.

Kuvan 6 esittämää hapensaannin vaikutusta hiilimonoksidin syntymiseen voidaan kuva-  
ta kvantitatiivisesti yhtälöiden samalla tavoin kuin hiukkasten tuoton syntymistä (ks.  
kohta 3.2) eli

$$Y_{CO} = Y_{CO,\infty} \cdot \left[ 1 + \alpha_{CO} \exp\left(-\left(\frac{\beta_{CO}}{\phi}\right)^{\xi_{CO}}\right) \right] \quad (9)$$

missä  $Y_{CO,\infty}$  on savuntuotto, kun hapensaanti on periaatteessa rajaton ja parametrit  $\alpha_{CO}$ ,  
 $\beta_{CO}$  sekä  $\xi_{CO}$  kuvaavat  $\phi$ -riippuvuuden funktionaalisen muodon [Tewarson 1995] (ks.  
taulukko 7). Lieskahtamisen jälkeisen happirajoitetun palamisen aikana hiilimonoksidi-  
tuoton on havaittu olevan noin 200 g/kg palanutta ainetta [Babrauskas ym. 1998].

Taulukko 7. Palamisessa syntyvän hiilimonoksidin tuottoarvoja sekä Tewarsonin [1995] esittämän CO-tuoton ekvivalenssisuhde-riippuvuuden mallin parametreja.

aine/tuote	CO-tuotto $Y_{CO,\infty}$ (g/kg)	laite	$\alpha_{CO}$	$\beta_{CO}$	$\xi_{CO}$	viite
propaani (kaasu)	5	FM FLA <sup>a)</sup>				Tewarson [1995]
heptaani (neste)	10	FM FLA				Tewarson [1995]
keroseeni (neste)	12	FM FLA				Tewarson [1995]
mineraaliöljy (neste)	97	FM FLA				Tewarson [1995]
(mono)klooribentseeni (neste)	40-60 50-70	CC <sup>b)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>b)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
puu: Douglas-kuusi	4	FM FLA	44	1.30	3.5	Tewarson [1995]
mänty	5					
PMMA (polymetyyli-methakrylaatti)	10	FM FLA	43	1.33	3.2	Tewarson [1995]
PE (polyeteeni)	24	FM FLA	10	1.39	2.8	Tewarson [1995]
PP (polypropeeni)	24	FM FLA	10	1.39	2.8	Tewarson [1995]
PP-pellettejä	20 23	CC <sup>b)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>b)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
PS (polystyreeni)	60	FM FLA	2.0	1.44	2.5	Tewarson [1995]
PS vaahtoja	GM47 <sup>c)</sup> 60 GM49 <sup>c)</sup> 65	FM FLA				Tewarson [1995]
PS-pellettejä	57 82	CC <sup>b)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>b)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				
nylon	38	FM FLA	36	1.36	3.0	Tewarson [1995]
nylon-pellettejä	10 23	CC <sup>b)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup> CC <sup>b)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
PU (polyuretaani): joustavia vaahtoja	GM21 <sup>o)</sup> : 10 GM27 <sup>o)</sup> : 42	FM FLA				Tewarson [1995]
kovia vaahtoja	GM31 <sup>o)</sup> : 38 GM37 <sup>o)</sup> : 24	FM FLA				Tewarson [1995]
PVC	63	FM FLA	6.5	0.42	8.0	Tewarson [1995]
PVC-jauhe	32	CC <sup>b)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup>				Mikkola & Kallonen [1994]

	43	CC <sup>b)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				
CNBA (4-Chloro-3-nitro-benzoic acid)	45-60	CC <sup>b)</sup> , 25 kW/m <sup>2</sup>				Hietaniemi ym. [1999A]
	55-125	CC <sup>b)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>				
Ruotsalainen televisio	61	CC, 35 kW/m <sup>2</sup>				Blomqvist ym. [2004a]
US televisio	160	CC, 35 kW/m <sup>2</sup>				Blomqvist ym. [2004a]
Televisio <sup>d)</sup>	71 (5) <sup>e)</sup>	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]
Ruotsalainen televisio	68	huonekalukalorimetri				Blomqvist ym. [2004a]
US televisio	104	huonekalukalorimetri				Blomqvist ym. [2004a]
Pesukone <sup>d)</sup>	38 (15)	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]
Astianpesukone <sup>f)</sup>	67 (10)	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]
Jääkaappi-pakastin <sup>f)</sup>	49 (7)	huonekalukalorimetri				Hietaniemi ym. [2000]
Huonepalo, alkuna ruotsalainen TV	48 <sup>g)</sup>	huonepalokoe				Blomqvist ym. [2004b]
Huonepalo, US TV paloi mukana	73 <sup>g)</sup>	huonepalokoe				Blomqvist ym. [2004b]
Huonepalo, ruotsal. TV paloi mukana	67 <sup>g)</sup>	huonepalokoe				Blomqvist ym. [2004b]
Kaapeli, jonka palava aines pääosin PVC-muovia <sup>h)</sup>	48	IEC 60332-3 runsahappinen				Andersson ym. [2004]
	22	vähähappinen				
Kaapeli, jonka palava aines pääosin EBA-muovia <sup>h)</sup>	46	IEC 60332-3 runsahappinen				Andersson ym. [2004]
	285	vähähappinen				

a) Factory Mutual -tutkimuslaitoksen ”Flammability Apparatus” -tutkimuslaite. Näytteen pinta-ala 100 mm × 100 mm.

b) Kartiokalorimetri, näytteen pinta-ala 100 mm × 100 mm.

c) Merkinnät GMxx ovat Tewarsonin [1995] käyttämiä nimityksiä (ei selitetty tarkemmin).

d) Kolmen laitteen koetulosten keskiarvo.

e) Suluissa ilmoitettu luku on tuottoarvon arvioitu keskihajonta.

f) Kahden laitteen koetulosten keskiarvo.

g) Tässä julkaisussa laskettu arvio: kokeissa syntyi 15,8 kg, 23,4 kg ja 21,6 kg häkää, ja palotehokäyristä voidaan päätellä, että jos palaneen materiaalin tehollinen lämpöarvo on noin 15 MJ/kg, palaneen aineen määrä oli kokeissa noin 300 kg.

h) Tuottoarvot on laskettu kaapelin muovimassaa kohden.

Hiilimonoksidin terveysvaikutukset perustuvat suurelta osin karboksyhemoglobiinin (COHb) syntyyn, mikä heikentää veren kykyä kuljettaa happea. Hiilimonoksidille altistuneen ihmisen vointi ja toimintakyky heikkenevät veren COHb-pitoisuuden noustessa seuraavasti [Gosselin ym. 1984]:

- 0–10 % COHb: ei oireita tai hengästyneisyys voimakkaassa lihasrasituksessa
- 10–20 % COHb: lievä päänsärky ja hengästyneisyys kohtuullisessa lihasrasituksessa
- 20–30 % COHb: jyskyttävä päänsärky, ärtyneisyys, emotionaalinen epätasapaino, heikentynyt arvostelukyky, muistihäiriöt ja nopea uupuminen
- 30–40 % COHb: ankara päänsärky, heikkous, pahoinvointi ja oksentelua, huimaus, näön hämärtyminen, sekavuus
- 40–50 % COHb: lisääntyvä sekavuus, aistihäiriöitä (joskus), liikkeet hyvin haparaisia, kiihtynyt hengitys
- 50–60 % COHb: tajuttomuus sekä ajoittaisia kouristeluja, sydämen nopealyöntisyys ja heikko pulssi, kalpeus ja sinisyys
- 60–70 % COHb: syvenevä tajuttomuus, virtsan ja ulosteiden pidätyskyvyttömyys
- 70–80 % COHb: syvä tajuttomuus, refleksit heikot tai puuttuvat kokonaan, hyvin heikko pulssi, epäsäännöllinen hengitys, täydellinen liikkumattomuus
- yli 80 % COHb: kuolema hengityksen pysähtymiseen.

Alhaisilla CO-pitoisuustasoilla on havaittu, että esimerkiksi 100 ppm ja 200 ppm CO-pitoisuudet nostavat veren COHb-pitoisuuden keskimäärin 4 %:iin (100 ppm) ja 6 %:iin (200 ppm) [Hinderliter ym. 1989]. Lyhyissä altistuksissa korkeille CO-pitoisuuksille syntyviä COHb-tasoja voidaan arvioida käyttäen Stewardin kaavaa

$$\frac{\text{COHb}}{\%} = 3.317 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{[\text{CO}]}{\text{ppm}} \right)^{1.036} \cdot \left( \frac{\dot{V}_b}{\text{L/min}} \right) \cdot \left( \frac{\Delta t_{\text{exp}}}{\text{min}} \right), \quad (10)$$

missä  $\dot{V}_b$  on hengitysnopeus (kevyessä työssä olevalle ihmiselle tyypillinen arvo on 25 litraa minuutissa) ja  $\Delta t_{\text{exp}}$  on altistusaika. Tämä kaava ennustaa, että esim. 1 %:n (10 000 ppm) CO-pitoisuuden hengittäminen aiheuttaisi 35 %:n COHb-tason. Usein käytetty myrkyllisyyden vertausluku eli 30 minuutin LC<sub>50</sub>-arvo urosrotille on CO:lle 6 600 ppm (kuolemat tapahtuivat vain altistuksen aikana, eivät senjälkeisen seurannan aikana) [Levin ym. 1995].

### 3.6 Vetykloridi

Klooripitoisten aineiden palaessa osa niiden sisältämästä kloorista muuntuu vetykloridiksi HCl. Veden läsnä ollessa HCl-kaasu tuottaa vetykloridihappoa (suolahappoa), joka on erittäin voimakkaasti syövyttävä aine. Vetykloridipäästöjen haitallisuus perustuu niiden syövyttävyyteen: ihmisille ja eläimille ne tuottavat tuskallista hengitysteiden ärsytystä jo varsin pienillä pitoisuuksilla. Suuremmilla pitoisuuksilla limakalvojen syöpyminen voi aiheuttaa vakavia seuraamuksia. Ihminen sietää välillä 50 ja 100 ppm (75–150 mg/m<sup>3</sup>) olevia vetykloridipitoisuuksia noin tunnin ajan, mutta suuruusluokkaa 1 000–2 000 ppm (150–300 mg/m<sup>3</sup>) olevat HCl-pitoisuudet ovat vaarallisia jo lyhytaikaisena annoksena [Sax 1984]. Vetykloridi voi syövyttävyytensä vuoksi aiheuttaa myös tuntuvia aineellisia vahinkoja.

Päästölaskelmia tehtäessä konversion voi olettaa olevan täydellinen, eli HCl-tuotto voidaan laskea tarkasteltavan aineen palamisen reaktioyhtälöstä. Esimerkiksi PVC-jauheelle on mitattu<sup>3</sup> HCl-tuotoksi 580 g/kg palanutta PVC-muovia [Mikkola & Kallonen 1994], joka on mittausten tarkkuuden puitteissa on 100 % teoreettisesta tuottoarvosta 584 g/kg (kyseiselle PVC-laadulle). Kun käytetään reaktioyhtälön mukaisista HCl-tuottoa, saadaan päästöennusteille turvallinen yläraja-arvio.

Tarkasteltaessa kokeellisesti määritettyjä HCl-tuottoarvoja on syytä pitää mielessä, että asiaan liittyy kokeellisia vaikeuksia etenkin suuren mittakaavan koesysteemeissä: poistokaasujen HCl-pitoisuuksien perusteella lasketut tuottoarviot voivat antaa liian pienen arvon, koska osa HCl:stä voi absorboitua poistoputken seinämille.

### 3.7 Hiilidioksidi sekä rikin ja typen oksidit

Hiilidioksidi CO<sub>2</sub> on veden ohella palamisen päätuote. Perssonin ja Simonsonin [1998] mukaan Ruotsissa syntyi vuonna 1994 tulipaloissa 21 000 tonnia hiilidioksidia. Tämä on kuitenkin hyvin pieni määrä (0,06 %) verrattuna polttoaineiden palamisen (20 600 000 tonnia) ja tieliikenteen kyseisenä vuonna tuottamaan hiilidioksidimäärään (15 700 000 tonnia). Siksi tulipalojen hiilidioksidiin liittyviä ympäristöongelmia voidaan pitää merkityksettöminä muiden tulipaloissa syntyvien aineiden tuottamiin ongelmiin verrattuna.

Rikkiä sisältävien aineiden palaessa niiden sisältämä rikki muuntuu pääasiassa rikkidioksidiksi SO<sub>2</sub>. Eri materiaalien rikkidioksidituottoja voidaan arvioida olettamalla, että kaikki aineen sisältämä rikki muuntuu rikkidioksidiksi. Perssonin ja Simonsonin [1998]

---

<sup>3</sup> Kartiokalorimetri, rajoittamaton hapensaanti, säteilytasot 25 kW/m<sup>2</sup> ja 50 kW/m<sup>2</sup>.



mukaan tulipaloissa syntyvän rikkidioksidin tärkein lähde on kumin palaminen, jossa syntyy noin 60 g SO<sub>2</sub>:ta yhtä kilogrammaa palanutta kumia kohden. Verrattuna muihin rikkidioksidin lähteisiin tulipaloissa syntyvät SO<sub>2</sub>-määrät ovat pieniä (esim. Perssonin ja Simonsonin [1998] tutkimuksen mukaan Ruotsissa syntyi vuonna rikkidioksidia tulipaloissa noin 100 tonnia ja polttoaineiden energiakäytössä noin 600-kertainen määrä eli 59 000 tonnia).

Typhen oksidien päästöt tulipaloissa ovat Perssonin ja Simonsonin [1998] tutkimuksen mukaan noin 40 tonnia. Verrattuna polttoaineiden (51 000 tonnia) tai tieliikenteen (172 000 tonnia) tuottamiin päästöihin tämä on vain 0,02 %. Typeä vain epäpuhtauksina sisältäville materiaaleille, kuten puu, paperi, PP, PE ja PVC, tulipalossa syntyvät NO<sub>x</sub>-tuotot ovat suuruusluokkaa 1–2 g/kg [Månsson ym. 1994]. Jos typpi kuuluu oleellisesti aineen rakenteeseen, NO<sub>x</sub>-tuotot moninkertaistuvat. Nylonin on kartiokalorimetrikeissa mitattu tuottavan noin typhenoksideita noin 5–20 g/kg [Hietaniemi ym. 1999a] ja suuren mittakaavan kokeissa noin 8 g/kg [Månsson ym. 1994]. Polyuretaanille Månsson ym. [1994] havaitsivat suuren mittakaavan palokokeissa hyvin suuren NO<sub>x</sub>-tuoton, 90 g/kg.

### 3.8 Muita tulipalossa syntyviä aineita

Edellä käsiteltyjen aineiden lisäksi tulipaloissa syntyy muutakin hyvin myrkyllisiä yhdisteitä, kuten vetysyanidi, akroleiini ja karbonyylikloridi (fosgeeni). Monesti näiden yhdisteiden määrät jäävät kuitenkin pieneksi tai ne muuntuvat ilmassa muiksi, harmittomammiksi aineiksi (esim. HCN muuntuu NO:ksi).

Vetysyanidia (HCN) syntyy typpipitoisten orgaanisten aineiden palamisessa. Vetysyanidin tappava oraalinen annos aikuiselle ihmiselle on noin 50 mg [Sullivan & Grieger 1992]. Tulipaloissa syntyvien kaasujen myrkyllisyysmallissa [Levin ym. 1990 & 1995] käytetään HCN:lle TC<sub>50</sub>-arvoa 150 ppm (170 mg/m<sup>3</sup>) (kuolemantapaukset 30 minuutin altistuksen sekä jälkitarkkailun aikana). Tulipalotilanteita simuloivissa kokeissa havaittuja vetysyanidin tuottoja on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Vetycyanidin (HCN) tuottoarvoja runsashappisessa palamisessa.

aine/tuote	HCN-tuotto (g/kg)	laite	viite
Nylon	0.4-5	CC <sup>a)</sup> , 50 kW/m <sup>2</sup>	Hietaniemi ym. [1999A]
	2.6	CC, 50 kW/m <sup>2</sup>	Mikkola & Kallonen [1994]
	1.5	LSE <sup>b)</sup>	Månsson ym. [1994]
Metyyliparationi <sup>c)</sup>	11	CC, 25 kW/m <sup>2</sup>	Mikkola & Kallonen [1994]
	17	CC, 50 kW/m <sup>2</sup>	Mikkola & Kallonen [1994]
CNBA	n. 5-15	CC, 50 kW/m <sup>2</sup>	Hietaniemi ym. [1999A]
Polyuretaani (PU)	14±4 <sup>d)</sup>	pyrolyysiuuni	Duquesne ym. [2000]
PU ja ammoniumpolyfosfaatti-pinnoite	5±2 <sup>e)</sup>	pyrolyysiuuni	Duquesne ym. [2000]
PU	1.8	LSE	Månsson ym. [1994]

a) Kartiokalorimetri.

b) Suuren mittakaavan palokokeet (Large Scale Experiments).

c) Tuholaismyrkky. d) CO-tuotto 250±80 g/kg, minkä mukaan palaminen on ollut varsin epätäydellistä.

e) CO-tuotto 50±20 g/kg, minkä mukaan palaminen on ollut suhteellisen täydellistä.

