



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**MIKKO POIKKIMÄKI**  
**TEOLLISTEN NANOHIUKKASTEN YMPÄRISTÖRISKIEN**  
**ARVIOINTI**

Diplomityö

Tarkastaja: prof. Miikka Dal Maso  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 5.10.2016

# TIIVISTELMÄ

**MIKKO POIKKIMÄKI:** Teollisten nanohiukkasten ympäristöriskien arviointi

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 85 sivua, 7 liitesivua

Marraskuu 2016

Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: prof. Miikka Dal Maso

Avainsanat: nanomateriaali, nanohiukkanen, riskien arviointi, ympäristö, aerosoli, ilma-kehä, dispersio, herkkyysanalyysi

Nanokokoisten materiaalien kuten teollisten nanohiukkasten tuotantomäärät ja käyttö erilaisissa teollisissa sovelluksissa sekä arkipäiväisissä kulutustuotteissa ovat kasvaneet kiihtyvästi 2000-luvulla. Teollisilla nanohiukkasilla on havaittu olevan haitallisia vaikutuksia ympäristölle ja ihmisten terveydelle, mikä on herättänyt tarpeen riskien arvioinnille ja hallinnalle, jotta voidaan varmistaa niiden turvallinen tuotanto ja käyttö niiden koko elinkaaren aikana. Riskien arviointi vaatii analyyttisten mitausmenetelmien lisäksi luonnon prosessit huomioivia mallinnusmenetelmiä. Nykyiset riskien arviointimallit eivät kuitenkaan huomioi riittävässä määrin ilmakehässä hiukkasiin vaikuttavia prosesseja.

Tässä diplomityössä tarkastellaan, kuinka ilmakehän prosessien vaikutus voitaisiin huomioida arvioitaessa nanohiukkasten ympäristö- ja terveysriskejä. Työssä ehdotetaan gaussisen ilmakehän dispersiomallin käyttöä ilmaan päätyvien teollisten nanohiukkasten leviämisen ja käyttäytymisen mallintamiseen sekä kehitetään dispersiomallia laskemaan altistusta riskien arvioimiseksi. Tämän dispersiomallin lisäksi riskien arviointiin ehdotetaan käytettäväksi kirjallisuusselvityksessä löytynyttä SimpleBox4Nano-mallia, joka huomioi osan ilmakehän prosesseista.

Työssä tarkastellaan myös, kuinka mallien antamassa riskiarviossa olevaa epävarmuutta voidaan pienentää herkkyysanalyysin keinoin. Dispersiomallille toteutettiin herkkyystestaus yksi kerrallaan menetelmällä ja huomattiin altistusarvion muuttuvan eniten muutettaessa malliin syötettävistä parametreista hiukkasten kokonaisuusmassaa, hiukkaskokoa, ilmakehän stabiilisuusluokkaa, tuulen nopeutta ja hiukkaspilven alkukokoa. Toteutettua herkkyystestausta voitaisiin käyttää esimerkkinä muiden riskien arviointimallien tarkkuuden ja luotettavuuden parantamiseen.

## ABSTRACT

**MIKKO POIKKIMÄKI:** Environmental risk assessment of engineered nanoparticles

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 85 pages, 7 Appendix pages

November 2016

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Advanced Engineering Physics

Examiner: Prof. Miikka Dal Maso

Keywords: nanomaterial, nanoparticle, risk assessment, environment, aerosol, atmosphere, dispersion, sensitivity analysis

In the 21st century, increasing number of nanoscale materials such as engineered nanoparticles (ENP) are produced for various industrial applications and everyday products. However, recent studies have shown that some ENPs may cause adverse effects on human health and the environment, thus a need to assess and govern risks has arisen, to ensure development and production of low-risk products containing ENPs. In order to reliably assess the risks, analytical measurement methods are needed, along with modeling methods that take into account the processes ENPs undergo in the nature. Present risk assessment models do not sufficiently consider the processes affecting ENPs after they are released into the atmosphere.

In this Master's thesis, how the effect of possible atmospheric processes can be considered in assessments of the environmental and health risks of ENPs is studied. A Gaussian atmospheric dispersion model is proposed to model the behavior and fate of ENPs after their release into the atmosphere. The model is developed to compute exposure estimates to be used in risk assessment. Additionally, a SimpleBox4Nano-model, found during the literature review, is recommended as an exemplary model that takes into account some of the atmospheric processes.

The thesis focuses also on how the uncertainty that is present in the current models can be reduced through sensitivity analysis. A sensitivity testing was performed for the dispersion model considered in this thesis and it was found that exposure estimates change the most when model input parameters such as particle mass, particle size, atmospheric stability class, wind speed and size of the particle plume are varied. This kind of sensitivity testing could be a way to increase accuracy and reliability of the current risk assessment models.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laitoksen Aerosolifysiikan laboratoriossa. Diplomityö on toteutettu ja rahoitettu osana Euroopan unionin H2020-ohjelman caLIBRAte-projektia, jonka tavoitteena on luoda kokonaisvaltainen viitekehys ja työkalu teollisten nanomateriaalien riskien arviointiin yhdistämällä ja kalibroimalla olemassa olevia malleja. Olen kiitollinen saamastani mahdollisuudesta olla mukana kansainvälisessä projektissa ja tehdä työtä alan asiantuntijoiden kanssa.

Suuri kiitos työni ohjaajalle ja tarkastajalle professori Miikka Dal Masolle saamastani kannustuksesta, tuesta ja ohjauksesta diplomityöprojektini aikana. Ilman kannustusta ja rakentavia keskusteluja tämä työ ei olisi valmistunut ajallaan. Haluan kiittää myös koko aerosolilaboratorion väkeä innostavasta ja rennosta ilmapiiristä. Erityinen kiitos kuuluu Paxton Juutille ja Joni Kalliokoskelle keskusteluista ja opastuksesta ADD-mallin käyttöön. Lisäksi hatunnosto kuuluu aerocafén karkkikeisari Janne Haapaselle, sillä olen saanut lisäenergiaa karkkikassan erinomaisista antimistä kirjoitusprosessin aikana. Työhuonetoverini Antti Vuorimäki on työmoraalillaan näyttänyt hyvää esimerkkiä ja siten vaikuttanut positiivisesti työni etenemiseen.

Ystävieni ja perheeni tuki on ollut korvaamaton voimavara jaksamiselleni ja tuonut rentouttavia hetkiä raskaan projektin vastapainoksi. Saamastani rakkaudesta, tuesta ja huolenpidosta haluan kiittää Jiyeong Kimiä.

Tampere, 27.11.2016

Mikko Poikkimäki

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Nanohiukkasten ympäristöriskien arviointi . . . . .	4
2.1 Lähteet, käyttäytyminen ja mahdolliset riskit eri ympäristölohkoissa . . . . .	6
2.1.1 Ilma ja Ilmakehä . . . . .	8
2.1.2 Maaperä . . . . .	10
2.1.3 Vesistöt ja pohjavesi . . . . .	12
2.1.4 Sedimentit . . . . .	14
2.1.5 Kasvisto, eliöstö ja ihmiset . . . . .	14
2.2 Säännökset nanohiukkasten käyttöön ja riskien arviointiin . . . . .	16
2.2.1 Yhdysvallat – EPA . . . . .	17
2.2.2 Euroopan unioni – REACH . . . . .	20
2.2.3 Suomessa . . . . .	25
2.2.4 Yhteenveto säännöksistä . . . . .	25
2.3 Riskien arvioinnin tavat . . . . .	27
2.3.1 Erot nanohiukkasten ja perinteisten kemikaalien välillä . . . . .	29
2.3.2 Viitekehykset, työkalut ja mallit . . . . .	29
3. Nanohiukkasten leviäminen ja muuntuminen ilmakehässä . . . . .	35
3.1 Ilmakehän dispersio . . . . .	35
3.2 Aerosolidynaamiset prosessit . . . . .	38
3.2.1 Agglomeraatio . . . . .	38
3.2.2 Kondensaatio ja evaporaatio . . . . .	39
3.3 Depositio . . . . .	39
3.4 Riskiarviointitapojen kehittäminen hyödyntäen aerosolitiedettä . . . . .	41
4. Menetelmät . . . . .	43
4.1 Ilmakehän dispersiomalli . . . . .	43

4.1.1	Analyttinen ratkaisu . . . . .	43
4.1.2	Iteratiivinen ratkaisu . . . . .	45
4.2	Dispersiomallin soveltaminen altistuksen- ja annoksen arviointiin . . .	47
4.3	Herkkyysanalyysi . . . . .	50
4.3.1	Mallinnuksen epävarmuus . . . . .	50
4.3.2	Menetelmiä herkkyysanalyysin toteuttamiseen . . . . .	52
4.3.3	Dispersiomallin herkkyystestaus . . . . .	53
5.	Herkkyystestauksen tulokset . . . . .	57
5.1	Ratkaisumenetelmä ja aika-askel . . . . .	57
5.2	Nanohiukkasten ominaisuudet . . . . .	62
5.3	Ilmakehän ja hiukkaspilven ominaisuudet . . . . .	64
5.4	Tulosten soveltaminen riskien arviointiin . . . . .	67
6.	Yhteenveto . . . . .	71
	Lähteet . . . . .	74
	LIITE A. Dispersiomallin herkkyystestauksen yksityiskohtaiset tulokset. . . .	86

## KUVALUETTELO

2.1	Hiilinanoputken paksuus verrattuna hiuksen paksuuteen ja talon leveyteen. . . . .	4
2.2	Nanohiukkasten muuntuminen ilmakehässä ja kulkeutuminen ympäristölohkojen välillä. . . . .	7
2.3	REACH- asetuksen riskienarvioinnin konsepti (Calliess ja Stockhaus, 2012). . . . .	21
2.4	REACH- asetuksen kemikaaliturvallisuusarvioinnin (CSA) osiot. . . .	23
2.5	Riskien arviointiin käytettävien viitekehysten olennaisimmat osat. . .	28
4.1	Nanohiukkasten lukumääräpitoisuuskartta. . . . .	46
4.2	Keuhkocodeposituva osuus hiukkaskoolle 1 nm – 1 µm. . . . .	48
4.3	Depositioista johtuva maaperän lukumäärä- ja massapitoisuus sekä keuhkocodeposituva nanohiukkasten lukumäärä ja massa kartalla. . . .	49
4.4	ADD- dispersiomallin sisäänsyöttöparametrit ja ulostuloarvot. . . . .	55
5.1	ADD- dispersiomallin tulos eri aika-askeleille. . . . .	58
5.2	Nanohiukkasten lukumääräpitoisuus ajan funktiona viidelle eri etäisyydelle lähteestä tuulen suunnassa. . . . .	59
5.3	Nanohiukkasten lukumääräpitoisuus eri etäisyyksille lähteestä tuulen suunnassa eri mallinnusmenetelmillä. . . . .	61
5.4	Yhteenvedo mallin tuloksista syöttöparametrien eri arvoille. . . . .	65
5.5	Yhteenvedo mallin herkkyydestä syöttöparametrien eri arvoille. . . .	66

A.1	Depositioista johtuva maaperän lukumäärä- ja massapitoisuus sekä keuhkodepositoituva nanohiukkasten lukumäärä ja massa eri syöttöarvojen arvoilla. . . . .	86
A.2	Hiukkaspilven alkukoon herkkyys. . . . .	87
A.3	Rajakerroksen korkeuden herkkyys. . . . .	87
A.4	Ilmaan päätyvän nanohiukkasmateriaalin massan herkkyys. . . . .	88
A.5	Nanohiukkasten koon herkkyys. . . . .	88
A.6	Fraktaalidimension herkkyys. . . . .	89
A.7	Tiheyden herkkyys. . . . .	89
A.8	Muototekijän herkkyys. . . . .	90
A.9	Tuulen nopeuden herkkyys. . . . .	90
A.10	Stabiilisuusluokan herkkyys. . . . .	91
A.11	Dispersioparametrisaation herkkyys. . . . .	91
A.12	Ilman lämpötilan herkkyys. . . . .	92



## TAULUKKOLUETTELO

2.1 Raja-arvot pienhiukkaspitoisuuksille Yhdysvalloissa (USA) NAAQS:n mukaan (EPA, 2016f) ja Euroopassa (Ganzleben et al., 2011). . . . .	19
2.2 Teollisten nanohiukkasten tuotantoon ja käyttöön mahdollisesti vaikuttavia säädöksiä. . . . .	26
2.3 Teollisten nanohiukkasten ympäristöriskien arviointiin käytettäviä viitekehyksiä (V), työkaluja (T) ja laskennallisia malleja (M). . . . .	30
3.1 Pasquillin stabiilisuusluokat. . . . .	37
4.1 Herkkyystestauksessa käytetyt parametrit. Käytetyt oletusarvot on lihavoitu. . . . .	54
5.1 Kirjallisuudessa esiintyviä eri nanohiukkasmateriaalien PNEC-, DNEL- ja OEL-arvoja. . . . .	68
5.2 Dispersiomallin tuottamat altistus- ja annosarviot taulukon 4.1 oletusarvoilla 200 m etäisyydellä hiukkaslähteestä. . . . .	69

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

## Lyhenteet

ADD	Tampereen teknillisen yliopiston Aerosolifysiikan laboratoriossa kehitetty ilmakehän dispersiomalli (engl. Atmospheric/Agglomeration Dispersion and Deposition model)
CAA	engl. Clean Air Act
CERCLA	engl. Comprehensive Environmental Recovery, Compensation, and Liability Act
CFR	engl. Code of Federal Regulations
CLP	Euroopan unionin asetus kemikaalien luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta (engl. Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures)
CNT	Hiilinanoputki (engl. Carbon nanotube)
CSA	Kemikaaliturvallisuusarviointi (engl. Chemical Safety Assessment)
CWA	engl. Clean Water Act
<i>Di</i>	Dispersioparametrisaatio
DNA	Deoksiribonukleinihappo
DNEL	Arvioitu vaikutukseton pitoisuus ihmisille (engl. Derived No Effect Concentration)
DSS	Päätöksentekoa avustava systeemi (engl. Decision support system)
ECHA	Euroopan kemikaalivirasto (engl. European chemicals agency)
EC <sub>x</sub>	Pitoisuus, joka vaikuttaa x %:iin organismeista
ELVOC	engl. Extremely Low Volatile Organic Compound
ENP	Teollinen nanohiukkanen (engl. Engineered nanoparticle)
EPA	Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto (engl. Environmental Protection Agency)
erfc	Virhefunktion komplementti, $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$
ETY	Euroopan talousyhteisö
EU	Euroopan unioni
EY	Euroopan yhteisö
FDA	engl. Food Drug Administration
FDCA	engl. Federal Food, Drug and Cosmetic Act
FIFRA	engl. Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act

LCx	Pitoisuus, joka on tappava x %:lle eliöpopulaatiosta
LOEC	engl. Lowest Observed Effect Concentration
LVOC	engl. Low volatile organic compound
MCDA	engl. Multi-Criteria Decision Analysis
MendNano	engl. Multimedia environmental distribution of nanomaterials
MFA	Materiaalivirta-analyysi (engl. Material Flow Analysis)
MWCNT	Moniseinäinen hiilinanoputki (engl. Multi-walled carbon nanotube)
NAAQS	engl. National Ambient Air Quality Standards
Nano–Ag	Hopeananohiukkanen
Nano–TiO <sub>2</sub>	Titaanidioksidi-nanohiukkanen
NM	Nanomateriaali
n:o	numero
NOEC	No Observed Effect Concentration
NP	Nanohiukkanen (engl. Nanoparticle)
NSPS	engl. New Source Performance Standards
NSR	engl. New Source Review
OEL	engl. Occupational Exposure Limit
PBT	Hitaasti hajoava, biokertyvä ja toksinen aine (engl. Persistent, bio-accumulative and toxic)
PEC	Ennustettu altistumispitoisuus (engl. Predicted Exposure/Environmental Concentration)
PNEC	Arvioitu vaikutukseton pitoisuus ympäristölle (engl. Predicted No-Effect Concentration)
PM	Pienhiukkaset (engl. Particulate Matter)
PM <sub>0.1</sub>	Pienhiukkaspitoisuus alle 0,1 µm hiukkasille
PM <sub>2.5</sub>	Pienhiukkaspitoisuus alle 2,5 µm hiukkasille
PM <sub>10</sub>	Pienhiukkaspitoisuus alle 10 µm hiukkasille
PMFA	Todennäköisyyksiin perustuva materiaalivirta-analyysi (engl. Probabilistic material flow analysis)
PMN	engl. Premanufacture Notice
RCRA	engl. Resource Conservation and Recovery Act
REACH	Euroopan kemikaalilaki (engl. Registration, Evaluation, Authorization and Restrictions of Chemicals)
RMM	engl. Risk management measure
ROS	Reaktiivinen happiyhdiste (engl. Reactive Oxygen Species)
SB4N	SimpleBox4Nano-malli
SEA	Sosioekonominen analyysi

SNUR	engl. Significant New Use Rule
SSD	engl. Species sensitivity distributions
<i>Sta</i>	Ilmakehän stabiilisuusluokka
TSCA	Yhdysvaltain kemikaalilaki (engl. Toxic Substances Control Act)
Tukes	Suomen turvallisuus- ja kemikaalivirasto
URL	Verkkosivun osoite (engl. Uniform Resource Locator)
USA	Yhdysvallat (engl. United States of America)
vPvB	Erittäin hitaasti hajoava ja voimakkaasti biokertyvä aine (engl. very persistent and very bioaccumulative)
VOC	Haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. Volatile organic compound)

### Latinalaiset symbolit

$B_{th}$	Rajakerroksen korkeus
$C$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
$c_{dep}$	Depositiotermi
$d_0$	Hiukkasen halkaisija alussa
$d_{lim}$	Hiukaspilven halkaisija
$d_p$	Hiukkaskoko eli hiukkasen halkaisija
$dt$	Aika-askel
$dv_a/dt$	Agglomeraatin tilavuuden muutosnopeus
$D_f$	Fraktaalidimensio
DF	Keuhkodesoituva osuus hiukkasista
$F$	Kuivadespositiovo ( #/m <sup>2</sup> s)
$g$	Putoamiskiihtyvyys
IF	Hengitettävä osuus hiukkasista
$k_b$	Boltzmannin vakio
$K_{loss}$	Ensimmäisen kertaluvun häviötermi
$K_x, K_y$ ja $K_z$	Turbulentti diffuusiokerroin suuntiin $x, y$ ja $z$ (m <sup>2</sup> /s)
l	Litra
$M$	Massa
$M_{keuhkodespositio}$	Keuhkodesoitunut massa (µg)
$M_{maaperä}$	Maaperän massapitoisuus (µg/m <sup>3</sup> )
$n$	Primaarihiukkasten määrä agglomeraatissa
$N_0$	Hiukaspitoisuus lähteessä
$N_{dep}$	Maahan desoituva hiukkasmäärä pinta-alaa kohden ( #/m <sup>2</sup> )

$N_{g,d}$	Iteratiivisella deposition ja agglomeraation huomioivalla mallilla laskettu lukumääräpitoisuus
$N_g$	Dispersion huomioivalla analyttisellä mallilla laskettu lukumääräpitoisuus
$N_{keuhkodespositio}$	Keuhkodespositioitunut lukumäärä (#)
$N_{maaperä}$	Lukumääräpitoisuus maaperässä ( $\#/m^3$ )
$N_{tot}$	Hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus ( $\#/cm^3$ )
$Q$	Hiukkaslähteen emissionopeus ( $\#/s$ )
$r_a$	Aerodynaaminen resistanssi
$r_c$	Latvuston aiheuttama resistanssi
$t$	Aika
$T$	Ilman lämpötila
$U$	Tuulen nopeus
$v_a$	Keskimääräinen agglomeraatin tilavuus
$v_{dep}$	Depositionopeus
$v_g$	Gravitaation aiheuttama asettumisnopeus
$V_m$	Ihmisen hengittämän ilman tilavuus aikayksikköä kohden
$V_{tot}$	Hiukkasten tilavuuspitoisuus
$x, y, z$	Paikkakoordinaatit karteesisessa koordinaatistossa
#	Hiukkasten lukumäärää kuvaava yksikkö

### Kreikkalaiset symbolit

$\alpha$	Fraktaalidimensiosta riippuva vakio
$\eta$	Ilman viskositeetti
$\eta_{norm}$	Normalisaatiokerroin
$\rho$	Hiukkasen tiheys
$\sigma_i$	i-suuntainen dispersioparametri
$\phi$	Hiukkasten tilavuusosuus kaasussa
$\chi$	Muototekijä
$\nabla$	Gradientti
$\nabla \cdot$	Divergenssi

# 1. JOHDANTO

Nanokokoisten materiaalien ainutlaatuiset ominaisuudet ovat mahdollistaneet niiden käytön uudentlaisissa teollisissa sovellutuksissa. Nanomateriaaleja käytetäänkin maailmanlaajuisesti monen teollisuuden alan kuten lääketekniikan, kosmetiikan, elektroniikan, ympäristetekniikan, rakennustekniikan, vaateteollisuuden ja elintarviketeollisuuden tuotteissa aikaansaamaan tiettyjä erityisiä mekaanisia, optisia ja sähköisiä ominaisuuksia sekä esimerkiksi antibakteerisia- ja vettähyлкiviä pintoja. Nämä ainutlaatuiset ominaisuudet ovat aiheuttaneet niiden tuotannon ja käytön kiihtyvän kasvun 2000-luvulla (Cota-Sanchez et al., 2015; Forbes, 2015). Lupaavien sovellusten valossa, nanoteknologia saattaaakin aikaansaada tämän vuosisadan suurimman teknologisen vallankumoukseen.

Kaksi yleisintä kulutustuotteissa käytettävää teollista nanomateriaalia ovat hopea-nanohiukkaset (nano-Ag) sekä titaanidioksidi-nanohiukkaset (nano-TiO<sub>2</sub>) (Linkov ja Steevens, 2008), jotka ovat pieniä kooltaan 1–100 nm olevia hiukkasia. Hopea-nanohiukkasia käytetään niiden antibakteeristen ominaisuuksien takia esimerkiksi ilmankostuttumissa, pesukoneissa, leikkuulaudoissa, vaatteissa sekä ruokapakkauksissa. Titaanidioksidi-nanohiukkasia käytetään luomaan fotoaktiivisia pintoja, joita voidaan hyödyntää esimerkiksi kosmetiikassa estämään ultraviolettisäteilyn pääsyä iholle sekä maaleissa ja muissa pinnoitteissa luomaan itsepuhdistuvia pintoja. Näiden lisäksi esimerkiksi hiilinanoputkia (CNT) käytetään niiden lukuisten lupaavien sähköisten ja mekaanisten ominaisuuksiensa takia useissa sovelluksissa kuten ladatavissa akuissa, autojen- ja veneiden osissa, urheiluvälineissä sekä ohutkalvoina elektroniikassa (De Volder et al., 2013).

Teollisten nanohiukkasten käytön kiihtyvä kasvu on kuitenkin aiheuttanut huolia niiden mahdollisista haitallisista vaikutuksista ympäristöön sekä ihmisten terveydelle. Viimeaikaiset tutkimukset ovatkin havainneet, että osa näistä hiukkasista on myrkyllisiä erilaisille eliöille kuten bakteereille, selkärangattomille, kaloille ja nisäkkäille (Handy et al., 2008; Kahru ja Dubourguier, 2010). Tämän lisäksi niiden on havait-

tu kerääntyvän kriittisiin elimiin kuten maksaan ja pernaan (De Jong et al., 2008; Geiser ja Kreyling, 2010; Tsoi et al., 2016). Yksimielisyyttä nanohiukkasten terveys- ja ympäristöriskeistä ei kuitenkaan ole ja ymmärrys nanohiukkasten ympäristöriskeistä on melko hajanaista sekä puutteellista johtuen monimutkaisesta kemiallisesta koostumuksesta ja monista niihin ympäristössä vaikuttavista prosesseista (Forbes, 2015).

Tämä on herättänyt tarpeen teollisten nanohiukkasten aiheuttamien riskien arviointiin ja hallintaan sekä uuden lainsäädännön luomiseen terveys- ja ympäristöhaittojen välttämiseksi. Tarvitaankin tutkimusta teollisten nanohiukkasten käytäytymisestä ja kohtalosta ympäristössä, jotta voidaan luoda sopivia tapoja hallita esimerkiksi lainsäädännöllisesti niiden käyttöä ja pitoisuuksia ympäristössä (Ganzleben et al., 2011). Käyttämällä luotettavaa tietoa päätöksenteon tukena välttään esimerkiksi liialta käytön rajoittamiselta nanoteollisuuden kilpailukyvyn säilyttämiseksi.

Teollisten nanohiukkasten ympäristöriskien arviointi vaatii analyttisten mittaus- ja monitorointimenetelmien lisäksi eri luonnon prosessit huomioivia mallinnusmenetelmiä, joita on tähän päivään mennessä kehitetty useita kymmeniä. Malleissa ei kuitenkaan ole usein huomioitu ilmakehässä teollisiin nanohiukkasiin vaikuttavia prosesseja. Siksi tämän diplomityön tavoitteena on tarkastella, kuinka ilmakehän prosessien vaikutus voitaisiin huomioida arvioitaessa nanohiukkasten ympäristöriskejä.

Työssä on tarkoituksena identifoida olemassa olevia riskiarviointimalleja ja työkaluja, jotka huomioivat aerosolidynamiikkaa, nanohiukkaspäästöjä ja ilmakehän dispersion. Lisäksi tarkoitus on selvittää nanomateriaalien hiukkaskoon ja muiden ominaisuuksien vaikutus päästö-altistus mallinnukseen ja ympäristöriskien arviointiin huomioiden ilmakehän dispersio, siirtyminen eri ympäristölohkojen välillä sekä aerosolihiukkasten depositio.

On myös havaittu, että riskien arviointiin tarkoitetuille malleille osoittautuu usein ongelmaksi sopivan ja riittävän tarkan kokeellisen datan löytyminen syötettäväksi mallien käyttöön (Hristozov et al., 2016). Vielä ei kuitenkaan ole tietoa, kuinka tarkkaa dataa tarvitaan, jotta mallien avulla saataisiin riittävän luotettavia riskiarvioita. Työn toisena tavoitteena onkin tarkastella menetelmiä riskiarviointimallien epävarmuuden pienentämiseksi.

Tavoitteisiin pyritään vastaamalla seuraaviin kysymyksiin:

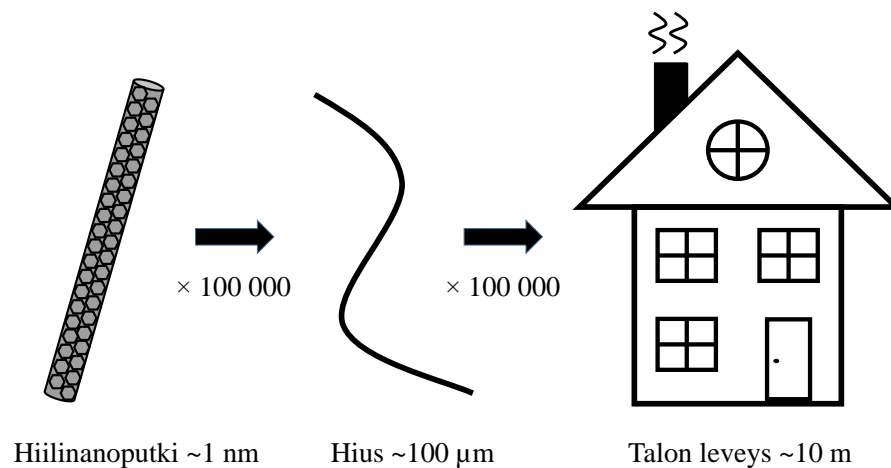
- Millaisia ympäristöriskejä nanohiukkaset voivat aiheuttaa?
- Mitä vaihtoehtoja ympäristöriskien arviointiin on? Millaisia työkaluja ja malleja on kehitetty?
- Kuinka ympäristöriskejä tulee arvioida säännösten mukaan?
- Kuinka aerosolidynaamiset prosessit, ilmäkehän dispersio ja depositio vaikuttavat nanohiukkasten leviämiseen ja siten mahdolliseen altistukseen?
- Miten riskiarviointitapoja voisi kehittää hyödyntäen aerosolitiedettä?
- Kuinka riskiarviointimallien epävarmuutta voidaan pienentää?

Luvussa 2 tarkastellaan nanohiukkasten mahdollisia ympäristöriskejä ja riskien arviointiin kehitettyjä työkaluja ja malleja. Tämän lisäksi luodaan katsaus olemassa olevaan laindääntöön. Luku 3 paneutuu ilmäkehän prosesseihin, jotka vaikuttavat nanohiukkasten leviämiseen ja ominaisuuksiin. Luvussa 4 ja 5 tarkastellaan ilmäkehän dispersiomallin soveltamista nanohiukkasten riskien arviointiin sekä tarkastellaan, kuinka tällaisen mallin antamien riskiarvioiden epävarmuutta voidaan pienentää. Lopulta luku 6 kokoaa yhteen saadut tulokset.



## 2. NANOHIUKKASTEN YMPÄRISTÖRISKIEN ARVIOINTI

Määritelmän mukaan nanomateriaalit (NM) ovat materiaaleja, joissa on alle mikrometrin kokoisia rakenteita ainakin yhdessä suunnassa kuten nanopinnoitteet ja nanoputket. Nämä nanomateriaalit koostuvat nanohiukkasista (NP) eli hiukkasista, jotka ovat kooltaan 1-100 nm luokkaa. Euroopan unioni (EU, 2011) määrittelee ehdot, joiden mukaan aineet voidaan luokitella nanomateriaaleiksi. Niiden mukaan nanomateriaaleilla on yksi tai useampi dimensio kooltaan 1–100 nm sekä tässä kokoluokassa tulee olla yli 50 % lukumäärähiukkaspitoisuudesta tai vaihtoehtoisesti tilavuuteen suhteutetun pinta-alan tulee olla yli  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . Kuvassa 2.1 havainnollistetaan nanohiukkasten pientä nanometriskaalan kokoa verrattuna hiuksen paksuuteen ja talon leveyteen.