Akroleiinia syntyy epätäydellisessä palamisessa. Sen haitallinen vaikutus johtuu sen ärsyttävästä vaikutuksesta hengitystiehyeisiin ja keuhkoihin. Jo varsin pienten akroleiinipitoisuuksien, ~ 0.1 ppm, tiedetään vaikuttavan hengityselimiin [Ward 1999]. Viitteessä IARC [1985] mainitaan akroleiinin aiheuttavan vakavaa keuhkoärsytystä 3 ppm:n pitoisuudessa (vastaa 7 mg/m<sup>3</sup>); 10 minuutin pituisen altistuksen 350 mg/m<sup>3</sup> (150 ppm) akroleiinipitoisuudelle on havaittu olevan tappava. Tulipaloissa syntyvistä akroleenimääristä ei juurikaan ole saatavilla tietoa.

Karboonylikloridia eli fosgeeniä (CCl<sub>2</sub>O) voi syntyä joidenkin klooripitoisten yhdisteiden palamisen yhteydessä. Se vaikuttaa voimakkaan ärsyttävästi hengitysteihin ja keuhkoihin aiheuttaen riittävän korkeana annoksena tukehtumisen (sitä käytettiin taistelukasuna 1. maailmansodassa). Fosgeenipitoisuudet, jotka ovat suurempia kuin 250 mg/m<sup>3</sup> (61 ppm), saattavat olla kohtalokkaita, jos altistus kestää pidempään kuin puoli tuntia. Jos fosgeenipitoisuus on 3 000–5 000 mg/m<sup>3</sup> (730–1 220 ppm), kuolema seuraa muutamassa minuutissa [Thienes & Haley 1972]. Tulipaloissa syntyvistä fosgeenimääristä ei juurikaan ole saatavilla tietoa.

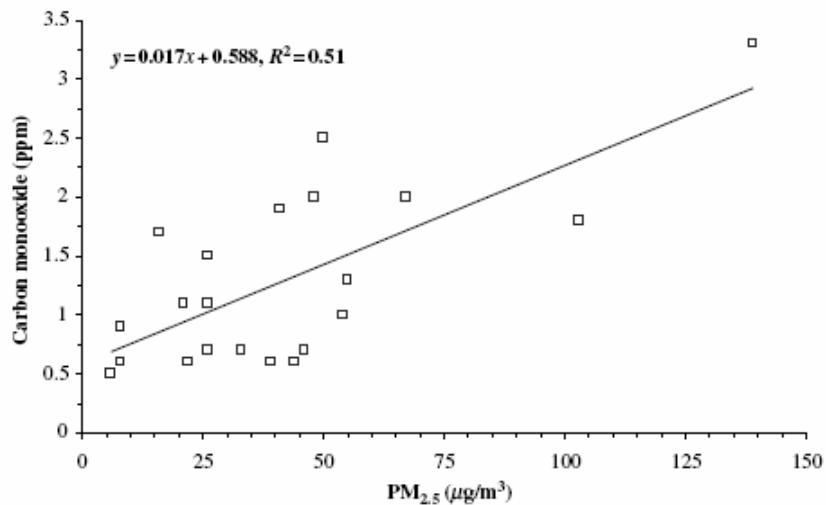
## 3.9 Korrelaatioita tulipaloissa syntyvien päästöjen välillä

### 3.9.1 Hiukkaspäästöt ja hiilimonoksidi

Tyypillisemmät hiukkaskoot, joita eri tutkimuksissa on mitattu, ovat  $PM_{10}$  ja  $PM_{2.5}$ , joista ensin mainittujen aerodynaaminen läpimitta oli 10  $\mu m$  ja jälkimmäisten 2,5  $\mu m$ . Hiukkaset ovat pääosin hiiltä ja keskeisiä päästöjä puun poltossa.

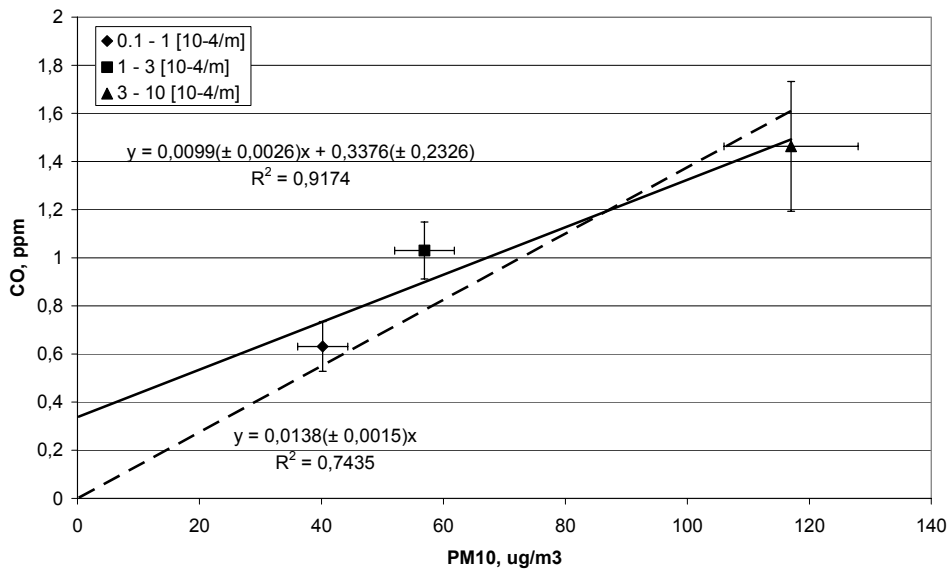
Parkin ja Leen kokeessa [2003] tutkittiin 23 asunnon sisäilman hiukas- ja CO-pitoisuuksia puu-uunien lämmittämisen aikana. Tutkimuksessa kerättiin kahdenkokoisia hiukkasia: havaittiin, että  $PM_{2.5}$ -hiukkasten ja CO-päästöjen välillä oli korrelaatiota.

Kuvan 7 regressioyhtälöstä voidaan laskea, että  $PM_{2.5}$ -hiukkasia ollessa 25  $\mu g/m^3$  on vastaava CO-pitoisuus noin 1 ppm. Muuttamalla CO-pitoisuuden massayksiköksi (1 ppm = 1,16  $mg/m^3$ , kun  $T = 20\text{ }^\circ C$ ) saadaan hiukkastuotoksi noin 2,12 %. Kaiken kaikkiaan CO/ $PM_{2.5}$ -suhde oli noin 35 ja CO/ $PM_{10}$ -suhde noin 11 – eli läpimitaltaan suurempia hiukkasia syntyi enemmän.  $PM_{10}$ -hiukkasten ja CO-pitoisuuden välillä ei havaittu korrelaatiota.



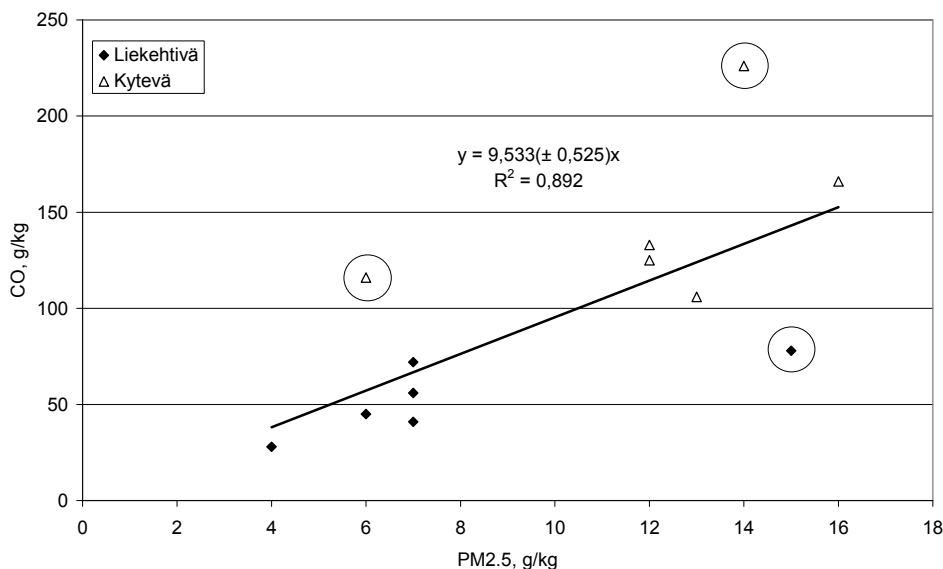
Kuva 7.  $PM_{2.5}$ -hiukkasten ja CO-pitoisuuden välinen korrelaatio. Tutkimuksessa arvot on kerätty huoneistojen sisäilmasta puu-uunien lämmityksen aikana [Park & Lee 2003].

Khalilin ja Rasmussenin [2003] tutkimuksessa kerättiin mm.  $PM_{10}$ -hiukkasia kaupunkiympäristöstä talviaikaan. Mitattujen CO- ja hiukkasarvojen välille saatiin hyvä korrelaatio, ks. kuva 8. CO/ $PM_{10}$ -suhde oli noin 20 ja  $PM_{10}$ -hiukkastuotto vastaavasti noin 5 %.

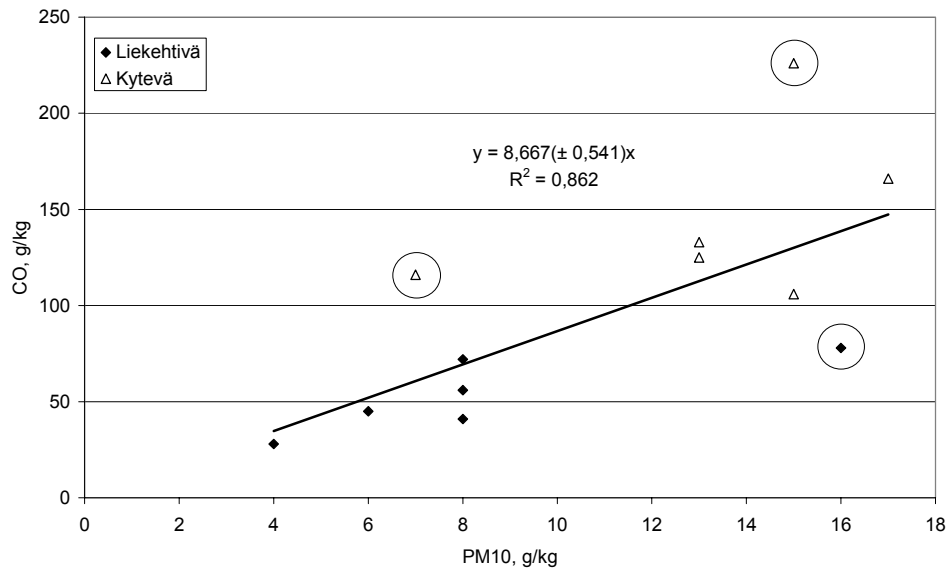


Kuva 8. Valon sirontakertoimen (selite) eri arvoilla mitatut ympäristön hiukas- ja CO-päästöarvot talviaikaan. Päästöt ovat peräisin mm. puukäyttöisistä lämmittimistä. Yhtenäinen viiva antaa hieman paremman korrelaatiokertoimen [Khalil ja Rasmussen 2003].

EPA:n teoksessa [1996] on kerätty eri lähteistä mm. kulopalojen aikana kerättyjä CO- ja hiukaspitoisuuksia. Pääosin havupuista ja pensaista saaduista mittausarvoista nähdään, että molemmilla sekä PM<sub>10</sub>- että PM<sub>2,5</sub>-hiukkasilla on havaittavissa korrelaatiota vastaavien CO-päästökertoimien kanssa, ks. kuvat 9 ja 10. Päästökertoimista voidaan laskea hiukkasten tuottoprosentti, joka molemmille hiukkasille on noin 10 %.



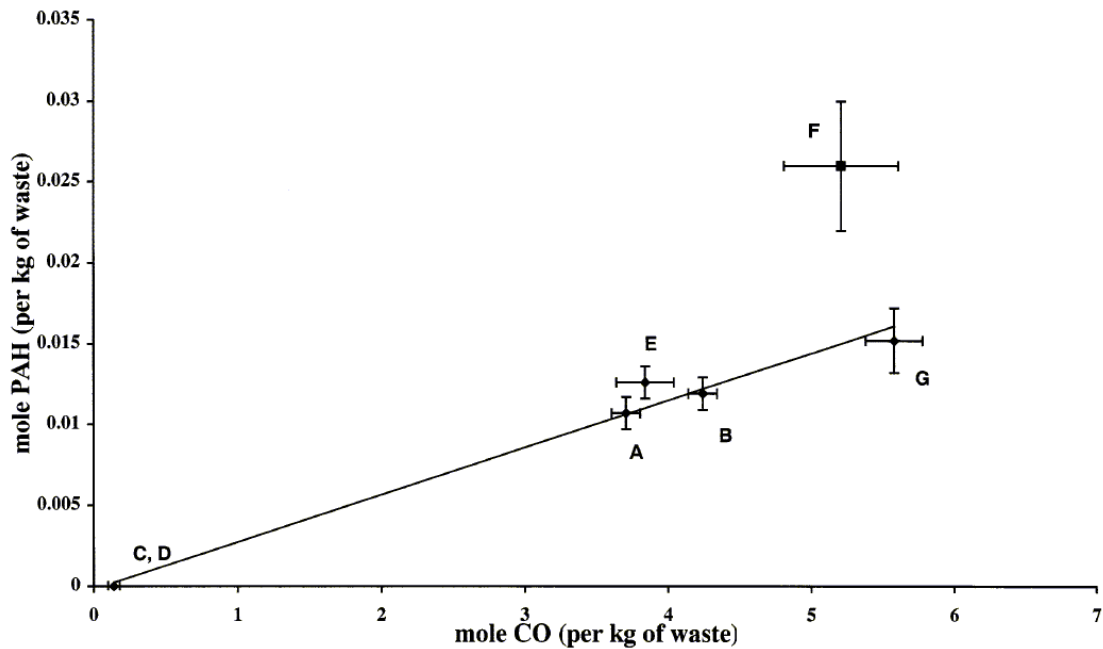
Kuva 9. Kulopaloista kerättyjen havupuiden ja pensaiden päästökertoimet CO:lle ja PM<sub>2.5</sub>-hiukkasille. Renkain ympyröidyt arvot eivät ole suoran sovituksessa mukana [EPA 1996].



Kuva 10. Kulopaloista kerättyjen havupuiden ja pensaiden päästökertoimet CO:lle ja PM10-hiukkasille. Renkain ympyröidyt arvot eivät ole suoran sovituksessa mukana [EPA 1996].

### 3.9.2 Hiilimonoksidi ja PAH-yhdisteet

PAH-yhdisteiden muodostumisen on havaittu korreloivan ainakin jossain määrin hiilimonoksidin muodostumisen kanssa [esim. Khalfi ym. 2000], mikä sinänsä ei ole yllättävää, koska molemmat ovat epätäydellisen palamisen tuotteita. Hiilidioksidin muodostumista on tutkittu kuitenkin paljon enemmän kuin PAH-yhdisteiden syntymistä, ja siksi CO:n tuottoarvoja on saatavilla enemmän kuin vastaavia PAH-yhdisteiden tietoja. Hiilimonoksidin ja PAH-tuottojen välistä vastaavuutta voidaan käyttää hyväksi arvioitaessa syntyvien PAH-yhdisteiden määrää tapauksissa, joissa mitattua PAH-tuottodataa ei ole saatavilla.



Kuva 11. PAH-yhdisteiden ja hiilimonoksidin välinen korrelaatio 7 puupohjaiselle näytteelle: A – puukuituja, B – lisäaineita sisältäviä puukuituja, C – puukuitulevy, D – lisäaineita sisältävä puukuitulevy, E – laminoitu puu, F – laminoimaton puu ja G – silputtua jätepuuta (näytteiden paino n. 0,7 g, uunin lämpötila 954 °C). Lähde: Khalfi ym. [2000].

Kuvassa 11 on esitetty Khalfi ym. [2000] esittämä korrelaatio hiilimonoksidin ja PAH-yhdisteiden tuottojen välillä mooleina ilmaistuna<sup>4</sup>. Kuvaan piirretystä suorasta voidaan lukea, että noin 5 moolia hiilimonoksidia vastaa noin 0,015 moolia PAH-yhdisteitä. Näytteiden eri PAH-yhdisteiden osuuksista voidaan laskea, että yksi mooli kyseisiä PAH-yhdisteitä painaa noin 180 g. Siten massasuhteina ilmaistuna PAH-tuoton ja CO-tuoton osuus on noin  $(0,015 \text{ moolia PAH} \times 180 \text{ g/mol}) / (5 \text{ moolia CO} \times 28 \text{ g/mol}) = 2,7 \text{ g} / 140 \text{ g} = 2 \%$ . Haitallisimman PAH-yhdisteen, bentso(a)pyreenin, mooliosuus kaikista analysoiduista PAH-yhdisteistä oli noin 3 %; sen tuoton suhteessa CO-tuottoon voidaan laskea olleen noin  $(3 \% \times 0,015 \text{ moolia} \times 252 \text{ g/mol}) / (5 \text{ moolia CO} \times 28 \text{ g/mol}) = 0,11 \text{ g B(a)P} / 140 \text{ g CO}$  eli noin 0,1 %.

Khalfin ym. [2000] polttokokeissa syntyneen CO:n massa oli siis noin 50-kertainen PAH-yhdisteiden ja noin 1 000-kertainen bentso(a)pyreenin massa verrattuna. Nämä tulokset ovat samaa suuruusluokkaa kuin Simonsonin [2000] raportin luvuista johdettavissa olevat CO/PAH- ja CO/B(a)P-lukemat: yksittäisten televisioiden polttokokeissa suhde CO/PAH oli noin 15 ja suhde CO/B(a)P noin 1 150 sekä huonepaloissa CO/PAH

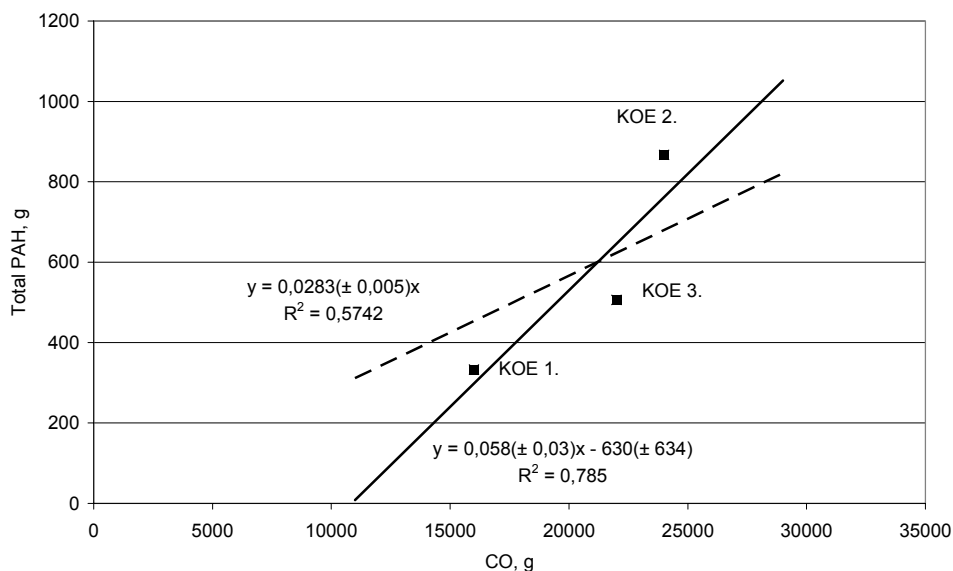
<sup>4</sup> Kuvaan piirretyn suoran yhtälö on  $y = 0,0029x - 0,00025$ , missä y vastaa pystyakselin arvoa (PAH) ja x vaaka-akselin arvoa (CO).

oli noin 30–70 ja CO/B(a)P oli noin 2 000–6 000. Näiden arvojen perusteella PAH-yhdisteitä syntyy suhteessa häkään paljon enemmän tulipaloissa kuin esim. energiantuottamiseen tähtäävässä polttotoiminnassa: esim. bioenergiaa käyttävässä talonlämmityksessä on suhteen CO/PAH havaittu olevan 800–40 000 [Vierle ym. 1999].

Anderssonin ym. [2004] tutkimuksessa poltettiin PVC- ja EBA- (etyyleeni- ja butyyliakrylaatti) pohjaisia kaapeleita. Massasuhteelliset PAH/CO-tuottoarvot runsashappisessa kokeessa olivat 0,9 % PVC-kaapelille ja 1,4 % EBA-kaapelille. Vastaavat arvot vähähappisessa kokeessa olivat noin puoli prosenttiyksikköä pienemmät. Vaarallisen B(a)P:n tuottoarvot olivat PVC-kaapelille noin 0,02 %:n luokkaa ja kymmenen kertaa pienemmät EBA-kaapelille. CO-päästöjä syntyi PAH-päästöihin nähden noin 100-kertainen määrä, ja CO/B(a)P-päästöjen suhde oli PVC kaapelille 5 000-kertainen mutta EBA-kaapelille 30 000-kertainen runsashappisissa palokokeissa.

Vierlen ym. [1999] sekä Anderssonin [2004] tutkimuksissa ei havaittu korrelaatiota PAH- ja CO-pitoisuuksien välillä, mutta Blomqvistin ym. [2004] tutkimuksesta saatujen tulosten voidaan havaita korreloivan, ks. kuva 12.

Suoran sovituksen mukaan (ks. kuva 12) vastaavat tuottoarvot (PAH/CO) kokeille 1, 2 ja 3 massasuhteina ilmaistuna ovat 2,08, 3,61 ja 2,30 %. B(a)P-arvoille laskettuna tuottoarvot ovat vastaavasti 0,022, 0,052 ja 0,016 %. B(a)P-pitoisuudet kerätyistä kaikista PAH-päästöistä olivat 0,71, 1,08 ja 1,43 %.

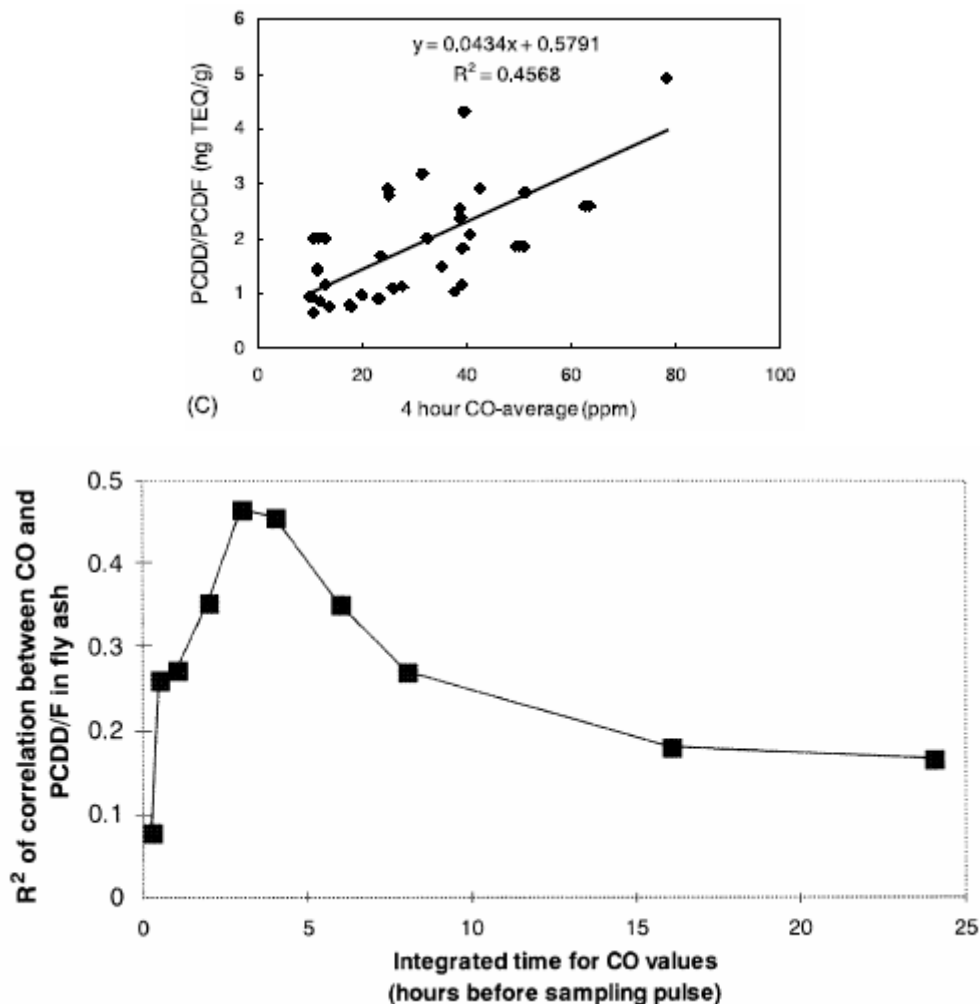


Kuva 12. Yksittäisten huonepalokokeiden [Blomqvist ym. 2004] CO- ja PAH-päästöarvot (pisteet) sekä niihin sovitetut suorat yhtälöineen. Suluissa ilmoitettu luku on kertoimen virhe. Kussakin kokeessa palavaa materiaalia oli noin 550 kg (mm. kirjahylly, sohva, EU/U.S-tyylinen televisio). Paloskenariota vaihdeltiin eri kokeissa.

### 3.9.3 Hiilimonoksidi ja dioksiinit

Dioksiinien syntymistä on tutkittu verrattain paljon, mutta useimmista tutkimuksista puuttuvat hiilimonoksidiarvot. Dioksiineja syntyy mm. kloorin ja hiilen palamisen seurauksena, vaikkakin arvot esim. puun poltosta ovat usein hyvin pieniä. Viimeaikainen mielenkiinto on kohdistunut jätteen poltossa syntyvien päästöjen tutkimiseen, koska päivittäin näissä uuneissa poltetaan jätettä satojen tonnien päivävuuhdilla.

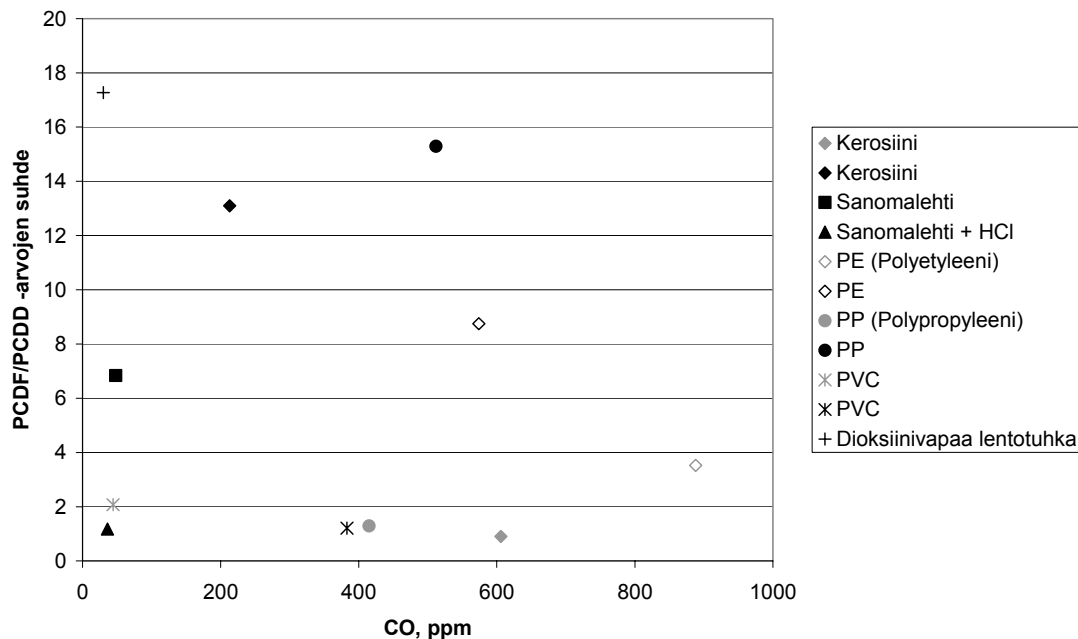
Weberin ym. [2002] kokeessa kerättiin PCDD/PCDF- ja CO-näytteitä kunnallisen jätteenpolttouunin suodatinpussista. PCDD/PCDF- ja CO-arvojen havaittiin korreloivan parhaiten 4 tunnin CO-pitoisuuden aikakeskiarvoistuksella (kuva 13). Muilla aikaväleillä ei korrelaatiota esiintynyt. Tämä saattoi johtua mm. päästöjen kulkeutumisajasta mitauskohtaan sekä uunin poltto-ominaisuudesta [Weber ym. 2002].



Kuva 13. Mittaustuloksista saadun  $R^2$ -korrelaatiokertoimen ja CO-pitoisuuden aikakeskiarvostuksen välinen riippuvuus (alhaalla). Ylhäällä on esitetty 33 kerätyn PCDD/PCDF-näytteen ja 4 tunnin CO-pitoisuuden aikakeskiarvon välinen korrelointi. PCDD/PCDF-arvot mitattiin neljän viikon ajalta [Weber ym. 2002].



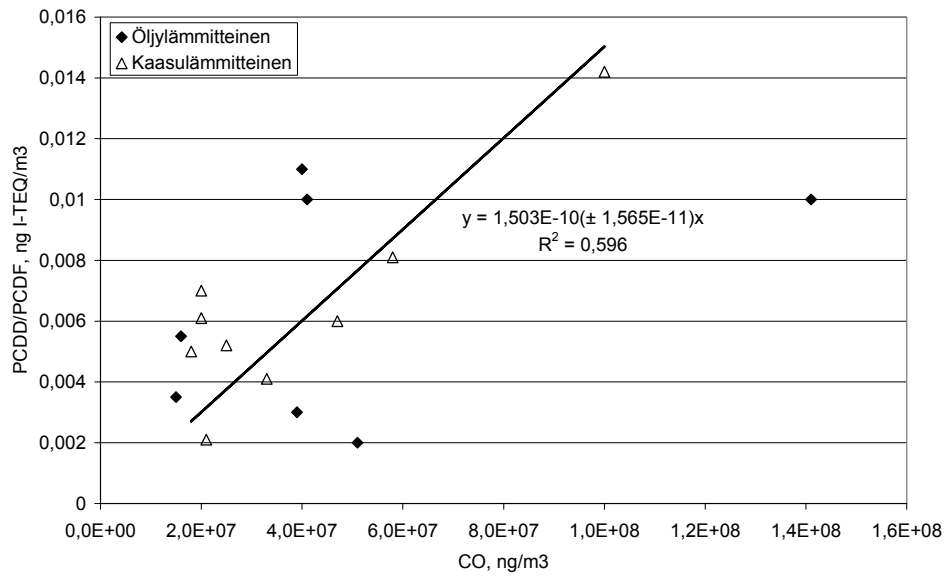
Takasugan ym. [2000] tutkimuksessa havaittiin dioksiinivapaan tuhkan toimivan katalyyttinä dioksiinien synnylle. PCDD- ja PCDF-päästöt olivat noin 10 kertaa suurempia, kun jätteenpoltossa käytettiin dioksiinivapaata tuhkua. Tässä tutkimuksessa ei havaittu korrelaatiota dioksiinin ja CO-arvojen välillä.



Kuva 14. Mitattujen PCDD- ja PCDF-arvojen suhteen esittäminen CO-pitoisuuden funktiona. Mustat pisteet ovat kokeita, joissa käytettiin dioksiinivapaata tuhkua katalyyttinä. Arvot on kerätty lähteestä Takasuga ym. [2000].

Kuvasta 14 voidaan nähdä, että PCDF-päästöjä syntyy PCDD-päästöihin nähden noin 1–18-kertainen määrä. Ohtan ym. [2001] tutkimuksessa, jossa poltettiin PVDC (polyvinylideenikloridi) -kalvoa, PCDD ja PCDF -arvojen suhde liikkui noin 0,3 ja 12 välillä suurimmassa osassa kokeita. Myöskään tässä tutkimuksessa ei CO- ja PCDF/PCDD-arvojen välillä havaittu korrelaatiota.

Vierlen ym. tutkimuksesta [1999] voitiin todeta, että CO/PCDD-suhde liikkui noin  $10^4$ – $10^8$  kertaluokkaa olevien arvojen välillä, kun poltettiin sekä haketta että pellettejä. Pfeifferin ym. [2000] tutkimuksessa sekä öljyllä että kaasulla toimivien lämmittimien hiilimonoksidi- ja PCDD/PCDF-arvojen suhde oli noin  $10^9$  luokkaa ja puukäyttöisille lämmittimille  $10^7$  luokkaa. Tutkimuksessa oli mukana 70-luvun ja 90-luvun lämmittimiä. Tuloksista voitiin havaita kaasukäyttöisten lämmittimien CO- ja PCDD/PCDF-päästöjen hienoinen korrelaatio, ks. kuva 15.



Kuva 15. Kaasu- ja öljykäyttöisten lämmittimien CO- ja PCDD/PCDF-päästöt. Kaasukäyttöisillä lämmittimillä on havaittavissa hienoinen korrelaatio päästöarvojen kesken. Arvot on saatu Pfeifferin ym. [2000] tutkimuksesta.

## 4. Päästöjen kulkeutuminen

Tässä luvussa esitetään joitain esimerkkejä edellä kuvattujen päästöjen lähde-termimallin sekä niiden leviämistä kuvaavan mallin käytöstä.