**Kuva 2.1** Hiilinanoputken paksuus verrattuna hiuksen paksuuteen ja talon leveyteen.

Nanohiukkaset voidaan luokitella kolmeen eri tyyppiin: luonnollisiin, suunnitelmattomasti ihmisen tuottamiin eli antropogeenisiin sekä teollisiin nanohiukkasiin (ENP, engl. engineered nanoparticles) (Sarma et al., 2015). Esimerkiksi ilmakehän

luonnollisia nanohiukkasia ovat tulivuoren purkauksissa syntyneet hiukkaset sekä merivedestä ilmaan päätyneet suolahiukkaset ja suunnittelemattomasti tuotettuihin kuuluvat erilaisissa teollisissa- sekä polttoprosesseissa sivutuotteena syntyneet nanohiukkaset. Teollisesti tuotettuja nanohiukkasia ovat johonkin tiettyyn sovellukseen tarkoituksenmukaisesti tuotetut hiukkaset. Näitä ovat muun muassa hiilinanoputket (CNT), metallioksiedeista koostuvat nanohiukkaset, nollavalenssi-metallit ja dendri-meerit. Tässä työssä keskitytään pääasiassa teollisiin nanohiukkasten tarkasteluun.

Teolliset nanohiukkaset ovat usein suunniteltu tiettyyn tarkoitukseen ja ne on tuotettu erilaisilla kemiallisilla ja fysikaalisilla prosesseilla. Hiilinanoputkia ja muita hiiliperäisiä nanohiukkasia käytetään muun muassa mikroelektronikassa, katalyyttinä, biosensoreina, tukimateriaaleissa, akkujen ja polttokennojen elektrodeina, superkondensaattoreissa, vedenpuhdistukseen ja erilaisissa muoveissa kuten ortopedisissä implanteissa. Metallioksiedeista, kuten titaniaoksidi, alumiinioksidi ja raudan oksidit, koostuvia nanohiukkasia käytetään useissa kulutustuotteissa ja ne ovatkin käytetyimpiä nanomateriaaleja (Aitken et al., 2006). Nanomuodossa olevaa sinkkioksidia ZnO ja titaanidioksidia TiO<sub>2</sub> käytetään paljon aurinkorasvoissa, kosmetiikassa ja pullojen pinnoitteena, sillä ne estävät ultraviolettisäteilyn pääsyä suojustaan kohteeseen (Cota-Sanchez et al., 2015). Nollavalenssi-nanohiukkasia käytetään veden, sedimenttien ja maaperän puhdistukseen sekä ennallistamiseen (Elliott et al., 2008). Kulutustuotteissa nanohopeahiukkaset saavat aikaan antibakteerisia ominaisuuksia (Sharma et al., 2009). Niitä käytetäänkin esimerkiksi sukissa ja muissa tekstiileissä, ilmansuodattimissa, hammastahnassa, pölynimureissa ja pesukoneissa (Cota-Sanchez et al., 2015). Aanutlaatuisen geometriansa ansiosta dendri-meerit voivat kuljettaa erilaisia molekyyliä, jotka ovat tarttuneet niiden pintaan tai absorboituneet niiden sisään. Tätä ominaisuutta voidaan soveltaa lääkkeissä, jolloin saadaan lääkeaineet kulkeutumaan haluttuun paikkaan elimistössä. Niitä käytetään myös kemiallisissa sensoreissa, DNA- sovellutuksissa ja prionisaurauksien eli aivo- ja hermostosairauksien hoitoon (Cota-Sanchez et al., 2015).

Pienen kokonsa takia teollisilla nanohiukkasilla on aanutlaatuisia kemiallisia, biologisia ja fysikaalisia ominaisuuksia verrattuna samasta materiaalista tehtyihin suurempiin hiukkasiin ja molekyyli muodossa oleviin kemikaaleihin, sillä hiukkasten ominaisuudet ovat usein hyvin kokoriippuvaisia. Hiukkaskoon pienentyessä hiukkasen pinta-ala suhteessa tilavuuteen kasvaa. Hiukkasen pinnalla olevat molekyyli t voivat vaihtaa paikkaa helpommin verrattuna hiukkasen sisällä oleviin molekyyliihin, mistä seuraa aanutlaatuisia ominaisuuksia suuren pinta-alan omaaville nanohiukka-

sille verrattuna makroskooppiseen materiaaliin (Sarma et al., 2015). Hiukkaskoon pienentyessä niiden reaktiivisuus kasvaa, mistä johtuen nanohiukkasten pinnalla tapahtuvat kemialliset reaktiot on tärkeä ottaa huomioon arvioitaessa niiden ympäristövaikutuksia. Tämä suuri pinta-ala suhteessa tilavuuteen on mahdollisesti myös ympäristön kannalta nanohiukkasten merkittävin ominaisuus, sillä nimenomaan hiukkasten pinta vaikuttaa niiden siihen, kuinka helposti ne vuorovaikuttavat ympäristön kanssa (Sarma et al., 2015).

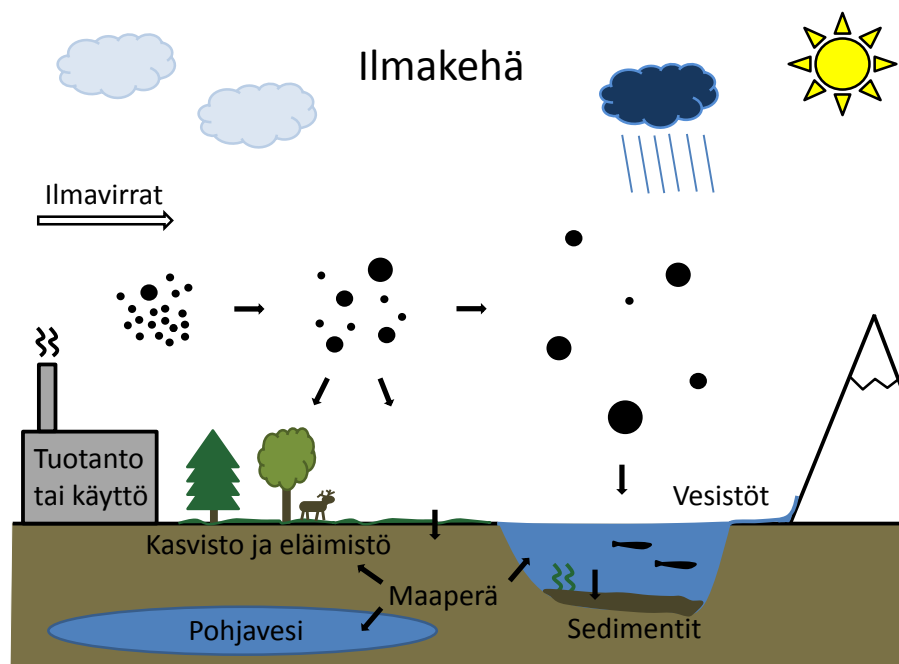
Ympäristöön jouduttuaan nanohiukkaset saattavat säilyttää tai menettää niiden aineellaiset ominaisuudet, kun ne muuttuvat erilaisten prosessien kuten luonnossa tapahtuvien fysiologisten, kemiallisten tai biologisten prosessien kautta. Tällöin niiden alkuperäinen koko, koostumus ja ominaisuudet saattavat muuttua, mikä vaikeuttaa niiden jäljittämistä, käyttäytymisen tutkimista sekä kohtalon määrittämistä (Sarma et al., 2015). Tämä epävarmuus puolestaan hankaloittaa nanohiukkasten ympäristövaikutusten arviointia. Tässä luvussa tarkastellaan, mistä lähteistä nanohiukkasten ovat peräisin sekä pyritään ymmärtämään nanohiukkasten kulkeutumista, käyttäytymistä ja riskejä ympäristössä. Tämän lisäksi perehdytään olemassa oleviin säännöksiin ja menetelmiin liittyen ympäristöriskien arviointiin.

## **2.1 Lähteet, käyttäytyminen ja mahdolliset riskit eri ympäristölohkoissa**

Oletettuja teollisten nanohiukkasten päästölähteitä ympäristöön ovat tapaturmaiset ja satunnaiset päästöt teollisuuslaitoksista, jätevesistä sekä kuivajätteestä, esimerkiksi nanohiukkasia sisältävien tuotteiden hajotessa kaatopaikoilla (Forbes, 2015) tai poltettaessa jätteidenpolttolaitoksissa. Muita päästölähteitä voi syntyä nanohiukkasia sisältävien materiaalien kuljetuksen yhteydessä sekä teollisuusalueiden sadevesistä (Lowry ja Casman, 2009). Päästölähde voi olla jatkuva, jolloin nanohiukkasia päätyy ympäristöön jatkuvasti tai vaihtoehtoisesti kyseessä voi olla yksittäinen tapaturmainen päästö. Suuren mittakaavan onnettomuuksia, joissa nanohiukkasia olisi levinnyt ympäristöön ei ole raportoitu, joten niiden akuutit vaikutukset esimerkiksi työntekijöille, pelastushenkilökunnalle ja ympäristölle ovat tuntemattomia. Sen sijaan suurin osa vaara- ja toksikologisista tutkimuksista on keskittynyt jatkuvien päästöjen tutkimiseen (Forbes, 2015).

Teollisten nanohiukkasten tuotannon ja käytön lisääntyessä tulee ottaa huomioon

niitä sisältävien tuotteiden elinkaari ja loppusijoitus, sillä jos nanohiukkasia sisältäviä tuotteita ei kierrätetä, hiukkaset päätyvät lopulta ympäristöön (Gottschalk ja Nowack, 2011; Petersen et al., 2011; Asmatulu et al., 2012) ja saattavat vaikuttaa sen laatuun heikentävästi. Tällöin syntyy myös taloudellinen riski näitä tuotteita tuottaville yrityksille. Keller et al. (2013) arvioivat vuoden 2010 teollisten nanohiukkasten maailmanlaajuisesta vuosituotannosta (260 000 – 309 000 tonnia) 63 – 91 %:a päätyvän kaatopaikoille, 8 – 28 %:a maaperään, 0,4 – 7 %:a meriin ja vesistöihin sekä 0,1 – 1,5 %:a ilmakehään. Yleisesti ottaen päästöt ilmakehään on arvioitu alhaisiksi monesta syystä: päästöt ilmaan tuotantoprosessien aikana ovat alhaisia, teollisia nanohiukkasia ei juurikaan pääse suoraan ilmakehään käytön aikana sekä niiden polttamisen aikana polttolaitosten emissiot ovat rajoitettuja.



**Kuva 2.2** Nanohiukkasten muuntuminen ilmakehässä ja kulkeutuminen ympäristölohkojen välillä.

Nanohiukkasten vaikutukset kasveihin, eläimiin ja ihmisiin riippuvat siitä, miten niille altistutaan eli päätyvätkö ne esimerkiksi ihmisen tai muiden eliöiden elimistöön ruuan ja juoman, ihon vai hengityksen kautta. Ymmärtääksemme nanohiukkasten vaikutuksia niiden päästyä ympäristöön on tärkeä tietää, mihin ympäristölohkoon: ilmakehään, maaperään, vesiin vai sedimentteihin, ne lopulta päätyvät. Päädyttyään ympäristöön, nanohiukkaset leviävät ja voivat muuntua erilaisten kemiallisten,

biologisten ja fysikaalisten prosessien kautta (Lowry et al., 2012). Muutamia tärkeitä ympäristön aiheuttamia tekijöitä nanohiukkasten kohtaloon ovat muun muassa sääolosuhteet, auringon valo, oksidantit ja mikro-organismit, jotka voivat aiheuttaa muutoksia nanohiukkasten ominaisuuksiin kemiallisten tai biologisten prosessien kautta.

Nanohiukkasten läpikäymää prosessia esimerkiksi ilmakehässä (kuva 2.2) voidaan kuvata eri vaiheiden avulla. Nanohiukkaset päätyminen ympäristöön tapahtuu hiukkaslähteestä. Päästön jälkeen hiukkaset leviävät ja muuntuvat eri prosessien kautta, jonka jälkeen tiettyssä paikassa tietyssä ajanhetkenä vallitsee tietty pitoisuus hiukkasia. Nämä hiukkaset voivat laskeutua maahan ja vesistöihin, jossa erilaiset eliöt voivat altistua niille. Lisäksi ihmiset ja eläimet voivat altistua niille esimerkiksi hengittämänsä ilman kautta. Altistumisen aikana eliö saa tietyn annoksen hiukkasain-  
teriaalia, jolla voi olla jokin vaikutus eliön toimintaan. Tällaisen nanohiukkasten läpikäymän ketjun kautta voi syntyä ympäristö- tai terveysriskejä.

Leviämisen jälkeen nanohiukkaset voivat vaikuttaa ympäristöön monella eri tapaa (Sarma et al., 2015). Ne saattavat vahingoittaa eliöiden hengityselimiä sekä vaikuttaa maaperän organismien lisääntymiseen. Ne voivat toimia raskasmetalli-ionien ja ekotoksisten eli eliöille myrkyllisten aineiden kuljettajina ympäristössä. Ne voivat tappaa ekosysteemissä olevia mikrobeja eli pieneliöitä. Näiden lisäksi niillä on mahdollisuus kerääntyä kasveihin ja eläimiin, ja siten päätyä osaksi ravintoketjua. Tarkastellaan seuraavaksi tarkemmin nanohiukkasten lähteitä ja käyttäytymistä eri ympäristölohkoissa ja niiden siirtymistä eri lohkojen välillä.

### **2.1.1 Ilma ja Ilmakehä**

Ilmakehästä löytyy suuri määrä luonnollisten prosessien kautta syntyneitä nanohiukkasia (Hinds, 1999; Hochella et al., 2012). Niitä syntyy esimerkiksi tulivuoren purkauksissa, metsäpaloissa sekä meriveden suolasta tuulen pirskotaessa vettä. Näiden lisäksi ilmasta löytyviä hiukkasia ovat tuulen nostattama mineraalipöly, siitepöly, sieni-itiöt, bakteerit ja virukset. Kaasuun sekoittuneena tätä kaasun ja hiukkasten seosta kutsutaan aerosoliksi (Hinds, 1999). Suunnittelemattomasti ihmisen aikaansaamana ilmaan päätyy nanohiukkasia erilaisista teollisuuden- ja polttoprosesseista kuten metallien sulattamisesta ja hitsaamisesta, voimalaitoksista ja liikenteen päästöistä. Hiukkasia voi päätyä ilmaan myös mekaanisten prosessien kautta kuten autojen renkaista ja tiestä (Hinds, 1999). Lisäksi hiukkasia syntyy ilmakehässä

kaasufaasin yhdisteistä kuten rikki- ja typpiyhdisteistä sekä haihtuvista orgaanisista yhdisteistä (VOC) ilmakehän hapetusreaktioiden kautta (Seinfeld ja Pandis, 2006; Ehn et al., 2014). Näitä hiukkasia kutsutaan taustahiukkasiksi. Teollisia nanohiukkasia päätyy ilmaan samatapaisten prosessien kautta, kun niitä käytetään esimerkiksi voiteluöljyissä ja polttoaineen lisäaineissa parantamaan voiteluominaisuuksia (Boxall et al., 2007). Nanohiukkasia käytetään myös maatalouskemikaaleissa ja lannoitteissa parantamaan maata, jolloin niitä pääsee ilmaan kyntämisen ja lannoitteiden ruiskuttamisen aikana (Shahare et al., 2015).

Nanohiukkausten käyttäytyminen ilmakehässä riippuu sekä meteorologisista tekijöistä (tuuli, ilmankosteus, auringonvalo, sade), että hiukkasen ominaisuuksista (koko, muoto, kemiallinen koostumus). Hiukkaset voivat muuntua erilaisten prosessien kautta (Seinfeld ja Pandis, 2006). Kaasumaisten aineiden tiivistyessä eli kondensoituessa hiukkasten päälle ne kasvavat suuremmiksi ja samalla niiden pintaominaisuudet saattavat muuttua. Nanohiukkaset voivat tarttua kiinni toisiin hiukkasiin muodostaen suurempia hiukkasia, jolloin puhutaan agglomeraatiosta ja koagulaatiosta. Tällöin hiukkasten lukumäärä ilmassa pienenee ja koko kasvaa. Ne voivat levitä ilmakehään ilmavirtojen ja diffuusioprosessien kautta. Ne voivat poistua ilmakehästä, jolloin ne siirtyvät johonkin toiseen ympäristölohkoon kuten vesistöihin tai maaperään. Poistumistapoja ovat sekä kuivadepositio (laskeutuminen ja tarttuminen) että märkädepositio (sade). Näiden lisäksi nanohiukkaset voivat muuttua ilmakehässä kemiallisten reaktioiden ja fotokemiallisten prosessien kautta. Tällöin niiden ominaisuudet kuten koko, pintakemialliset ominaisuudet, kemiallinen koostumus ja liukoisuus voivat muuttua (Shahare et al., 2015). Näillä muuntuneilla nanohiukkasilla saattaa olla hyvin erilainen biologinen vaikutus ympäristöön kuin alun perin tuotetuilla hiukkasilla.

Nanohiukkasten vaikutus ympäristöön ja ihmisiin riippuu suurelta osin siitä, kuinka kauan ne pysyvät kussakin väliaineessa tai ympäristössä. Ilmakehässä tähän viipymäaikaan suurin vaikuttava tekijä on hiukkasten koko (Biswas ja Wu, 2005). Kooltaan 0,1–10  $\mu\text{m}$  hiukkaset pysyvät ilmakehässä pisimpään. Pienemmät koaguloituvat tai niiden päälle tiivistyy höyryä ja ne kasvavat. On huomattu, että tällaiset hiukkaset voivat pysyä tällaisena ilmakehässä päivistä viikkoihin. Tällöin niillä on mahdollisuus kulkeutua pitkälle ilmakehässä.

Pienet alle 80 nm hiukkaset agglomeroituvat ja koaguloituvat nopeasti keskenään ja jo olemassa olevien taustahiukkasten kanssa, jolloin hiukkasten lukumäärä pienenee

ja koko kasvaa. Keskipokoiset 80–2000 nm hiukkaset voivat pysyä ilmassa jopa viikkoja ja näiden pääasiallinen poistumistapa on kuiva ja märkädepositio. Tätä suuremmat hiukkaset laskeutuvat gravitaation vaikutuksesta ja poistuvat ilmakehästä joidenkin tuntien kuluessa (Shahare et al., 2015). Liu ja Cohen (2014) laskivat, että suurin osa ilmakehään nanohiukkaspäästöistä lopulta deponoituu veteen tai maahan ja Chu et al. (2008) huomasivat, että nanohiukkasten kuivadepositionopeus on 1,2–12 kertaa suurempi veteen kuin kuivalle depositioalustalle. Tästä voidaan päätellä, että vesi absorboi helpommin ilmakehän hiukkasia kuin kuivat alustat, jolloin vesistöihin päätyy suurempi osa ilmakehän hiukkasista kuin maaperään.

Suurimmat riskit ilmakehän kautta kulkeutuvilla nanohiukkasilla ovat ihmisten ja eläinten altistuminen hengityksen kautta sekä vahingot kasvien DNA:ssa. Taustahiukkasten on myös huomattu vaikuttavan ilmastoon, maapallon säteilytasapainoon, pilvienmuodostukseen ja näkyvyyteen (Seinfeld ja Pandis, 2006; Gokhale, 2015). Niiden lopulta päätyen maaperään ja vesistöihin. Vaikka ilmaan päätyneiden teollisten nanohiukkasten määrä on arvioitu alhaiseksi, niiden aiheuttamia riskejä ei kuitenkaan tule vähätellä, sillä esimerkiksi hengityksen kautta altistumisella voi olla merkittäviä terveysvaikutuksia. Nanohiukkaset pystyvät kulkeutumaan pitkälle ilmakehässä ja siten niillä on suuri vaikutusala. Hiukkasten poistuttua ilmakehästä maaperään ja vesistöihin ne eivät helposti palaa sinne. Lyhyesti sanottuna, vaikka nanohiukkaset eivät pääosin jääkään ilmakehään, niin ilma toimii tärkeänä väylänä nanohiukkasten kulkeutumisessa maaperään, vesistöihin ja sedimentteihin sekä toimii suorana altistusväylänä ihmisille ja eläimille.

### 2.1.2 Maaperä

Maaperä toimii alustana suurimmalle osalle maanpäällisistä eliöistä. Se uusiutuu erittäin hitaasti ja siksi on tärkeää pitää huolta, että se pysyy kelpollisena ympäristönä elolliselle luonnolle. Eliöiden terveys on tärkeää koko ekosysteemin toimivuudelle.

Maaperässä syntyy koko ajan luonnon geologisten ja biologisten prosessien kuten esimerkiksi eroosion kautta luonnollisia nanohiukkasia. Tällaisia luonnon nanohiukkasia ovat muun muassa vulkaaninen pöly ja nanomineraalit kuten savi (Forbes, 2015). Hochella et al. (2012) arvioivat luonnollisten epäorgaanisten nanohiukkasten jakautumista eri ympäristölohkoihin sekä niiden kulkeutumista lohkoista toiseen. Suurimmat nanohiukkasvirrat ovat heidän laskelmansa mukaan maaperästä jokien kautta

meriin sekä mineraalipölyn puhaltuminen ilmakehään. Merkittävät nanohiukkasvirrat aiheutuvat myös ilmakehän hiukkasten deponoitua maaperään, meriin ja muihin vesiin. Tällaiset luonnollisille nanohiukkasille tehdyt arviot ja tutkimukset voivat auttaa myös teollisten nanohiukkasten käyttäytymisen arviointia.

Maaperään päätyy teollisia nanohiukkasia muun muassa jätevedenpuhdistamoissa vedenpuhdistamiseen käytetyistä aineista, maatalouskemikaaleista, farmasiatuotteista kuten nanolääkkeitä sekä kaivosten jätteistä (Boxall et al., 2007). Lisäksi nanohiukkasia voi päätyä maaperään, kun jätevedenpuhdistamoissa syntyneitä lietettä päätyy ympäristöön (Asmatulu et al., 2012) tai lietettä käytetään peltojen lannoitteena (Pulicharla et al., 2015b). Myös kaatopaikat ovat mahdollisia nanohiukkasten lähteitä maaperään, sillä suurin osa nanohiukkasia sisältävistä tuotteista päätyvät elinkaarensa päätteeksi sinne (Keller et al., 2013). Kaatopaikalta ne voivat päätyä ympäristöön nestemäisten jätteiden ja kaatopaikkavesien mukana tai hajoamisprosessien seurauksena (Forbes, 2015).

Teollisten nanohiukkasten päädyttyä maaperään ne voivat aggregoitua ja agglomeroitua eli tarttua toisiinsa tai luonnossa esiintyviin nanohiukkasiin. Ne voivat tarttua maaperässä olevaan epäorgaaniseen tai orgaaniseen aineeseen tai elollisiin organismeihin kuten bakteereihin muodostaen suurempia hiukkasia. Ne voivat myös kerääntyä eliöihin kuten mikro-organismeihin tai vaihtoehtoisesti myös pysyä vapaina, jolloin ne pääsevät kulkeutumaan helposti huokoisten maakerrosten läpi esimerkiksi pohjaveteen tai vesistöihin (Cota-Sanchez et al., 2015). Lopullinen kohtalo riippuu sekä ympäristön, että nanohiukkasten ominaisuuksista (Boxall et al., 2007).

Pulicharla et al. (2015b) esittivät, kuinka nanohiukkasten ominaisuudet ja vuorovaikutukset ympäristön kanssa vaikuttavat siihen, päätyvätkö ne maaperään vai veteen. Jos hiukkanen on vesiliukoinen se todennäköisesti on stabiili eikä aggregoidu, jolloin se päätyy vesiin, mutta huono liukoisuus johtaa aggregoitumiseen ja siten ne päätyvät maaperään tai sedimentteihin. Nanohiukkasten leviäminen maaperässä voi olla hyvin erilaista ja se riippuu suurelta niiden koosta ja pintakemiallisista ominaisuuksista. Osa nanohiukkasista saattaa imeytyä tai tarttua maaperän materiaaleihin tai kasvien juuriin, jolloin ne eivät pääse leviämään maaperässä, mutta kaikki nanohiukkaset eivät tartu maaperään kiinni, jolloin ne pääsevät vapaasti leviämään huokoisessa maaperässä (Hristozov ja Malsch, 2009, Shahare et al., 2015 mukaan).

Teollisten nanohiukkasten vaikutuksia bakteereihin ja maaperän organismeihin on tutkittu. Nanohiukkaset voivat esimerkiksi kulkeutua solujen sisälle (Chan ja Nie,



1998; Foley et al., 2002), jolloin niillä on mahdollisuus vaikuttaa solujen toimintaan. On myös havaittu, että antimikrobisiin tarkoituksiin kehitetyt nanohiukkaset, kuten tekstiileissä käytettävät hopeahiukkaset vaikuttavat antimikrobisestisesti myös päädyttyään ympäristöön (Kang et al., 2007; Kim et al., 2007; Choi et al., 2008). Teollisten nanohiukkasten aggregoituminen ja tarttuminen maaperän materiaaleihin vähentää niiden liukoisuutta. Tämä johtaa toksisiin vaikutuksiin, kun hiukkasia kerääntyy maaperään riittävä määrä. Lisäksi riskinä on, että ne heikentävät ravinteiden saatavuutta ja imeytymistä kasveihin sekä maaperän organismeihin (Batley et al., 2012). Nanohiukkasten vaikuttaessa maaperän mikrobien moninaisuuteen, ne voivat lopulta vaikuttaa koko ekosysteemin tasapainoon ja maaperän tilaan (Tong et al., 2007; Nogueira et al., 2012, Pulicharla et al., 2015b mukaan). Tarkkaa tietoa nanohiukkasten käyttäytymisestä, kohtalosta ja myrkyllisyydestä maaperässä ei kuitenkaan ole (Pulicharla et al., 2015b). Esimerkiksi jotkin nanohiukkasten maaperässä kohtaamista muutoksista voivat johtaa jopa vähentyneeseen toksisuuteen ja rajoittuneeseen leviämiseen, mutta osa muutoksista voi johtaa muun muassa lisääntyneeseen raskasmetallipitoisuuteen ympäristössä sekä eliöstön solumuutoksiin (Forbes, 2015).

### 2.1.3 Vesistöt ja pohjavesi

Vesistöihin päätyy teollisia nanohiukkasia erilaisista tuotantolaitoksista ja -prosesseista, jätevedenpuhdistamoista, kuljetuksen aikana tapahtuvista onnettomuuksista sekä tarkoituksellisista päästöistä (Cota-Sanchez et al., 2015). Vaikka jätevedenpuhdistamoissa saadaan vedestä poistettua yli 90 %:a nanohiukkasista puhdistusprosessin aikana (Gottschalk et al., 2009), niin silti osa niistä päätyy vesistöihin. Kiser et al. (2009) tutkivat  $\text{TiO}_2$  poistumista jätevesistä ja löysivät pitoisuuksia 10-100  $\mu\text{g}/\text{l}$  puhdistuksen jälkeen. Boxal et al. (2007) mukaan pintavesiin kulkeutuu esimerkiksi kosmetiikka- ja hygieniatuotteiden, ympäristön kunnostukseen käytettävien tuotteiden sekä maatalouskemikaalien sisältämiä nanohiukkasia. Toisaalta taas pohjavesiin päätyy nanohiukkasia vedenpuhdistukseen käytettävistä aineista sekä farmasiatuotteista ja lääkkeistä. Suorien päästölähteiden lisäksi tulee huomioida epäsuorat päästölähteet, joista nanohiukkaset kulkeutuvat ilmakehän tai maaperän kautta vesistöihin. Nanohiukkasia voi päätyä vesistöihin esimerkiksi ilmakehästä kuiva tai märkä deposition kautta kuten luvussa 3.3 on kuvattu.

Tärkeimpiä tekijöitä, jotka vaikuttavat nanohiukkasten käyttäytymiseen vesistöissä, ovat niiden liukoisuus, kemiallinen reaktiivisuus ja osallisuus biologisiin prosesseihin

(Zhang et al., 2009). Monien nanohiukkasten liukoisuus veteen on hyvin pieni, mutta pienen kokonsa ansiosta ne voivat käyttäytyä samaan tapaan kuin liukoiset aineet käyttäytyisivät, minkä takia ne voivat levitä helpommin vedessä (Shahare et al., 2015). Liukoisuudella on vaikutusta myös nanohiukkasten toksisuuteen. Fairbairn et al. (2011) huomasivat, että liukoiset ZnO-hiukkaset ovat toksisempia kuin liukenemattomat TiO<sub>2</sub>- ja CeO<sub>2</sub>-hiukkaset.

Nanohiukkasten lopullisen kohtalon määräävät prosessit vesistöissä ovat aggregaatio ja depositio. Alhaisen massansa takia nanohiukkaset laskeutuvat pohjaa kohti suurempia hiukkasia hitaammin, mutta nanohiukkasten aggregoituessa eli kiinnittyessä toistensa tai suurempien hiukkasten pintaan ne laskeutuvat helpommin vesistöjen ja merien pohjaan osaksi sedimenttiä (Shahare et al., 2015). Liukenemattomat hiukkaset aggregoituvat ja sedimentoituvat helpommin, mistä voi seurata lopulta alhaisempi biosaataavuus ja myrkyllisyys (Keller et al., 2010, Pulicharla et al., 2015a mukaan). Biosaataavuudella (engl. bioavailability) kuvataan, kuinka paljon kehoon päätyneestä aineesta päätyy verenkiertoon ja vaikuttaa kehon eri osissa. Valokemialliset prosessit osallistuvat nanohiukkasten hajottamiseen ja reaktiivisten happiyhdisteiden (ROS) tuottoon (Shi et al., 2012; Li et al., 2013). Näillä yhdisteillä voi olla korkean reaktiivisuutensa takia haittavaikutuksia sekä ympäristölle, että ihmisille.