Päästöjen leviämisen laskentamalliksi on valittu McGrattanin ym. [1997] National Institute of Standards and Technology -laitoksessa (NIST, USA) kehittämä ALOFT<sup>FT</sup>-malli ja sen mukaan tehty tietokoneohjelma (A Large Outdoor Fire plume Trajectory – Flat Terrain -malli). Syyt tämän mallin valintaan liittyvät puhtaasti käytännöllisiin tekijöihin, eli 1) malli on saatavilla maksutta NISTin www-sivuilta, 2) ohjelmaa on helppo käyttää ja 3) sen sisäänrakennettujen piirtorutiinien laskennan tulokset on helppo esittää graafisesti.

Ohjelman laskemat pitoisuusarvot kuvaavat yhden tunnin keskiarvoa, mikä on ohjelmaan sisäänrakennettu piirre, jota käyttäjä ei pääse muuttamaan. Jos kohde ei pala yhtä tuntia, on tuloksia tulkittaessa laskettuja pitoisuuksia vähennettävä todellisen paloajan ja ALOFT<sup>TM</sup>-ohjelma 1 tunnin laskenta-ajan suhteella.

### 4.1 Leviämisen laskentaohjelman kuvaus

ALOFT-ohjelma poikkeaa monista muista päästöjen leviämismalleista siinä, että se on deterministinen malli, ei empiirinen malli. Käytännössä tämä merkitsee sitä, että ALOFT-malli laskee päästöjen jakautumisen palosta leviävässä virtauksessa lähtien virtausta kuvaavista perusyhtälöistä, kun monissa muissa malleissa päästöjen pitoisuusjakauman oletetaan noudattavan gaussista jakaumaa. Perusoletus, jolla virtausyhtälöiden ratkaiseminen on ALOFT-mallissa tehty käytännössä mahdolliseksi, on vain suurten pyörteiden liikettä tarkastelevan LES-approksimaation käyttö (Large-Eddy Simulation).

ALOFT-ohjelman oleelliset syöttöparametrit on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. ALOFT<sup>TM</sup>-ohjelman syöttöparametreja.

parametri	yksikkö	kommentti
<i>Laskenta-alueen ja ilmakehän ominaisuuksien määrittely</i>		
Downwind distance	km	Päästöjen pitoisuuksien laskenta-alueen pituus (etäisyys palosta tuulen suuntaan)
Wind speed <sup>1)</sup> u	m/s	Päästöjen pystysuuntaisella hajonta-alueella vaikuttava keskimääräinen tuulennopeus. Sallitut arvot: 2 m/s–15 m/s.
Surface wind speed <sup>1)</sup> u <sub>s</sub>	m/s	Maanpinnalla vaikuttavan tuulen nopeus. Sallitut arvot: 1 m/s–7,5 m/s.
Lateral Wind Standard Deviation Over Land $\sigma_\phi$ & Vertical Wind Standard Deviation Over Land $\sigma_\theta$	m/s	Määrittyvät seuraavien ilmakehän stabiilisuutta kuvaavien Pasquill-Gifford -kategorioiden mukaan: A–B (erittäin – kohtuullisen epästabiili): $\sigma_\theta = 23^\circ$ , $\sigma_\phi = 14^\circ$ B (kohtuullisen epästabiili): $\sigma_\theta = 20^\circ$ , $\sigma_\phi = 12^\circ$ B–C (kohtuullisen – hieman epästabiili): $\sigma_\theta = 18^\circ$ , $\sigma_\phi = 11^\circ$ C (hieman epästabiili): $\sigma_\theta = 15^\circ$ , $\sigma_\phi = 10^\circ$ C–D (hieman epästabiili – neutraali): $\sigma_\theta = 13^\circ$ , $\sigma_\phi = 8^\circ$ D (neutraali): $\sigma_\theta = 10^\circ$ , $\sigma_\phi = 6^\circ$ E (hieman stabiili): $\sigma_\theta = 5^\circ$ , $\sigma_\phi = 3^\circ$ F (kohtuullisen stabiili): $\sigma_\theta = 2.5^\circ$ , $\sigma_\phi = 2^\circ$ Sallitut arvot: $2^\circ$ – $7^\circ$ .
Lapse rate	°C/km	Määrittelee, kuinka lämpötila alenee korkeuden kasvaessa. Voidaan valita ilmakehän stabiilisuuden ALOFT <sup>TM</sup> -ohjelman valikosta.
Surface temperature	°C	Lämpötila maan pinnalla.
<i>Palon ja päästöjen määrittely</i>		
Fire area	m <sup>2</sup>	Ympyrän muotoiseksi oletetun palon palava pinta-ala. Sallitut arvot: 25 m <sup>2</sup> –1 000 m <sup>2</sup> . Yli 1 000 m <sup>2</sup> palo voidaan toteuttaa määrittelemällä useita vierekkäisiä paloja.
Heat release rate per unit area, HRR <sup>''</sup>	MW/m <sup>2</sup>	Paloteho päästöjä tuottavan pinnan yksikköpinta-alaa kohden. Päästöjä tuottavana pinta-alana allaspalossa palava pinta-ala ja rakennuspalossa aukot, josta savukaasut purkautuvat ulos. Sallitut arvot: 0 MW/m <sup>2</sup> –5 MW/m <sup>2</sup> .
Radiative fraction $\chi_r$	-	Säteilemällä kuljettava osuus palotehosta HRR <sup>''</sup> .
Burning rate per unit area, BR <sup>''</sup>		Tulipalossa kuluvan massan muutosnopeus päästöjä tuottavan pinnan yksikköpinta-alaa kohden. Päästöjä tuottavana pinta-alana allaspalossa palava pinta-ala ja rakennuspalossa aukot, josta savukaasut purkautuvat ulos. Suureita HRR <sup>''</sup> ja BR <sup>''</sup> yhdistää tehollinen lämpöarvo ECH = HRR <sup>''</sup> /BR <sup>''</sup> (MJ/kg). Sallitut arvot: 0 kgs <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> – 1 kgs <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> .
PM10	g/kg	< 10 µm suuruisten hiukkasten osuus.
PM2.5	g/kg	< 2,5 µm suuruisten hiukkasten osuus.
CO <sub>2</sub>	g/kg	Palavan aineen CO <sub>2</sub> -tuotto.
CO	g/kg	Palavan aineen CO-tuotto.
SO <sub>2</sub>	g/kg	Palavan aineen SO <sub>2</sub> -tuotto.
VOC	g/kg	Palavan aineen VOC-tuotto (VOC = volatile organic compounds, eli haihtuvat orgaaniset yhdisteet)
User defined emission factors (3 kpl)	käyttäjä voi valita	Käyttäjä voi valita kolme päästökomenttia. Tulokuvien tulkinta riippuu valituista yksiköistä. Jos käyttäjä valitsee yksiköksi g/kg, ALOFT <sup>TM</sup> :n laskemat päästöt ovat yksiköissä µg/m <sup>3</sup> . Jos tuottoyksikkö on mg/kg, päästöjen pitoisuuden yksikkö on ng/m <sup>3</sup> ja jos tuotto ilmaistaan yksiköissä µg/kg, pitoisuuden yksikkö on pg/m <sup>3</sup> .

1) Syötteenä annetaan vain toinen tuulen nopeuden määrittelevistä parametreista.

## 4.2 Laskentaesimerkki: allaspalot tai allaspalona kuvattavissa olevat palot

### 4.2.1 Palavan nesteen allaspalo

Ensimmäisenä tapauksena tarkastellaan Porvoon Kilpilahdessa sijaitsevalla öljynjalostamolla 23.3.1989 sattunutta paloa (Nesteen palo 1989). Kyseinen päivä oli tyypillinen alkukevään päivä: lämpötila oli nollan tienoilla, ilma pilvinen ja tuulinen (tuulen nopeus 10 m/s). Seuraavassa esitetään useita tapausta koskevia laskuesimerkkejä. Esimerkissä A on käytetty parametriarvoja, jotka kuvaavat kyseisen paloa sekä palamisen ja olosuhteiden mukaan. Esimerkeissä B–F on tarkasteltu, miten päästöjen kulkeutuminen muuttuu, kun palamista tai ympäristöolosuhteita kuvaavia parametriarvoja muunnellaan. Tapauksessa B on tarkasteltu, miten tilanne olisi muuttunut, jos tuulen nopeus olisi ollut 2 m/s (täysin tyynä tapausta ei ALOFT™-ohjelmalla voi laskea). Tapauksessa C on tarkasteltu, miten päästöt olisivat levinneet, jos ilma olisi ollut aurinkoinen. Tapauksessa D on tutkittu, miten inversiokerros 200 m:n korkeudella vaikuttaa päästöjen leviämiseen: tilanteeksi on oletettu kirkas talvipäivä, jona lämpötila ja tuulen nopeus maan pinnalla ovat  $-20\text{ °C}$  ja 5 m/s. Lämpötilan oletetaan nousevan lineaarisesti  $0\text{ °C}$ :seen 200 m korkeudella ja laskevan tämän jälkeen lineaarisesti siten, että 500 m:n korkeudessa lämpötila on  $-20\text{ °C}$ . Tämän jälkeen lämpötilan oletetaan olevan vakio 2 000 m:iin asti. Tapauksessa E on tarkasteltu tilannetta, jossa palamisen tehokkuus on vain puolet esimerkin A palamistehokkuudesta.

Palava kohde oli halkaisijaltaan 52 m (pinta-ala  $2\,124\text{ m}^2$ ) suuruinen isoheksaanisäiliö, joka paloi allaspalona. Keskimäärin palamisnopeus vaihteli välillä 600 ja  $1\,000\text{ m}^3/\text{h}$  eli  $0,17\text{--}0,28\text{ m}^3/\text{s}$ . Koska isoheksaanin tiheys on  $660\text{ kg}/\text{m}^3$  [Uvarov ym. 1979], vastaa tämä palamisnopeus massankulutusnopeutta  $110\text{--}180\text{ kg}/\text{s}$ , mikä voidaan lämpöarvoa käyttäen muuntaa palotehoksi. Jos lämpöarvon oletetaan olevan  $40\text{ MJ}/\text{kg}$  (tyypillinen arvo hiilivetynesteille), palotehon voidaan arvioida olleen keskimäärin  $4\,400\text{--}7\,300\text{ MW}$ . Alempi näistä arvoista on lähellä yksinkertaisen palavan pinta-alan suuruuteen perustuvan arviointitavan (2 MW per neliömetri) antamaa tulosta  $4\,250\text{ MW}$ . Esimerkkilaskuissa A–E on käytetty seuraavia palon suuruutta kuvaavia arvoja:  $\text{HRR}'' = 2\text{ MW}/\text{m}^2$ ,  $\chi_r = 0,3$  ja  $\text{BR}'' = 0,05\text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Tapauksessa F käytettiin arvoa  $\text{HRR}'' = 2\text{ MW}/\text{m}^2$ . Tapauksissa A–E on kemikaalien tuottoarvoille käytetty suurena altaana palavalle öljylle tyypillisiä arvoja [McGrattan ym. 1997]. PAH-yhdisteiden tuottoarvo,  $0,6\text{ g}/\text{kg}$ , on arvioitu siten, että sen on oletettu olevan tekijällä 50 CO-tuottoa pienempi. Tapauksessa F on palamisen epätäydellisyyden nostavan hiukkasten tuottoa tekijällä 1,5 ja CO-tuoton on arvioitu nousevan noin kolminkertaiseksi,  $100\text{ g}/\text{kg}$ ; VOC- ja PAH-tuottojen on arvioitu lisääntyvän samassa suhteessa kuin CO-tuoton eli arvoon  $2\text{ g}/\text{kg}$ . Hiukkaspäästöjä tarkastellaan alle  $10\text{ }\mu\text{m}$  suuruisten hiukkasten (PM10) määrällä. Eri tapauksien laskentaparametrit on koottu taulukkoon 10.

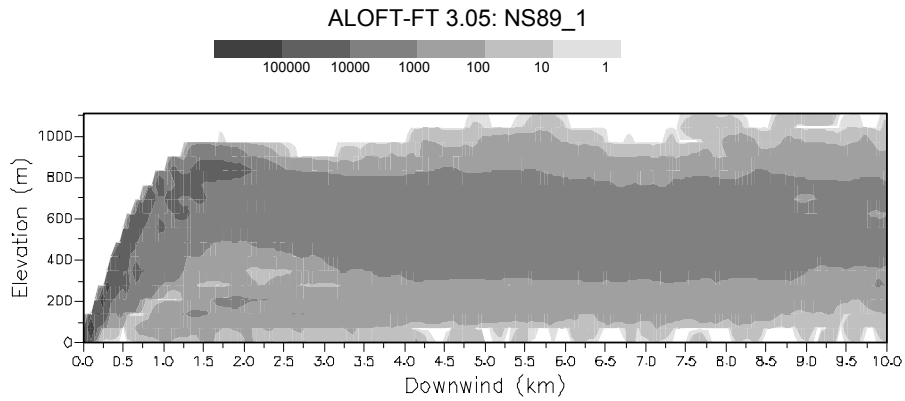
Koska palavan alueen pinta-ala, 2 124 m<sup>2</sup>, on suurempi kuin ALOFT<sup>TM</sup>-ohjelman suurin palon pinta-ala, 1 000 m<sup>2</sup>, laskennat toteutettiin käyttäen kolmea lähekkäistä paloa, joiden alat ovat 1 000 m<sup>2</sup> (palot 1 ja 2) ja 124 m<sup>2</sup> (palo 3). Palojen 1 ja 2 tuulensuuntainen (x-suunta) etäisyys toisistaan on 26 m, samoin kuin myös tuulensuuntaa kohtisuorassa olevaan suuntaa (y-suunta). Palon 3 etäisyys palosta 1 on 18 m x-suuntaan ja -18 m y-suuntaan.

*Taulukko 10. Esimerkki 1: halkaisijaltaan 2 500 m olevan öljyaltaan palon päästöjen syntymis- ja leviämislaskennan parametrit. Tapaus A vastaa todellisia tapahtumalolosuhteita, ja tapauksissa B–E on muunneltu olosuhteita tai palamista kuvaavia parametrioja niiden vaikutuksen demonstroimiseksi.*

parametri	arvo					yksikkö
	A	B	C	D	E	
Downwind distance	10	10	10	10	10	km
Wind speed u	10	2	2	5	10	m/s
Pasquill-Gifford -stabiilisuuskategoria	D	C	A-B	inversiokerros 200 m:ssä	D	
$\sigma_\phi$	10	15	23	15	10	m/s
$\sigma_\theta$	6	10	14	15	6	
Lapse rate	0	-3	-9	0-200 m: +100 200-500 m: -67 500-2000 m: 0	0	°C/km
Surface temperature	0	0	0	-20	0	°C
Fire area	(1000+ 1000 +124) m <sup>2</sup>	(1000+ 1000 +124) m <sup>2</sup>	(1000+ 1000 +124) m <sup>2</sup>	(1000+ 1000 +124) m <sup>2</sup>	(1000+ 1000 +124) m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>
HRR <sup>o</sup>	2	2	2	2	1	MW/m <sup>2</sup>
$\chi_r$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
BR <sup>o</sup>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	kg/(m <sup>2</sup> s)
PM10	130	130	130	130	195	g/kg
CO <sub>2</sub>	2810	2810	2810	2810	1405	g/kg
CO	30	30	30	30	100	g/kg
SO <sub>2</sub>	3	3	3	3	3	g/kg
VOC	5	5	5	5	17	g/kg
PAH	0.6	0.6	0.6	0.6	2	g/kg

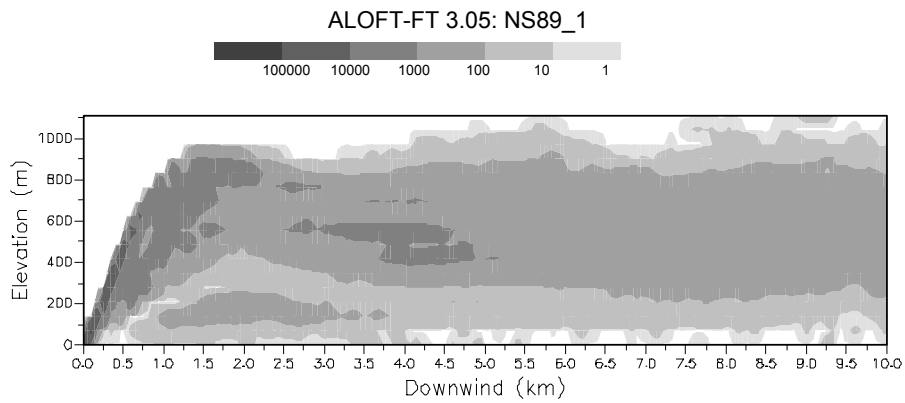
Tapauksen A laskennan tuloksia on esitetty kuvassa 16. Eri tapauksien eroja voidaan tarkastella kuvasta 17.

a) PM10



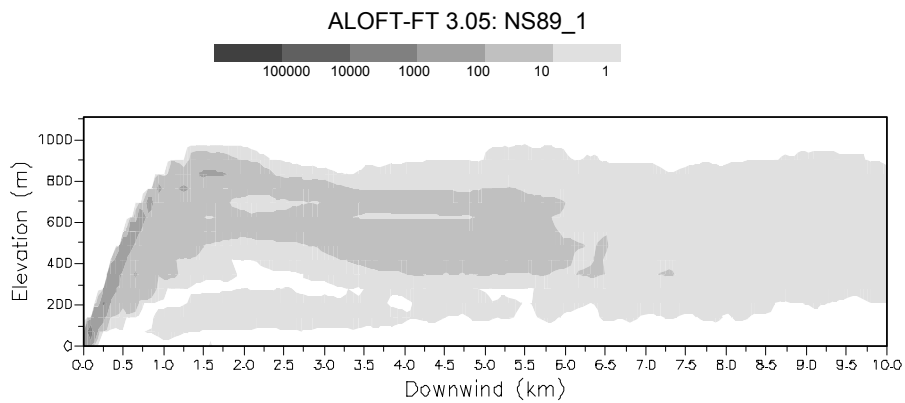
Smoke Particulate PM10 Concentration (micrograms/cubic meter - one hr avg) Vertical Plane, 0 km Crosswind

b) CO



Carbon Monoxide Concentration (micrograms/cubic meter - one hr avg) Vertical Plane, 0 km Crosswind

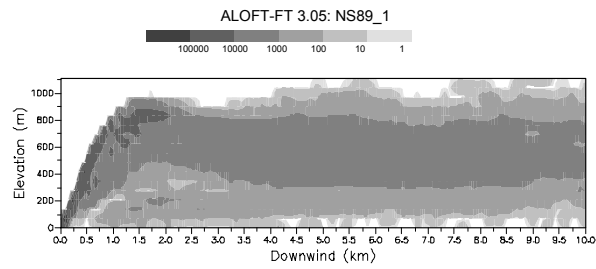
c) PAH



PAH Concentration ( $\mu\text{m}/\text{m}^3$  - one hr avg) Vertical Plane, 0 m Crosswind

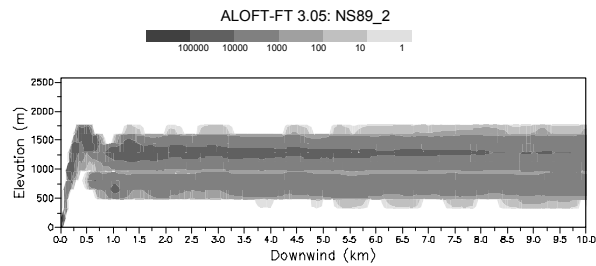
Kuva 16. Päästöjen leviäminen palavan nesteen allaspalosta, esimerkkitapaus A:  
a) PM10 yksiköissä  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , b) CO yksiköissä  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ja d) PAH-yhdisteet yksiköissä  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .  
Pitoisuudet ovat yhden tunnin aikakeskiarvoja.

a) A



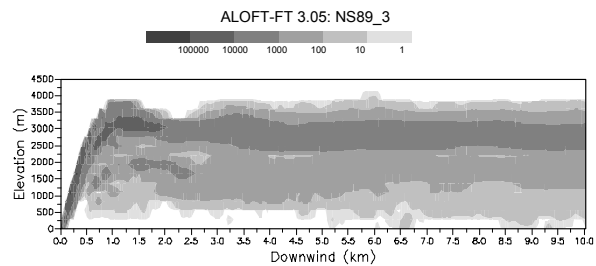
Smoke Particulate PM10 Concentration (micrograms/cubic meter - one hr avg) Vertical Plane, 0 km Crosswind

b) B



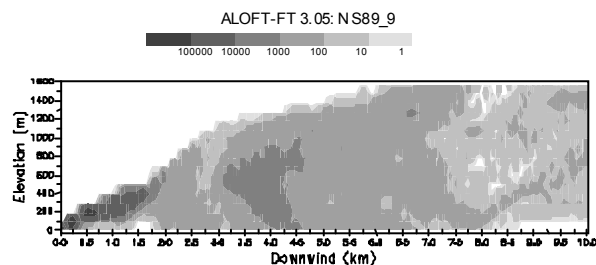
Smoke Particulate PM10 Concentration (micrograms/cubic meter - one hr avg) Vertical Plane, 0 km Crosswind

c) C



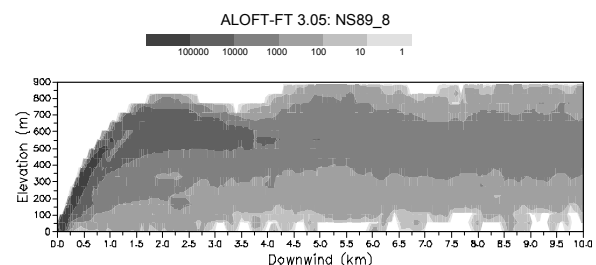
Smoke Particulate PM10 Concentration (micrograms/cubic meter - one hr avg) Vertical Plane, 0 km Crosswind

d) D



Smoke Particulate PM10 Concentration (micrograms/cubic meter - one hr avg) Vertical Plane, 0 km Crosswind

e) E



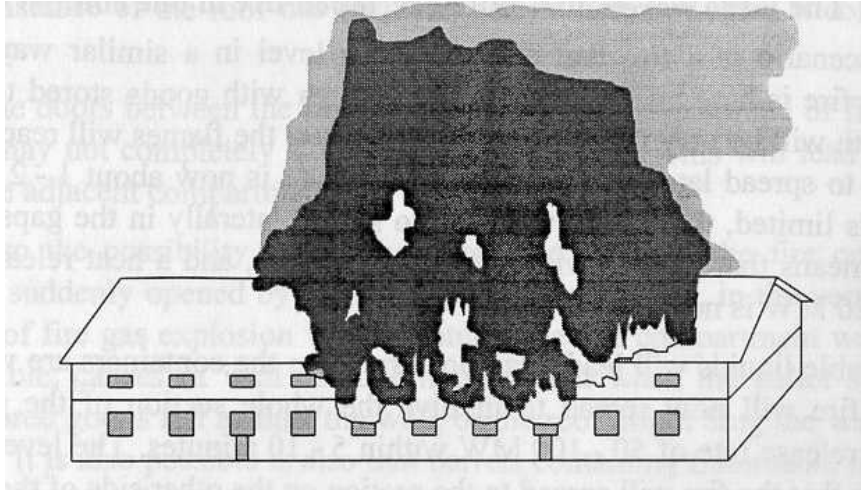
Smoke Particulate PM10 Concentration (micrograms/cubic meter - one hr avg) Vertical Plane, 0 km Crosswind

Kuva 17. Päästöjen leviäminen palavan nesteen allaspalosta, esimerkkitapauksien A, B, C, D ja E vertailu käyttäen suuretta PM10 (yksiköissä  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Ympäristön ominaisuuksiin (tuuli, lämpötila jne.) vaikutusten vertailua.



#### 4.2.2 Allaspalona kuvattavissa oleva rakennuspalo

Jos rakennuksen romahtamisen voidaan olettaa olevan todennäköistä, myös rakennuspaloista leviävien päästöjen kulkeutumista voidaan mallintaa olettaen palamisen tapahtuvan allaspalona. Kuva 18 havainnollistaa tällaista tapausta [Särdqvist 1996].

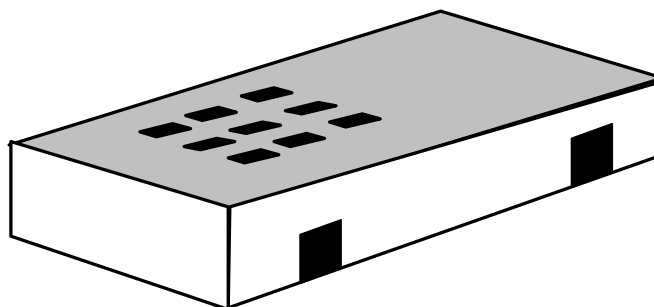


Kuva 18. Erilaisia savukaasujen purkautumistapoja palavasta rakennuksesta: a) vuotokohtien ja avoimien aukkojen kautta, b) särkyneiden ikkunoiden kautta ja c) rakennuksen sortuneista kohdista.

#### 4.3 Laskentaesimerkki: palo rakennuksen sisällä, varastopalo

Kun palaminen tapahtuu oleellisesti rakennuksen sisällä siten, että palotuotteet purkautuvat rakennuksen aukoista, on päästölaskentaan tarvittavien palamista kuvaavien suureiden laskenta selvästi hankalampaa kuin tapauksissa, joissa tilannetta voidaan kuvata allaspalona.

Tässä julkaisussa rakennuksen sisällä tapahtuvasta palosta tapahtuvaa päästöjen leviämistä käsitellään käyttäen tarkastelukohteena Milesin ym. [1994] tutkimaa varastopalo-esimerkkiä. Kohde on esitetty kuvassa 19. Tilannetta kuvaavat parametrit on esitetty taulukossa 11. Savukaasujen on oletettu purkautuvan yhdeksästä katolla olevasta  $2 \times 2 \text{ m}^2$  -kokoisesta aukosta. Palaminen saa ilmansa pääasiassa kahdesta  $4 \times 4 \text{ m}^2$  -kokoisesta oviaukosta.



Kuva 19. Milesin ym. [1994] tutkiman päästöjen leviämistapauksen kohde.

Milesin ym. [1994] kohteeseen liittyen tässä tarkastellaan kahta tapausta:

- Tapaus I, jossa palamistuotteiden kokonaistuotto on sama kuin Milesin ym. [1994] käyttämä arvo. Tämä tarjoaa mahdollisuuden verrata tässä tehtyjen laskujen tuloksia Milesin ym. [1994] tuloksiin. Yhteensopivuus osoittautuu hyväksi, ks. kuva 20.
- Tapaus II: Tässä tapauksessa oletetaan palavan aineen sisältävän 50 % PVC-muovia ja 50 % puuta. Tarkoituksena on tutkia etenkin klooriin liittyvien päästöjen, vetykloridi ja dioksiinit, leviämistä. (Ks. kuva 21.)

Taulukko 11. Milesin ym. [1994] tutkiman päästöjen leviämistapauksen ALOFT<sup>TM</sup>-laskennan syöttöparametreja.

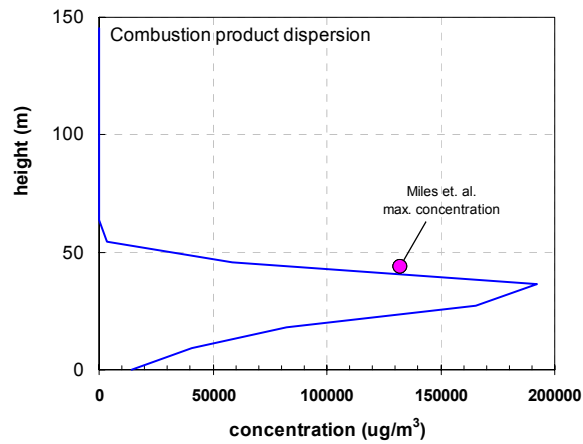
parametri	arvo		yksikkö
	Tapaus I	Tapaus II	
Downwind distance	1	5	km
Surface wind speed	6.2 <sup>1)</sup>	6.2 <sup>1)</sup>	m/s
$\sigma_\phi$	2.5	2.5	m/s
$\sigma_\theta$	2.0	2.0	m/s
Lapse rate	0	0	°C/km
Surface temperature	20	20	°C
Fire area	36	36	m <sup>2</sup>
Heat release rate per unit area, HRR <sup>2)</sup>	0.236	0.236	MW/m <sup>2</sup>
Radiative fraction $\chi_r$	0.17	0.17	-
Burning rate per unit area, BR <sup>2)</sup>	0.039	0.039	kg/(m <sup>2</sup> s)
PM10+ PM2.5	38 <sup>2)</sup>	150	g/kg
CO <sub>2</sub>	- <sup>3)</sup>	1360	g/kg
CO	- <sup>3)</sup>	50	g/kg
HCl	- <sup>3)</sup>	290	g/kg
PAH	- <sup>3)</sup>	1	g/kg
PDCC/F: I-TEQ	- <sup>3)</sup>	0.005	mg/kg <sup>4)</sup>

1) Vastaa vapaan virtauksen nopeutta 10 m/s.

2) Milesin ym. [1994] antama arvo palot tuotteiden kokonaistuotolle (combustion products mass fraction).

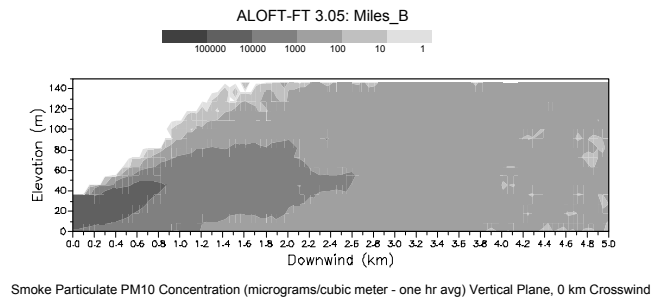
3) Arvoa ei tarvita Milesin ym. [1994] tuloksiin verrattaessa.

4) Koska tuottoarvo on annettu yksiköissä mg/kg, on tuloskuvien TCDD/F-pitoisuuksien yksikkö ng/kg.

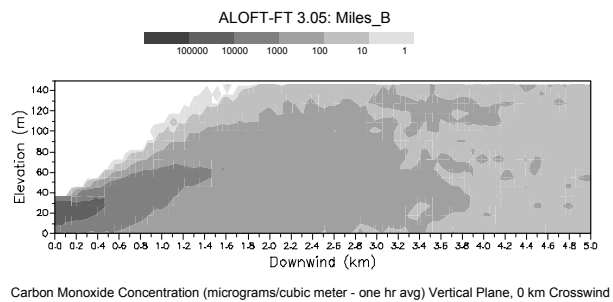


Kuva 20. Tapaus I: ALOFT<sup>TM</sup>-ohjelmalla lasketun palotuotteiden leviämislaskun tuloksen (yhtenäinen käyrä) ja Milesin ym. [1994] antaman tuloksen (yksittäinen piste) vertailu. Vaaka-akselilla esitetty pitoisuus on kaikkien palamisessa syntyvien aineiden pitoisuus etäisyydellä n. 500 m päässä palavasta varastosta.

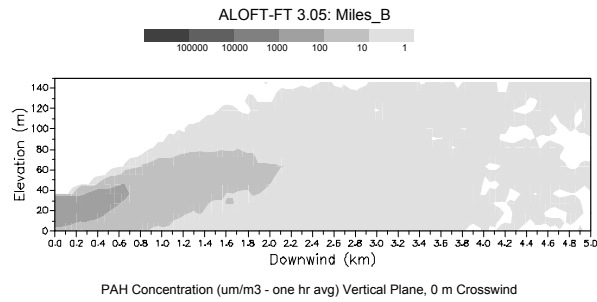
a)



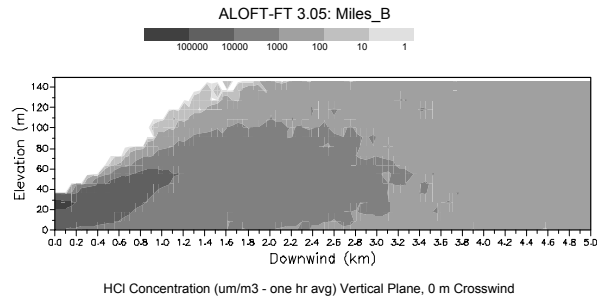
b)



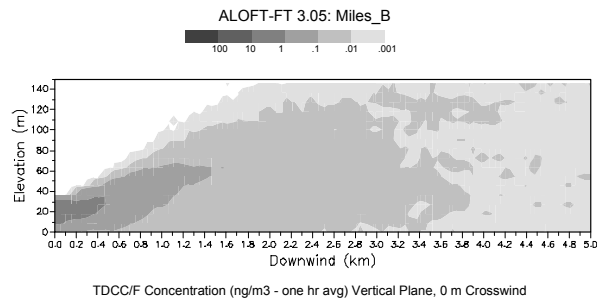
c)



d)



e)

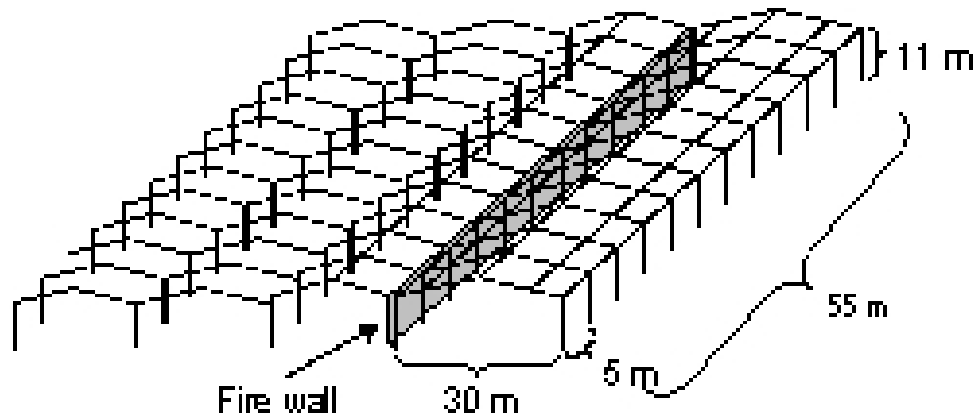


Kuva 21. Tapaus II, eri päästöjen leviäminen (pitoisuuksien 1 tunnin aikakeskiarvot). Palavan aineen on oletettu sisältävän 50 % puuta ja 50 % kemiallisesti puhdasta PVC-muovia: a) PM10, b) CO, c) PAH-yhdisteet, d) HCl ja e) PDCC/F-yhdisteet (I-TEQ).