Yhteenvedona voidaan sanoa, että veteen päätyneet nanohiukkaset voivat siis joko levitä ja kulkeutua vesistöissä kauas, ne voivat aggregoitua ja deponoitua, jolloin ne poistuvat vedestä pohjan sedimentteihin tai ne voivat hajota elollisten- tai elottomien prosessien kautta (Shahare et al., 2015). Yksi merkittävä nanohiukkasten kulkeutumismekanismi löytyy maaperän ja veden rajapinnasta. Hiukkasten jakautuminen kiinteään maaperän ja nestemäisen veden välille riippuu kapillaarivoimista ja pintavuorovaikutuksesta ympäristön ja hiukkasten välillä (Pulicharla et al., 2015a). Myös kemialliset ja biologiset prosessit aikaansaavat hiukkasten kulkeutumista näiden kahden ympäristölohkon välillä. Stabiilit ja hyvin leviävät nanohiukkaset kasaantuvat vesien ekosysteemeihin ja voivat tarpeeksi suurina pitoisuuksina aiheuttaa haittavaikutuksia, kun taas epästabiilit hiukkaset aggregoituvat, laskeutuvat vesistöjen pohjaan ja sedimentoituvat. Jos nanohiukkaset kerääntyvät vesistöihin ja meriin, niillä on mahdollisuus levitä kaikkiiin maanpäällisiin ekosysteemeihin maailmanlaajuisten merivirtojen ja ilmakehän kiertoliikkeen avulla (Pulicharla et al., 2015a). Vesi siis toimii väliaineena nanohiukkasille ja aiheuttaa muutoksia niissä.

### 2.1.4 Sedimentit

Sedimentit koostuvat kerrostuneesta maa-aineksesta, joka on irronnut maaperästä tai kalliosta sääilmiöiden kuten tuulen ja saateen aikaansaamana. Sedimenttejä löytyy yleisesti merien ja vesistöjen pohjasta, mutta myös maan päältä. Maa-aineksen kerrostuessa tarpeeksi, se tiivistyy ja muodostuu sedimenttikiveä. Nanohiukkaset voivat päätyä sedimentteihin joko vedestä tai maaperästä. Veteen päätyneet hiukkaset voivat aggregoitua toistensa tai luonnollisten epäorgaanisten ja orgaanisten materiaalien kanssa. Nämä aggregaatit laskeutuvat suuremmasta koostaan johtuen helpommin vesien pohjaan ja sedimentoituvat (Buffle ja Leppard, 1995).

Pintavesistä nanohiukkaset päätyvät usein lopulta sedimentteihin, johon niitä voi kerääntyä suuria määriä. Tällöin niiden mahdollinen pääsy takaisin vesistöön tai muuhun ekosysteemiin suurina pitoisuuksina aiheuttaa mahdollisen riskin vesien ekosysteemeille ja veden laadulle. On huomattu, että kerran sedimentoituneet nanohiukkaset saattavat päätyä takaisin veteen esimerkiksi mikrobien aikaansaamana (Shahare et al., 2015). Toisen sedimentteihin liittyvän riskin voi aiheuttaa vesivirtausten muuttuminen, jolloin pohjaan kerääntyneet nanohiukkaset voivat päästä liikkeelle muun aineksen mukana. Toisaalta sedimentit voivat vähähappisena ympäristöinä johtaa myös nanohiukkasten hajoamiseen (Lowry et al., 2012), joten ei ole varmaa, miten erilaiset hiukkaset käyttäytyvät päätyessään sedimentteihin.

### 2.1.5 Kasvisto, eliöstö ja ihmiset

Edellä on kuvattu, mistä nanohiukkaset voivat päätyvät ympäristöön, miten ne käyttäytyvät ja kulkeutuvat eri ympäristölohkojen välillä. Kasvit, mikro-organismit, eläimet ja ihmiset käyttävät edellä kuvattuja ympäristölohkoja elinympäristöinä. Kerätään tässä yhteen nanohiukkasten tutkittuja vaikutuksia elolliseen luontoon ja ihmisiin.

Toksikologiset tutkimukset (Handy et al., 2008; Kahru ja Dubourguier, 2010) ovat osoittaneet, että nanohiukkasista koostuvat nanomateriaalit ovat myrkyllisiä useille organismeille kuten bakteereille, selkärangattomille, kaloille ja nisäkkäille. Nanohiukkaset saattavat tuottaa haitallisia happiradikaaleja, jotka voivat solunsisäisesti vahingoittaa DNA:ta, proteiineja ja solukalvoja (Brown et al., 2001, Cota-Sanchez et al., 2015 mukaan). Nanohiukkaset voivat toimia myös kuljettimena erilaisille myrkyille kehon ja solujen sisällä, jolloin ne päätyvät sellaisiin kehon osiin, joihin ne

muuten eivät voisi päätyä (Panyam ja Labhasetwar, 2003, Cota-Sanchez et al., 2015 mukaan).

Boxall et al. (2007) mukaan tarvittava pitoisuus, jotta nanohiukkaset ovat hengenvaarallisia eliöille on mg/l luokkaa, ja merkittäviä vaikutuksia eliöille alkaa näky-mään pitoisuuksilla µg/l. Mitattuaan eri nanohiukkasten pitoisuuksia vesistöissä, he löysivät pitoisuuksia, jotka ovat ng/l ( $C_{60}$ , Ag,  $AlO_3$ ) ja µg/l ( $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , ZnO) luokkaa. Näiden tulosten mukaan nanohiukkaset eivät aiheuta välitöntä tappavaa tai melkein tappavaa vaikutusta eliöille. Siitä huolimatta nanoteknologioiden kehittyessä ja nanohiukkasten käytön lisääntyessä myös pitoisuudet ympäristössä lähte-vät todennäköisesti kasvuun. Mahdollisuus on myös paikallisiin ongelmiin, jos na-nohiukkaset pääsevät kertymään tiettyyn paikkaan.

Nanohiukkaset voivat myös muuntua erilaisten biologisten prosessien aikaansaama-na. Maaperässä ja vedessä olevat mikro-organismit vuorovaikuttavat nanohiukkas-ten kanssa, jolloin hiukkasten kemialliset ominaisuudet voivat muuttua. Ne voivat esimerkiksi adsoroida proteiineja tai muita orgaanisia molekyylejä pinnalleen (Sha-hare et al., 2015). Näillä muutoksilla voi olla joko haitallisia tai ei-haitallisia vaiku-tuksia biologisille organismeille (Nel et al., 2009).

Nanohiukkasten kerääntyminen ympäristöön saattaa aiheuttaa merkittävän riskin myös ihmisten terveydelle (Boxall et al., 2007). Nanohiukkaset voivat päätyä ihmis-kehon sisälle erilaisia altistusväyliä pitkin kuten ihon, ruuan, juoman ja hengityk-sen kautta (Ramachandran et al., 2011; Forbes, 2015). Ne voivat päätyä pohja- ja pintavesistä juomaveteen, maaperästä kasvillisuuteen ja sitä kautta ruuan mukana eläimiin ja ihmisiin, jolloin puhutaan epäsuorasta altistuksesta. Suora hengityksen kautta nanohiukkasille altistuminen on kuitenkin koko ajan läsnä. Hiukkasen koos-ta riippuu, kuinka syvälle keuhkoihin ne voivat tunkeutua ja mihin osaan hengity-selimistöä ne päätyvät (Hinds, 1999). Nanohiukkasten onkin havaittu aiheuttavan hengityselimistön sairauksia (Pope et al., 2002). Hengitysilmassa olevat kooltaan 1–100 nm hiukkaset ovat riittävän pieniä, jotta ne voivat päätyä keuhkorakkuloihin asti ja siten verenkiertoon. Tällöin niillä on mahdollisuus kulkeutua elimistöstössä, akkumuloitua kriittisiin elimiin kuten maksaan ja pernaan (De Jong et al., 2008; Geiser ja Kreyling, 2010) tai aiheuttaa sydän- ja verisuonitauteja (Pope et al., 2006; Brook et al., 2010).

Yksi nanohiukkasten aiheuttama riskitekijä on niiden kerääntyminen mikro-organis-meihin, kasveihin, eläimiin ja ihmisiin, mitä kutsutaan bioakkumulaatioksi. Tällä

havaittu olevan vaikutusta muun muassa eliöiden kasvuun ja lisääntymiseen (Pang et al., 2012), DNA:n vahingoittumiseen ja geenimuunnoksiin (Cong et al., 2011) sekä kuolevuuteen (Zhu et al., 2010). Vielä ei tiedetä, kuinka bioakkumulaatio vaikuttaa ihmisiin (Shahare et al., 2015). Uskotaan kuitenkin, että nanohiukkaset kulkeutuvat elimistöön ruuan, juoman, hengityksen ja ihon kautta (Aschberger et al., 2011b).

Kasveihin ja muihin eliöihin bioakkumuloituneet nanohiukkaset voivat myös siirtyä ravintoketjussa ylöspäin, jolloin niillä on mahdollisuus kertyä ravintoketjun huipulla oleviin eliöihin (Shahare et al., 2015). Tätä kutsutaan rikastumiseksi (engl. biomagnification), kun ylempänä ravintoketjussa olevat eliöt tarvitsevat aina suuremman määrän edellisen ravintoketjutason ravintoa, jolloin niihin on mahdollista kertyä ravinnon kautta suuri määrä hiukkasia. Pitoisuuden kasvaessa, kasvaa myös haitallisten vaikutusten todennäköisyys. Esimerkkinä kasviplanktoniin bioakkumuloituneet hiukkaset siirtyvät eläinplanktoniin, jota pienet kalat käyttävät ravinnokseen. Näitä syövät suuremmat kalat, joita taas syövät esimerkiksi linnut. Lopulta ravintoketjun huipulla ovat ihmiset, jotka saavat ravinnokseen suuren hiukkaspitoisuuden omaavia eliöitä. Tällaista rikastumista on havaittu tapahtuvan esimerkiksi Itämeressä, jossa kaloihin on kerääntynyt kemiallisia yhdisteitä (Burreau et al., 2006; Kiljunen, 2007). Myös teollisten nanohiukkasten rikastumista on tutkittu (Yeo ja Nam, 2013).

Kokonaisuudessaan tähän päivään mennessä tutkimusyhteisö ei ole päässyt yhteisymmärrykseen, ovatko teolliset nanohiukkaset myrkyllisiä erilaisille eliöille (Surwade ja Shah, 2016), sillä niiden vaikutukset ja reitit, joita pitkin altistuminen voi tapahtuva riippuvat suuresta määrästä erilaisia luonnon prosesseja. Tarvitaankin lisää tutkimusta eri aloilla kuten ekotoksikologia ja ympäristötiede.

## 2.2 Säännökset nanohiukkasten käyttöön ja riskien arviointiin

Lainsäädännöllä on suuri vaikutus, miten ja millaisia teollisia nanohiukkasia tuotetaan kansainvälisille markkinoille. Niiden avulla voidaan rajoittaa haitallisten materiaalien käyttöä ja säädellä, kuinka esimerkiksi riskejä tulee arvioida. Tarkastellaan seuraavaksi tällä hetkellä voimassa olevaa lainsäädäntöä ja säädöksiä Yhdysvalloissa, Euroopassa ja Suomessa koskien nanohiukkasia ja niiden riskien arviointia.

### 2.2.1 Yhdysvallat – EPA

EPA (engl. Environmental Protection Agency) on Yhdysvalloissa toimiva ympäristönsuojeluvirasto, jonka tehtävä on suojella ihmisten terveyttä ja ympäristöä. EPA toimii säätelevänä elimenä, mikä tarkoittaa, että se antaa kongressin valtuuttamana säännöksiä (CFR, engl. Code of Federal Regulations), jotka tarkentavat liittovaltion ympäristölakeja (EPA, 2016a). EPA tuottaa myös ohjeita, jotka selventävät näitä säädöksiä ja auttavat toimimaan niiden mukaan.

Yhdysvalloissa ei ole nimenomaan teollisten nanohiukkasten sääntelyyn tarkoitettuja lakeja. Sen sijaan niiden sääntely perustuu muihin olemassa oleviin lakeihin ja on siten hajanaisesti eri osissa lainsäädäntöä. Liittovaltion laeista TSCA (engl. Toxic Substances Control Act) pyrkii sääntelemään kemikaalien valmistusta ja käyttöä (EPA, 2016b). TSCA tarkoitus on suojella ihmisten terveyttä ja ympäristöä antamalla laillinen peruste kemikaalien tuotannon, maahantuonnin ja käytön sääntelylle (Wardak et al., 2007). Tällä hetkellä teolliset nanohiukkaset eivät saa erityistä asemaa verrattuna perinteisiin kemikaaleihin vaan niiden sääntely toteutetaan TSCA:n mukaan (EPA, 2016c). EPA:lla on vastuu lain täytäntöönpanosta ja se pitää yllä listaa Yhdysvalloissa valmistettavista ja käytettävistä kemikaaleista (engl. Chemical Substance Inventory) (Wang et al., 2013; EPA, 2016d). Tämä lista pitää sisällään kaikki kaupallisessa käytössä olevat kemikaalit ja on Yhdysvaltain kemikaalilainsäädännön kulmakivi. Tähän listaan ei kuitenkaan erotella kemikaaleja niiden koon mukaan, jolloin kemikaalien nanomuotoja ei välttämättä lisätä tähän listaan, jos kyseinen kemikaali löytyy jo muuten listasta (Wardak et al., 2007). EPA:n (2008) mukaan kemikaali on uusi, jos se on molekyyli-rakenteeltaan erilainen jo listassa olevien kemikaalien kanssa. Tällöin nanomateriaalilla voi olla samanlainen molekyyli-rakenne jo listassa olevan kemikaalin, vaikka sillä olisikin sen nanokoosta johtuvia erityisiä ominaisuuksia. Tästä menettelytavasta johtuen kaikkien nanohiukkasten valmistusta ja käyttöä ei välttämättä valvota erikseen.

Tällä hetkellä EPA (2016c) vaatii TSCA:n puitteissa yrityksiä antamaan ennakoilmoituksen kemikaalien ja siten teollisten nanohiukkasten valmistamisesta (PMN, engl. Premanufacture Notice) sekä ilmoittamaan, jos niitä käytetään johonkin uuteen käyttötarkoitukseen (SNUR, engl. Significant New Use Rule). Näiden lisäksi se vaatii jo markkinoilla olevia nanohiukkasia tuottavia yrityksiä ilmoittamaan tuotantomäärät, -tavat ja -prosessit sekä tiedot altistumisesta, päästöistä ja tiedossa olevat terveystaikutukset (engl. information gathering rule) (EPA, 2016c). EPA voi myös

vaatia valmistajilta ja maahantuojilta kemikaalien testaamista (engl. test rule), jos olemassa oleva tieto terveys- ja ympäristöhaitoista ei ole riittävää riskien arvioinnin kannalta (EPA, 2016g). Keräämiinsä tietoihin perustuen EPA voi säännellä kemikaalien käyttöä. Loppujen lopuksi TSCA perustuu kemikaalilistan ylläpitämiseen sen sijaan, että se perustuisi riskien hallintaan. Se antaa kuvan olemassa olevista kemikaaleista, muttei tarjoa kokonaisvaltaista riskien arviointia (Wardak et al., 2007).

Kaikki kemikaalit eivät kuitenkaan ole TSCA:n sääntelyn alaisia kuten ruoka, lääkkeet ja kosmetiikkatuotteet (EPA, 2016b). Näiden säännöstelyä varten on olemassa oma laki (FDCA, engl. Federal Food, Drug and Cosmetic Act) sekä virasto (FDA, engl. Food Drug Administration). Lisäksi löytyy muitakin lakeja, joilla voi olla vaikutusta nanohiukkasten sääntelyyn. Näitä ovat FIFRA (engl. Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act), CERCLA (engl. Comprehensive Environmental Recovery, Compensation, and Liability Act), RCRA (engl. Resource Conservation and Recovery Act) sekä CAA (engl. Clean Air Act) (Bergeson ja Hester, 2008, Wang et al., 2013 mukaan, alkuperäinen lähde ei saatavilla). FIFRA:n mukaan ennen markkinoille tuontia tuholaistorjunta-aineet tulee antaa EPA:n tarkasteluun. CERCLA ja RCRA saattavat antaa mahdollisuuden ei-toivotuiden ja hylättyjen nanohiukkasten sääntelyyn (Bergeson ja Hester, 2008, Wang et al., 2013 mukaan). Lisäksi myös vedensuojeluun liittyvällä lailla (CWA, engl. Clean Water Act) voi olla vaikutuksia nanohiukkasia koskevassa lainsäädännössä, sillä nanohiukkasilla on taipumus kulkeutua vesistöihin ja aiheuttaa erilaisia riskejä vesien ekosysteemeille kuten kappaleessa 2.1.3 käsiteltiin. Näistä kuudesta kiinnostavin laki ilmakehän kautta kulkeutuvien nanohiukkasten kannalta on CAA, joka pyrkii ilmansuojeluun.

CAA valtuuttamana EPA rajoittaa ilmansaasteiden määrää ja asettaa eri ilmansaasteille raja-arvoja, joiden yli saasteiden pitoisuus ulkoilmassa ei saa nousta. Pitääkseen pitoisuudet raja-arvojen alapuolella EPA:lla on valtuutus rajoittaa emissioita tietyistä lähteistä kuten kemikaali- ja terästehtaista sekä voimalaitoksista (EPA, 2016e). CAA:n mukaan EPA:n tulee pitää yllä listaa ilmansaasteiden lähteistä sekä antaa määräykset sallittavista päästöjen määristä (NSPS, engl. New Source Performance Standards). EPA myös arvioi uudet päästöjen lähteet (NSR, engl. New Source Review).

Tämän lisäksi EPA:n tulee asettaa kansalliset standardit ulkoilman laadulle (NAAQS, engl. National Ambient Air Quality Standards) kuudelle yleiselle ilmansaasteelle, joi-

ta ovat häkä (CO), alailmakehän otsoni (O<sub>3</sub>), lyijy (Pb), typen oksidit (NO<sub>2</sub>), rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>) sekä pienhiukkaset (PM, engl. Particulate Matter) (EPA, 2016e). Teolliset nanohiukkaset kuuluvat tässä luokittelussa pienhiukkasiin, mutta NAAQS ei erotele teollisia nanohiukkasia muista hiukkasista, sillä raja-arvot löytyvät vain PM<sub>10</sub>:lle ja PM<sub>2,5</sub>:lle. PM<sub>10</sub> tarkoittaa pitoisuutta alle 10 µm hiukkasille ja PM<sub>2,5</sub> tarkoittaa vastaavasti alle 2,5 µm hiukkaspitoisuutta, joille EPA:n (2016f) määrittelemät raja-arvot löytyvät taulukosta 2.1. Vertailun vuoksi taulukkoon on kerätty myös Euroopan unionin (EU) määrittämät raja-arvot.

**Taulukko 2.1** Raja-arvot pienhiukkaspitoisuuksille Yhdysvalloissa (USA) NAAQS:n mukaan (EPA, 2016f) ja Euroopassa (Ganzleben et al., 2011).

	Keskiarvo ajanjaksolta	Pitoisuus (µg/m <sup>3</sup> )	
		USA	EU
PM <sub>10</sub>	24 h	150	50*
	1 v	-	40
PM <sub>2,5</sub>	24 h	35	-
	1 v	12 ja 15**	25 ja 20***

\* Ei saa ylittyä yli 35 kertaa vuodessa.

\*\* Kaksi eri arvoa: alhaisempi arvo herkän väestön suojelemiseksi ja suurempi arvo yleisen hyvinvoinnin takaamiseksi.

\*\*\* Vuodesta 2020 eteenpäin alhaisempi raja-arvo.

Liittovaltion hallitus on kiinnostunut enemmän muiden lakien kuin CAA:n soveltamisesta teollisten nanohiukkasten säätelyyn (Bergeson ja Hester, 2008, Wang et al., 2013 mukaan, alkuperäinen lähde ei saatavilla) vaikka CAA liittyy läheisesti ilmakehän taustahiukkaspitoisuuden säätelyyn. Tästä johtuen teollisten nanohiukkasten päätymistä ilmakehään ei välttämättä huomioida säädöksissä riittävällä tavalla.

Yhdysvalloissa ei siis ole nimenomaan teollisten nanohiukkasten säätelyyn tarkoitettuja lakeja vaan se perustuu pääsääntöisesti kemikaalilainsäädäntöön, jonka toimintatapa on hyvin reaktiivinen eli reagoidaan jo tapahtuneeseen (Wardak et al., 2007). Täytyy siis olla jokin havaittu haitta tai vaara ennenkuin lainsäädäntötoimiin ryhdytään. Tutkijat ehdottavatkin ennakoivampaa ja ennalta ehkäisevämpää toimintatapaa, jotta välttyttäisiin suuronnettomuuksilta ja pitkän aikavälin seurauksilta (Wardak et al., 2007; Wang et al., 2013). Yhdestä yhdysvaltalaisen yliopiston julkaisusta nähdään hyvin suhtautuminen riskien hallintaan. Surwade ja Shah (2016) kirjoittavat, että vasta, kun vakuuttava todistusaineisto nanohiukkasten riskeistä on olemassa voidaan sopivia ympäristöriskihallintastrategioita ja -toimintatapoja kehittää, mutta siihen asti, ennaltaehkäisevä riskienhallinta rajoittaa mahdollisuutta



hyödyntää nanomateriaalien potentiaalisia hyötyjä.

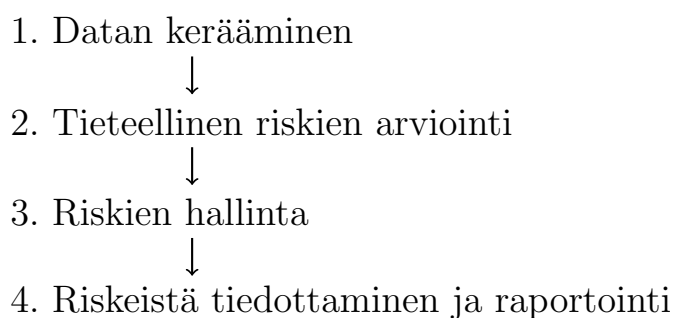
### 2.2.2 Euroopan unioni – REACH

Toisin kuin Yhdysvalloissa on Euroopassa käytössä ennalta varautumisen periaate (engl. precautionary principle). Se pätee tilanteisiin, joissa tieteellistä tietoa ei ole tai se on ristiriitaista (Calliess ja Stockhaus, 2012). Tätä ennalta varautumisen periaatetta sovellettiin, kun luotiin Eurooppaan uutta kemikaalilakia. Sen mukaan ilman tietoa tuotteiden turvallisuudesta ja riskienhallintamenetelmistä, ne eivät pääse markkinoille. Tällöin vastuu tuotteen osoittamisesta turvalliseksi jää nanohiukkasten tuottajille ja maahantuojille.

REACH (engl. Registration, Evaluation, Authorization and Restrictions of Chemicals) on Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (EU, 2006). Sen tarkoituksena on suojella ihmisten terveyttä ja ympäristöä kemikaalien aiheuttamilta riskeiltä sekä parantaa Euroopan kemikaaliteollisuuden kilpailukykyä. REACH pätee kaikkiin kemiallisiin aineisiin ja siten myös teollisiin nanohiukkasiin, mutta asetus ei tee eroa nanokokoisten ja makrokokoisten aineiden välille. Esimerkiksi hiilestä koostuvia fullereeneja ja hiilinanoputkia ei erotella alkuainehiilestä vaan ne käsitetään samaksi aineeksi (Calliess ja Stockhaus, 2012). Tästä seuraa, ettei nanohiukkasia säädellä erikseen niiden pienestä koosta johtuvien erityisten ominaisuuksien aiheuttamien riskien takia vaan niitä pidetään yhtenä aineen esiintymismuotona.

REACHin mukaan EU:ssa kemikaaleja valmistavien, myyvien ja maahantuovien yritysten tulee tunnistaa, arvioida ja hallita niihin liittyvät riskit. Yritysten tulee myös raportoida Euroopan kemikaalivirastolle (ECHA, engl. European Chemicals Agency), kuinka kemikaaleja voi käyttää turvallisesti. Tämä tapahtuu rekisteröimällä kyseinen kemikaali, jonka jälkeen ECHA arvioi, onko rekisteröinti ja riskien arviointi tehty sääntöjen mukaan sekä ovatko kemikaalin aiheuttamat riskit hallittavissa. Viranomaiset voivat rajoittaa kemikaalin käyttöä tai kieltää sen kokonaan, jos sen aiheuttamia riskejä ei pystytä hallitsemaan (ECHA, 2016). Rekisteriin kerätään yksi aine vain yhden kerran, joilloin rekisteröinnin aikana tulee ottaa huomioon kaikki aineen eri esiintymismuodot kuten teolliset nanohiukkaset. Kuvassa 2.3 on esitetty REACH-asetuksen riskienarvioinnin konsepti, jonka vaiheista 1–3 on vastuu yrityksellä. Rekisteröimisen jälkeen ECHA julkaisee tiedot julkiseen tietokantaan ja hoitaa tiedoittamisen (Calliess ja Stockhaus, 2012).

Rekisteröinnin yhteydessä ilmoitettavat ja toteutettavat riskien arviointitoimenpiteet eroavat riippuen kemikaalin tonnimäärästä. Lähteen (Pronk et al., 2009) liitteessä 1 on esitetty nämä vaatimukset eri tuotantomäärille (yli 1, 10, 100 ja 1000 tonnia). Tällä hetkellä kemikaaliturvallisuusarviointi (CSA, engl. Chemical Safety Assessment) tulee toteuttaa, jos kemikaalin määrä ylittää 10 tonnia. Vaatimukset CSA:ssa käsiteltävistä seikoista lisääntyvät, kun tuotantomäärä kasvaa tai kyseessä on vaaralliseksi todettu kemikaali. Yli 1000 tonnia tuotettaville kemikaaleille tulee toimittaa täydellinen ekotoksikologinen riskien arviointi. Määritetty yhden tonnin raja, jota pienempiä määriä tuotettaessa tai maahantuodessa ei kemikaalia tarvitse rekisteröidä, on selkeä rajoite kokonaisvaltaisen kuvan luomiseen nanohiukkasten riskeistä, sillä teollisia nanohiukkasia saatetaan käyttää massallisesti hyvin pieniä määriä, joilla kuitenkin voi olla pienestä massasta riippumatta merkittäviä vaikutuksia ympäristölle ja ihmisille.



**Kuva 2.3** REACH-asetuksen riskienarvioinnin konsepti (Calliess ja Stockhaus, 2012).

Teollisten nanohiukkasten sääntelyyn liittyy myös asetus kemikaalien luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta (CLP, engl. Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures) (EU, 2008a). CLP-asetuksen mukaan ECHalle tulee ilmoittaa kemikaaleista, jotka täyttävät vaaralliseksi luokituksen perusteet tonnimäärästään riippumatta. Nämä vaaralliseksi luokitellut kemikaalit tulee merkitä ja pakata CLP:n mukaisella tavalla. CLP-asetuksella on täten vaikutusta myös vaarallisiksi luokiteltujen nanomateriaalien merkitsemiseen, sillä ne käsitetään tässä tapauksessa omaksi aineekseen riippumatta tuotantomäärästä.

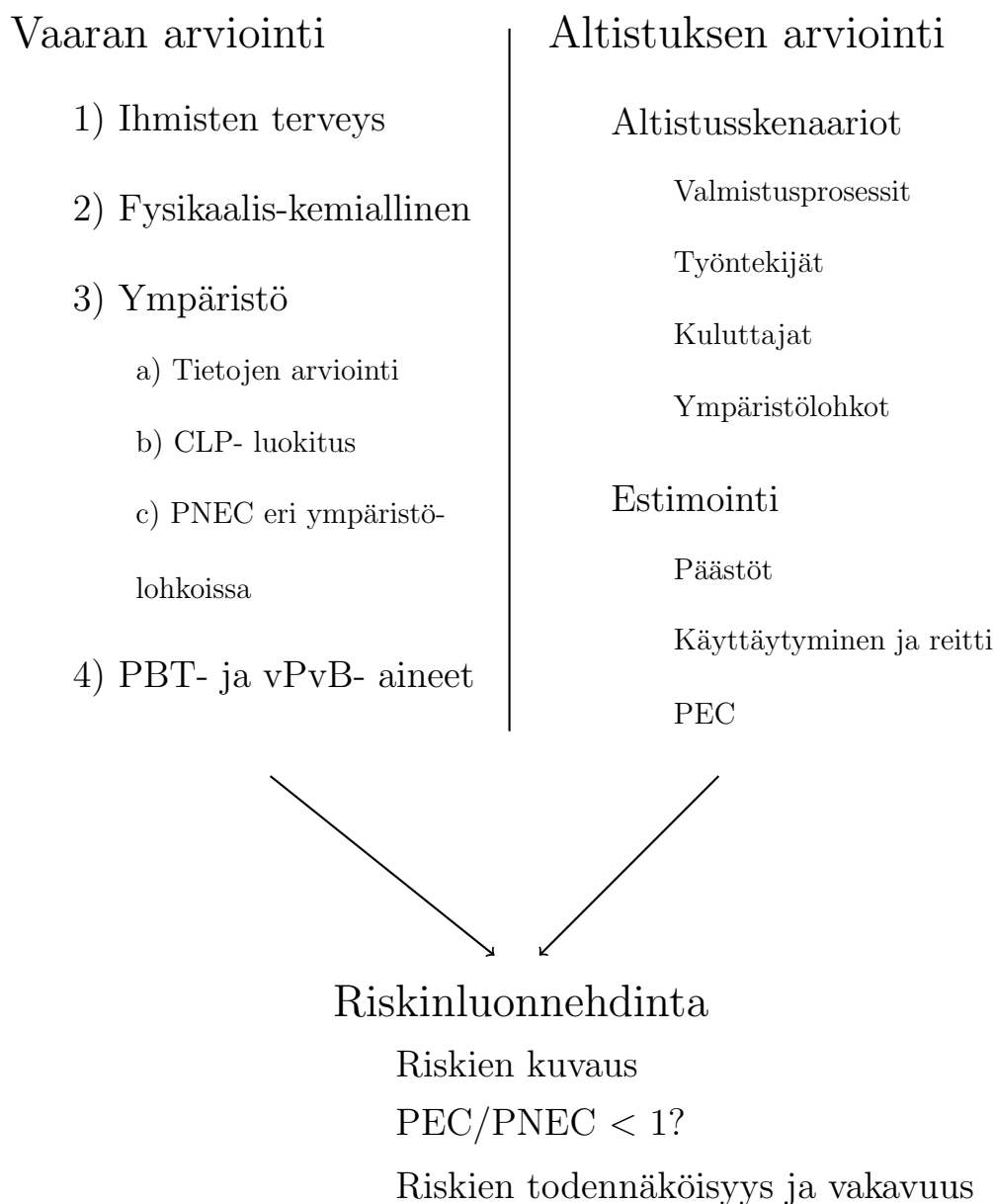
REACHin liitteessä I (EU, 2006) selostetaan CSA:ta koskevat yleissäännökset. Tämän mukaan valmistajan tai maahantuojan tulee arvioida ihmisten terveydelle sekä ympäristölle aiheutuvat vaarat, joita on selvennetty kuvassa 2.4. Tämä kemikaaliturvallisuusarviointi jakaantuu neljään vaiheeseen, jotka ovat: 1) Ihmisten terveydelle aiheutuvan vaaran arviointi, 2) Kemikaalien fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin

perustuvien ihmisten terveydelle aiheutuvien vaarojen arviointi, 3) Ympäristövaarojen arviointi ja 4) PBT- ja vPvB-aineiden arviointi. Näiden lisäksi tulee tehdä altistumisen arviointi sekä riskinluonnehdinta, jos kemikaali kuuluu CLP:n liitteen I vaaraluokkiin tai se on hitaasti hajoava, biokertyvä ja toksinen PBT- aine (engl. Persistent, bioaccumulative and toxic) tai erittäin hitaasti hajoava ja voimakkaasti biokertyvä vPvB- aine (engl. very persistent and very bioaccumulative).