#### 4.4 Laskentaesimerkki: rakennuksen palonkestoon liittyvien päästövaarojen arviointi

Tarkastelun kohteena on varastorakennus, jonka pääasiallinen sisältö koostuu muovimateriaalista (ks. kuva 22). Tutkimustulokset on esitetty projektin edellisessä raportissa. Jotta esimerkkiä on helpompi seurata, muutamat pääkohdat on syytä tuoda esille vielä tässä.

Paloturvallisuusanalyysissä tarkastellaan varastorakennuksen erästä osaa, jonka leveys on 30 m ja pituus 55 m. Osaston pidemmän seinän korkeus on 11 m ja huonekorkeus keskellä rakennusta 15 m. Tarkasteltava kohde on osastoitu siten, että siinä on yksi REI 120 -palomuuuri ja kolme ulkoseinää. Katon tukemiseen käytetyt teräsrakenteen ovat IPE 550 -palkkeja ja seinäpilarit tyyppiä HEA 600.



Kuva 22. Teräsrunkoinen muovituotevarasto. Tutkimuksen kohteena on varaston osa, jonka dimensiot on nähtävillä. Rakennuksen korkein kohta on 15 m, pituus 55 m sekä leveys 30 m. Tummallalla varjostettu seinä on palomuuuri (REI 120) ja muut seinät ulkoseiniä.

Rakennuksessa palokuormana ja palon torjunnassa käytetyt materiaalit ja komponentit ovat

- palokuorma
  - palokuorma koostuu kuormalavoille lastatuista muovituotteista, joita on yhteensä 164 tonnia lämpöarvon ollessa 28 MJ/kg; näin ollen koko lämpömäärä on  $4,59 \cdot 10^6$  MJ ja pinta-alaa kohden ilmaistuna  $2\,780$  MJ/m<sup>2</sup>
  - suurin paloteho pinta-alayksikköä kohden on  $560$  kW/m<sup>2</sup>
  - suurin varastointikorkeus on 2,5 m
  - neliöllisesti kasvavan palon t<sup>2</sup>-tekijä on Monte-Carlo-simulointien antaman tuloksen perusteella 106 s
- palon torjunta
  - savun ja lämmön tuuletus: luonnollinen ilmanvaihto katon kautta 1 % ja 20 %, jos kattomateriaalina on käytetty sulavaa materiaalia
  - REI 120 -palomuurit eri osastoiden välillä.

Tarkastelun kohteena olevan teollisen rakennuksen kattomateriaalista on 20 % sulavaa materiaalia, joka sulaessaan toimii savu- ja lämpötuuletuksena. Materiaalin on tässä oletettu olevan polykarbonaattilevyä Dow Calibre<sup>®</sup> 89120. Levyt ovat 3,2 mm paksuja, lämmönjohtavuus on 0,244 W/(mK), tiheys 1 200 kg/m<sup>3</sup> ja ominaislämpö 2 100 J/(kgK). Levyt menettävät lujuutensa 151 °C:ssa [MatWeb, <http://www.matweb.com/>].

Ovien ja muiden rakennuksessa olevien aukkojen kautta tapahtuva tuulettuminen on analysoitu eri skenaarioissa, joissa on joko 4, 1 tai ei yhtään ovea auki.

Turvallisuuskäsitteet tutkimuksessa ovat palomiesten turvallisuus sekä ympäristöön liittyvien vahinkojen pienentäminen. Tutkimuksessa on oletettu, että varastorakennus ei ole miehitetty mutta rakennuksessa ajoittain olevien henkilöiden määrä on verrattain pieni. Lisäksi heidän pelastautumistodennäköisyytensä on suuri johtuen heidän kokemuksestaan rakennuksessa olemisesta. Näin ollen henkilövahinkoriskin voidaan olettaa olevan hyvin pieni.

Pääasiallinen paloturvallisuusstrategia liittyy 2 h -osastoivaan seinään, koska tapauksissa, joissa kyseinen seinä menettää suojaavan ominaisuutensa, palo voi levitä viereisiin osastoihin ja näin aiheuttaa palomiehille suuremman riskin. Tässä tapauksessa palo voi levitä myös koko rakennuksen laajuiseksi ja tulipalosta syntyvien päästöjen osuus voi nousta merkittäväksi ympäristöä uhkaavaksi tekijäksi<sup>5</sup>.

Suuri tulipalo varastorakennuksessa voi aiheuttaa huomattavan ympäristöriskin erityisesti, jos varastoidut materiaalit ovat myrkyllisiä tai haitallisia tai muuten kykenevät muodostamaan myrkyllisiä tai haitallisia yhdisteitä pyrolyysin tai palamisen aikana. Kemialliset varastot ovat tyypillisiä esimerkkejä ympäristöä uhkaavista rakennuksista tulipalotilanteessa. Suuri tulipalo tarkastelun kohteena olevassa muovituotevarastossa aiheuttaa myös päästöjä ilmaan, maaperään ja vesistöihin. Yhdisteet ovat tyypillisesti PAH-yhdisteitä, HCl:ää ja muita klooripitoisia yhdisteitä, jos muovituotteissa esiintyy PVC-materiaaleja. Tässä esimerkissä on oletettu, että suurin osa varastoidusta muovimateriaalista on juuri PVC:tä (koko palokuormasta noin 50 %).

Varastorakennukselle on simuloitu kolme erilaajuista paloskenaariota:

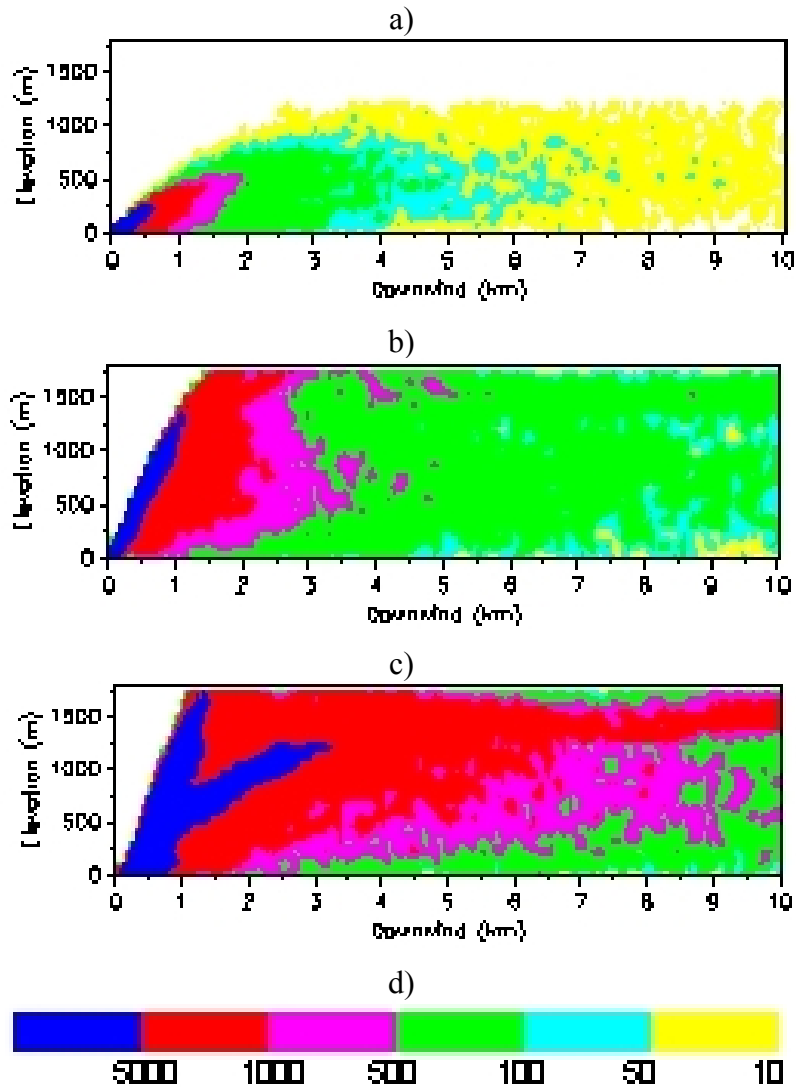
- Vähiten vaarallisessa skenaariossa on oletettu, että palo on saatu rajattua joko sprinklereillä tai palomiesten avulla siten, että palon laajuus on noin 20 % mahdollisesta pinta-alasta (kuva 23a).
- Seuraavassa skenaariossa on oletettu, että palo on levinnyt kauttaaltaan tarkasteltavana olleeseen varaston osaan, jossa osastoiva seinä rajoittaa palon leviämistä koko varaston alalle (kuva 23b).
- Pahimmassa tapauksessa osastoiva seinä ei ole pystynyt rajoittamaan tulipaloa ja palo on levinnyt koko varastorakennukseen (kuva 23c).

Kuva 23 esittää laskennallisen esimerkin tulipalon päästöistä, jotka kuljettuvat ilman mukana kauemmaksi. Nähdään, että pahimmassa tapauksessa (palomuurin pettäminen)

---

<sup>5</sup> Yleisesti ottaen varastot voivat pitää sisällään aineita, jotka voivat lentää palosta syntyvien virtausten mukana ympäristöön (esim. tuholaistorjunta-aineet) ja aiheuttaa näin vakavan ympäristöongelman.

erittäin suuria HCl-pitoisuuksia (suurempia kuin  $5 \text{ mg/m}^3$ ) esiintyy tuulen alapuolella vielä 1 km:n päässä varastorakennuksesta.



Kuva 23. Ilmateitse kulkeutuvan HCl:n pitoisuudet kolmessa eri paloskenaariossa (mainittu tekstissä). Värit kuvastavat HCl-pitoisuutta yksikössä  $[\mu\text{g/m}^3]$ .

## 4.5 Laskettujen päästöjen pitoisuuksien vaarallisuuden arvioinnista

Leviämismalleilla lasketut pitoisuudet ovat päästötapauksen vaarallisuuden arvioinnin lähtökohta. Se, miten tulipalosta palavan kohteen ympäristöön levinneet hiukkaset ja kemikaalit ympäristöön vaikuttavat, on erinomaisen monimutkainen ongelmakenttä, jota tässä julkaisussa käsitellään vain hyvin ylimalkaisesti. Myös se ongelmakenttä, joka liittyy luonnontieteellisiin menetelmiin määritettävissä olevien päästöjen vaikutuksen tulkintaan uhkina yksilöille, yhteiskunnalle, omaisuusarvoille jne., jätetään tässä teknisessä raportissa käsittelemättä.

Tapoja arvioida päästöjen vaarallisuutta jonkin spesifioidun kohteen kannalta, esimerkiksi ihmisen, kasvin tai esineen, on monia. Seuraavassa on niistä esitetty muutamia:

- a) Pitoisuuksien vertaaminen ”normaaliolosuhteissa” havaittaviin pitoisuuksiin tai onnettomuuksien yhteydessä havaittuihin pitoisuuksiin.
- b) Pitoisuuksien vertaaminen relevantteihin raja- tai suositusarvoihin.
- c) Yksinkertaisiin laskelmiin perustuvat vaikutusten suuruusluokka-arviot.
- d) Ympäristö- ja terveysvaikutusanalyysit, jotka ottavat huomioon päästöjen ja niiden vaikutuskohteen väliset vaikuttavat fysikaaliset ja kemialliset prosessit.
- e) Analyysit, joissa edellä mainitun lisäksi tarkastellaan vielä kohteen eri prosesseja.

Jos ongelmaan sopivia raja- tai suositusarvoja on olemassa, on niihin vertaaminen yksinkertainen ja yksikäsitteinen arviointimenetelmä. Tässä lähestymistavassa ongelmat liittyvät lähinnä kyseisiin raja- tai suositusarvoihin. Ongelmia ovat esim. seuraavat:

- Raja- tai suositusarvoja on olemassa vain vähän.
- Löydettävissä olevien arvojen soveltuvuuden arviointi tarkasteltavaan tilanteeseen voi olla hankalaa. Esimerkiksi raja-arvojen takana olevat kulttuurisidonnaiset ja poliittiset tekijät voivat poiketa huomattavasti eri maiden välillä.
- Koska useisiin ympäristöhaittoihin liittyviin kysymyksiin ei tällä hetkellä ole olemassa vankkaan tieteelliseen tutkimukseen perustuvia vastauksia, eivät erilaiset raja- ja suositusarvotkaan välttämättä perustu tietoon vaan muihin tekijöihin. Lisäksi myös osa niistä, jotka pohjautuvat tietoon, tulevat väistämättä tiedon lisääntyessä muuttumaan.

Jos raja- tai suositusarvoa pitoisuuksille ei ole olemassa, vertaaminen normaaliolosuhteissa havaittaviin pitoisuuksiin on eräs tapa saada tuntuma siihen, millaisista suuruusluokista kussakin tapauksessa on kysymys.



Kohdassa c) mainituilla yksinkertaisilla menetelmillä tarkoitetaan tässä laskemia, jotka perustuvat mm. geometrisiin tekijöihin tai yksinkertaisiin mekanistisiin malleihin, jotka eivät ota huomioon ilmiöissä vaikuttavia prosesseja. Esimerkkeinä tällaisista voidaan mainita pitoisuusarvon muuntaminen ihmisen sisäänhengittämäksi määräksi kertomalla massapitoisuus hengitysnopeudella ja vaikutusajalla.

Reitit ja kulkumekanismit, joilla ympäristössä olevat aineet päätyvät kohteeseen, jolle ne voivat tuottaa, ovat todellisuudessa hyvin monimutkaisia. Esimerkiksi kemiallisten aineiden siirtyminen ilmasta maaperään sisältää useita prosesseja [Cousins ym. 1999]. Päästöjen laskeumaa on tutkittu kokeellisesti esim. viitteessä Hall ym. [1998]. Eräs tärkeä suure, jolla päästöjen laskeutumista voidaan kvantifioida, on laskeutumisenopeus (deposition velocity), jota on tutkittu mm. viitteissä Brook ym. [1999a] ja [1999b]. Kohdan d) analysointitavoilla viitataan lähestymistapoihin, joilla näitä moninaisia prosesseja pyritään kuvaamaan ja jäljittämään. Kohdan e) tarkasteluilla viitataan analysointitapoihin, joilla pyritään selvittämään aineen toiminta ja haitallisuus kohteen ominaisuuksista ja vasteista lähtien, esimerkiksi lääketieteellinen tarkastelu haitallisen aineen vaikutuksista ihmisessä tai syövyttävää ainetta sisältävän päästöpilven vaikutus sille altistuneille metalliosille.

Seuraavassa käydään läpi yksinkertaisia tapoja arvioida edellä tarkastellun klooripitoista ainetta sisältävän varaston palamisessa syntyneiden päästöjen vaarallisuuden arviointia.

Hiukkaspäästöjä on tässä tarkastelussa arvioitu alle 10 µm kokoisten hiukkasten (PM10) massapitoisuudella (µg/m<sup>3</sup>). Kuvasta 21a nähdään, että noin 1 kilometrin etäisyydelle palosta PM10-pitoisuus maanpinnalla on 1 000–10 000 µg/m<sup>3</sup>, etäisyydellä 1–4 km PM10-pitoisuus on 100–1 000 µg/m<sup>3</sup> ja välillä 4–5 km esiintyy myös alueita, joilla pitoisuus on 10–100 µg/m<sup>3</sup>.

ApSimon ym. [2001] ovat tutkineet PM10-hiukkasten leviämistä Euroopassa. Heidän laatimansa kartan mukaan PM10-tasot ovat Suomessa n. 1–2 µg/m<sup>3</sup>, Länsi-Euroopassa 2–5 µg/m<sup>3</sup> ja Itä-Euroopan alueella 5–7 µg/m<sup>3</sup>. Alle kilometrin etäisyydelle lasketut PM10-pitoisuudet ylittävät nämä arvot noin 1 000-kertaisesti. Hiukkaspäästöjen suuruutta voidaan arvioida myös vertaamalla niitä tutkittuihin onnettomuustapauksiin. Indonesian suurten metsäpalojen aikana vuonna 1997 PM10-pitoisuuksien mitattiin olevan suunnilleen 100–1 000 µg/m<sup>3</sup> [Davies & Unam 1999]. Kun pitoisuus oli 1 000 µg/m<sup>3</sup>, em. viitteen mukaan näkyvyys oli alle 50 m (pitoisuutta n. 1 000 µg/m<sup>3</sup> luonnehditaan erittäin korkeaksi, ”extremely high”). Hiukkaspäästöille on olemassa raja-arvoja esim. USA:ssa [McGrattan ym. 1997], mutta lyhyin altistus aika, joita ne koskevat, on 24 tuntia. Tälle ajalle PM10-raja-arvo on 150 µg/m<sup>3</sup>. Ekstrapolointi pienempiin ajanjaksoihin lienee hankala tehtävä (esim. 1 vuoden raja-arvo on 50 µg/m<sup>3</sup>).

Kevyessä puuhassa olevan ihmisen voidaan arvioida hengittävän noin 25 litraa minuutissa. Jos ihminen hengittää tunnin ilmaa, jonka PM10-pitoisuus on 1 000–10 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , hänen voidaan arvioida vetävän keuhkoihinsa  $25 \cdot 10^{-3} (\text{m}^3/\text{min}) \times 60 \text{ min} \times 1 000 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 1,5\text{--}15 \text{ mg}$  PM10-hiukkasia. Tästä määrästä osa poistuu uloshengityksen aikana.

Kuvan 21b mukaan alle puolen kilometrin etäisyydellä CO-pitoisuudet lähellä maan pintaa voivat olla 1 000–10 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  eli noin 1–10 ppm (20 °C:n lämpötilassa). Tunnin altistus tällaisille CO-pitoisuuksille ei ole merkittävä terveysuhka.

PAH-yhdisteiden pitoisuus maanpinnalla on kuvan 21c mukaan yhden kilometrin päähän palavasta kohteesta noin 10–100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ja noin 1–10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  etäisyydellä 1–4 km. Jos bentso(a)pyreenin osuudeksi PAH-yhdisteistä oletetaan 3 %, vastaavat B(a)P-pitoisuudet ovat 0,3–3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  0–1 km:n etäisyydellä ja noin 0,03–0,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  1–4 km:n etäisyydellä. Ilman normaalisti sisältämää PAH-yhdisteiden määrää voidaan arvioida lähtien esim. Wildin ja Jonesin [1995] tutkimustuloksesta, jonka mukaan Englannissa ilman PAH-pitoisuus on noin 0,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , josta bentso(a)pyreenin osuus on 0,0007  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,7 ng/m<sup>3</sup>). Laskentaesimerkkimme pitoisuudet 1 km:iin asti ovat siis kaikkien PAH-yhdisteiden osalta noin 100–1 000-kertaisia normaaliin verrattuna ja B(a)P-yhdisteen osalta noin 400–4 000-kertaisia normaaliin verrattuna. B(a)P-yhdisteestä on olemassa myös pitoisuusraja-arvoja: esim. Työterveyslaitoksen ilmoittama haitalliseksi todettu pitoisuus (HTP) B(a)P:lle on 8 tunnin altistusajalla 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mikä alittuu selvästi esimerkkilaskussamme. Jos henkilö joutuisi hengittämään B(a)P-pitoisuutta 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , hengityksen (25 litraa minuutissa) kautta tuleva B(a)P:n maksimiarvo on noin 5  $\mu\text{g}$ . Tämä on suunnilleen kertaluokan suurempi kuin Menzien ym. [1992] raportoima ruuan kautta saatava päivittäinen B(a)P-annos, 0,16–1,6  $\mu\text{g}$  päivässä.

Alle puolen kilometrin etäisyydellä tulipalosta vetykloridipitoisuudet maan pinnan lähellä voivat kuvan 21d mukaan olla jopa 10 000–100 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Etäisyydellä 0,5 km:sta noin 2 km:iin HCl-pitoisuus maanpinnalla on 1 000–10 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ja yli 100–1 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  aina 5 kilometrin etäisyydelle asti. Vetykloridin 15 minuutin HTP-arvo on 7 600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , joten edellä mainittuja HCl-pitoisuuksia voidaan pitää merkittävän korkeina. HCl:n aiheuttama syöpyminen voi synnyttää myös omaisuusvahinkoja. Syöpymisvaaran suuruus riippuu voimakkaasti olosuhteista; erityisen korostunutta syöpymisvaara on kostealla, seisovalla ilmalla, jolloin ilmassa oleva HCl muodostaa suolahappoa, joka voi laskeutua uhattuna oleville pinnoille. Kvantitatiivisesti syöpymisen voimakkuutta voidaan arvioida, jos tunnetaan pinnalle laskeutuvien kloori-ionien pintatiheys ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ); esimerkiksi telekommunikaatiojärjestelmille katsotaan, että jos Cl-ionien pintatiheys on suuruusluokkaa  $10^6 \mu\text{g}/\text{m}^2$  tai suurempi, laite vaurioituu pahasti (käytännössä usein korjauskelvottomaksi) [Tewarson 2003]. Kuvasta 21d nähdään, että

HCl-pilven osa, jonka pitoisuus on  $1\,000\text{--}10\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ulottuu noin 100 m:n korkeuteen. Jos tämä ainemäärä laskeutuisi maan pinnalle esimerkiksi tihkusateen takia, Cl-ionien pintatiheydeksi tulisi  $100\ \text{m} \times (1\,000\text{--}10\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3) = 10^5\text{--}10^6\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ , mistä voidaan päätellä, että ainakin paikoin esimerkkitapauksemme päästö voisi aiheuttaa selviä syöpymisvaurioita. Vielä selvempi syöpymisvaara on kuvassa 23c tarkastellussa päästötapauksessa, jossa HCl-pilven osa, jonka pitoisuus on  $1\,000\text{--}5\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ulottuu aina 1 500 m:n korkeuteen saakka, jolloin laskennallinen kloori-ionien pintatiheyden maksimiarvo on  $1,5 \cdot 10^6\text{--}7,5 \cdot 10^6\ \mu\text{g}/\text{m}^2$ .

Dioksiinien tuotoksi on oletettu  $5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ . Taulukon 6 mukaan tämä arvo edustaa suuruusluokalleen eri tutkijoiden palokokeissa mitattujen tuottoarvojen geometrista keskiarvoa (tuottoarvojen hajontahan on laaja: Simonson ym. [2000] raportoivat huonepalokokeiden tuloksena suuruusluokkaa  $10^2\ \mu\text{g}/\text{kg}$  olevia tuottarvoja, kun taas Hietaniemi ym. [1997] mittasivat suuruusluokkaa  $10^2\text{--}10^3\ \mu\text{g}/\text{kg}$  olevia tuottarvoja). Tätä tuottoarvoa vastaavat lasketut PDCC/F-yhdisteiden pitoisuudet yhteen kilometriin saakka tuulen alapuolella ovat  $0,1\text{--}10\ \text{ng}/\text{m}^3$  (I-TEQ). Päästöpilven pystysuuntainen dimensio on noin 20–100 m, joten pintatiheyden laskennallinen huippuarvo on  $10\text{--}200\ \text{ng}/\text{m}^2$ . Nämä arvot ovat suurempia kuin mitä Ruokojärvi ym. [2000] mittasivat huoneiden *sisältä* PVC:tä sisältänyttä palokuormaa käyttäen tehjyjen huonepalokokeiden jälkeen. Ruokojärvi ym. [2000] luonnehtivat saamiaan pitoisuuksia merkittäviksi. Laskemamme pintatiheydet ovat samaa suuruusluokkaa kuin Wichmannin ym. [1995] mitaamat arvot kokeissa, joissa poltettiin autoja tunnelissa. He luonnehtivat tuloksiaan siten, että palojännökset ja tunneli olivat kontaminoituneet vakavasti kunkin kokeen jälkeen. Näiden kvalitatiivisten arvioiden perusteella päädymme siihen, että myös laskemaamme dioksiinipäästöä voitaisiin luonnehtia vakavaksi terveys- ja ympäristöuhaksi.

## 5. Yhteenveto

Suuren rakennuskohteen tulipalo voi tuottaa satojen tonnien suuruisen päästön, jossa voi olla merkittäviä määriä PAH-yhdisteitä sekä dioksiineja ja furaaneja samoin kuin muita hyvin myrkyllisiä aineita, kuten 1. maailmansodassa taistelukaasuna käytettyä fosgeeniä. Vaikka näiden erittäin haitallisten aineiden osuus päästöistä on suhteellisen pieni, palaneen aineen suuren määrän vuoksi niitä voi levitä vakavan suurina määriä palavan kohteen ympäristöön. Palosta voi joutua ilmaan myös syövyttäviä aineita, kuten suolahapoksi muuntuvaa vetykloridia, joka voi aiheuttaa merkittäviä aineellisia vahinkoja. Kun tämän lisäksi tulipalo ei loppujen lopuksi ole järin harvinainen onnettomuus – onpa jopa niin, että suurissa kohteissa niiden elinkaaren aikana palon todennäköisyys on suurempi kuin se, että paloa ei syty kertaakaan – ovat tulipalojen yksittäispäästöt seikka, joka tulisi ottaa nykyistä paremmin huomioon etenkin riskialttiiden kohteiden turvallisuussuunnittelussa. Jotta tulipalojen aiheuttamien yksittäispäästöjen vaaraan pystyttäisiin varautumaan järkevällä tavalla, on syytä tuntea, millaisia nämä päästöt voivat olla, miten paljon niitä voi syntyä ja miten ne voivat levitä. Näiden tekijöiden selvittäminen jo ennen kuin vahinkoja tapahtuu on mahdollista käyttäen uudenaikaisia palon laskennallisia simulointimenetelmiä. Tässä julkaisussa on kuvattu, miten tämä laskenta suoritetaan sekä annetaan päästöjen määrän ja laadun arviointiin tarvittavia tietoja. Laskentaesimerkit osoittavat, että jo varsin tavanomaisten rakennusten palojen yksittäispäästöt voivat olla merkittävä uhka palavan kohteen ympäristölle.

## **Kiitokset**

Tekijät kiittävät rahoituksesta VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikkaa. Tekniikan tohtori Tuomas Paloposkea kiitetään hänen panoksestaan esitettyjen tietojen hankkimisessa.

## Lähdeluettelo

Alpert, R. L. 1972. Calculation of response time of ceiling-mounted fire detectors. *Fire Technology*, Vol. 8, s. 181–195.

Andersson, P., Rosell, L. & Simonson, M. 2004. Small and large Scale Fire Experiments with Electric Cables under Well-ventilated and Vitiated Conditions. *Fire Technology*, Vol. 40, s. 247–262.

ApSimon, H. M., Gonzalez del Campo, M. T. & Adams, H. S. 2001. Modelling long-range transport of primary particulate material over Europe. *Atmospheric Environment*, Vol. 35, s. 343–352.

Babrauskas, V., Gann, R. G., Levin, B. C., Baabo, M., Harris, R. H., Peacock, R. D. & Yusa, S. 1998. A methodology for obtaining and using toxic potency data for fire hazard analysis. *Fire Safety Journal*, Vol. 31, s. 345–358.

Bertazzi, P. A. 1998. Seveso: dioxin exposure and cancer risk. *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 36, s. 153.

Blomqvist, P., Rosell, L. & Simonson, M. 2004a. Emissions from Fires Part I: Fire Retarded and Non-Fire Retarded TV-Sets. *Fire Technology*, Vol. 40, s. 39–58.

Blomqvist, P., Rosell, L. & Simonson, M. 2004b. Emissions from Fires Part I: Simulated Room Fires. *Fire Technology*, Vol. 40, s. 59–73.

Brook, J. R., Zhang, L., Di-Giovanni, F. & Padro, J. 1999a. Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of air pollutant dry deposition over North America. Part I: model development. *Atmospheric Environment*, Vol. 33, s. 5037–5051.

Brook, J. R., Zhang, L., Li, Y. & Johnson, D. 1999b. Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of dry deposition over North America. Part II: review of past measurements and model results. *Atmospheric Environment*, Vol. 33, s. 5053–5070.

Cadorin, J.-F. & Franssen, J.-M. 2003. A tool to design steel elements submitted to compartment fires – OZone V2. Part 1: Pre-and post-flashover compartment fire model. *Fire Safety Journal*, Vol. 38, s. 395–427.

CEN 2002. Eurocode 1: Actions on Structures – Part 1–2: General Actions – Actions on structures exposed to fire. Brussels: CEN. 59 s. (EN 1991-1-2:2002 E.)

Choi, M. Y., Mulholland, G. W., Hamins, A. & Kashiwagi, T. 1995. Comparisons of the soot volume fraction using gravimetric and light extinction techniques. *Combustion and Flame*, Vol. 102, s. 161–169.

Cousins, I. T., Beck, A. J. & Jones, K. C. 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *The Science of the Total Environment*, Vol. 228, s. 5–24.

Cox, G. & Kumar, S. 1987. Field modelling of fire in forced ventilation enclosures. *Combustion Science and Technology*, Vol. 52, s. 7–23.

Davies, S. J. & Unam, L. 1999. Smoke-haze from the 1997 Indonesian forest fires: effects on pollution levels, local climate, atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations, and tree photosynthesis. *Forest Ecology and Management*, Vol. 124, s. 137–144.

Duquesne, S., Le Bras, M., Bourbigot, S., Delobel, R., Poutch, F., Camino, G., Eling, B., Lindsay, C. & Roels, T. 2000. Analysis of fire gases released from polyurethane and fire-retarded polyurethane coatings. *Journal of Fire Sciences*, Vol. 18, s. 456–482.

EPA. 1996. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42, Fifth Edition, Volume I: Stationary Point and Area Sources, Chapter 13: Miscellaneous Sources*. Saatavissa: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch13/>.

EPA. 2000. POLYCYCLIC ORGANIC MATTER, Hazard Summary. US Environmental Protection Agency Technology Transfer Net, Unified Air Toxics Website. Saatavissa: <http://www.epa.gov/ttnuatw1/hlthef/polycycl.html>.

Eskenazi, B., Mocarelli, P., Warner, M., Samuels, S., Vercellini, P., Olive, D., Needham, L., Patterson, D. & Brambilla, P. 2000. Seveso women's health study: a study of the effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on reproductive health. *Chemosphere*, Vol. 40, s. 1247–1253.

Friedman, R. 1992. International Survey of Computer Models for Fire and Smoke. *Journal of Fire Protection Engineers*, Vol. 4, nro 3, s. 81–92.

Gosselin, R. E., Smith, R. P. & Hodge, H. C. 1984. *Clinical Toxicology of Commercial Products*. 5. painos. Baltimore: Williams and Wilkins. S. III–98.

- Gray Jr., L. E. 1998. Xenoendocrine disruptors: laboratory studies on male reproductive effects. *Toxicology Letters*, Vols. 102–103, s. 331–335.
- Hall, D. J., Kukadia, V., Walker, S. & Marsland, G. W. 1998. Deposition of large particles from warehouse fire plumes – a small-scale wind tunnel model study. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 59, s. 13–29.
- Hamins, A. 1993. Soot. Teoksessa: Puri, I. K. (toim.) *Environmental Implications of Combustion Processes*. Boca Raton: CRC Press. S. 71–95.
- Hasemi, Y., Yokobayashi, Y., Wakamatsu, T. & Ptchelintsev, A. V. 1997. Modeling of Heating Mechanism and Thermal Response of Structural Components Exposed to Localized Fires: A new application of diffusion flame modeling to fire safety engineering. Teoksessa: Beall, K. A. (toim.) *Thirteenth meeting of the UJNR panel on fire research and safety*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. S. 237–247.
- Hietaniemi, J., Kallonen, R. & Mikkola, E. 1997. Fires at chemical warehouses: A cone calorimeter study on the burning characteristics and fire effluent composition of selected chemical compounds. Espoo: VTT. 56 s. + liitt. 35 s. (VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1810.) ISBN 951-38-5085-4
- Hietaniemi, J., Kallonen, R. & Mikkola, E. 1999a. Burning characteristics of selected substances: production of heat, smoke and chemical species. *Fire and Materials*, Vol. 23, s. 171–185.
- Hietaniemi, J., Kallonen, R. & Mikkola, E. 1999b. Burning characteristics of selected substances: influence of suppression with water. *Fire and Materials*, Vol. 23, s. 149–169.
- Hinderliter, A. L., Adams Jr., K. F., Price, C. J., Herbst, M. C., Koch, G. & Sheps, D. S. 1989. Effects of low-level carbon monoxide exposure on resting and exercise-induced ventricular arrhythmias in patients with coronary artery disease and no baseline ectopy. *Arch. Environ. Health* 44 (2), s. 89–93.
- Hirschler, M. M. 1987. Fire hazard and toxic potency of the smoke from burning materials. *Journal of Fire Sciences*, Vol. 5, s. 289–307.
- Holopainen, K. 1993. Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraanit: lähteet, käyttäytyminen, myrkyllisyys, hävittäminen ja analytiikka. Helsinki: Vesi- ja ympäristöhallitus. 76 s. (Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja, nro 530.)