Ihmisten terveydelle aiheutuvat vaarat tulee arvioida muun muassa toksisuuden, syövyttävyyden ja ärsyttävyyden kannalta. Fysikaalis-kemiallisiin vaaroihin kuuluvat syttyvyys, räjähtävyys ja hapettavuus. PBT- ja vPvB-aineiden arvioinnissa tulee tarkastella lukeutuuko kyseinen kemikaali tällaiseksi aineeksi ja jos lukeutuu, niin päästöt tulee kuvata yksityiskohtaisesti. Ympäristövaarojen arvioinnissa tulee määrittää kemikaalille CLP:n mukainen luokitus sekä raja-arvo pitoisuudelle, jota pienempi määrä ei todennäköisesti aiheuta haittaa ympäristössä. Tämä pitoisuus on arvioitu vaikutukseton pitoisuus (PNEC, engl. Predicted No-Effect Concentration). Arvioitaessa ympäristövaaroja, tulee tarkastella mahdollisia vaaroja kaikissa ympäristölohkoissa: vedessä, sedimenteissä, maaperässä sekä ilmassa. Näiden lisäksi tulee huomioida vaikutukset, joita voi aiheutua kemikaalin kertymisestä ravintoketjuun sekä vaikutukset jätevedenkäsittelyjärjestelmien mikrobiologiseen aktiivisuuteen.

Tämä ympäristövaaran arviointi jakaantuu kolmeen vaiheeseen: a) tietojen arviointiin, b) luokitukseen ja merkintöihin sekä c) PNEC-pitoisuuden määrittämiseen. Tietojen arviointiin kuuluu vaaran tunnistaminen kaikkien saatavilla olevien tietojen perusteella sekä kvantitatiivinen annos-vaikutussuhteen määrittäminen. Vaaran arvioinnissa tulee määrittää CLP:n mukainen luokitus ja merkintä. PNEC-pitoisuus jokaiselle ympäristölohkolle voidaan laskea laboratoriotutkimuksissa määritettyjen vaikutuksettomien pitoisuuksien NOEC (engl. No Observed Effect Concentration) avulla käyttämällä sopivaa arviointikerrointa. Arviointikerroin kompensoi laboratoriotutkimusten ja todellisen ympäristön välistä eroa, sillä laboratoriotutkimukset ovat tehty rajoitetulle määrälle ympäristöstä löytyviä lajeja.

Altistumisen arvioinnin tavoitteena on arvioida kemikaalin pitoisuus, jolle ihmiset ja ympäristö altistuvat tai voivat altistua. Huomioon tulee ottaa kaikki tunnetut vaarat sekä koko kemikaalin elinkaari. Se jakaantuu kahteen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa laaditaan altistumisskenaario, joka on tämän kemikaaliturvallisuusarvioinnin tärkein osa. Siinä selostetaan mm. käytettävät valmistumisprosessit, työntekijöiden ja kuluttajien altistumisen kesto ja toistuvuus sekä päästöt eri ympäristölohkoihin



**Kuva 2.4** REACH- asetuksen kemikaaliturvallisuusarvioinnin (CSA) osiot.

huomioiden ympäristössä tapahtuva laimeneminen. Tässä vaiheessa tulee esittää ne riskinhallintatoimenpiteet, joilla voidaan vähentää tai välttää ihmisten ja ympäristön suoraa sekä epäsuoraa altistumista. Toisessa vaiheessa arvioidaan määrällinen altistuminen laadituille altistumisskenaarioille, jolloin arvioidaan päästöt, kemikaalin käyttäytyminen ja reitti sekä altistumistasot. Päästöt arvioidaan kemikaalin koko elinkaaren ajalle olettaen, että raportissa esitetyt riskinhallintatoimenpiteet ovat toteutettu. Kemikaalin käyttäytymisessä tulee huomioida sen hajoaminen, muuntumi-

nen sekä mahdolliset reaktioprosessit. Altistumistaso kuvaa saatavaa annosta, joka on arvioitava sekä ihmisille että eri ympäristölohkoille, joiden altistuminen on tiedettyä tai ennakoitavissa. Tähän arviointiin tulee käyttää asianmukaisesti mitattuja ja edustavia tietoja. Liitteen I kohdassa 5.2.5 sanotaan myös, että altistumistasojen arviointiin voidaan käyttää siihen soveltuvia malleja, joita käytettäessä tulee ottaa huomioon tieto myös samankaltaisista aineista. Ympäristön altistustaso on nimeltään ennustettu altistumispitoisuus (PEC, engl. Predicted Exposure/Environmental Concentration).

Riskinluonnehdinnassa kuvataan riskit eri altistumisskenaarioille, minkä lisäksi siinä tulee ympäristön kannalta verrata eri ympäristölohkojen PEC-pitoisuuksia PNEC-pitoisuuksiin. Lisäksi tulee arvioida kemikaalin fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksista aiheutuvien vaarallisten tapausten todennäköisyys ja vakavuus. Riskit ovat asianmukaisesti hallittu, jos PEC-pitoisuudet eivät ylitä PNEC-pitoisuuksia sekä vaarallisten tapausten todennäköisyys ja vakavuus on erittäin alhainen.

Vaikkei REACH-asetus huomioi teollisia nanohiukkasia erillisinä kemikaaleina, on Euroopan komissio huomionnut tämän puutteen ja alkanut toimenpiteisiin. Se toteutti toisen nanomateriaaleja koskevan sääntelykatsauksen (EU, 2012), jonka perusteella se totesi, että REACH ja CLP tarjoavat parhaat mahdolliset puitteet nanomateriaalien riskien hallintaan. Katsauksessa kuitenkin huomautettiin, että tarvitaan tarkempia vaatimuksia erityisesti nanomateriaalien osalta. Tarkoituksena olisi muuttaa erityisesti REACHin liitteitä, jotta niissä selostetaan tarkemmin, kuinka nanomateriaalien riskien arviointi tulee toteuttaa ja kuinka niiden turvallisuus tulee osoittaa rekisteröinnin yhteydessä (EU, 2012). Komission toteutti REACH-asetuksen arvioinnin (EU, 2013), jonka yhteydessä oli tarkoitus tehdä muutoksia liitteisiin, mutta todettiin, ettei merkittävää uudistusta tarvita ennen 1. kesäkuuta 2018 (EU, 2016), jolloin asteittainen kemikaalien rekisteröinti Euroopassa on saatu päätökseen.

Kokonaisuudessaan REACHissa huomioidaan sekä vaaran, että altistuksen arviointi, jotka yhdistetään lopulta riskien arvioinniksi. Tämän pohjalta tulee toteuttaa riskien hallinta, johon REACHin painopiste on asetettu. Jos riskit eivät ole hallinnassa, niin kemikaaleja ei saa tuottaa tai maahantuoda. Tällä toimintatavalla taataan, että ihmisille ja ympäristölle ei syntyisi mahdollista haittaa kemikaalien käytöstä.

Kemikaalilainsäädännön lisäksi teollisten nanohiukkasten käyttöön liittyy muitakin EU:n asetuksia ja direktiivejä, jotka on koottu taulukkoon 2.2. Ilmakehään koh-

distuvien päästöjen kannalta on tärkeä ottaa huomioon Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU, 2008b) ilmanlaadusta ja sen parantamisesta. Se määrittelee, samaan tapaan kuin Yhdysvaltojen CAA, raja-arvot eri ilmansaasteille. Direktiivissä määrittellään raja-arvot pienhiukkaspitoisuuksille  $PM_{10}$  ja  $PM_{2.5}$ , jotka on koottu taulukkoon 2.1. Teollisille nanohiukkasille ei ole omia raja-arvojaan vaan niiden rajoittaminen ulkoilmassa perustuu edellisten raja-arvojen sisälle. Pienen kokonsa 1–100 nm takia teolliset nanohiukkaset eivät kuitenkaan yleensä aiheuta kovin suurta osaa näistä massoista. Siitä huolimatta niillä on merkittävä potentiaalinen vaikutus ympäristöön pintaominaisuuksiensa takia kuten luvussa 2.1 ja erityisesti alaluvussa 2.1.5 tarkasteltiin. Siten massan rajoittaminen ei ole sopivin tapa rajoittaa nanohiukkasia vaan rajoituksen perusteena tulisi olla jokin sopivampi suure kuten lukumäärä- tai pinta-ala pitoisuus. Yhtenä vaihtoehtona on myös alle 100 nm massapitoisuuden  $PM_{0.1}$  rajoittaminen.

### 2.2.3 Suomessa

Euroopan unioniin kuuluvana maana Suomi noudattaa EU:n lainsäädäntöä. Suomessa REACH-asetuksen valvonnan sekä siihen liittyvän ohjeistuksen hoitaa turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). Myös ilmanlaadulle sovelletaan samoja raja-arvoja kuin EU-direktiivissä on määritetty (Ympäristöministeriö, 2013). Erityistä lainsäädäntöä teollisten nanohiukkasten kannalta ei Suomessa kuitenkaan ole.

### 2.2.4 Yhteenveto säännöksistä

Yleisesti katsottuna teollisiin nanohiukkasiin liittyvät säännökset ovat kemikaalilainsäädännön alla ympäri maailman, eikä kansainvälisiä lakeja teollisten nanohiukkasten sääntelyyn ole (Wang et al., 2013). Ganzleben et al. (2011) tarkastelivat EU:n lainsäädäntöä teollisten nanohiukkasten kannalta. Taulukkoon 2.2 onkin kerätty teollisten nanohiukkasten tuotantoon ja käyttöön mahdollisesti vaikuttavia säädöksiä Yhdysvalloissa, Euroopassa ja Suomessa.

Euroopassa käytössä oleva ennalta varautumisen periaate saattaa aiheuttaa niin sanottua tyyppin I virhettä, jolloin oletetaan jokin aine vaaralliseksi, vaikka se on oikeasti turvallinen. Tämä saattaa vaikuttaa markkinoihin ja tulevaisuuden investointeihin negatiivisesti. Toisaalta perinteinen Yhdysvalloissa käytetty lähestymistapa on altis tyyppin II virheelle eli oletetaan, että tuote on turvallinen, vaikkei se olekaan.

**Taulukko 2.2** Teollisten nanohiukkasten tuotantoon ja käyttöön mahdollisesti vaikuttavia säädöksiä. Yhdysvaltojen liittovaltion lait (Wang et al., 2013), Euroopan parlamentin, neuvoston sekä komission asetukset, direktiivit ja päätökset (Ganzleben et al., 2011; EU, 2016h) sekä Suomen lait, valtioneuvoston asetukset ja päätökset (Ympäristöministeriö, 2013).

	<b>USA</b>	<b>EU (n:o)</b>	<b>Suomi (n:o)</b>
Ilmanlaatu	CAA	2008/50/EY	38/2011 164/2007 480/1996
Kemikaalit	TSCA FIFRA	1907/2006 (REACH) 1272/2008 (CLP) 96/82/EY	9.8.2013/599
Elintarvikkeet ja kosmetiikka	FDCA		13.1.2006/23
Ympäristö	CERCLA	66/2010	86/2000
Jäte	RCRA	2008/98/EY 2000/532/EY 1999/31/EY 2003/33/EY 86/278/ETY 2002/95/EY 2002/96/EY 2000/53/EY 94/62/EY	
Vesi	CWA	2000/60/EY 2008/105/EY 2006/118/EY 91/271/ETY 98/83/EY 2006/11/EY	
Työterveys ja -turvallisuus	OSHA	2009/161/EU 2009/148/EY 2006/15/EY 2004/37/EY 2000/39/EY 98/24/EY 91/322/ETY	23.8.2002/738

Tämän tyyppinen virhe aiheuttaa riskin ympäristön ja ihmisten turvallisuudelle ja hyvinvoinnille. (A. Fairbrother ja J. R. Fairbrother, 2009)

Pronk et al. (2009) tarkastelivat REACH-asetuksen sopivuutta teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin ja totesivat, että se ei ole riittävän toteuttamiskelpoinen. Heidän mukaansa ensinnä tulisi luoda selkeä määritelmä teollisille nanohiukkasille.

Myöskin sopivampi suure kuin massapitoisuus tulisi ottaa käyttöön. Lisäksi tarvitaan ohjeistusta, kuinka erottaa kemikaalien eri muodot toisistaan koon ja kokojakauman mukaan. Tämä on erittäin tärkeää, jotta voidaan tarkastella, onko nanohiukkasilla samanlainen vaikutus kuin saman aineen muilla muodoilla. Altistuksen arvioinnissa tulee myös ottaa käyttöön nanohiukkasten erityisten ominaisuuksien vaikutus. Nanomateriaalit tulisi myös rekisteröidä tonnimäärästä riippumatta. Jos materiaalien nano- ja makromuotoja ei eroteta lainsäädännössä toisistaan, syntyy myös riski, että tietyille muodoille tehtyjä toksikologisia tutkimuksia käytetään koko kemikaalin vaarallisuuden määrittämiseen, jolloin sellaisetkin kemikaalin muodot, jotka eivät ole vaarallisia, joutuvat ankarampien rajoitusten alle kuin ne muuten joutuisivat. Tästä saattaa aiheutua harmia teollisuudelle.

### 2.3 Riskien arvioinnin tavat

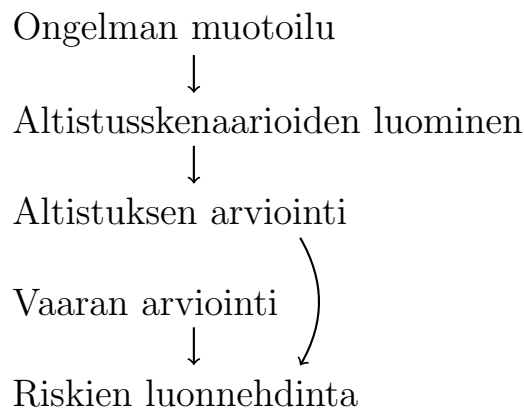
Yleisesti nanohiukkasten riskien arviointi koostuu kahdesta osasta. Altistumisen arvioinnissa (engl. exposure assessment) arvioidaan, kuinka suurelle pitoisuudelle eliö mahdollisesti altistuu ja mahdollisesti, kuinka suuren annoksen eliö saa elimistöönsä. Vaaran arvioinnissa (engl. hazard assessment) arvioidaan, millaisella pitoisuudella tai annoksella tiettyä nanohiukkasmateriaalia on vaikutusta esimerkiksi eliön kuolleisuuteen, lisääntymiseen tai elintoimintoihin. Tätä kutsutaan annos-vaikutussuhteen määrittämiseksi. Riskien arviointi tehdään vertaamalla altistumispitoisuuksia pitoisuuksiin, joilla on tutkittuja vaikutuksia eliöihin. Jos altistumispitoisuus on vaikutuksellista pitoisuutta suurempi, on olemassa riski. Riskien hallinnalla tarkoitetaan mahdollisia toimia, joilla voidaan vähentää riskiä. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi pienentämällä altistumisen todennäköisyyttä tai vaihtamalla teollisessa soveluksessa käytettävää ainetta toiseen pienemmän vaaran aiheuttavaan aineeseen. Integroitu riskien arviointi tarkoittaa sekä terveysriskin, että ympäristöriskin arviointia samalla työkalulla.

Riskistä voidaan tehdä useantyyppisiä arvioita, joita ovat parhaimman tapauksen arvio (engl. best case), pahimman tapauksen arvio (engl. worst case) tai realistinen riskien arvio. Eri tavoilla saadaan erilaista tietoa mahdollisista riskeistä. Parhaimman tapauksen arviossa tarkastellaan tilannetta, jossa kaikki tapahtuu optimaalisesti eikä mitään odottamatonta tapahdu. Tämän vastakohtana on pahimman tapauksen arvio, jota huonompaa tilannetta ei voi syntyä eli tämä menetelmä antaa riskille maksimiarvon. Näiden välissä on realistinen riskien arvio, joka antaa pahimman tapauksen arviota totuudenmukaisemman tiedon olemassa olevista riskeistä



normaalitilanteessa.

Riskien arviointiin tarkoitettussa viitekehysessä (engl. risk assessment framework) tarkastellaan kokonaisvaltaisesti teollisten nanohiukkasten aiheuttamaa riskiä (kuva 2.5). Se koostuu ongelman muotoilusta, altistuksen arvioinnista, vaaran arvioinnista ja riskien luonnehdinnasta (Hristozov et al., 2016). Ongelman muotoilussa suunnitellaan ja asetetaan tavoitteet sekä laajuus riskien arvioinnille. Altistuksen arvioinnissa tarkastellaan mahdollisia reittejä, joita pitkin nanohiukkaset voivat päätyä ympäristöön, mitä kutsutaan altistusskenaarioiden luomiseksi. Tämän jälkeen arvioidaan eri ympäristölohkojen altistuminen nanohiukkasille altistusskenaarioiden kuvaamissa tilanteissa. Tämä voidaan toteuttaa joko kokeellisten pitoisuusmittausten tai laskennallisten mallien avulla, jolloin arvioidaan ihmisten tai luonnonorganismien saama annos. Vaaran arviointiin kuuluu saatavilla olevan ekotoksikologisen datan käyttäminen annos-vaikutussuhteen määrittämiseen (engl. dose-response relationship). Riskien luonnehdinta yhdistää näin saadun arvion altistuksesta ja mahdollisista vaaroista ja tekee niiden perusteella arvion riskeistä. Viitekehyseseen voi liittyä myös osio, joka antaa ehdotuksia toimista riskien hallitsemiseksi.



**Kuva 2.5** Riskien arviointiin käytettävien viitekehysten olennaisimmat osat.

Hristozov et al. (2016) huomauttavat, että altistumisen arvioinnilla voidaan sulkea pois epäolennaiset altistusreitit ja siten vähentää tarpeettomien tutkimusten tekemistä vaaran arvioimiseksi. Toisin sanoen, jos altistusta ei ole tai se on merkityksettömän pieni, vaaran arviointia ei tarvita. Tällainen menettelytapa sallitaan myös REACH-asetuksen mukaan. Edellisessä luvussa esiteltyjen lainsäädännön mukaisien kemikaaliriskien arviointimenetelmien lisäksi löytyy useita muitakin tapoja ja viitekehysriskien arviointiin. Tarkastellaan nyt, miksi nanomateriaalien ja teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin tarvitaan omia työkalujaan eikä kemikaaliriskien arviointiin.

leille suunnattuja menetelmiä voidaan käyttää sellaisenaan. Tämän jälkeen luodaan katsaus olemassa oleviin teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin ja hallintaan tarkoitettuihin viitekehyksiin, työkaluihin ja malleihin.

### 2.3.1 Erot nanohiukkasten ja perinteisten kemikaalien välillä

Haitalliset kemialliset ominaisuudet ovat suurin syy kemikaalien myrkyllisyyden taustalla, mutta teollisten nanohiukkasten tapauksessa sekä kemialliset, että fysiikaaliset ominaisuudet vaikuttavat niiden myrkyllisyyteen. Tästä johtuen, hiukkasten päädyttyä ympäristöön, ne saattavat käyttäytyä eri tavalla verrattuna perinteisiin kemikaaleihin ja materiaaleihin. Niillä voikin olla vakavampia vaikutuksia eläviin organismeihin (Sarma et al., 2015). Nanohiukkasten tapauksessa tulee lisäksi ottaa huomioon vaarat, jotka johtuvat niiden erityisistä ominaisuuksista, sillä on oletettavaa, että nanomateriaalit käyttäytyvät eri tavalla ja niillä on erilaisia vaikutuksia ympäristöön kuin perinteisillä kemikaaleilla (Cota-Sanchez et al., 2015). Sen lisäksi, että nanohiukkaset voivat vaikuttaa organismeihin eri tavalla kuin kemikaalit, ne voivat myös päätyä sisään organismeihin eri altistusreittejä pitkin. Esimerkiksi hengityksen kautta nestemäisille kemikaaleille altistuminen johtuu kemikaalien haihtumisesta ilmaan. Kiinteät hiukkaset eivät kuitenkaan päädy helposti ilmaan ilman, että niitä käsiteltäisiin jollain tapaa.

### 2.3.2 Viitekehykset, työkalut ja mallit

Yksi suuri syy oikeanlaisten mallien kehittämiseen ja käyttöön on taloudellinen. Tällä tavoin voidaan vähennetään hintavien kokeellisten tapaustutkimusten tarvetta, kun voidaan tehdä riskien arviointi malleilla, jotka perustuvat aiemmissa tutkimuksissa kerättyyn tietoon. Hristozov et al. (2016) tekivät kattavan katsauksen teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin ja hallintaan kehitetyistä viitekehystistä, työkaluista ja malleista. He listaavat 12 erilaista viitekehystä sekä 48 työkalua ja mallia, joita voidaan käyttää ympäristö- ja terveysriskien arviointiin. Taulukkoon 2.3 on kerätty heidän tekemästä katsauksesta sekä muun kirjallisuusselvityksen perusteella löydettyjä nimenomaan ympäristöriskien arviointiin tarkoitettuja viitekehyksiä ja malleja. Mallit on jaettu eri tyyppeihin niiden toimintaperiaatteen sekä antaman riskiarvion perusteella.

**Taulukko 2.3** Teollisten nanohiukkasten ympäristöriskien arviointiin käytettäviä viitekehyksiä (V), työkaluja (T) ja laskennallisia malleja (M). Kattava yhteenveto löytyy myös lähteistä Gottschalk et al. (2013), Baalousha et al. (2016) ja Hristozov et al. (2016).

Nimi	Tyyppi	Leviäminen ilmakehässä huomioitu?	Lähdeviite
caLIBRAte	EU-projekti (V, T)	-	caLIBRAte, (2016)
CEA	Viitekehys (V)	Ei	Davis, (2013)
ECHA, REACH- ohjeistus	Viitekehys (V)	-	EU, (2006) ja ECHA, (2009) katso luku 2.2.2
EMPA	Ymp. riski, SSD (M)	Ei	Gottschalk ja Nowack, (2013a) ja Gottschalk et al., (2013b)
GUIDEnano	EU-projekti	-	GUIDEnano, (2007)
LICARA NanoScan	Päätöksenteko (T)	Ei	Harmelen et al., (2016)
MARINA	EU-projekti (V)	-	Bos et al., (2015)
MendNano	Ymp. altistus (M)	Kyllä	Liu ja Cohen, (2014)
NanoFATE	Ymp. altistus (vesistöt) (M)	Ei	Dumont et al., (2012) ja Dumont et al., (2015)
NanoRiskCat	Riskien seulonta (T)	Ei	Hansen et al., (2014)
Nano Risk Framework	Viitekehys (V)	-	Defense ja DuPont, (2007)
NanoVALID	Ymp. vaaran arviointi (T)	-	NanoVALID, (2011)
SimpleBox4Nano (SB4N)	Ymp. altistus, seulonta (M)	Kyllä	Meesters et al., (2014)
SMAA-TRI	MCDA, Päätöksenteko (M)	Ei	Tervonen et al., (2009)
Stochastic Materials Flow	Ymp. altistus, PMFA (M)	Kyllä	Gottschalk et al., (2009), Gottschalk et al., (2010a) ja Gottschalk et al., (2010b)
-	Ymp. altistus, MFA (M)	Kyllä	Mueller ja Nowack, (2008)
SUN	EU-projekti	-	SUN, (2013)
Swiss Precautionary Matrix	Riskien seulonta (T)	Ei	Höck et al., (2010)

Riskien luokittelu (engl. control banding) on kvalitatiivinen tai semi-kvantitatiivinen tapa arvioida työympäristössä tapahtuvaa altistumista ja siitä aiheutavaa riskiä. Tämä tehdään usein jakamalla altistumisen ja vaaran suuruus muutamaan luokkaan. Altistuminen jaetaan luokkiin usein tapahtuman todennäköisyyden perusteella, kun taas vaaraluokitus tehdään vakavuusasteen mukaan. Tämän jälkeen yhdistämällä altistus- ja vaaraluokat, saadaan riskin suuruudelle luokitus, joka on usein lukuarvo nollasta luokkien määrään. Tämä työkalu liitetään yleensä aina työympäristön riskeihin eikä siten ole olennainen ympäristöriskien arvioinnissa (Hristozov et al., 2016). Sen sijaan riskien seulonta (engl. risk screening) on vastaavanlainen menetelmä, jota sovelletaan myös ympäristöriskien tarkasteluun. Siinä pisteytetään erilaisten kriteerien osuvuutta arvioitavaan tilanteeseen. Tällaisia kriteereitä voivat olla esimerkiksi nanohiukkasmateriaalin hiukkaskoko, tiheys, vesiliukoisuus, pysyvyys ympäristössä sekä reaktiivisuus. Useiden kriteerien pisteytyksen jälkeen saatavan kokonaispistemäärän avulla tehdään arvio riskin vakavuudesta ja tarvittavista toimenpiteistä riskin hallitsemiseksi. Riskien luokitteluun ja seulontaan perustuvat menetelmät ovat yksinkertaisia helpokäyttöisiä menetelmiä. Niiden avulla ei kuitenkaan saada tarkkaa tietoa potentiaalisista riskeistä, mutta voidaan esimerkiksi löytää alustava arvio suuren riskin aiheuttavista nanohiukkasmateriaaleista.

Ympäristöaltistusmallit voidaan jaotella yleisesti materiaalivirtoja tarkasteleviin sekä nanohiukkasten kohtaloa ympäristössä arvioiviin malleihin (Hristozov et al., 2016). Materiaalivirta-analyysiin (MFA, engl. Material Flow Analysis) perustuvat mallit tarkastelevat hiukkasmateriaalin kokonaispäästöjä ympäristöön ja eri ympäristölohkoihin sekä tarkastelevat hiukkasmateriaalin siirtymistä ympäristölohkosta toiseen erilaisten siirtymiskertoimien avulla. Mallien tarkoituksena on arvioida ympäristön altistumisriskiä (PEC) kussakin ympäristölohkossa. Monet tällaiset mallit ovat stokastisia eli ne tuottavat todennäköisyysjakauman PEC-arvoista toteuttamalla niin sanotun todennäköisyyksiin perustuvan materiaalivirta-analyysin (PMFA, engl. Probabilistic Material Flow Analysis) (Gottschalk et al., 2009; Gottschalk et al., 2010a; Gottschalk et al., 2010b).

Ympäristövaaraa arvioivat mallit pyrkivät usein määrittämään annos-vaikutussuhteita tai pitoisuuksia, joilla on haitallisia vaikutuksia erilaisille eliöille. Yksi tällainen menetelmä on SSD (engl. Species Sensitivity Distributions), jonka avulla tarkastellaan yksittäisten eliölajien herkkyyttä potentiaalisille saasteille kuten teollisille nanohiukkasille (Gottschalk ja Nowack, 2013a). Tietoa eri saastelähteistä ja eliöistä kerätään yhteen ja muodostetaan todennäköisyysjakauma eliöiden herkkyydelle

(PSSD, engl. Probabilistic Species Sensitivity Distributions). Tätä eliöiden herkyyttä voidaan kuvata erilaisilla luvuilla kuten EC<sub>x</sub> (pitoisuus, joka vaikuttaa x %:iin organismeista), LC<sub>x</sub> (pitoisuus, joka on tappava x %:lle eliöpopulaatiolle), vaikutukseton pitoisuus NOEC ja alhaisin vaikutuksellinen pitoisuus LOEC (engl. Lowest Observed Effect Concentration).

Kokonaisriskiä arvioivat mallit yhdistävät altistuksen ja vaaran arvioinnin ja luovat niiden avulla arvion aiheutuvasta riskistä. Esimerkiksi EMPA SSD-malli (Gottschalk et al., 2013b) laskee altistumisen PMFA-mallilla ja saa siten arvioidun todennäköisyysjakauma PEC-pitoisuuksille. Tämän jälkeen vaara arvioidaan SSD-mallilla. Kokonaisriski arvioidaan vertaamalla vaikutuksellisen PEC-pitoisuuden todennäköisyyttä todennäköisyyteen, että tällä pitoisuudella olisi haitallinen vaikutus altistuville organismeille (EC<sub>x</sub>, LC<sub>x</sub>, NOEC tai LOEC).