IARC. 1985. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. Vol. 36, s. 147.

Ingason, H. 2001. Heat Release Rate of Rack Storage Fires. Interflam '2001. Proceedings of 9th International Interflam Conference. Volume 1. Edinburgh, September 17–19, 2001. London: Interscience Communications Ltd. S. 731–740.

Kallonen, R. 1987. Paloissa syntyviä vaarallisia aineita. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 54 s. + liitt. 24 s. (Tiedotteita 674.) ISBN 951-38-2747-X

Karlsson, B. & Quintiere, J. G. 2000. Enclosure Fire Dynamics. Boca Raton: CRC Press LLC. 315 s. ISBN 0.8493-1300-7

Keski-Rahkonen, O. 1993. Design fire construction for individual assessment. Proceedings of 3rd CIB/W14 Workshop "Modelling". Toim. Twilt, L. Rijswijk 25–26 January, 1993. Rijswijk: TNO Building and Construction Research. S. 43–48.

Keski-Rahkonen, O. 1996. Suojaamaton teräsrakenne suuren tilan tulipalossa. Teräsrakenne, Nro 4/96, s. 34–36.

Khalfi, A., Trouvé, G., Delobel, R. & Delfosse, L. 2000. Correlation of CO and PAH emissions during laboratory-scale incineration of wood waste furnitures. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 56, s. 243–262.

Khalil, M. A. K. & Rasmussen, R. A. 2003. Tracers of wood smoke. Atmospheric Environment, Vol. 37, s. 1211–1222.

Kokkala, M. 2000. Rakennusten paloturvallisuussuunnittelu – Toiminnallinen lähes-tysmistapa. Espoo: VTT. 63 s. + liitt. 15 s. (VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes: 2028.) Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/T2028.pdf>. ISBN 951-38-5662-3; 951-38-5663-1

Lawrence, G. S. & Gobas, F. A. P. C. 1997. A pharmacokinetic analysis of interspecies extrapolation in dioxin risk assessment. Chemosphere, Vol. 35, s. 427–452.

Levin B. C., Paabo, M., Highbarger, L. & Eller, N. 1990. Toxicity of complex mixtures of fire gases. The Toxicologist, Vol. 10, s. 84.

Levin, B. C., Braun, E., Navarro, M. & Paabo, M. 1995. Further Development of the N-Gas Mathematical Model: An Approach for Predicting the Toxic Potency of Complex

Combustion Mixtures. Teoksessa: Nelson, G. L. (toim.) Fire and Polymers II: Materials and Tests for Hazard Prevention. National Meeting. Washington D.C.: ACS Symposium Series No. 599. August 21–26, 1994. American Chemical Society: Washington D.C. S. 293–311.

Li, C. T., Mi, H. H., Lee, W. J., You, W. C. & Wang, Y. F. 1999. PAH emission from the industrial boilers. *Journal of Hazardous Materials A.*, Vol. 69, s. 1–11.

Malilay, J. 1998. A review of factors affecting the human health impacts of air pollutants from forest fires. Teoksessa: Goh, K.-T., Schwela, D., Goldammer, J. G. & Simpson, O. (toim.) Health guidelines for vegetation fire events: Background papers. Geneva: World Health Organization. Saatavissa: <http://www.who.int/peh/air/vegetationfirbackgr.htm>.

Markert, F. 1998. Assessment and mitigation of consequences of fires in chemical warehouses. *Safety Science*, Vol. 30, s. 33–44.

McCaffrey, B. J., Quintiere, J. G. & Harkleroad, M. F. 1981. Estimating Room Temperatures and the Likelihood of Flashover Using Fire Test Data Correlations. *Fire Technology*, Vol. 17, nro 2, s. 98–119.

McGrattan, K. B., Baum, H. R., Walton, W. D. & Trelles, J. 1997. Smoke plume trajectory from in situ burning of crude oil in Alaska – field experiments and modeling of complex terrain. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. 83 s. + liitt. 44 s. (NISTIR 5958)

McGrattan, K. B., Baum, H. R., Rehm, R. G., Hamins, A., Forney, G. P., Floyd, J. E., Hostikka, S. & Prasad, K. 2002a. Fire Dynamics Simulator (Version 3) – Technical Reference Guide. Gaithersburg, MA, USA: National Institute of Standards and Technology. 46 s. (NISTIR 6783, 2002 Ed.)

McGrattan, K. B., Forney, G. P., Floyd, J. E., Hostikka, S. & Prasad, K. 2002b. Fire Dynamics Simulator (Version 3) – User's Guide. Gaithersburg, MA, USA: National Institute of Standards and Technology. 76 s. (NISTIR 6784, 2002 Ed.)

Menzie, C. A., Potocki, B. B. & Santodonato, J. 1992. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, s. 1278–1284.

Mikkola, E. & Kallonen, R. 1994. Combustion of Chemical Substances and the Impact on the Environment of the Fire products, Cone Calorimeter Experiments. Espoo: VTT. 54 s.

Miles, S. D., Cox, G., Christolis, M. N., Christidou, C. A., Boudouvis, A. G. & Markatos, N. C. 1994. Modelling the environmental consequences of fires in warehouses. Teoksessa: Kashiwagi, T. (toim.) Fire Safety Science. Proceedings of 4th International Symposium, International Association for Fire Safety Science, Ottawa, Canada, July 13–17, 1994. Boston: Assoc. for Fire Safety Science. S. 1221–1232.

Moss, J. B. & Rubini, P. A. 1997. SOFIE: Simulation of Fires in Enclosures. Teoksessa: Hasemi, Y. (toim.) Fire Safety Science. Proceedings of Fifth (5th) International Symposium. Melbourne, Australia, March 3–7, 1997. Boston: International Association for Fire Safety Science. S. 1326–1326.

Mulholland, G. W. 1995. Soot production and properties. Teoksessa: The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (2. painos). Quincy, MA: National Fire Protection Association. S. 2/217–2/227.

Mulholland, G. W. & Croarkin, C. 2000. Specific extinction coefficient of flame generated smoke. Fire and Materials, Vol. 24, s. 227–230.

Myllymäki, J. & Kokkala, M. 1999. Teräsrakenteiden lämpötilan laskenta paikallisessa palossa. Palotutkimuksen päivät 1999, Helsinki.

Månsson, M., Dahlberg, M., Blomqvist, P. & Ryderman, A. 1994. Combustion of chemical substances – Fire characteristics and smoke gas components in large-scale experiments. Borås: Swedish National Testing and Research Institute. (SP Report 1994:28.)

NIOSH. 1998. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Fourth Edition POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS by HPLC. Saatavissa: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5506.pdf>.

NML. 2000. National Medicin Library, Specialized Information Services Toxicology Data Network (TOXNET). Saatavissa: <http://toxnet.nlm.nih.gov>.

Novozhilov, V. 2001. Computational fluid dynamics modeling of compartment fires. 2001. Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 27, s. 611–666.

Ohta, M., Shozo, O., Iwasa T., Osawa, N., Kumatoriya, K., Yamazaki, A., Takasuga, T., Matsushita, M. & Umedzu, N. 2001. Formation of PCDDs and PCDFs during the combustion of polyvinylidene chloride. Chemosphere, Vol. 44, s. 1389–1394.

Olenick, S. M. & Carpenter, D. J. 2003. An Updated International Survey of Computer Models for Fire and Smoke. *SFPE Journal of Fire Protection Engineering*, Vol. 13, No. 2, s. 87–110.

Osteen, K., Sierra-Rivera, E., La Morte, A. & Eisenberg, E. 1997. Progesterone-Mediated Reduction of Endometriotic Lesions in Experimental Model of Endometriosis Can Be Disrupted by Dioxin (TCDD) Via Interleukin 1 Pathway. *Fertility and Sterility*, Vol. 1997, s. 12.

Park, E. & Lee, K. 2003. Particulate exposure and size distribution from wood burning stoves in Costa Rica. *Indoor Air*, Vol. 13, s. 253–259.

Peacock, R. D., Forney, G. P., Reneke, P. A., Portier, R. W. & Jones, W. W. 1993. CFAST, The Consolidated Model of Fire Growth and Smoke Transport. NIST Technical Note 1299. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology. 246 s.

Persson, B. & Simonson, M. 1998. Fire emissions into the atmosphere. *Fire Technology*, Vol. 34, s. 266–279.

Pfeiffer, F., Struschka, M., Baumbach, G., Hagenmaier, H. & Hein, K. R. G. 2000. PCDD/PCDF emissions from small firing systems in households. *Chemosphere*, Vol. 40, s. 225–232.

Rahikainen, J. 1998. Palotilastojen analysointi toiminnallisten palosäädösten pohjaksi. Espoo: VTT. 111 s. + liitt. 79 s. (VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1892.) Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1998/T1892.pdf>. ISBN 951-38-5198-2

Ruokojärvi, P., Aatamila, M. & Ruuskanen, J. 2000. Toxic chlorinated and polyaromatic hydrocarbons in simulated house fires. *Chemosphere*, Vol. 41, s. 825–828.

Sax, N. I. 1984. *Dangerous Properties of Industrial Materials*. 6. painos. New York: Van Nostrand Reinhold. 1545 s.

Scudamore, M. J., Briggs, P. J. & Prager, F. H. 1991. Cone calorimetry – A review of tests carried out on plastics for the Association of Plastics Manufacturers in Europe. *Fire and Materials*, Vol. 15, s. 65–84.

- Simonson, M., Blomqvist, P., Boldizar, A., Möller, K., Rosell, L., Tullin, C., Stripple, H. & Sundqvist, J. O. 2000. Fire-LCA Model: TV case study. Borås: Swedish National Testing and Research Institute. (SP Report 2000:13.)
- Sullivan Jr., J. B. & Krieger, G. R. (toim.) 1992. Hazardous materials toxicology – clinical principles of environmental health. Baltimore: Williams and Wilkins. 704 s.
- Särdqvist, S. 1996. An Engineering Approach to Fire-Fighting Tactics. Lund: Lund University. (Report 1014.) ISRN LUTVGD/TVBB--1014--SE
- Takasuga, T., Makino, T., Tsubota, K. & Takeda, N. 2000. Formation of dioxins (PCDDs/PCDFs) by dioxin-free fly ash as a catalyst and relation with several chlorine-sources. Chemosphere, Vol. 40, s. 1003–1007.
- Tewarson, A. 1995. Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires. Teoksessa: The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (2. painos). Quincy, MA: National Fire Protection Association. S. 3-53–3-124.
- Tewarson, A. 2003. Characterization of the fire environments in central offices of the telecommunications industry. Fire and Materials, Vol. 27, s. 131–149.
- Thienes, C. & Haley, T. J. 1972. Clinical Toxicology. 5. painos. Philadelphia: Lea and Febiger. 192 s.
- Tillander, K. & Keski-Rahkonen, O. 2001. Rakennusten syttymistäajuudet PRONTO-tietokannasta 1996–1999. Espoo: VTT. 66 s. + liitt. 16 s. (VTT Tiedotteita 2119.) Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2001/T2119.pdf>. ISBN 951-38-5929-0
- Uvarov, E. B., Chapman, D. R. & Isaacs, A. 1979. The Penguin Dictionary of Science. 5. painos. England, Middlesex: Penguin Books Ltd. 488 s. ISBN 0 14 051.001
- Van Leeuwen, F. X. R., Feeley, M., Schrenk, D., Larsen J. C., Farland, W. & Younes, M. 2000. Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. Chemosphere, Vol. 40, s. 1095–1101.
- Van Loveren, H., Ross, P. S. , Osterhaus, A. D. M. E. & Vos, J. G. 2000. Contaminant-induced immunosuppression and mass mortalities among harbor seals. Toxicology Letters, Vol. 112–113, s. 319–324.
- Vierle, O., Launhardt, T., Strehler, A., Dumler-Gradl, R., Thoma, H. & Schreiner, M. 1999. Investigation of organic pollutants from house heating systems using biogenic

fuels and correlations with other exhaust gas components. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 393, s. 131–140.

Vikelsøe, J. & Johansen, E. 2000. Estimation of dioxin emission from fires in chemicals. *Chemosphere*, Vol. 40, s. 165–175.

Ward, D. E. 1999. Smoke from wildland fires. Teoksessa: Goh, K.-T., Schwela D., Goldammer, J. G. & Simpson, O. (toim.) *Health guidelines for vegetation fire events: Background papers*. Geneva: World Health Organization.  
Saatavissa: <http://www.who.int/peh/air/vegetationfirbackgr.htm>.

Weber, R., Sakurai, T., Ueno, S. & Nishino, J. 2002. Correlation of PCDD/PCDF and CO values in a MSW incinerator – indication of memory effects in the high temperature/cooling section. *Chemosphere*, Vol. 49, s. 127–134.

Weckman, H. & Kokkala, M. 2001. Mitoituspalon määrittäminen paloturvallisuussuunnittelua varten. *Julkaisematon käsikirjoitus*.

Wichmann, H., Lorenz, W. & Bahadir, M. 1995. Release of PCDD/F and PAH during vehicle fires in traffic tunnels. *Chemosphere*, Vol. 31, No. 2., s. 2755–2766.

Wild, S. R. & Jones, K. C. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary inventory and budget. *Environmental Pollution*, Vol. 88, s. 91–108.

Wäckerlig, H. U. 1987. Lessons from a major chemical storage fire: SANDOZ. *Fire Protection*, Vol. 15, s. 6–14.

Yoshida, K., Ikeda, S. & Nakanishi, J. 2000. Assessment of human health risk of dioxins in Japan. *Chemosphere*, Vol. 40, s. 177–185.

Östman, B. 1992. Smoke and Soot. In: Babrauskas, V. & Grayson, S. J. (toim.) *Heat Release in Fires*. London: Elsevier Applied Science. S. 233–250. ISBN 1-85166-794-6

## VTT WORKING PAPERS

### VTT RAKENNUS- JA YHDYSKUNTATEKNIikka – VTT BYGG OCH TRANSPORT – VTT BUILDING AND TRANSPORT

- 4 Hietaniemi, Jukka, Hostikka, Simo & Vaari, Jukka. FDS simulation of fire spread - comparison of model results with experimental data. 2004. 46 p. + app. 6 p.
- 6 Viitanen, Hannu. Betonin ja siihen liittyvien materiaalien homehtumisen kriittiset olosuhteet - betonin homeenkesto. 2004. 25 s.
- 7 Gerlander, Riitta & Koivu, Tapio. Asiantuntijapalvelu yritysten innovaatiojohtamisen kehittämiseksi Piilaakson osaamiseen tukeutuen. IMIT SV –hankkeen loppuraportti. 2004. 25 s. + liitt. 11 s.
- 11 Lakka, Antti. Rakennustyömaan tuottavuus. 2004. 26 s. + liitt. 15 s.
- 14 Koivu, Tapio, Tukiainen, Sampo, Nummelin, Johanna, Atkin, Brian & Tainio, Risto. Institutional complexity affecting the outcomes of global projects. 2004. 59 p. + app. 2 p.
- 15 Rönty, Vesa, Keski-Rahkonen, Olavi & Hassinen, Jukka-Pekka. Reliability of sprinkler systems. Exploration and analysis of data from nuclear and non-nuclear installations. 2004. 89 p. + app. 9 p.
- 18 Nyyssönen, Teemu, Rajakko, Jaana & Keski-Rahkonen, Olavi. On the reliability of fire detection and alarm systems. Exploration and analysis of data from nuclear and non-nuclear installations. 2005. 62 p. + app. 6 p.
- 19 Tillander, Kati, Korhonen, Timo & Keski-Rahkonen, Olavi. Pelastustoimen määräiset seurantamittarit. 2005. 123 s. + liitt. 5 s.
- 20 Simo Hostikka & Johan Mangs. MASIFIRE – Map Based Simulation of Fires in Forest-Urban Interface. Reference and user's guide for version 1.0. 2005. 52 p. + app. 2 p.
- 21 Korttesmaa, Markku & Kevarinmäki, Ari. Massiivipuu maatilarakentamisessa. Suunnitteluohje. 2005. 76 s. + liitt. 6 s.
- 22 Ojanen, Tuomo & Ahonen, Jarkko. Moisture performance properties of exterior sheathing products made of spruce plywood or OSB. 2005. 52 p. + app. 12 p.
- 27 Kevarinmäki, Ari. Konenaulojen ulosvetolujuus. 2005. 24 s. + liitt. 12 s.
- 31 Hietaniemi, Jukka. A Probabilistic Approach to Wood Charring Rate. 2005. 53 p.
- 32 Korhonen, Timo & Hietaniemi, Jukka. Fire Safety of Wooden Façades in Residential Suburb Multi-Storey Buildings. 2005. 66 p. + app. 40 p.
- 37 Hietaniemi, Jukka & Rinne, Tuomo. Tulipalojen yksittäispäästöt ilmaan: laskennallinen lähestymistapa. 2005. 78 s.