Näiden lisäksi on olemassa päätöksentekoa avustavia työkaluja, jotka auttavat löytämään ja esittämään eri näkökulmia sekä siten ehdottavat soveltuvia toimia esimerkiksi riskien vähentämiseksi. Tällainen työkalu on esimerkiksi LICARA NanoScan, jonka avulla voidaan tarkastella teollisten nanohiukkasten käytöstä johtuvaa riskiä työntekijöille, kuluttajille ja ympäristölle verrattuna käytöstä saataviin taloudellisiin, sosiaalisiin ja ympäristöllisiin hyötyihin. Arvio tehdään nanohiukkasia sisältävän tuotteen koko elinkaaren ajalle. Se käyttää osanaan riskien arviointiin kehitetyjä malleja kuten Swiss Precautionary Matrix ja NanoRiskCat. Toinen kehitteillä oleva työkalu SUN DSS (engl. Decision Support System) sisältää valmistuessaan LICARA NanoScan työkalun, mutta toteuttaa kvalitatiivisen arvion sijaan kvantitatiivisen riskien arvioinnin niin ympäristön kuin työympäristön ja kuluttajien osalta. Jos riskin suuruus ei ole hyväksyttävä, se ehdottaa sopivia toimenpiteitä riskin vähentämiseksi (RMM, engl. Risk Management Measure). Tämän lisäksi SUN DSS tekee sosioekonomisen analyysin (SEA), jonka avulla tarkastellaan saatavia hyötyjä verrattuna riskiin. Näiden lisäksi yleisesti käytetty päätöksentekoa avustava menetelmä MCDA (engl. Multi-Criteria Decision Analysis) perustuu nanohiukkasmateriaalien luokitteluun eri kategorioihin. Tarkoituksena on löytää ryhmä alhaisen riskin hiukkasmateriaaleja käytettäväksi tietyssä sovelluksessa (Tervonen et al., 2009).

Euroopan unioni on rahoittanut viime aikoina projekteja, jotka tähtäävät tällaisten mallien ja työkalujen kehittämiseen, kokeellisen datan tuottamiseen mallien käyttöön sekä mallien vertailuun ja kalibrointiin. Tällaisia projekteja ovat muun muassa GUIDEnano, MARINA, SUN ja caLIBRAte. GUIDEnano kehittää kvantitatiivis-

ta riskienarviointityökalua, jonka avulla voidaan löytää ongelmakohtia nanohiukkasten aiheuttamien riskien kannalta niitä sisältävien tuotteiden koko elinkaaren ajalta. MARINA-projektissa kehitettiin menettelytapoja teollisten nanohiukkasten kulkeutumisen mittaamiseen ja määrittämiseen maaperässä, vesistöissä ja sedimenteissä. Käynnissä oleva SUN-projektissa kerätään tietoa sekä näytteitä todellisista teollisuustuotteista niiden koko elinkaaren aikana luonnehtiakseen niiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet sekä biologisissa ympäristöissä että eri ympäristölohkoissa. Tavoitteena on luoda ymmärrystä tapahtuvista päästöistä, käyttäytymisestä, kohtalosta sekä altistusreiteistä. Hiljattain alkanut caLIBRAte-projekti pyrkii luomaan kokonaisvaltaisen viitekehyksen ja työkalun riskien arviointiin yhdistämällä ja kalibroimalla olemassa olevia malleja (caLIBRAte, 2016).

Tässä työssä ollaan kiinnostuneita erityisesti ilman kautta leviävistä nanohiukkasisista, joten taulukkoon 2.3 on merkitty erityisesti nanohiukkasten leviämisen ilmakehässä huomioivat mallit. Viitekehykset ja projektit on jätetty tämän tarkastelun ulkopuolelle (-) niiden usein sisältäessä useita eri malleja. Voidaankin huomata, että leviäminen ilmakehässä on yleisesti huomioitu vain joissakin malleissa, joista useimmissa se on huomioitu materiaalivirtatyypillisesti (MFA). Tällä mallinnustavalla saadaan yleisesti melko pienet ympäristöpitoisuudet (PEC), sillä nanohiukkasmateriaalin jakautuminen on oletettu tasaiseksi. Paikallisesti lähteen ympäristössä olevat pitoisuudet saattavat kuitenkin olla merkittävästi suuremmat. MFA-malleissa ei ole myöskään huomioitu ilmakehän prosessien vaikutusta pitoisuuksiin. Kirjallisuusselvityksessä löytyi kuitenkin kaksi mallia, jotka huomioivat ilmakehässä tapahtuvia prosesseja. Tarkastellaan tässä hieman tarkemmin näitä kahta teollisten nanohiukkasten ilmakehäleviämisen ja lopullisen kohtalon huomioivaa mallia.

SimpleBox4Nano (SB4N) on teollisten nanohiukkasten PEC-pitoisuuden määrittämiseen kehitetty seulontatyypinen malli (Meesters et al., 2014). Sen avulla voidaan tarkastella nanohiukkasten kulkeutumista ja pitoisuuksia ilmassa, sadevedessä, vesistöissä, maaperässä ja sedimenteissä ottaen huomioon nanohiukkasille ominaiset prosessit kuten agglomeraation, aggregaation ja deposition. SB4N-mallissa on jokaiselle ympäristölohkolle oma mallinnusympäristö eli laatikko, joiden sisällä ratkaistaan kullekin lohkolle ominaiset massatasapainoyhtälöt. Tämän lisäksi kulkeutuminen lohkoista toisiin on huomioitu, esimerkiksi hiukkasten kulkeutuminen ilmakehästä maaperään ja vesistöihin deposition kautta. Yhtälöiden ratkaisuun käytetään yksinkertaista matriisilaskentaa, jossa kaikki pitoisuudet ja kulkeutumisprosessit on liitetty toisiinsa nopeusvakioiden avulla. Tuloksena saadaan nanohiukkasten mas-

sapitoisuudet jokaiselle ympäristölohkolle huomioiden luonnollisten nanohiukkasten vaikutus teollisten nanohiukkasten käyttäytymisessä. Mallissa otetaan ilmakehän prosesseista huomioon erityisesti koagulaatio sekä kuiva- ja märkädepositio. Meesters et al. (2014) esittävätkin mallin käyttöä riskien arviointiin tarkoitetuissa viitekyhyksissä sekä perustelevat sen sopivuutta erityisesti kemikaaliturvallisuusarvioinnin (CSA) toteuttamiseen ympäristöriskien osalta.

MendNano (engl. Multimedia environmental distribution of nanomaterials) (Liu ja Cohen, 2014) on SB4N:n tapainen laatikkomalli. Erona verrattuna SB4N:än on, että fysikaalisia prosesseja ei ole mallinnettu sellaisenaan vaan mallinnus perustuu kokeellisten osituskertoimien käyttöön (Meesters et al., 2014). Ositus ympäristölohkojen välille on tehty olettaen hyvin sekoittuneet ympäristölohkot eli oletetaan hiukkasmateriaalin olevan tasaisesti jakautunut. Molemmat MendNano ja SB4N huomioivat prosessien hiukkaskokoriippuvuuden pääasiassa massakokojakauman avulla, mutta SB4N-mallissa käytetään myös lukumääräpitoisuutta. Molempien mallien avulla saadaan kuitenkin vain yksi pitoisuus kullekin ympäristölohkolle ajan funktiona sekä tasapainotilassa, joissa oletetaan tasainen hiukkasmateriaalin jakautuminen ympäristöön. Tästä syystä näillä malleilla ei voida tehdä johtopäätöksiä nanohiukkasten alueellisesta jakautumisesta. Todellisuudessa, esimerkiksi pistemäisen lähteen kuten teollisuuslaitoksen tapauksessa, pitoisuus on jakautunut alueellisesti lähteen läheisessä ympäristössä. Siksi todellisten pitoisuuksien arviointi alueellisesti saattaa tuottaa merkittäviä eroja verrattuna tasaiseen jakautumiseen, joten onkin tarvetta tällaisten riskiarviointimenetelmien kehittämiseen, jotka voivat luoda rinnakkaista ja täydentävää tietoa käytettäväksi riskien arvioinnissa yhdessä SB4N- ja MendNano-tyyppisten mallien kanssa.

### 3. NANOHIUKKASTEN LEVIÄMINEN JA MUUNTUMINEN ILMAKEHÄSSÄ

Nanohiukkasten päädyttyä ilmakehään ne kulkeutuvat ja muuntuvat erilaisten ilmakehän ilmiöiden sekä hiukkasprosessien kautta. Nämä prosessit vaikuttavat hiukkasten ominaisuuksiin ja siihen, kuinka kauas alkuperäisestä hiukkaslähteestä ne päätyvät. Ilmakehään päätyneiden nanohiukkasten käyttäytymisen ymmärtäminen on välttämätöntä, jotta voidaan kuvata matemaattisesti nanohiukkasten pitoisuus, missä tahansa paikassa millä tahansa ajanhetkellä (Seinfeld ja Pandis, 2006).

#### 3.1 Ilmakehän dispersio

Tarkastellaan tässä prosesseja, jotka vaikuttavat nanohiukkasten käyttäytymiseen maanpinnan läheisyydessä. Oletetaan, että ilmakehään päätyy populaatio nanohiukkasia, jotka muodostavat halkaisijaltaan  $d_{lim}$  (m) olevan hiukkaspilven. Tällöin hiukkaspilven kulkeutumiseen vaikuttavat sekä tuulen aiheuttama advektio, että turbulentti diffuusio (Seinfeld ja Pandis, 2006). Advektiolla tarkoitetaan hiukkasten kulkeutumista tuulen mukana, jolloin koko hiukkaspilvi liikkuu ilmakehässä tuulen nopeudella. Advektion lisäksi hiukkaspilven käyttäytymiseen vaikuttaa ilmakehässä tapahtuva monimutkainen sekoittumisprosessi, jota kuvataan usein turbulentin diffuusion käsitteellä. Ilmakehän turbulentti diffuusio poikkeaa molekyylyltasolla tapahtuvasta diffuusiosta, jonka seurauksena hiukkaset pyrkivät kohti pienempää pitoisuutta Fickin lain (Hinds, 1999) mukaisen pitoisuusgradientin mukaan. Sen sijaan ilmakehän turbulentissa diffuusiosta on kyse ilmavirtausten aiheuttamien pyörteiden vaikutuksesta hiukkaspilven leviämiseen ja siten vallitsevaan hiukkaspitoisuuteen. Pyörteiden koko voi vaihdella ja eri kokoiset pyörteet vaikuttavat eri tavalla ilmakehässä kulkevaan hiukkaspilveen. Jos pyörteet ovat hiukkaspilveä suurempia, liikkuu se kokonaisuudessaan pyörteiden kuljettamana. Sen sijaan pyörteiden ollessa pieniä verrattuna hiukkaspilven kokoon ne saavat aikaan tasaisen hiukkaspilven koon kasvun samalla laimentaen hiukkaspitoisuutta. Pyörteiden ollessa samaa kokoluokkaa



hiukkaspilven kanssa, pilven koko ja muoto muuttuvat pyörteiden aikaansaamana. Ilmakehässä on lähes aina läsnä hiukkaspilveä pienempiä pyörteitä, jotka saavat pilven koon kasvamaan ja pitoisuuden laimenemaan (Seinfeld ja Pandis, 2006). Advektion ja turbulentin diffuusion yhteisvaikutuksesta käytetään termiä ilmakehän dispersio ja diffuusion suuruutta kuvataan turbulentilla diffuusiokertoimella  $K$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

Matemaattisesti ilmakehän dispersiota voidaan kuvata advektio-diffuusioyhtälöllä, joka kuvaa hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuuden  $N_{tot}(x, y, z, t)$  ( $\#/ \text{m}^3$ ) muuttumista ajan  $t$  ja paikan  $(x, y, z)$  funktiona (Stockie, 2011)

$$\frac{dN_{tot}}{dt} + \nabla \cdot (N_{tot} \mathbf{U}) = \nabla \cdot (\mathbf{K} \nabla N_{tot}) + S, \quad (3.1)$$

missä termi  $\nabla \cdot (N_{tot} \mathbf{U})$  kuvaa hiukkasvuota ( $\#/ \text{m}^2 \text{s}$ ) seurauksena advektiosta, termi  $\nabla \cdot (\mathbf{K} \nabla N_{tot})$  on Fickin lain mukainen hiukkasvuo diffuusiosta johtuen ja  $S$  on lähde- tai nielutermin ( $\#/ \text{m}^3 \text{s}$ ). Hiukkasvuotermeissä vektori  $\mathbf{U}$  on tuulen nopeus ja  $\mathbf{K}$  on diagonaalimatriisi turbulenteista diffuusiokertoimista  $K_x$ ,  $K_y$  ja  $K_z$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

Yhtälö 3.1 voidaan ratkaista analyyttisesti tekemällä useita oletuksia advektio- ja diffuusioprosesseista. Oletetaan pistemäisen  $(x, y, z = 0, 0, 0)$  nanohiukkaslähteen emittoivan hiukkasia jatkuvalla vakionopeudella  $Q$  ( $\#/ \text{s}$ ). Lisäksi oletetaan tuulen nopeus on vakioksi ja tuulen suunta valitaan  $x$ -akselin suunnaksi, jolloin  $\mathbf{U} = (U, 0, 0)$ . Oletetaan ratkaisussa tasapainotila, jolloin tuulen nopeus sekä muut parametrit eivät riipu ajasta  $t$ . Oletuksena on myös, että tuulen nopeus on suuri verrattuna  $x$ -suuntaiseen diffuusioon sekä vaihtelut maanpinnanmuodossa ovat merkityksettömiä, jolloin maanpintaa voidaan approksimoida tasolla  $z = 0$ . Lisäksi hiukkaset eivät läpäise maanpintaa vaan heijastuvat osuessaan siihen. Tällöin saadaan yhtälölle 3.1 ratkaisuksi (Seinfeld ja Pandis, 2006; Stockie, 2011)

$$N_{tot}(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left(2 \cdot \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right), \quad (3.2)$$

jota kutsutaan gaussiseksi pluumiyhtälöksi (engl. Gaussian plume solution), sillä se noudattaa eksponentiaalista gaussista jakaumaa  $y$ - ja  $z$ -suunnissa. Yhtälössä termit  $\sigma_i$  ovat  $i$ -suuntaisia dispersioparametreja, jotka kuvaavat jakauman eri suuntaisia hajontoja. Tämä gaussinen pluumiyhtälö on standardilähestymistapa ilmankehän saasteiden leviämisen tutkimiseen (Stockie, 2011). Se ottaa huomioon turbulentin diffuusion ja advektion eli kulkeutumisen tuulen mukana.

Edellä kuvattu ratkaisu soveltuu jatkuville lähteille, mutta joissakin tilanteissa lähde saattaa olla myös kertaluontoinen. Tällaisessa tilanteessa advektio-diffuusioyhtälö voidaan ratkaista olettamalla päästön tapahtuvan ajanhetkellä  $t = 0$  ja sijaitsevan paikassa  $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ , jolloin ratkaisuksi saadaan (Seinfeld ja Pandis, 2006; Stockie, 2011)

$$N_{tot}(x, y, z, t) = \frac{N_0}{(2\pi)^{3/2}\sigma_x\sigma_y\sigma_z} \exp\left(\frac{-(x - Ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left(2 \cdot \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma_z^2}\right)\right), \quad (3.3)$$

missä  $N_0$  on pitoisuus lähteessä. Tämä ratkaisu on niin sanottu gaussinen puffiyhtälö (engl. Gaussian puff solution), joka kuvaa emittoidun hiukkaspilven eli puffin kulkeutumista ilmakehässä ajan  $t$  funktiona.

Dispersioparametrit  $\sigma_i$  voidaan kuvata analyttisesti diffuusioyhtälön avulla. Ilmiön monimutkaisuuden vuoksi dispersioparametrien määrittämiseksi on ilmakehässä toteutettu mittauksia, joiden perusteella on luotu erilaisia parametrisaatioita (Seinfeld ja Pandis, 2006). Dispersioparametrit voidaan esimerkiksi esittää Pasquillin stabiilisuusluokkien avulla. Nämä taulukossa 3.1 esitetyt stabiilisuusluokat kuvaavat ilmakehän stabiilisuutta.

**Taulukko 3.1** Pasquillin stabiilisuusluokat.

Stabiilisuusluokka	Kuvaus
a	Erittäin epästabiili
b	Kohtalaisen epästabiili
c	Lievästi epästabiili
d	Neutraali
e	Lievästi stabiili
f	Kohtalaisen stabiili

Dispersioparametrien arvot voidaan määrittää seuraavien yhtälöiden avulla

$$\begin{aligned} \sigma_x = \sigma_y &= R_y x^{r_y}, \\ \sigma_z &= R_z x^{r_z}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

joissa  $x$  on etäisyys lähteestä ja kertoimet  $R_i$  sekä eksponentit  $r_i$  määritetään kokeellisesti. Esimerkiksi Klugin (1969) määrittämät arvot eri stabiilisuusluokille löytyvät (Seinfeld ja Pandis, 2006, s. 866) taulukosta 18.3. Niiden avulla nähdään, että dispersioparametrien  $\sigma_i$  arvot ovat suurempia epästabiilissa kuin stabiilissa ilmakehässä, joilloin hiukkaset leviävät suuremmalle alueelle. Epästabiilissa ilmakehässä dispersio

on siis voimakkaampaa kuin stabiilissa ilmakehässä. Dispersioparametreille löytyy myös muita esitysmuotoja (Davidson, 1990).

## 3.2 Aerosolidynaamiset prosessit

Dispersion lisäksi hiukkaspilvessä olevat hiukkaset voivat vuorovaikuttaa sekä keskenään, että ympäröivän ilman ja ilmakehän taustahiukkasten kanssa erilaisten kemiallisten ja fysikaalisten prosessien kautta. Nämä prosessit voivat vaikuttaa nanohiukkasten ominaisuuksiin kuten kokoon, pitoisuuteen ja pintakemiaan, jolloin niiden oletettu biologinen vaikutus ympäristöön- ja ihmisten terveyteen saattaa muuttua. Tarkastellaan tässä nanohiukkaspopulaatioihin vaikuttavia prosesseja.

### 3.2.1 Agglomeraatio

Hiukkaspitoisuuden ollessa korkea todennäköisyys hiukkasten keskinäiseen yhtensulautumiseen ja törmäilyyn kasvaa. Törmäillessään hiukkaset usein tarttuvat toisiinsa kiinni muodostaen suurempia hiukkasia. Tällöin lukumääräpitoisuus pienenee ja hiukkaskoko sekä hiukkasen tilavuus kasvaa. Hiukkaset voivat kasvaa joko sulautumalla yhteen, jolloin hiukkaset pysyvät pyöreinä, tai ne voivat myös törmäillä toisiinsa muodostaen haaraisia agglomeraatteja, jotka koostuvat suuresta määrästä pienempiä primaarihiukkasia. Lehtinen et al. (1996) esittivät mallin agglomeraation kautta tapahtuvan hiukkasten kasvun arviointiin. Agglomeraatin tilavuuden muutosnopeus saadaan laskettua yhtälöllä:

$$\frac{dv_a}{dt} = \frac{1}{2} \alpha \sqrt{\frac{6k_b T}{\rho}} \left( \frac{3v_a}{4\pi} \right)^{1/6} \phi n^{2/D_f - 2/3}, \quad (3.5)$$

missä  $k_b$  on Boltzmannin vakio,  $T$  ilman lämpötila,  $\rho$  tiheys,  $\phi$  hiukkasten tilavuusosuus kaasussa,  $n$  primaarihiukkasten määrä agglomeraatissa ja  $D_f$  fraktaalidimensio, joka kuvaa agglomeraatin monimutkaisesta rakenteesta johtuvaa muotoa. Pallomaiselle hiukkaselle fraktaalidimensio on 3 ja suoralle tikkumaiselle hiukkaselle 1 (Hinds, 1999). Fraktaalidimensiosta riippuva vakio  $\alpha$  voidaan laskea approksimatiivisesti yhtälöllä:

$$\alpha \approx 6,548 + 112,1 D_f^{-7.883}. \quad (3.6)$$

Yhtälö 3.5 huomioi agglomeraatin kasvun hiukkasten keskinäisen törmäilyn seurauksena. Oletuksena on itsensä säilyttävä hiukkaskokojakauma ja vakio fraktaali-

dimensio sekä jokaisen agglomeraatin oletetaan koostuvan pallomaisista primaarihiukkasista.

### 3.2.2 Kondensaatio ja evaporaatio

Ilmakehässä tapahtuvien kemiallisten ja valokemiallisten hapetusreaktioiden seurauksena syntyy muun muassa tiivistyviä orgaanisia yhdisteitä (LVOC ja ELVOC, Ehn et al., 2014). Nämä yhdisteet voivat tiivistyä eli kondensoitua nanohiukkasten pinnalle, jolloin niiden pintaominaisuudet voivat muuttua. Samalla hiukkasten koko kasvaa. Hiukkasten koostuessa haihtuvista yhdisteistä, saattaa hiukkasen pinnalta haihtua molekyylejä kaasufaasiin, jolloin hiukkasen koko pienenee. Tätä ilmiötä kutsutaan evaporaatioksi.

### 3.3 Depositio

Nanohiukkaset poistuvat ilmakehästä kahden prosessin seurauksena, joita kutsutaan kuiva- ja märkädepositioksi. Kuivadepositiolla tarkoitetaan hiukkasten kulkeutumista ilmasta eri pinnoille kuten maanpintaan, vesistöihin ja kasvistoon ilman sateen tai kosteuden vaikutusta. Vastaavasti märkädepositio viittaa prosessiin, jossa hiukkaset poistuvat ilmakehästä sumun, sateen tai muun kosteuden aikaansaamana.

Hiukkaset poistuvat märkädepositiolla monen eri luonnon prosessin kautta kuten sadepisaroiden tai lumihitaleiden mukana, pilvipisarot voivat deponoitua korkeisiin taloihin ja vuoriin tai hiukkaset voivat poistua ilmakehästä sumupisaroiden laskeutuessa maahan (Seinfeld ja Pandis, 2006). Näitä kaikkia prosesseja voidaan kuvata kolmen vaiheen avulla, joista ensimmäisessä nanohiukkasten täytyy päätyä tiivistyneen veden lähelle. Tämän jälkeen hiukkasten tulee huuhtoutua ympäröivään veteen, jonka jälkeen veden tulee poistua ilmakehästä. Toinen mahdollisuus on, että kaasufaasissa oleva vesi tiivistyy hiukkasten päälle ja aiheuttaa näin pilvipisaroiden synnyn. Tulee kuitenkin huomata, että nanohiukkasia sisältävät vesipisarot voivat myös haihtua ennen kuin ne päätyvät maan pintaan, jolloin nanohiukkaset eivät deponoidu vaan jäävät ilmaan. Nämä kaikki vaiheet pitävät sisällään useita eri prosesseja ja aineen olomuotoja, mikä tekee märkädepositiosta yhden monimutkaisimmista ilmakehän prosesseista (Seinfeld ja Pandis, 2006).

Ollaan havaittu, että sateen aikana ilmakehän taustahiukkaspitoisuus laskee huomattavasti (Davenport ja Peters, 1978). Sama oletus voidaan tehdä teollisten nanohiukkasten osalta. Tällöin hiukkaset päätyvät maahan eikä niistä ole terveysvaaraa hengitettäessä. Sen sijaan hiukkaset todennäköisesti päätyvät maahan pienelle alueelle lähelle hiukkaslähdettä. Tilannetta on kuitenkin haastavaa mallintaa, sillä tilanne riippuu esimerkiksi sateen määrästä ja siitä ovatko nanohiukkaset hydrophobisia vai hydrofilisia eli liukenevatko veteen vai eivät, jolloin ne joko poistuvat tai ovat poistumatta ilmasta sateen aikana.

Kuivadepositioon vaikuttavia tekijöitä ovat ilmakehän turbulenttisuus, nanohiukkasten kemiallinen koostumus ja pintakemialliset ominaisuudet sekä sen pinnan ominaisuudet, johon hiukkaset voisivat deponoitua. Kuivadepositiota voidaan märkädeposition tavoin kuvata kolmella eri vaiheella (Seinfeld ja Pandis, 2006). Ensimmäisessä vaiheessa (a) hiukkasten täytyy kulkeutua ilmakehän kerrosten läpi aivan maan pinnan läheisyydessä olevan ohuen muuttumattoman ilmakerroksen viereen. Tämän jälkeen (b) hiukkasten täytyy diffusoitua tai laskeutua gravitaation vaikutuksesta tämän kerroksen läpi maan pinnalle sekä lopulta deponoitua (c) hiukkasten tulee tarttua pintaan kiinni. Ilmakehän turbulenttisuus vaikuttaa pinnan läheisyyteen päätyvien hiukkasten määrään. Itse hiukkasen ominaisuudet kuten koko, muoto ja tiheys voivat vaikuttaa siihen tarttuvatko hiukkaset pintaan kiinni. Myös pinnan ominaisuudet vaikuttavat kuivadeposition suuruuteen. Liian sileä pinta saattaa esimerkiksi aiheuttaa kiinteiden hiukkasten pomppaamisen.

Tarkastellaan, kuinka kuivadeponoitunutta nanohiukkasmäärää voidaan arvioida laskennallisesti. Jätetään märkädeposition vaikutus huomiotta ja tarkoitetaan tästä lähtien depositiolla vain kuivadepositiota. Edelläkuvattujen mikrofysikaalisten prosessien mallintaminen tarkasti ei yleensä ole käytännöllistä. Yleinen tapa arvioida depositiota onkin kuivadepositiovuon

$$F = -v_{dep} \cdot N_{tot}(z) \quad (3.7)$$

avulla, joka kuvaa deponoitunutta hiukasmäärä kohtisuoraan maanpinnan tasoon nähden tiettyä pinta-alaa kohti aikayksikössä ( $\#/m^2s$ ). Kuivadepositiovuon oletetaan siis olevan suoraan verrannollinen hiukkaspiteisyyteen  $N_{tot}(z)$  jollakin referenssikorkeudella  $z \leq 10$  m. Tällöin verrannollisuuskertoimeksi saadaan depositio nopeus  $v_{dep}$  (m/s), joka pitää sisällään kaikki edelläkuvatut depositioon vaikuttavat prosessit.

Depositioprosessia kokonaisuudessaan voidaan kuvata sähköisen resistanssin termin, jolloin jokaisen edelläkuvatun vaiheen (a–c) ajatellaan vastustavan hiukkasten kulkeutumista ilmakehästä maan pintaan. Tällöin depositionopeus saadaan näiden resistanssien käänteisarvona ja voidaan laskea seuraavasti (Rannik et al., 2003; Seinfeld ja Pandis, 2006)

$$v_{dep} = v_g + \frac{1}{r_a + r_c}, \quad (3.8)$$

missä  $v_g$  on gravitaation aiheuttama asettumisnopeus,  $r_a$  aerodynaaminen resistanssi ja  $r_c$  latvuston aiheuttama resistanssi. Asettumisnopeus voidaan laskea yhtälöllä

$$v_g = \frac{g\rho C d_p^2}{18\eta}, \quad (3.9)$$

missä  $g$  on putoamiskiiltovyvyys,  $\rho$  hiukkasten tiheys,  $C$  Cunninghamin liukukorjauskerroin (Hinds, 1999) ja  $\eta$  ilman viskositeetti.

Rannik et al. (2003) kehittivät resistanssien  $r_a$  ja  $r_c$  laskemiseksi semi-empiirisen mallin, joka perustuu kokeellisiin mittauksiin mäntymetsän yllä. Mallin avulla laskettuna depositionopeus  $v_{dep}$  saa hiukkaskokovälillä 10 – 500 nm arvoja 0,0003 – 0,005 m/s minimidepositionopeuden ollessa hiukkaskoolla 146 nm. Nämä nopeudet ovat pienempiä verrattuna heidän esittämiinsä muilla malleilla saatuihin tuloksiin, jotka antavat depositionopeudelle arvioita 0,001 – 0,05 m/s. Depositionmalli toimii kuitenkin heidän mukaansa hyvin hiukkaskoolle < 100 nm, mutta tätä suuremmille hiukkasille depositionopeudessa oleva epävarmuus kasvaa.

### 3.4 Riskiarviointitapojen kehittäminen hyödyntäen aerosolitiedettä

Teollisten nanohiukkasten riskien arviointimenetelmiä voitaisiin parantaa huomioimalla niissä tässä luvussa esitetyt ilmakehän prosessit. Kirjallisuudesta löytyi vain yksi aerosolidynaamisia prosesseja mallinnuksessa käyttävä riskien arviointiin suunnattu malli (SB4N, Meesters et al., 2014). Se ei kuitenkaan huomioi nanohiukkasten alueellista jakautumista pistemäisen lähteen lähiympäristössä.

Mitsakou et al. (2003) tutkivat panssarintorjunta-aseissa käytettävien radioaktiivisten uraaniammusten käytössä tapahtuvaa aerosolipäästöä ja sen jälkeistä hiukkasten kulkeutumista. He käyttivät dispersiomallia ilmakehässä tapahtuvan leviämisen tarkasteluun ja tarkastelivat, kuinka kauas myrkyllinen ja radioaktiivinen aines

kulkeutuu. Llewelyn (1983) sovelsi samantapaista mallia voimalaitoksista emittoituvien pienhiukkasten leviämisen ja niiden aiheuttamien näkyvyysongelmien tarkasteluun. Samanlaista mallia voitaisiin soveltaa myös teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin. Seuraavassa luvussa on esitetty dispersion, agglomeraation, deposition huomioiva mallinnustyökalu käytettäväksi teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin.

## 4. MENETELMÄT

Tässä diplomityössä sovelletaan Tampereen teknillisen yliopiston Aerosolifysiikan laboratoriossa kehitettyä ADD-dispersiomallia (engl. Atmospheric/Agglomeration Dispersion and Deposition Model) (Anttila ja Dal Maso, 2015) ilmaan levinneiden teollisten nanohiukkasten ympäristö- ja terveystarkkailun arviointiin. Tässä työssä kehitetään mallia laskemaan hiukkaslukumääräpitoisuuden avulla maaperään deposoitunut hiukkas- ja massapitoisuus sekä ihmisten keuhkoihin deposoituva hiukkaslukumäärä ja -massa.

ADD-mallissa on sovellettu niin sanottua gaussista ilmakehän dispersioyhtälöä. Mallin antamia tuloksia tarkastellaan kahdella eri yhtälön ratkaisutavalla: analyyttisesti ja iteratiivisesti. Tämän lisäksi iteratiivista mallia testataan useilla eri syöttöparametrien arvoilla, jotta saadaan tietoa altistus- ja annosarvion herkkyydestä sisään-syöttödatassa olevalle epätarkkuudelle.

### 4.1 Ilmakehän dispersiomalli

Ilmakehän dispersiota on käsitelty tarkemmin luvussa 3.1. Tarkastellaan tässä kahta eri tapaa käyttää gaussista dispersioyhtälöä hiukkaslukumääräpitoisuuden mallintamiseen.

#### 4.1.1 Analyttinen ratkaisu

Käytetään gaussista puffimallia (yhtälö 3.3), jossa nanohiukkaset päätyvät ilmaan kertaluontoisesta lähteestä. Oletetaan, että pitoisuus lähteessä on  $N_0$ , jonka jälkeen syntynyt hiukkaspilvi lähtee leviämään ympäristöön. Altistuksen kannalta kiinnostavaa onkin tietää, mikä pitoisuus vallitsee tietyssä pisteessä tiettyä ajanhetkenä  $N_{tot}(x, y, z, t)$ . Yhdistämällä gaussisen puffimallin ratkaisuun deposition vaikutus de-



positiotermin avulla, saadaan ratkaisuksi (Stockie, 2011, yhtälö 3.23):

$$N_{tot}(x, y, z, t) = N_0 c_x c_y c_z, \quad (4.1)$$

missä termit  $c_i$  voidaan esittää seuraavasti

$$c_x(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \cdot \exp\left(-\frac{(x - Ut)^2}{2\sigma_x^2}\right), \quad (4.2)$$

$$c_y(y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right), \quad (4.3)$$

$$c_z(z, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_z} \cdot \left(2 \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) + c_{dep}(z, t)\right), \quad (4.4)$$

missä

$$c_{dep}(z, t) = \gamma \cdot \exp\left(\gamma \cdot (z + 0.5\gamma\sigma_z^2)\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{z + \gamma\sigma_z^2}{\sigma_z}\right), \quad (4.5)$$

ja

$$\gamma = -\frac{v_{dep}}{K_z}. \quad (4.6)$$

Ylläolevissa yhtälöissä  $U$  on tuulen nopeus ja  $\sigma_i$  ovat i-suuntaisia dispersioparametreja, jotka lasketaan Klugin tai Davidsonin parametrisaatiota käyttäen (katso luku 3.1). Depositiotermissä  $c_{dep}(z, t)$  esiintyvä depositionopeus  $v_{dep}$  ja  $z$ -suuntainen turbulenttinen diffuusiokerroin  $K_z$  lasketaan luvussa 3.3 esitetyllä Rannik et al. (2003) esittämällä parametrisaatiolla tai asetetaan nolaksi tilanteissa, joissa halutaan ottaa huomioon vain dispersion vaikutus.

Edellä kuvattua suoraviivaista ratkaisutapaa kutsutaan eulerilaiseksi ratkaisuksi, jonka avulla voidaan ratkaista vallitseva pitoisuus kussakin pisteessä  $(x, y, z)$  millä tahansa ajanhetkellä  $t$ . Siinä hiukkas pilven leviämistä tarkastellaan kiinteässä koordinaatistossa, jonka origossa hiukkaslähde sijaitsee. Eulerilaisella ratkaisutavalla ei kuitenkaan pystytä huomioimaan agglomeraation tai muiden aerosolidynaamisten prosessien vaikutusta hiukkasten lukumääräpitoisuuteen  $N_{tot}$ . Jos näiden prosessien vaikutus halutaan huomioida, tulee käyttää niin sanottua lagrangelaista ratkaisutapaa.

### 4.1.2 Iteratiivinen ratkaisu

Lagrangelaaisessa ratkaisutavassa hiukkaspilven leviämistä tarkastellaan liikkuvassa koordinaatistossa. Toisin sanoen pitoisuuden muutosta tarkastellaan suhteellisesti liikkuvaan hiukkaspilveen. Tällä ratkaisutavalla muutos lukumääräpitoisuudessa  $N_{tot}$  dispersion ja deposition johdosta lasketaan derivoimalla yhtälöä 4.1 ajan suhteen, jolloin päädytään differentiaaliyhtälöön:

$$\frac{dN_{tot}}{dt} = K_{loss} \cdot N_{tot}, \quad (4.7)$$

missä

$$K_{loss}(x, y, z, t) = \frac{c'_x(x, t)}{c_x(x, t)} + \frac{c'_y(y, t)}{c_y(y, t)} + \frac{c'_z(z, t)}{c_z(z, t)} \quad (4.8)$$

on ensimmäisen kertaluvun häviötermi, joka huomioi dispersion, asettumisen ja deposition. Hiukkasten tilavuuspitoisuus  $V_{tot}$  voidaan ratkaista vastaavasti

$$\frac{dV_{tot}}{dt} = K_{loss} \cdot V_{tot}. \quad (4.9)$$

Tällä ratkaisutavalla voidaan ottaa huomioon esimerkiksi agglomeraation vaikutus lukumääräpitoisuuteen  $N_{tot}$ . Lisäämällä agglomeraatiotermi yhtälöön 4.7 saadaan differentiaaliyhtälö:

$$\frac{dN_{tot}}{dt} = K_{loss} \cdot N_{tot} - \frac{N_{tot}}{v_a} \cdot \frac{dv_a}{dt}, \quad (4.10)$$

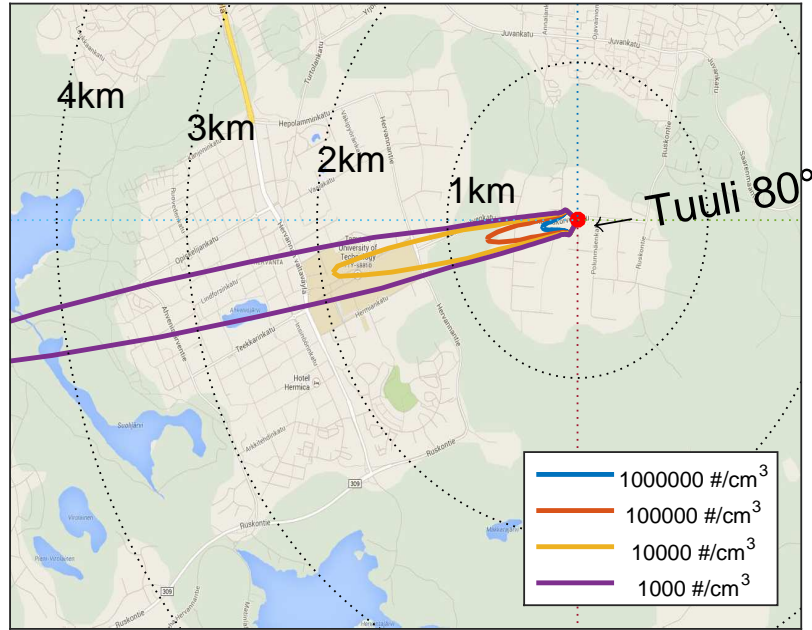
missä  $v_a$  on keskimääräinen agglomeraatin tilavuus. Agglomeraatin tilavuuden muutosnopeus  $dv_a/dt$  saadaan laskettua yhtälöllä 3.5.

Differentiaaliyhtälö 4.10 ratkaistaan iteratiivisesti implisiittisellä Eulerin menetelmällä kahdessa vaiheessa. Ensin lasketaan agglomeraation vaikutus hiukkaspitoisuuteen ajanhetkellä  $t$  vallinneen tilavuuspitoisuuden  $V_{tot}(t)$  ja agglomeraatin tilavuuden  $v_a(t)$  avulla, joilloin saadaan pitoisuus agglomeroitumisen jälkeen:

$$N_a(t + dt) = \frac{V_{tot}(t)}{v_a(t) + \frac{dv_a}{dt} \cdot dt}. \quad (4.11)$$

Tämän jälkeen ratkaistaan yhtälöt 4.7 ja 4.9 implisiittisellä Eulerin menetelmällä. Seuraavalla ajanhetkellä  $t + dt$  vallitsevat pitoisuudet

$$N_{tot}(t + dt) = \frac{N_a(t + dt)}{(1 - K_{loss} \cdot dt)} \quad (4.12)$$



**Kuva 4.1** Nanohiukkasten lukumääräpitoisuus esitettynä Hervannan kartalla. Hypoteettisen onnettomuuden sattuessa Ruskossa (punainen piste) ja tuulen puhalttaessa suunnasta  $80^\circ$  saavutetaan nanohiukkaspitoisuus  $10\,000 \text{ \#/cm}^3$  esimerkiksi Tampereen teknillisen yliopiston Sähkötalon alueella. Mallinnuksessa on käytetty taulukon 4.1 oletusarvoja. Kuvan taustakartta lähteestä: [maps.google.fi](https://maps.google.fi).

ja

$$V_{tot}(t + dt) = \frac{V_{tot}(t)}{(1 - K_{loss} \cdot dt)} \quad (4.13)$$

saadaan ajanhetkellä  $t$  vallinneista pitoisuuksista häviötermin  $K_{loss}$  avulla. Mallissa oletetaan hiukkaspilven keskikohdan seuraavan lineaarista rataa lähteestä pisteeseen  $(x, 0, 0)$  tuulen nopeudella. Tällöin ajan kuluessa tarkastelupiste liikkuu karteesisissa koordinaatistossa, jonka  $x$ -suunnaksi on valittu tuulen suunta.

Mallissa voi syöttää hiukkaspilvelle alkukoon  $d_{lim}$ , jolloin dispersiota, depositiota ja agglomeraatiota ei oteta huomioon tätä etäisyyttä lähempänä lähteestä. Mallissa voidaan myös rajoittaa hiukkaspilven leviämistä  $z$ -suunnassa, jos asetetaan korkeus  $B_{lh}$  ilmakehässä vallitsevalle inversiokerrokselle. Tällöin  $z$ -suuntainen dispersioparametri  $\sigma_z$  saa korkeintaan  $B_{lh}$ :n suuruisen arvon. Mallinnus lopetetaan ennen kuin hiukkaspilvi on saavuttanut päätepisteen, jos hiukkaspitoisuus ilmassa laskee alle  $1 \text{ \#/cm}^3$  ja ollaan yli 2000 m päässä lähteestä. Tällöin oletetaan, että näin pieni

pitoisuus ei aiheuta riskiä ympäristölle eikä ihmisten terveydelle.

Mallissa lukumäärä- ja tilavuuspitoisuus alussa lasketaan hiukkasten kokonaismassan  $M$ , hiukkasten alkukoon  $d_0$ , tiheyden  $\rho$  ja hiukaspilven alkukoon  $d_{lim}$  avulla olettamalla hiukkaset pyöreiksi

$$N_{tot}(0, 0, 0, 0) = N_0 = \frac{M}{\pi/6 \cdot \rho \cdot d_0^3} \cdot \frac{1}{d_{lim}^3}. \quad (4.14)$$

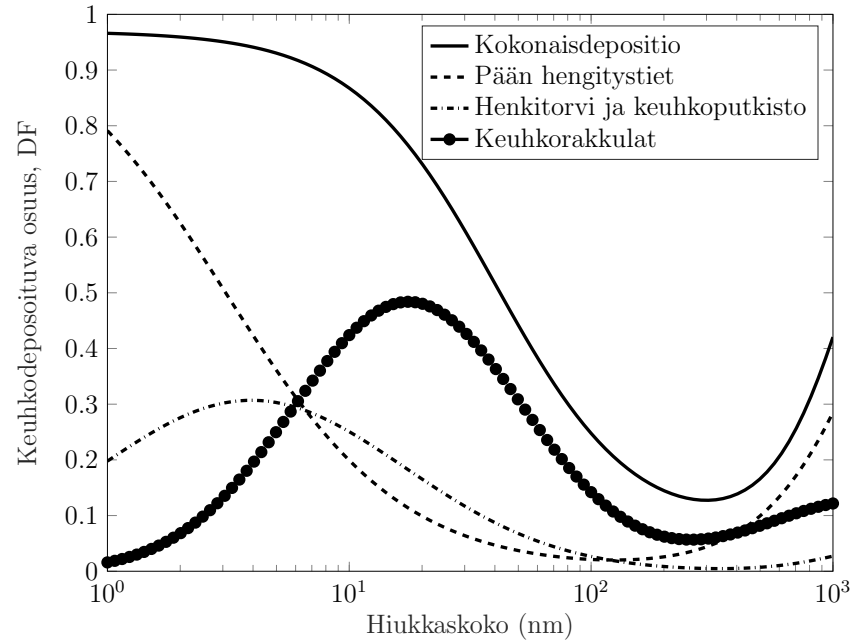
Kuvassa 4.1 on esitetty esimerkkitulo nanohiukkasten lukumääräpitoisuudelle ilmassa käyttäen iteratiivista ratkaisutapaa. Kuvaan merkittyjen käyrien kohdalla pitoisuus on laskenut ilmoitettuun arvoon. Tällöin käyrän ulkopuolelle jäävällä alueella pitoisuus on ilmoitettua arvoa pienempi. Pitoisuuskarttaa varten laskettiin yhteensä 51 rataa, jotka olivat yhden asteen välein muodostaen 50 asteen sektorin sivuun tuulen suunnasta.

## 4.2 Dispersiomallin soveltaminen altistuksen- ja annoksen arviointiin

Edellä kuvattu malli laskee hiukkaslukumäärä- ja tilavuuspitoisuuksia ilmassa. Näiden perusteella ei voida yleensä suoraan tehdä päätelmää ympäristölle ja ihmisen terveydelle aiheutuvista riskeistä. Siksi tässä työssä on jatkokehitetty ADD-mallia laskemaan maahan sekä ihmisen keuhkoihin deponoitunut hiukkasmäärä. Tietyissä pisteissä  $(x, y, 0)$  maahan deponoituva hiukkasmäärä pinta-ala kohden ( $\#/m^2$ ) lasketaan seuraavasti

$$N_{dep} = \int_0^\infty N_{tot}(x, y, 0, t) \cdot v_{dep} dt, \quad (4.15)$$

missä  $N_{tot}(x, y, 0, t)$  on hiukkaspitoisuus kyseisessä pisteessä ajan  $t$  funktiona ja  $v_{dep}$  depositionopeus. Iteratiivisella deposition ja agglomeraation huomioivalla mallilla lasketusta pitoisuudesta  $N_{tot}$  tunnetaan kuitenkin vain kussakin pisteessä  $(x, y, 0)$  saavutettava maksimiarvo  $N_{g,d}(x, y, 0, t_{max})$ . Jotta saadaan laskettua pitoisuus ajan funktiona, on pitoisuutta kyseisessä tarkastelupisteessä mallinnettu vain dispersion huomioivalla analyttisellä mallilla. Tällöin tarkastelupisteelle saadaan ajan funktiona oleva pitoisuus  $N_g(x, y, 0, t)$ . Tämä pitoisuus, jonka laskennassa on huomioitu vain dispersiohäviöt, on suurempi kuin otettaessa huomioon sen lisäksi agglomeraation ja deposition vaikutus. Tämä voidaan ottaa laskennassa huomioon normalisaa-



**Kuva 4.2** Nanohiukkasten keuhkodepositoiva osuus hiukkaskoolle 1 nm – 1  $\mu\text{m}$ . Kokonaisdepositio on summa depositiosta pään hengitysteihin, henkitorveen, keuhkoputkistoon ja keuhkorakkuloihin.

tiokertoimella

$$\eta_{norm} = \frac{N_{g,a}(x, y, 0, t_{max})}{N_g(x, y, 0, t_{max})}, \quad (4.16)$$

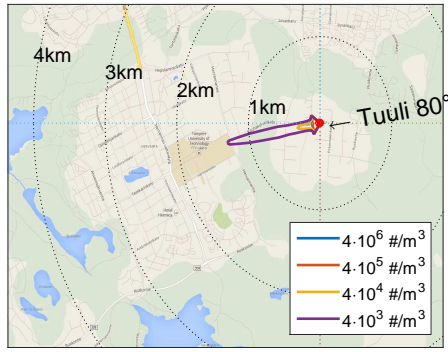
joka on tarkastelupisteessä saavutettavien maksimipitoisuuksien suhde eri mallin-  
nusmenetelmillä. Lopulta pitoisuusjakauman  $N_g(x, y, 0, t)$  avulla voidaan laskea ja-  
kauma

$$N_{tot}(x, y, 0, t) = N_g(x, y, 0, t) \cdot \eta_{norm}, \quad (4.17)$$

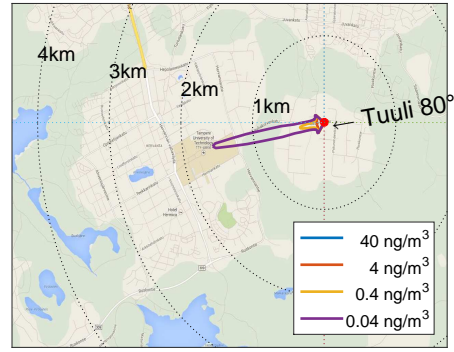
käyttäen hyväksi normalisaatiokerrointa ja olettamalla, että jakauman muoto pysyy  
samana. Kuvassa 5.2 on esitetty esimerkki jakaumista  $N_g(x, y, 0, t)$  ja  $N_{tot}(x, y, 0, t)$   
sekä arvosta  $N_{g,a}(x, y, 0, t_{max})$ . Pitoisuus maaperässä  $N_{maaperä}$  saadaan jakamalla  
 $N_{dep}$  oletetulla maaperän sekoittumissyvyydellä 0,05 m (Mueller ja Nowack, 2008),  
joka kuvaa luonnontilaisen sekä kaupunkimaaperän sekoittumista.

Nanohiukkasten terveysriskiä voidaan arvioida keuhkodeposituneen määrän avulla.  
Keuhkodepositunut lukumäärä saadaan laskettua yhtälöllä

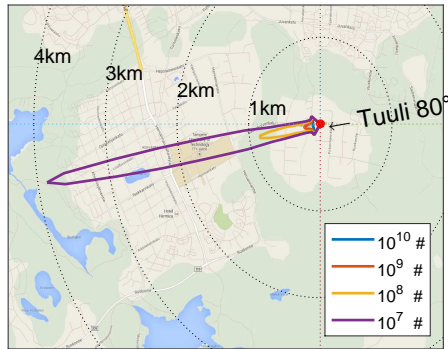
$$N_{keuhkodepositio} = \int_0^{\infty} N_{tot}(x, y, 0, t) \cdot V_m \cdot DF dt, \quad (4.18)$$



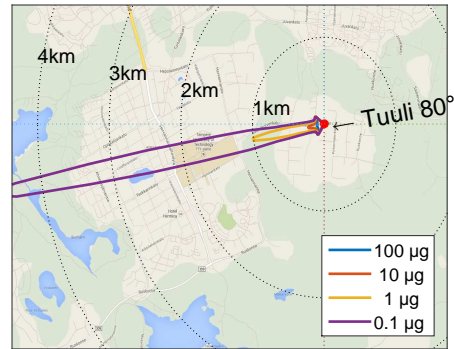
(a) Maaperän lukumääräpitoisuus



(b) Maaperän massapitoisuus



(c) Keuhkodesoituva lukumäärä



(d) Keuhkodesoituva massa

**Kuva 4.3** Depositioista johtuva maaperän lukumäärä- ja massapitoisuus sekä keuhkodesoituva nanohiukkasten lukumäärä ja massa kartalla kuvan 4.1 tapauksessa. Kuvan taustakartta lähteestä: [maps.google.fi](https://maps.google.fi).

missä  $V_m$  on ihmisen hengittämän ilman tilavuus aikayksikköä kohden. Arvona on käytetty  $434 \text{ cm}^3/\text{s}$ , joka on keskiarvo naisille ja miehille sekä istumisen, että kevyen ja raskaan fyysisen harjoittelun aikana (Hinds, 1999, taulukko 11.3). Kaikki sisäänhengitetty hiukkaset eivät deposoidu keuhkoihin ja keuhkodesoituva osuus lasketaan seuraavasti

$$DF = IF \left( 0,00587 + \frac{0,911}{1 + \exp(4,77 + 1,485 \ln d_p)} + \frac{0,943}{1 + \exp(0,508 - 2,58 \ln d_p)} \right) \quad (4.19)$$

jossa hengitettävä osuus

$$\text{IF} = 1 - 0,5 \left( 1 - \frac{1}{1 + 0,00076 d_p^{2,8}} \right). \quad (4.20)$$

Keuhkocodepositiiva osuus eri osiin hengityselimistöä hiukkaskoon  $d_p$  funktiona on esitetty kuvassa 4.2 (Hinds, 1999). Käyttämällä kokonaisdepositiota saatavan annoksen arvioinnissa taataan pahimman tapauksen mukainen arviointi (engl. worst-case estimation).

Lukumäärästä saadaan massa kertomalla agglomeraatin tilavuudella  $v_a$  ja hiukkasen tiheydellä  $\rho$ . Tällöin saadaan arvio maaperän massapitoisuudesta  $M_{maaperä}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ja keuhkocodepositiivasta massasta  $M_{keuhkocodepositio}$  ( $\mu\text{g}$ ). Esimerkki näistä altistus- ja annosmääristä eri etäisyyksillä ja eri suunnissa lähteestä on esitetty kuvassa 4.3.

Tällaisten karttojen avulla saadaan arvioitua eri alueilla oleva nanohiukkasten pitoisuus, jolle maaperän eliöt altistuvat sekä ihmisen saama annos olettaen, että ihmiset pysyvät samassa paikassa koko altistumisen ajan. Luvussa 5.4 tarkastellaan, kuinka näiden altistus- ja annosmäärien avulla saadaan arvio aiheutuvista ympäristö- ja terveysriskeistä.

### 4.3 Herkkyysanalyysi

Mallinnettaessa fysikaalisia systeemejä tulee huomioida epävarmuuksien vaikutus saatavaan tulokseen. Ilmakehän mallinnuksessa syntyy epävarmuuksia muun muassa kulkeutumismuuttujien valinnassa ja nanohiukkasten ominaisuuksien tuntemisen tarkkuudesta. Näillä epävarmuuksilla on vaikutusta mallin avulla saataviin arvioihin ympäristö- ja terveysriskeistä. Huomioimalla epävarmuuksien vaikutus saataviin riskiarvioihin, saadaan tarkempaa ja luotettavampaa tietoa esimerkiksi päätöksenteon tueksi.

#### 4.3.1 Mallinnuksen epävarmuus

Isukapalli (1999) jakaa mallinnukseen liittyvän epävarmuuden kolmeen luokkaan. Näitä ovat 1) luonnonilmiöiden satunnaisuudesta johtuva epävarmuus, 2) syöttö- sekä sisäänrakennettujen parametrien epätarkkuudesta johtuva epävarmuus ja 3) matemaattisten yhtälöiden valinnasta sekä mallin rakenteesta johtuva epävarmuus.

Luonnonilmiöt ovat usein luonteeltaan satunnaisia. Esimerkiksi turbulenti ilmakehä ja ennustamattomat lähteen ominaisuudet ovat esimerkkejä satunnaisista ilmiöistä. Tällaisissa tapauksissa suureiden arvojen arviointi äärettömän tarkasti ei ole mahdollista edes periaatteellisesti, jolloin suureiden epävarmuutta voidaan luonnehtia esimerkiksi keskiarvon ja keskihajonnan avulla.

Mallin syöttöparametreissa voi olla useasta eri lähteestä johtuvia epävarmuuksia. Näitä voivat olla satunnaisista ja systemaattisista mittausvirheistä syntyvät epävarmuudet, joita voi syntyä, jos kalibrointi on epätarkka, otetaan liian vähäinen määrä näytteitä tai otos on epäedustava. Vaikka monia parametreja voidaan mitata todella hyvällä tarkkuudella, saattaa toisten parametrien tarkkuus olla huomattavasti heikompi. Tällöin on tärkeää tietää, millä tarkkuudella kunkin parametrin arvo tulee tietää, jotta saadaan mallinnettaessa luotettavia tuloksia.

Matemaattiset mallit ovat yksinkertaistuksia tutkittavasta ilmiöstä, jolloin on tärkeää, että mallin tekemät oletukset ovat hyvin perusteltuja. Optimaalinen malli on mahdollisimman yksinkertainen, mutta riittävän tarkka kuvaamaan tutkittavaa ilmiötä. Tällöin mallin rakenne aiheuttaa välttämättä epävarmuutta saataavaan arvioon. Esimerkkinä mallissa tehtävästä yksinkertaistuksesta on valittava aika- ja paikkaresoluutio, jolloin oikea resoluution valinta on tärkeää mallinnuksessa syntyvän epävarmuuden vähentämiseksi. Saman ilmiön mallinnukseen voi olla myös kehitetty useita eri malleja, jolloin erilaisia oletuksia tekevät mallit saattavat antaa eri tuloksia. Tietyt mallit voivat olla kehitetty siten, että ne antavat luotettavia tuloksia vain tietyillä parametrien arvoilla. Tällöin ei ole takeita mallin skaalautumisesta esimerkiksi pienestä mittakaavasta suurempaan. Kaikki nämä luokitellaan mallin rakenteesta johtuvaksi epävarmuudeksi.

Edellä kuvatuista luonnonilmiöiden epävarmuutta on usein mahdotonta pienentää. Sen sijaan syöttöparametrien ja mallin rakenteesta johtuvaa epävarmuutta saadaan vähennettyä eri keinoin. Epävarmuutta voidaan pienentää esimerkiksi parantamalla syöttöparametrien tarkkuutta ja varmistamalla, että eri tavoilla rakennetut ja eri oletuksia tekevät mallit antavat vastaavia ja totuudenmukaisia tuloksia. Jos yksinkertaistetulla mallilla ei päästä riittävään tarkkuuteen, tulee käyttää mallia, jossa tehtävät yksinkertaistukset aiheuttavan pienemmän epävarmuuden saatavaan tulokseen. Mallinnuksen epävarmuuden vähentämiseksi voidaan tarkastella mallin toimintaa herkkyysanalyysin keinoin.



### 4.3.2 Menetelmiä herkkyysanalyysin toteuttamiseen

Herkkyysanalyysin tavoitteena on arvioida muutosta mallin ulostuloparametreissa, kun syöttöparametreja muutetaan. Tätä tietoa voi käyttää mallin käyttökelpoisuuden määrittämiseen sekä selvittämään syöttöparametrit, joiden muuttamisella on merkittävän suuri vaikutus ulostuloparametrien arvoihin. Kutsutaan tällaisia parametreja herkiksi ja sanotaan, että malli on herkkä näille parametreille. Herkkien syöttöparametrien arvojen tulisi olla riittävän tarkkoja, jotta saatava tulos olisi luotettava. Tämän lisäksi herkkyysanalyysin avulla voidaan myös luoda ymmärrystä mallinnettavasta ilmiöstä.

Herkkyysanalyysin toteuttamiseen on olemassa erilaisia menetelmiä, joiden valinta riippuu halutusta tarkkuudesta ja käytävissä olevasta laskentatehosta tarvittavien malliajajien toteuttamiseen. Perinteisiä menetelmiä ovat sensitiivisyystestaus, analyttiset menetelmät, näytteistysmenetelmät ja mallin lähdekoodin muuttamiseen perustuvat menetelmät (Isukapalli, 1999).

Herkkyystestauksessa muutetaan suoraviivaisesti syöttöparametrien arvoja tai mallin rakennetta. Mallia ajetaan joukolle eri parametrien arvoja tai muutetaan esimerkiksi mallin resoluutiota. Tämä menetelmä on karkea tapa testata, muuttuuko mallin antama tulos merkittävästi, kun syöttöparametrien arvoja muutetaan. Herkkyyden mittareina voidaan tällöin käyttää esimerkiksi mallin vastetta satunnaiseen parametrin arvon muuttamiseen, suhteellista muutosta eli prosentuaalista erotusta kahden eri mallinnustuloksen välillä sekä mallin tuottamia ääriarvoja. Edellä mainituista ääriarvot, erityisesti maksimiarvo, ovat yleensä tärkeitä arvioitaessa riskejä.

Herkkyystestaus on toteutettavissa suoraviivaisesti ja helposti. Se tuottaa kvantitatiivista ja kvalitatiivista tietoa, mutta suurin haitta on, että tarkkaa tietoa epävarmuuksista on vaikea tuottaa ja saatu tulos riippuu paljolti valituista parametrien arvoista. Herkkyyttä voidaan tutkia joko parametrien koko vaihteluvälin yli tai toteuttaa paikallinen herkkyystestaus, jossa mallin herkkyyttä tutkitaan tietyn kiinnostuksen kohteena olevan pisteen ympäristössä.

Analyttisissä menetelmissä muutetaan käytettäviä mallinnusyhtälöitä tai muotoiltaan alkuperäinen malli uudelleen käyttäen stokastisia yhtälöitä. Mallinnusyhtälöitä voidaan approksimoida esimerkiksi polynomeilla. Esimerkiksi PCM-menetelmällä (engl. Probabilistic Collocation Method) voidaan laskea kvantitatiivisesti kunkin syöttöparametrin vaikutuksen ulostuloarvojen varianssiin sekä laskea, millä toden-

näköisyydellä malli tuottaa tiettyjä ulostuloarvoja (Anttila ja Kerminen, 2007). Tällöin voidaan löytää ne parametrit, jotka aiheuttavat todellisuudessa suurimman vaihtelun mallin ulostuloarvoihin. Tällaisten menetelmien käyttö on kuitenkin usein matemaattisesti haastavaa ja siten menetelmän läpinäkyvyys ja käytettävyys on pienempi kuin yksinkertaisella menetelmällä.

Näytteistysmenetelmissä alkuperäistä mallia ajetaan suurelle määrälle eri syöttöparametrien arvoja, jonka jälkeen arvioidaan herkkyyttä saatavien tulosten perusteella. Esimerkiksi Monte-Carlo-menetelmässä mallia ajetaan satunnaisille syöttöparametrien arvoille. Tällaista menetelmää voidaan käyttää, vaikkei mallin käyttämiä yhtälöitä tai lähdekoodia olisi saatavilla. Satunnaisuudesta johtuen menetelmässä tarvitaan kuitenkin suuri otanta syöttöparametrin eri arvoja ja mallin ajoja, joilloin tarvittava laskentateho on suuri. Tästä johtuen menetelmän käyttö saattaa rajoittua yksinkertaisempiin malleihin, jos tarvittavaa laskentatehoa ei ole saatavilla.

Neljäs perinteinen menetelmä perustuu suoraan mallin lähdekoodin muuttamiseen. Esimerkkinä tällaisesta menetelmästä on automaattinen differentiointi (engl. automatic differentiation). Tarkoituksena on käyttää alkuperäistä lähdekoodia ja luoda sen avulla uusi alkuperäistä jäljittelevä koodi. Tällä tavoin päästään hyvään tarkkuuteen samalla pienentäen tarvittavaa laskentatehoa. Menetelmän käyttämiseen ei tarvita tietoa myöskään alkuperäisistä mallinnsyhtälöistä. Tässä kuvattujen menetelmien lisäksi Isukapalli (1999) esittelee myös monia vaativampia menetelmiä herkkyysanalysoinnin toteuttamiseen, mutta ne eivät ole olennaisia tämän työn kannalta.

### 4.3.3 Dispersiomallin herkkyystestaus

ADD-dispersiomallille toteutettuun herkkyysanalyysiin valittiin menetelmäksi herkkyystestaus sen suoraviivaisuuden, läpinäkyvyyden ja ymmärrettävyyden takaamiseksi. Tällä menetelmällä saadaan erityisesti tietoa tarvittavasta tarkkuudesta malliin syötettävien arvojen osalta. Työssä käytettiin niin sanottua yksi parametri kerrallaan menetelmää (engl. one at a time analysis, Saltelli et al. 2008, Ligouri, 2016 mukaan, alkuperäinen lähde ei saatavilla), jossa muiden parametrien arvoa pidetään vakiona, sillä aikaa, kun yhtä muutetaan. Tämän lisäksi mallinnsyhtälöiden eroavuutta tutkittiin vaihtamalla käytettävää mallinnsyhtälöä, jotta nähdään eroavatko eri ratkaisutavoilla saatavat tulokset toisistaan sekä miten agglomeraation ja deposition lisääminen vaikuttavat nanohiukkasten dispersion mallinnukseen.

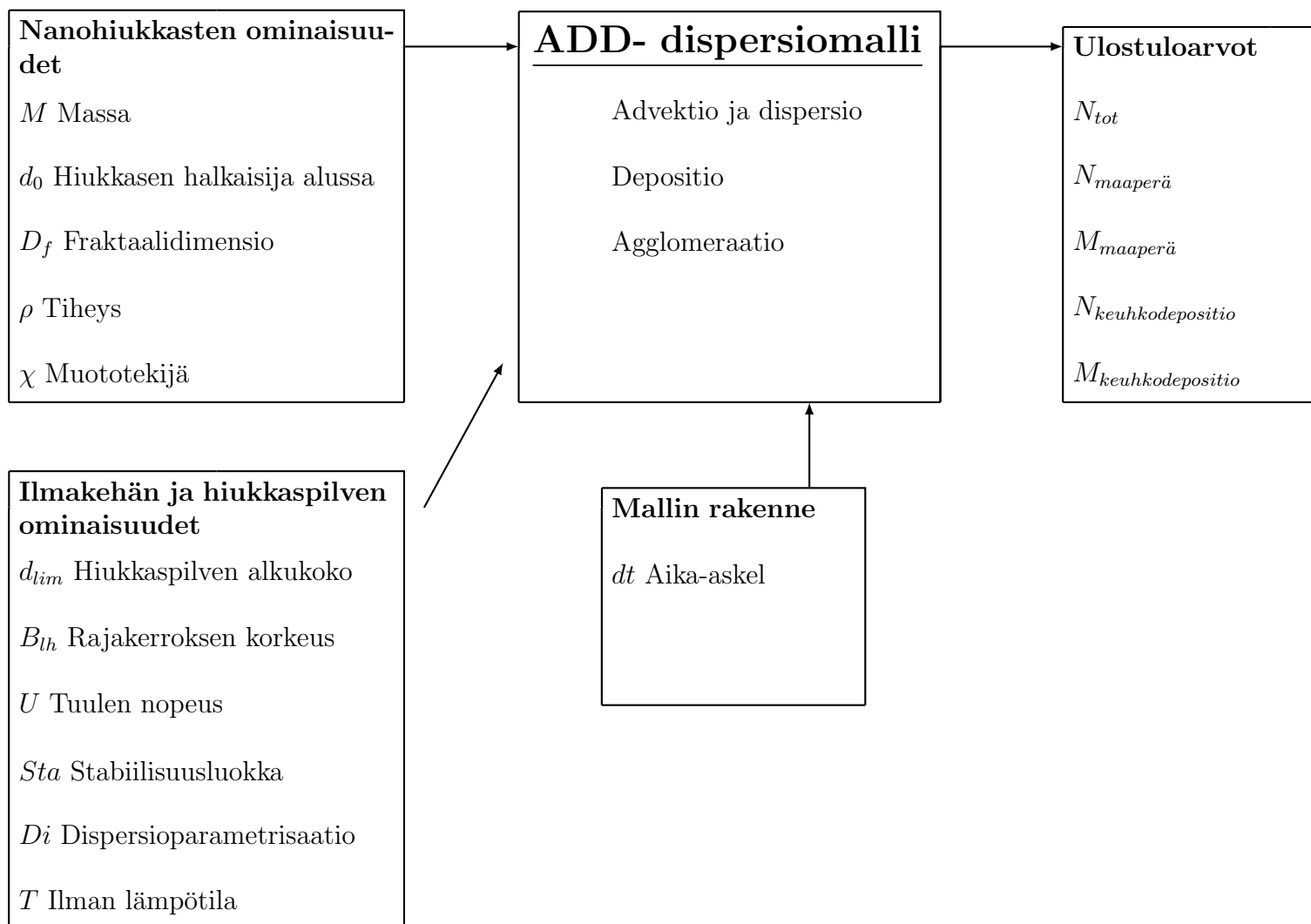
Herkkyystestausta varten etsittiin ADD-mallin käyttämät sisäänsyöttöparametrit, joiden vaikutusta luvussa 4.2 esiteltyihin riskiarvioihin tarkastellaan. Sisäänsyöttöparametrit ja ulostuloarvot on esitetty kuvan 4.4 kaaviossa. Sisäänsyöttöparametrit on jaettu kolmeen eri luokkaan niiden merkityksen perusteella. Malli käyttää tietoa sekä nanohiukkasten, että ilmakehän ja hiukkaspilven ominaisuuksista. Näiden lisäksi tarkasteltavana parametrina oli käytettävä aika-askel, joka määrää mallin aikaresoluution. Paikkaresoluutioon sen sijaan vaikuttaa aika-askeleen lisäksi tuulen nopeus. Ulostuloarvoista tarkastellaan nanohiukkasten ympäristö- ja terveysriskejä kuvaavia altistus- ja annosmääriä.

**Taulukko 4.1** Herkkyystestauksessa käytetyt parametrit. Käytetyt oletusarvot on lihavoitu.

Tunnus	Suure	Arvot
$d_{lim}$	Hiukkaspilven alkukoko (m)	0,01, 0,1, 1, 10, <b>100</b> , 1000
$B_{lh}$	Rajakerroksen korkeus (m)	<b>10<sup>99</sup></b> , 10 <sup>4</sup> , 10 <sup>3</sup> , 10 <sup>2</sup> , 10
$M$	Hiukkasten kokonaisuudessa (kg)	0,1, 1, <b>10</b> , 100, 1000
$d_0$	Hiukkasen halkaisija alussa (nm)	1, 10, 50, <b>100</b> , 200, 300, 400, 500
$D_f$	Hiukkasen fraktaalidimensio (-)	1, 1,5, <b>2</b> , 2,5, 3, 3,5, 4
$\rho$	Hiukkasen tiheys ( $g/cm^3$ )	0,5, <b>1</b> , 1,5, 2, 5, 10, 20, 30
$\chi$	Muototekijä (-)	<b>1</b> , 1,1, 1,3, 1,5, 1,8, 2
$U$	Tuulen nopeus (m/s)	0,5, 1, 2, 3, <b>5</b> , 10, 20, 30, 40
$Sta$	Stabiilisuusluokka	a, b, c, <b>d</b> , e, f
$Di$	Dispersioparametrisaatio	<b>Klug</b> , Davidson
$T$	Ilman lämpötila (K)	223, 248, 273, <b>298</b> , 323
$dt$	Aika-askel (s)	5, 2, 1, 0,4, <b>0,04</b> , 0,004

Mallin sisäänsyöttöparametreille valittiin herkkyystestauksessa käytettävät arvot, mikä pyrittiin tekemään siten, että ne kattavat parametrin mahdollisen vaihteluvälin kokonaisuudessaan. Käytetyt parametrien arvot on kerätty taulukkoon 4.1. Valituista arvoista hiukkasten kokonaisuudessa ja halkaisija voisivat saada suurempiakin arvoja, mutta työssä ollaan kiinnostuneita erityisesti nanohiukkasten ( $d_0 < 100$  nm) käyttäytymisestä ja riskeistä sekä rajattiin pois erittäin suuret onnettomuudet. Käytettyjen arvojen lisäksi kirjallisuudesta löytyy esimerkiksi dispersioparametrisaatiolle muitakin vaihtoehtoja. Depositionopeuden laskentaan malli käyttää tällä hetkellä vain yhtä parametrisaatiota (katso luku 3.3). Erilaisen depositioparametrisaation testaaminen voisi olla vaihtoehtona tulevaisuudessa.

Mallissa oletetaan, että hiukkaspilven rata kulkee suoraa pitkin pisteestä (0,0,0) pisteeseen ( $x,y,0$ ). Tarkasteltava pitoisuus on siis maan tasossa, jolloin saadaan arvioi-



Kuva 4.4 ADD- dispersiomallin sisäänsyöttöparametrit ja ulostuloarvot.

tua maahan deponoituva hiukkasmäärä lähellä maanpintaa vallitsevan pitoisuuden avulla yhtälön 3.7 mukaan sekä maan pinnalla olevien ihmisten keuhkodespositio yhtälön 4.18 mukaan. Herkkyystestauksessa käytettiin kahta eri rataa. Yksi suoraan tuulen suuntaan ja toinen  $45^\circ$  kulmassa tuulen suuntaan nähden. Käytetty maksimietäisyys oli 20 km, josta tarkasteluetaäisyyksinä käytettiin 200 ja 1000 m.

## 5. HERKKYYSTESTAUKSEN TULOKSET

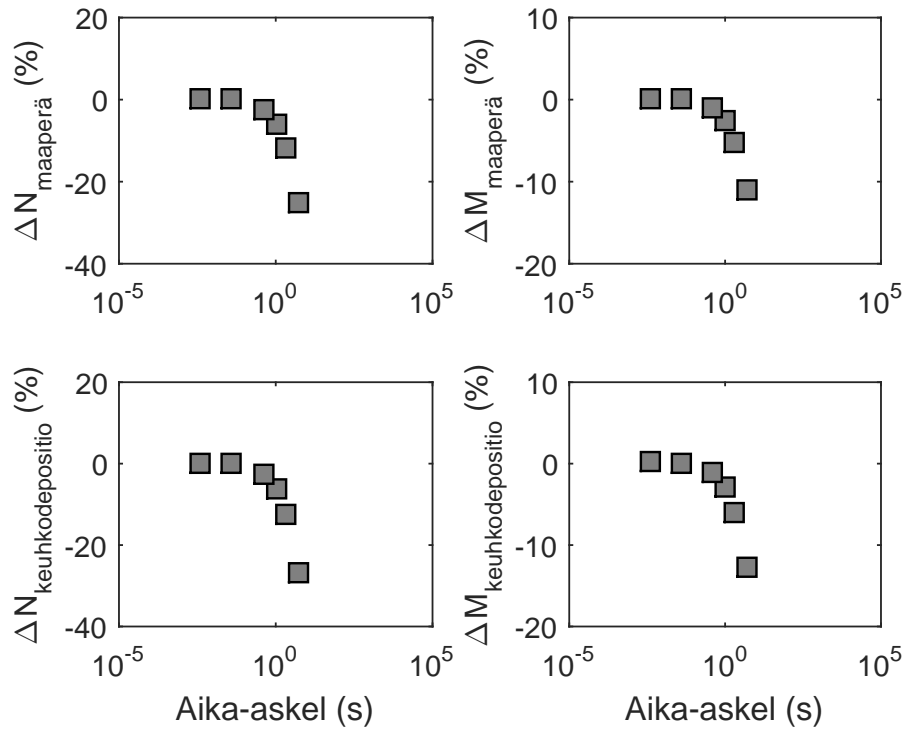
Tässä luvussa tarkastellaan ADD-dispersiomallille toteutetun herkkyystestauksen tuloksia. Mallinnuksessa tapahtuva virhe voidaan jakaa kolmeen eri virhelähteeseen kuten luvussa 4.3 on käsitelty: luonnonilmiöiden satunnaisuudesta johtuvaan sekä syöttö- ja sisäänrakennettujen parametrien epävarmuuteen. Kolmas epävarmuuden lähde on matemaattisten yhtälöiden valinta ja mallin rakenne, jotka vaikuttavat saatavaan riskiarvioon.

Tarkastellaan herkkyystestauksen tuloksista aluksi, kuinka mallin rakenne vaikuttaa saataviin hiukkaspitoisuuksiin sekä altistus- ja annosarvoihin. Osana tähän kuuluu sopivan aika-askelen eli mallin resoluution valinta käytettäväksi mallinnuksessa sekä analyttisen dispersiomallin tuottamien tulosten vertailu iteratiiviseen ratkaisuun. Tämän jälkeen tarkastellaan syöttöparametrien vaikutusta saataviin altistus- ja annosarvoihin, kun niiden arvoja vaihdettiin yksi kerrallaan.

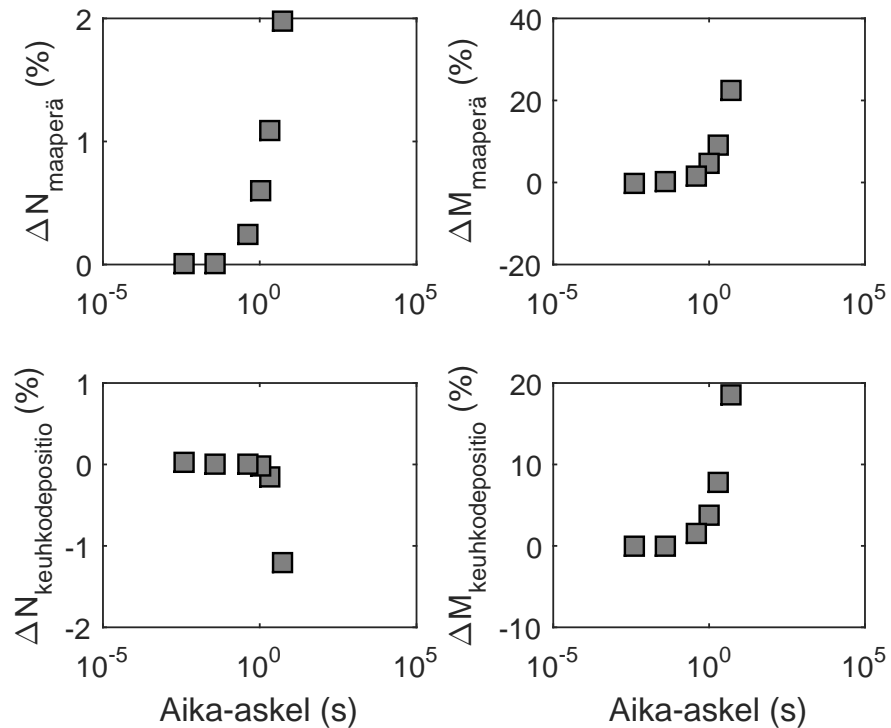
### 5.1 Ratkaisumenetelmä ja aika-askel

Mallin resoluutiota tarkasteltiin käyttämällä mallinnuksessa taulukon 4.1 oletusarvoja ja vaihtamalla aika-askelen arvoa välillä 0,004 – 5 s. Altistuksen- ja annoksen arviointiin käytettävät suureet ovat depositiosta johtuva maaperän lukumäärä ja massapitoisuus sekä keuhkodepositoitu nanohiukkasten lukumäärä ja massa. Näiden arvoa kyseisellä aika-askeleella verrattiin saatuun tulokseen aika-askeleella 0,04 s.

Kuvassa 5.1 on esitetty prosentuaalinen erotus näiden tulosten välillä. Pienennettäessä aika-askelta huomataan, että saatavat arviot lähenevät toisiaan. Tästä voidaan päätellä, että arvio paranee, kun aika-askelta pienennetään. Aika-askelten 0,004 ja 0,04 s välinen ero molemmilla etäisyyksillä kaikille arvioille on hyvin pieni. Tästä syystä aika-askelen oletusarvoksi valittiin 0,04 s käytettäväksi muiden syöttöparametrien herkkyystestauksessa.



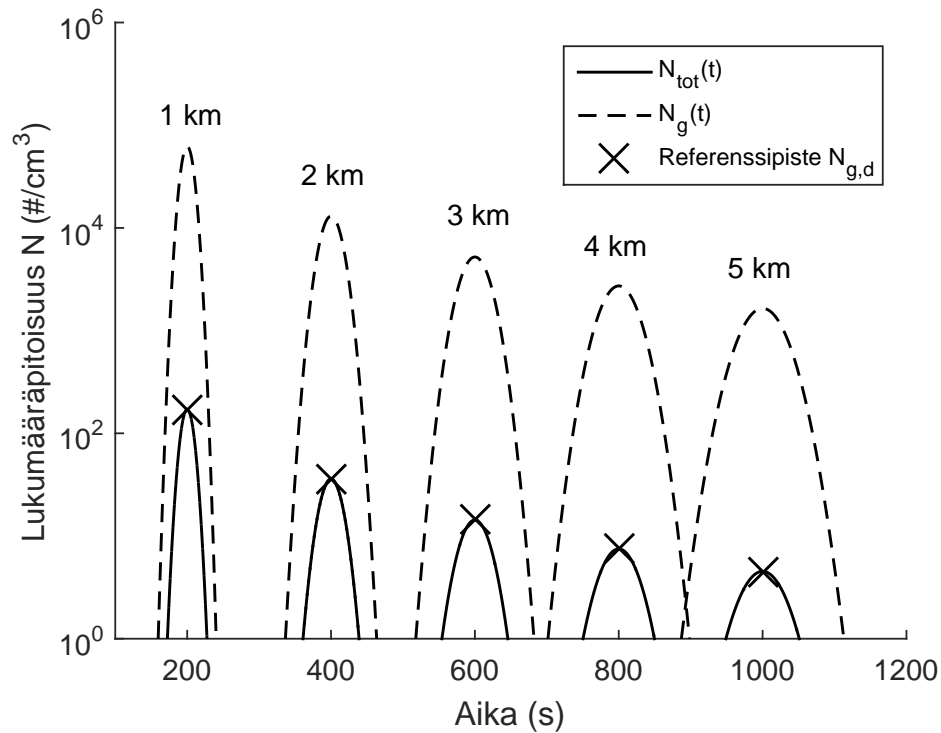
(a) Etäisyys 200 m lähteestä



(b) Etäisyys 1000 m lähteestä

**Kuva 5.1** ADD- dispersiomallin tulos eri aika-askeleille (katso taulukko 4.1) kahdelle eri tarkasteluetaäisyydelle. Kuvissa on verrattu mallinnettua tulosta kyseisellä aika-askeleella oletusarvoon 0,04 s ja laskettu prosentuaalinen erotus. Tarkastavat suureet ovat depositiosta johtuva maaperän lukumäärä- ja massapitoisuus sekä keuhkodepositioma nanohiukkasten lukumäärä ja massa.

Toinen kuvasta 5.1 huomattava tulos on eri tarkasteluetaisyyksien ero. Etäisyydellä 200 m erotukset hiukkaslukumäärässä ovat kertaluokan suuremmat kuin etäisyydellä 1000 m. Toisaalta erotukset hiukkasmassoissa ovat samaa kertaluokkaa, mutta suurempia 1000 m etäisyydellä. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että hiukkaspitoisuus on pienentynyt merkittävästi etäisyydellä 1000 m, kuten kuvista 4.1 ja 4.3 nähdään, jolloin suhteellinen ero myös pienenee. Käytettäessä liian suurta aika-askeleen arvia riski aliarvioidaan 200 m etäisyydellä ja päinvastoin yliarvioidaan 1000 m etäisyydellä. Keuhkocodepositunut hiukkaslukumäärä kuitenkin aliarvioidaan molemmilla etäisyyksillä.



**Kuva 5.2** Nanohiukkasten lukumääräpitoisuus ajan funktiona viidelle eri etäisyydelle lähteestä tuulen suunnassa sekä analyttiselle  $N_g(t)$  että iteratiiviselle  $N_{g,d}$  mallinnustavalle. Mallinnuksessa on käytetty taulukon 4.1 oletusarvoja ja pluumin alkukokona 10 m.

Valittavat matemaattiset yhtälöt voivat vaikuttaa saatuihin arvioihin altistuksesta ja annoksesta, ja siksi tarkasteltiin luvussa 4.1 esitetyjä analyttistä ja iteratiivista ratkaisutapaa gaussiselle dispersiomallille. Kuvassa 5.2 on esitetty nanohiukkasten lukumääräpitoisuus ajan funktiona viidelle eri etäisyydellä tuulen suunnassa sijaitsevalle tarkastelupisteelle. Huomataan, että ajan kuluessa nanohiukkaspilvi kulkeutuu



tuulen mukana kokonaisuudessaan eteenpäin pitoisuuden samalla laskiessa. Pilven leviäminen havaitaan kuvasta jakauman levenemisenä ajan kuluessa.

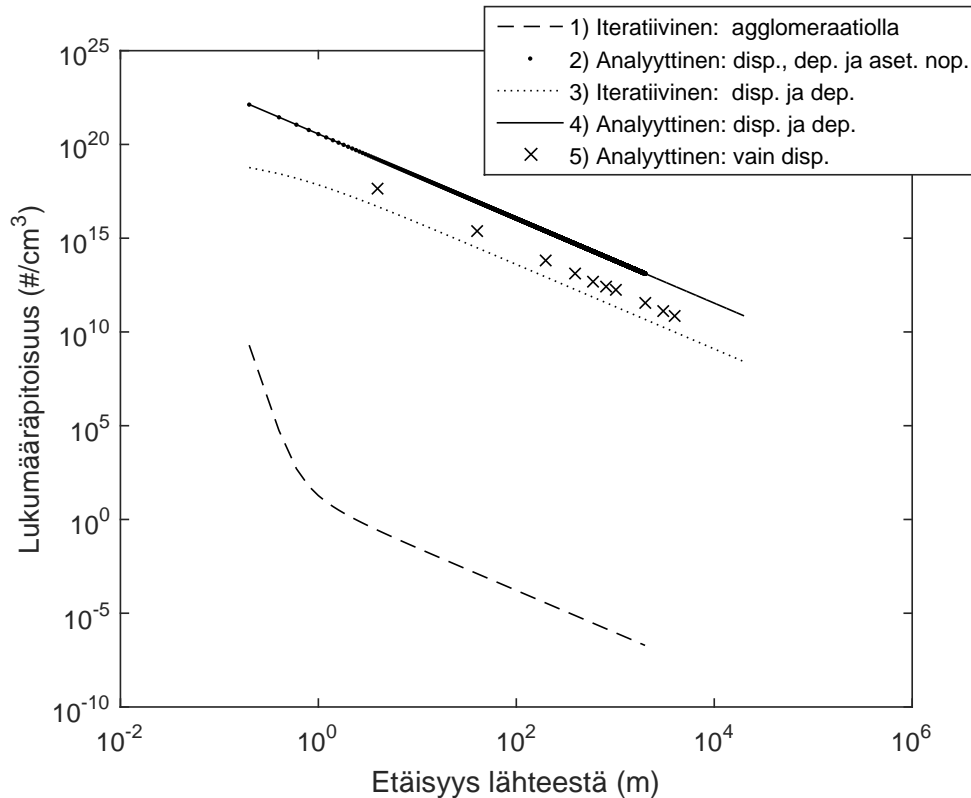
Kuvan 5.2 käyrä  $N_g(t)$  on mallinnettu analyttisellä gaussisella mallilla, joka huomioi vain ilmakehän dispersion. Sen sijaan pitoisuus  $N_{tot}(t)$  huomioitaessa agglomeraation ja deposition vaikutus on laskettu skaalaamalla funktiota  $N_g(t)$  referenssipisteellä  $N_{g,d}$ , joka on vuorostaan mallinnettu iteratiivisella agglomeraation ja deposition huomioonottavalla gaussisella mallilla. Analyttinen vain dispersion huomioiva malli antaa mallinnetussa tapauksessa noin kaksi kertaluokkaa suuremman arvion hiukkaslukumääräpitoisuudelle kuin agglomeraation ja deposition huomioiva iteratiivinen malli.

Arvioitaessa nanohiukkasten aiheuttamia riskejä, voitaisiin analyttistä käyttää pahimman tapauksen arviointiin ja iteratiivisen avulla voidaan tehdä realistisempi riskiarvio ilman hiukkaspitoisuudelle. Analyttinen vain dispersion huomioiva malli ei kuitenkaan anna arviota maahan deponoituvalla nanohiukkasmäärälle, jolloin deponoituvien nanohiukkasten pitoisuuksia maaperässä ja vesistöissä ei voida arvioida realistisesti. Sen sijaan iteratiivinen ratkaisu huomioi deposition ja sitä voidaan siten käyttää maahan deponoituvan hiukasmäärän arviointiin.

Toisessa vaiheessa tarkasteltiin saatavaa tulosta mallinnettaessa analyttisellä ja iteratiivisella ratkaisutavalla, jotka ottavat huomioon joko kaikki nanohiukkasiin vaikuttavat ilmiöt tai vain osan niistä. Verrattua kuvan 5.3 analyttisiä ratkaisuja 2) ja 4) keskenään, huomataan, että asettumisnopeudella ei ole suurta vaikutusta lukumääräpitoisuuteen. Sen sijaan mallinnettaessa analyttisesti vain dispersiota 5) on pitoisuus kaksi kertaluokkaa pienempi. Todellisuudessa pitoisuuden tulisi olla tapauksessa 5) olla suurempi, sillä häviötekijöitä on vähemmän.

Iteratiivinen 3) ja analyttinen 4) ratkaisu, joissa on huomioitu dispersion lisäksi depositio, poikkeavat toisistaan kolmen kertaluokan verran. Analyttinen 4) yliarvioi pitoisuuden verrattuna iteratiiviseen 3) todennäköisesti siksi, että se olettaa täyden hiukkasten heijastumisen maasta, mikä saa pitoisuuden nousemaan alkupitoisuutta korkeammaksi. Iteratiivisessa mallinnustavassa on ratkaistu tämä ongelma, sillä alkuperäisestä pitoisuudesta aina vähennetään dispersion ja deposition kautta hävinnyt hiukkaspitoisuus, jolloin pitoisuus ei pääse nousemaan todellista alkupitoisuutta suuremmaksi. Huomataan lisäksi, että agglomeraation vaikutuksen lisäämisellä (tapaus 1) on suuri vaikutus lukumääräpitoisuuteen alkuperäisen hiukkaspitoisuuden ollessa suuri. Pitoisuus on noin 9–16 kertaluokkaa suurempi verrattuna vastaavaan

tapaukseen 3), jossa agglomeraatiota ei ole huomioitu.



**Kuva 5.3** Nanohiukkasten lukumääräpitoisuus eri etäisyyksille lähteestä tuulen suunnassa eri mallinnusmenetelmillä. Mallinnuksessa on käytetty taulukon 4.1 oletusarvoja ja hiukkaspilven alkukokoa 0,01 m.

Iteratiivisessa ratkaisussa voidaan asettaa hiukkaspilvelle alkukoko, mikä ei ole mahdollista analyttisessä ratkaisussa, joka olettaa pistemäisen lähteen. Vertailun aikana huomattiin nanohiukkaspilven alkukoon  $d_{lim}$  vaikutus analyttiseen tulokseen. Kun  $d_{lim}$  suurenee, niin analyttinen ratkaisu aliarvioi hiukkaspitoisuutta, sillä se olettaa pistemäisen lähteen. Todellisuudessa lähde ei ole kuitenkaan pistemäinen vaan sillä on äärellinen koko. Jotta ollaan saatu vertailukelpoiset tulokset analyttisen ja iteratiivisen ratkaisun välille, on kuvan 5.2 mukaisissa mallinuksissa on käytetty hyvin pientä  $d_{lim}$ :n arvoa 0,01 m, joka johtaa fysikaalisesti tarkasteltuna liian suuriin pitoisuuksiin. Tämä on kuitenkin perusteltua, sillä vain tällä tavoin voitiin arvioida eri ratkaisutapojen eroja.

## 5.2 Nanohiukkasten ominaisuudet

Ilmaan joutuvien nanohiukkasten ominaisuuksia ei tunneta koskaan absoluuttisen tarkasti, joka saattaa aiheuttaa virhettä riskin arviointiin, jos niitä käytetään esimerkiksi syöttöparametreina riskienarviointimalleissa. Tarkastelemalla syöttöparametrien vaikutusta saataviin altistuksen ja annoksen arvioihin saadaan tietoa siitä, kuinka tarkasti niiden arvo tulee tuntea, jotta saadaan luotettavia riskiarvioita. Luovassa 4.1 esitetyn iteratiivisen dispersiomallin antamia arvioita altistumisesta ja annoksesta on tarkasteltu vaihtamalla syöttöparametrien arvoja yksi kerrallaan. Syöttöparametreista viisi kuvaa nimenomaan nanohiukkasten ominaisuuksia. Nämä ovat nanohiukkasten kokonaismassa  $M$ , hiukkaskoko  $d_0$ , hiukkasen fraktaalidimensio  $D_f$ , hiukkasen tiheys  $\rho$  sekä muototekijä  $\chi$ . Kuvassa A.1 on esitetty absoluuttiset arvot eri altistus- ja annosarvioille eli depositiosta johtuvalle maaperän lukumäärä- ja massapitoisuudelle sekä keuhkocodeposituvalle nanohiukkasten lukumäärälle ja massalle, joita on verrattu oletusarvoilla saatuun tulokseen. Herkkyystestauksen tulokset nanohiukkasten ominaisuuksille löytyvät liitteen A kuvista A.4, A.5, A.6, A.7 ja A.8.

Pienillä kokonaismassoilla  $M$  maaperän lukumääräpitoisuus sekä keuhkocodeposituneiden hiukkasten määrä pienenee verrattuna oletusarvoon 10 kg. Myös massan kasvattaminen pääosin pienentää lukumäärää, mutta depositeeruneet massat kasvavat yli 1000-kertaisiksi. Tämä johtuu hiukkaskoon kasvusta, joka kasvattaa kokonaismassaa vaikka lukumääräpitoisuus pysyisi samana. Massan tapauksessa oikean kertaluokan tietäminen takaa ainakin pienillä massoilla suhteellisen hyvän arvion.

Muutettaessa hiukkaskokoa  $d_0$ , joko suuremmaksi tai pienemmäksi saadaan depositeeruneiksi lukumääräksi pääosin pienempiä arvoja. Maksimi saavutetaan hiukkaskoolla 50 nm. Sen sijaan hiukkasmassan tapauksessa maaperään depositeerunut hiukkasmassa kasvaa, kun alkuperäistä hiukkaskokoa joko kasvatetaan tai pienennetään. Keuhkocodeposituunut massa on pienempi suurille kuin pienille hiukkasille.

Hiukkasen fraktaalidimension  $D_f$  tunteminen tarkasti ei ole niin tärkeää kuin massan tai hiukkaskoon, sillä suurimmat aiheutuvat virheet ovat 50 % luokkaa. Mahdollisen virheen keskimäärin ollessa noin alle 15 %. Fraktaalidimension kasvaessa myös pitoisuudet kasvavat.

Hiukkasten tiheyden  $\rho$  tunteminen tarkasti pienillä tiheyden arvoilla 0,5–2 g/cm<sup>3</sup> ei aiheuta suurta eroa arvioitavassa altistuksessa ja annoksessa, mutta suuruusluokan

tunteminen on erittäin tärkeää. Tiheyden kasvaessa deponoituva lukumäärä pienee, joka johtuu siitä, että hiukkasten lukumääräpitoisuus alussa on pienempi, sillä pitoisuus on laskettu kokonaisuuden  $M$  ja tiheyden avulla kaavan 4.14 mukaan. Deponoituva massa kasvaa tiheyden kasvaessa.

Verrattuna muihin nanohiukkasten ominaisuuksiin muototekijän  $\chi$  arvon muuttaminen aiheuttaa pienimmän muutoksen arvioituissa deponoituvissa pitoisuuksissa. Arvioitaessa maaperään deponoitunutta määrää on muototekijän arvon tuntemisellä merkitystä, sillä satunnainen arvon valinta voi aiheuttaa yli 30 %:n virheen. Sen sijaan tarkasteltaessa keuhkodespositiota ei muototekijän arvolla ole väliä, kunhan se pidetään realistisena välillä 1–2.

Yhteenvedon kuvasta 5.5 voidaan sanoa, että arvioitavan altistuksen ja annoksen suuruuteen vaikuttavat nanohiukkasten ominaisuuksista eniten hiukkasten kokonaisuudessa, hiukkaskoko ja hiukkasten tiheys. Sen sijaan fraktaalidimension ja muototekijän tarkan arvon tunteminen ei ole niin tärkeää. Hiukkaslukumäärään aiheutuvat erot ovat korkeintaan 100 % luokkaa, kun massan tapauksessa erot voivat olla jopa  $10^5$  %. Keskiarvillisesti tulokset ovat samansuuntaisia kuin tarkasteltaessa maksimiarvoja. Edellä tarkasteltiin pitoisuuksia tarkasteluetaisyydellä 200 m lähteestä. Jos tarkastelupistettä muutetaan kauemmaksi lähteestä ja valitaan etäisyydeksi 1000 m, ei synny suurta eroa edellä käsiteltyihin päätelmiin nanohiukkasten ominaisuuksien osalta. Fraktaalidimension merkitys hieman kasvaa, mutta ei merkittävästi. Tarkasteltaessa samalla tavoin 200 m ja 1000 m etäisyydellä lähteestä 45 astetta sivussa tuulen suunnasta, ovat pitoisuudet liian pieniä kelvollisten johtopäätösten tekemiseen.

Huomattavaa nanohiukkasten ominaisuuksien kannalta on, että alkuperäinen lähteen lukumääräpitoisuus  $N_0$  riippuu useasta eri tekijästä: kokonaisuudesta  $M$ , hiukkaskokoosta  $d_0$  ja hiukkasten tiheydestä  $\rho$ . Tämä johtaa siihen, että  $N_0$  muuttuu, kun yhtäkin edellämmainituista muutetaan. Tämä vaikuttaa suoraan saataviin altistus- ja annosarvioihin deponoituneista pitoisuuksista. Hiukkaskoon  $d_0$  ja tiheyden  $\rho$  vaikutusta voitaisiin tutkia myös pitämällä  $N_0$ :a vakiona, jolloin nähtäisiin näiden parametrien epäsuora vaikutus.

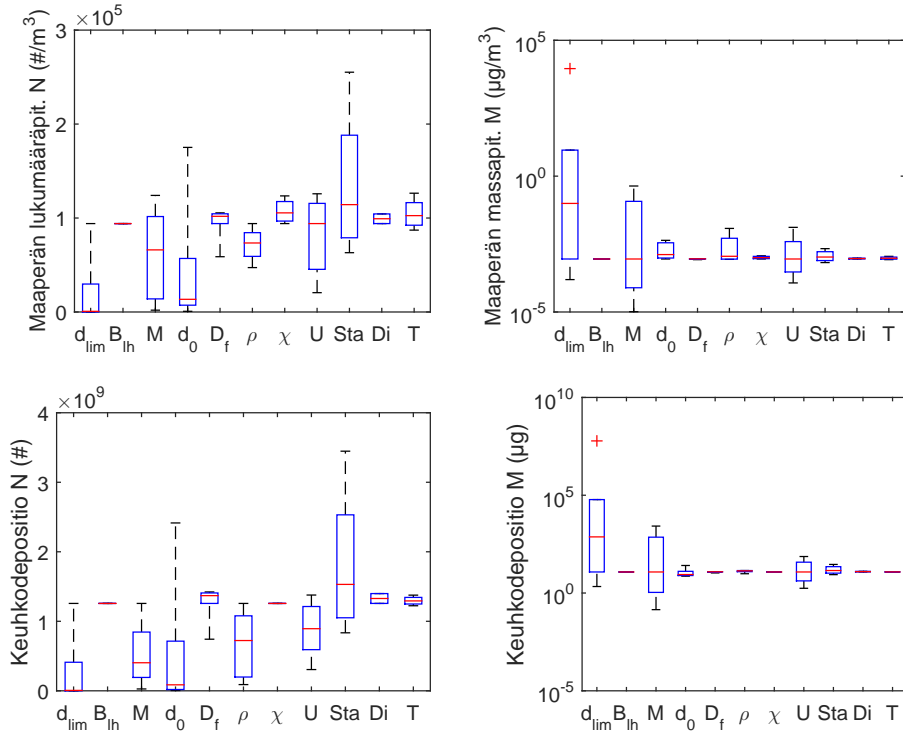
### 5.3 Ilmakehän ja hiukkaspilven ominaisuudet

Dispersiomallia käytettäessä tarvitsee tietää nanohiukkasten ominaisuuksien lisäksi jotain vallitsevista ilmakehän ominaisuuksista sekä ilmakehässä kulkeutuvan hiukkaspilven ominaisuuksista. Mallissa käytetään syöttöarvoina kuutta eri ilmakehän tai hiukkaspilven ominaisuutta, jotka ovat hiukkaspilven alkukoko  $d_{lim}$ , rajakerroksen korkeus  $B_{lh}$ , tuulen nopeus  $U$ , ilmakehän stabiilisuusluokka  $Sta$ , dispersioparametrisaatio  $Di$  ja ilman lämpötila  $T$ . Näiden vaikutusta deponoituvien pitoisuuksiin tarkasteltiin samaan tapaan kuin edellisessä alaluvussa. Herkkyystestauksen tulokset on esitetty liitteen A kuvissa A.2, A.3, A.9, A.10, A.11 ja A.12.

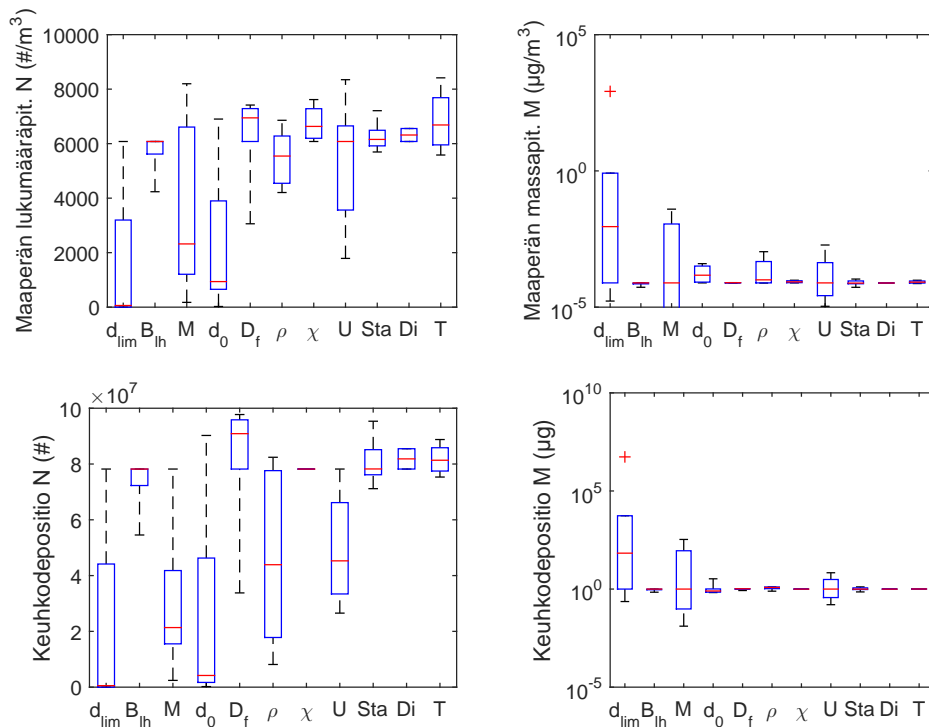
Mallin tuottavat arviot deponoituneille pitoisuuksille ovat hyvin herkkiä valitulle hiukkaspilven alkukokoolle  $d_{lim}$  käytettäessä joko hyvin pientä kokoa 0,01 m tai suuria kokoja 100 ja 1000 m. Lukumäärissä erot ovat 100 % luokkaa, kun taas massassa eroa voi olla jopa  $10^9$  %. Jälkimmäisessä kyseessä onkin todennäköisesti virhepiste, sillä lukumääräpitoisuus on lähes nollassa, mutta massaa on silti erittäin suuri määrä. Tämä saattaa johtua mallinnettavasta agglomeraatiosta, joka mallintaa lukumääräpitoisuuden lähelle nollassa ja massapitoisuuden suureksi. Huomattavaa on, että 0,01 m on todennäköisesti liian pieni arvo käytettäväksi jopa fysikaalisesta näkökulmasta, sillä yhden kuutiosenttimetriin tulisi mahduttaa 10 kg massaa. Pie-  
nillä  $d_{lim}$  arvoilla kaikki nanohiukkaset siis todennäköisesti mallinnetaan tarttuvaksi toisiinsa muodostaen yhden suuren hiukkasen.

Rajakerroksen korkeus  $B_{lh}$  ei vaikuta deponoituvien nanohiukkasmääriin lainkaan vaikka sen arvoa muutettiin 10 metristä lähes äärettömyyteen. Tuulen nopeus  $U$  sen sijaan on merkittävä tekijä arvioitaessa deponoitua. Maaperän lukumäärä- ja massapitoisuudet laskevat tuulen nopeuden kasvaessa. Samoin näyttää käyttäytymisen keuhkodespositiivinen massa, mutta keuhkodespositiivinen lukumäärä sen sijaan ensin kasvaa tuulen nopeuden kasvaessa saavuttaen maksimin tuulen nopeudella 2 m/s, jonka jälkeen se taas laskee. Erityisesti pienillä tuulen nopeuksilla saavutetaan suuret deponoituneen massan arvot. Onkin tärkeää, erityisesti pienillä tuulen nopeuksilla, tuntea tuulen nopeus hyvällä tarkkuudella, jotta saadaan luotettavia arviota.

Tuulen nopeuden lisäksi ilmakehän stabiilisuusluokan  $Sta$  valinnalla on suuri merkitys. Ilmakehän ollessa erittäin epästabiili (luokka a) on deponoituneet nanohiukkasmäärät 140–170 %:a suurempia verrattaessa neutraaliin ilmakehään (luokka d). Stabiilisuuden kasvaessa deponoituva hiukkasmäärä laskee huomattavasti.

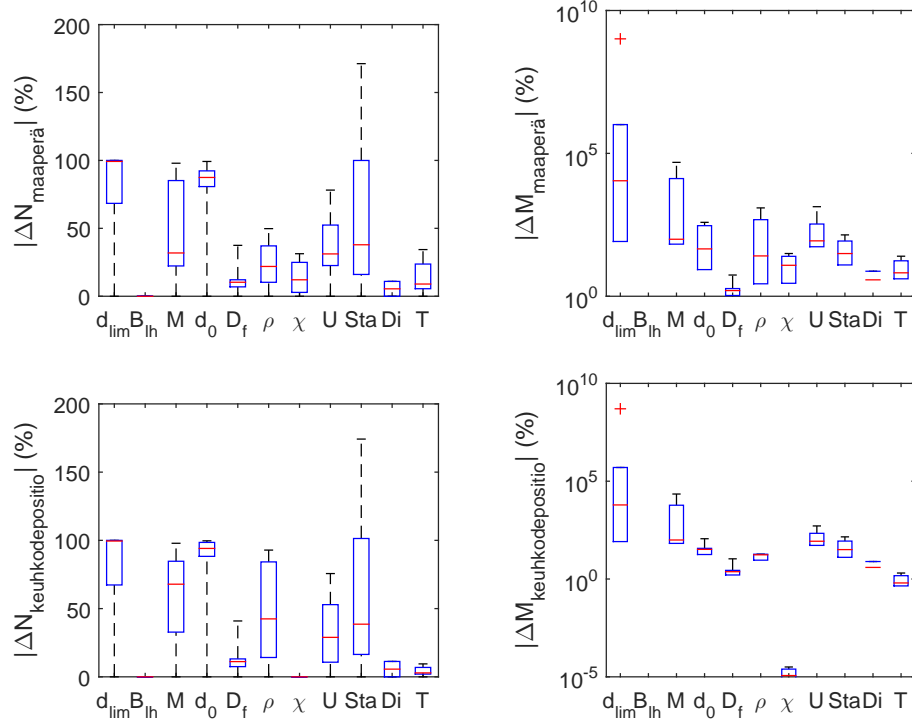


(a) Etäisyys 200 m lähteestä.

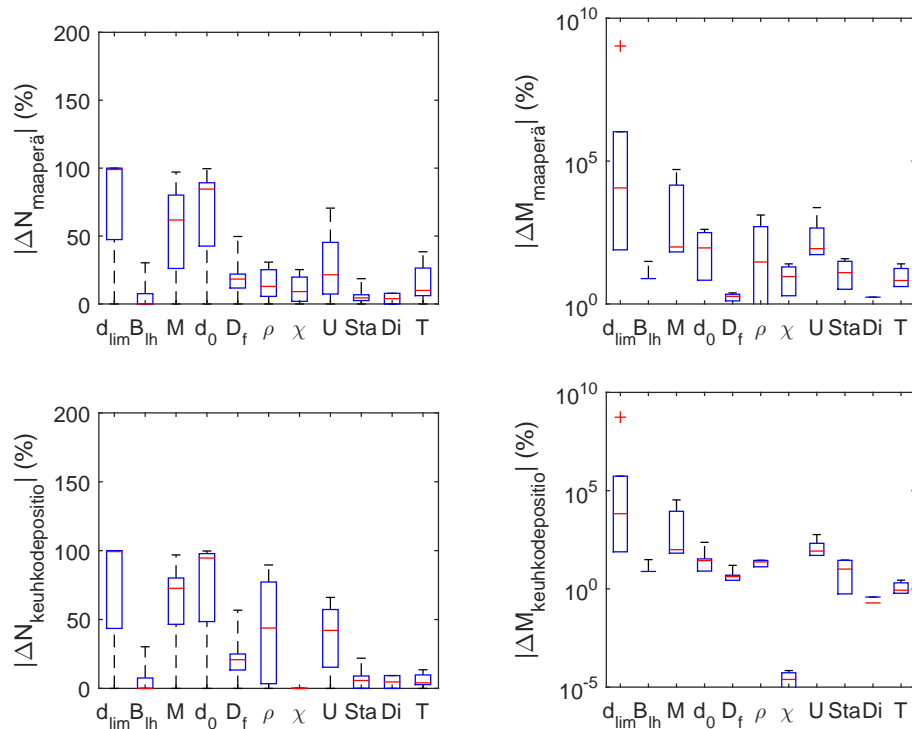


(b) Etäisyys 1000 m lähteestä.

**Kuva 5.4** Yhteenvedo mallin tuloksista eri syöttöparametreille. Siniset laatikon reunat kuvaavat 25 ja 75 prosentin persenttiilejä. Punainen viiva laatikon sisällä kuvaa mediaania ja viiksien päät edustavat pienintä ja suurinta arvoa. Punaiset ristit ovat poikkeavia arvoja.



(a) Etäisyys 200 m lähteestä.



(b) Etäisyys 1000 m lähteestä.

**Kuva 5.5** Yhteenvedo mallin herkkyydestä eri syöttöparametreille. Siniset laatikon reunat kuvaavat 25 ja 75 prosentin persentilejää. Punainen viiva laatikon sisällä kuvaa mediaania ja viiksien päät edustavat pienintä ja suurinta arvoa. Punaiset ristit ovat poikkeavia arvoja.

Käytettävä dispersioparametrisaatio ei sen sijaan aiheuta suurta eroa arvioihin. Davidsonin parametrisaatiolla saavutetaan kuitenkin noin 10 % suuremmat arvot verrattuna Klugin parametrisaatioon, ainakin käytetyillä oletusarvoilla. Jotta riskejä ei aliarvioitaisi, olisi hyvä käyttää Davidsonin parametrisaatiota, joilloin tuotettu arvio noudattaa pahinta mahdollista tapausta.

Ilman lämpötilalla  $T$  on vaikutusta maaperään deponoituvaan hiukkasmäärään erityisesti lämpötilan ollessa huomattavasti pakkasen puolella ( $-25^{\circ}\text{C}$  ja  $-50^{\circ}\text{C}$ ). Tällöin maaperään deponoituva pitoisuus on 20–35 %:a suurempi kuin lämpötilassa  $+25^{\circ}\text{C}$ . Keuhkodepositioon ilman lämpötilalla ei ole suurta vaikutusta.

Yhteenvedona voidaan sanoa, että ilmakehän ja hiukkaspilven ominaisuuksista merkittävimpiä ovat kuvan 5.5 mukaan hiukkaspilven alkukoko, stabiilisuusluokan valinta sekä tuulen nopeus. Oikealla stabiilisuusluokan valinnalla on suurin vaikutus deponoituneisiin lukumääriin, kun taas hiukkaspilven alkukoko on suurin ja tuulen nopeudella toiseksi suurin vaikutus massa- ja tarkasteluetäisyydellä 200 m lähteestä. Siirryttäessä etäisyydelle 1000 m stabiilisuusluokan valinnan merkitys vähenee huomattavasti, joilloin merkittävimpiä tekijöitä myös lukumäärän kannalta ovat  $d_{lim}$  ja  $U$ . Lämpötilan merkitys kasvaa hieman, mutta ei merkittävästi.

Luvussa 5.2 huomattiin, että alkuperäinen lähteen lukumääräpitoisuus  $N_0$  riippuu useasta eri tekijästä: kokonaismassasta  $M$ , hiukkaskokoosta  $d_0$  ja hiukkasten tiheydestä  $\rho$ . Näiden lisäksi  $N_0$ :n suuruuteen vaikuttaa hiukkaspilven ominaisuuksista sen alkukoko  $d_{lim}$ , jonka suurentuessa pitoisuus pienenee, kun sama määrä nanohiukkasia levittyy suurempaan tilavuuteen. Alkukoon  $d_{lim}$  vaikutusta voitaisiin tutkia myös pitämällä  $N_0$ :a vakiona, jolloin nähtäisiin sen epäsuora vaikutus saataviin arvioihin.

Tarkasteltaessa kaikkia dispersiomallin syöttöparametreja kokonaisuudessaan eli sekä nanohiukkasten että ilmakehän ja hiukkaspilven ominaisuuksia yhdessä, havaitaan, että merkittävimmät tekijät, joiden arvo tulee tietää riittäväällä tarkkuudella, ovat nanohiukkasten kokonaismassa  $M$ , hiukkaskoko  $d_0$ , hiukkaspilven alkukoko  $d_{lim}$ , tuulen nopeus  $U$  sekä ilmakehän stabiilisuusluokka  $Sta$ .

## 5.4 Tulosten soveltaminen riskien arviointiin

Depositioista johtuvat maaperän lukumäärä- ja massapitoisuudet sekä keuhkodeponoituvat nanohiukkasten lukumäärä ja massa antavat arvion ympäristön ja ihmisten



altistumisesta teollisille nanohiukkasille esimerkiksi onnettomuuden tai muunlaisen nanohiukkaspäästön osalta. Näitä altistus- ja annosarvoja voidaan verrata arvioituihin pitoisuuksiin, jotka eivät aiheuta vaikutuksia ihmisille (DNEL-arvo) ja ympäristölle (PNEC-arvo), kuten luvuissa 2.2.2 ja 2.3.2 on esitetty. Vertailun vuoksi mukaan on otettu myös työympäristölle asetetut altistuksen raja-arvot (OEL, engl. Occupational Exposure Limit) vaikka näiden perusteella ei voida tehdä suoraa johtopäätöstä aiheutuvista riskeistä. Kirjallisuudesta löytyviä arvoja on esitetty taulukossa 5.1 eri nanohiukkasmateriaaleille.

**Taulukko 5.1** Kirjallisuudessa esiintyviä eri nanohiukkasmateriaalien PNEC-, DNEL- ja OEL-arvoja.

Nanohiukkasmateriaali	PNEC maaperässä ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PNEC ilmassa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	DNEL ( $\mu\text{g}$ )	OEL ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Nano-TiO <sub>2</sub>	1000*	10*	17 <sup>‡</sup>	
	91 100*		6000 <sup>◊</sup>	
CNT	176*	100*		
	16 200*			
MWCNT			1 <sup>‡</sup>	2,5 <sup>†</sup>
			2 <sup>‡</sup>	50 <sup>†</sup>
			5 <sup>◊</sup>	
Fullereenit	1000*			
	2400*			
Nano-Ag	8200*	0,1*		
Nano-Zn	1100*			
Biokertyvä ja rakeinen				20 000 #/cm <sup>3</sup> <sup>†</sup>
				40 000 #/cm <sup>3</sup> <sup>†</sup>

\*Gottschalk et al. (2009); <sup>†</sup>Schulte et al. (2010); <sup>‡</sup>Achberger ja Christensen (2011a); <sup>◊</sup>Landsiedel et al. (2014); \*Coll et al. (2016)

Verrataan dispersiomallin tuottamia taulukon 5.2 altistus- ja annosarvoja taulukon 5.1 arvoihin. Maaperän lukumääräpitoisuudelle  $N_{\text{maaperä}}$  ja keuhkodesoituvalla lukumäärälle  $N_{\text{keuhkodespositio}}$  ei luetusta kirjallisuudesta löytynyt DNEL- ja PNEC-arvoja. Sen sijaan maaperän massapitoisuutta  $M_{\text{maaperä}}$  voidaan verrata kirjallisuuteen.

Taulukon 5.2 pitoisuus on muutettu vastaamaan nanohiukkasmassaa maaperäkilogrammaa kohti käyttämällä maaperän tiheytenä  $1500 \text{ kg}/\text{m}^3$  (Mueller ja Nowack, 2008). Saatu altistusarvo on yli 8 kertaluokkaa pienempi kuin mikään taulukon 5.1

maaperän PNEC-arvo. Tämä kertoo, ettei riskiä maaperän ja siellä olevien organismien kannalta todennäköisesti ole. Myöskin tarkasteltaessa kuvan A.1 pitoisuuksia, huomataan, että suurimmassa osassa tapauksista maaperän massapitoisuus on alle  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , joka tarkoittaa yksikönmuunnoksen jälkeen  $0,006 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Tällainenkin pitoisuus on hyvin pieni verrattuna PNEC-arvoihin. Sama huomataan lukumääräpitoisuudesta, sillä deponoitunut lukumäärä on pieni alle  $2 \cdot 10^5 \text{ \#}/\text{m}^3$  kaikissa mallinnetuissa tapauksissa, joten suurta vaaraa ei näyttäisi syntyvän maaperän kannalta kovin kaukana lähteestä. Vaikka mallin avulla arvioidut pitoisuudet maaperässä ovat pääosin pieniä, löytyy myös muitakin altistusväyliä kuten kasvien suora altistuminen ilman kautta. Edellä tehdyt arviot huomioivat vain yhden altistusväylän ja siten kokonaisvaltaisemman riskiarvion saamiseksi tulisi huomioida kaikki eri altistusväylät.

**Taulukko 5.2** Dispersiomallin tuottamat altistus- ja annosarviot taulukon 4.1 oletusarvoilla 200 m etäisyydellä hiukkaslähteestä.

$N_{\text{maaperä}}$	$M_{\text{maaperä}}$	$N_{\text{keuhkodepositio}}$	$M_{\text{keuhkodepositio}}$
94 000 ( $\text{\#}/\text{m}^3$ )	0,88 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	$1,3 \cdot 10^9$ ( $\text{\#}$ )	12 ( $\mu\text{g}$ )
	$6 \cdot 10^{-7}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$2,2 \cdot 10^6$ ( $\text{\#}/\text{cm}^3$ )	

Ihmisten terveyden kannalta altistus- ja annosarvot eivät sen sijaan vaikuta yhtä lupaavilta. Verrattaessa esimerkiksi taulukon 5.2 ilmassa olevaa lukumääräpitoisuutta, jolle ihmiset altistuvat, suositeltuun OEL-arvoon on pitoisuus noin kaksi kertaluokkaa suurempi, mikä kertoo mahdollisesta riskistä, jos ilmaan levinneet nanohiukkaset ovat biokertyviä ja rakenteeltaan rakeisia.

Saatavan annosmäärän aiheuttamaa riskiä voidaan tarkastella vertailemalla keuhkodepositioidunutta massaa  $M_{\text{keuhkodepositio}}$  DNEL-arvoon. Esimerkiksi moniseinäiset hiilinanoputket (MWCNT) aiheuttavat mahdollisen terveysriskin, sillä saatava annos on 2,5 – 12 kertaa suurempi kuin DNEL-arvo. Tarkastelemalla kuvaa 4.3(d) nähdään, että MWCNT:t voivat aiheuttaa terveysriskin jopa kilometrin päähän lähteestä. Tällaisessa tilanteessa tarvittaisiin riskinhallintaa kuten toimia onnettomuuden ehkäisemiseksi esimerkiksi kuljetuksen aikana.

Sen sijaan, jos ilmaan on levinnyt  $\text{TiO}_2$ -nano hiukkasia, riski on huomattavasti pienempi 0,002 – 0,7. Otettaessa huomioon kaikki mallinnetut tapaukset, keuhkode-

posoitunut massa nousee muutamien milligrammojen tasolle (katso kuva A.1), jos poistetaan tarkastelusta oletetut virhepisteet. Tällaisilla pitoisuuksilla jopa TiO<sub>2</sub>-nanahiukkaset voivat aiheuttaa terveysriskin.

Tulee kuitenkin huomata, että tässä luvussa tehdyt arviot perustuvat puhtaasti teoreettisiin mallinnustuloksiin ja pahimman tapauksen arvioihin. Nämä arviot eivät siis todenna riskien olemassa oloa, mutta tulosten avulla riskien olemassa oloa ei voida myöskään sulkea pois. Realistiseen riskien arviointiin tuleekin käyttää tarkempaa ja tapauskohtaisempaa tietoa.

Hristozov et al. (2016) ehdottavat herkkyystestauksen toteuttamista kaikille olemassa oleville riskien arviointimalleille (katso luku 2.3.2). Tällä tavoin voitaisiin parantaa huomattavasti käytettävien mallien luotettavuutta ja tulosten ennustettavuutta, kun tiedetään mallin antamassa arviossa oleva epävarmuus eri sisäänsyöttöparametrien arvojen funktiona, jolloin myös tiedetään sisäänsyöttödatassa olevan epävarmuuden vaikutus koko riskiarvion epävarmuuteen. Hristozov et al. (2016) korostavatkin, että tällä hetkellä käytössä olevia malleja ei ole testattu eikä kalibroitu keskenään, sillä sopivaa kokeellista dataa ei ole ollut saatavilla. Tässä työssä tehtyä herkkyystestausta voitaisiinkin käyttää esimerkkinä muiden mallien testauksen suunnittelua ja testausta varten.

## 6. YHTEENVETO

Teollisia nanohiukkasia päätyy ympäristöön usealla eri tapaa: tarkoituksellisista päästöistä teollisista ja muista ihmislähteistä sekä tarkoituksenmukaisettomista päästöistä johtuen nanohiukkasten käytöstä ja tuotannosta. Nanohiukkasten päätymistä ympäristöön niiden tuotannon, käytön ja niitä sisältävien tuotteiden elinkaaren aikana ei voida täysin välttää.

Ympäristöön joutuessaan nanohiukkaset voivat muuntua erilaisten prosessien kautta ja päätyvät lopulta vesistöihin, maaperään ja sedimentteihin. Ne voivat kerääntyä erilaisiin organismeihin, päätyä juomaveden joukkoon tai ravintoketjun kautta ihmisten ja muiden eliöiden ravinnoksi. Lisäksi ihmiset voivat altistua ilmaan päätyneille nanohiukkasille hengityksen kautta. Erityyppisten teollisten nanohiukkasten on havaittu vaikuttavan eliöihin eri tavoin. Vaikutukset riippuvat myös vallitsevan ympäristön ominaisuuksista ja hiukkasten läpikäymistä muuntumisprosesseista, jolloin hiukkasten aiheuttamat ympäristövaikutukset saattavat olla tapauskohtaisia. Näistä syistä kansainvälinen tutkimusyhteisö ei ole päässyt lopulliseen tulokseen teollisten nanohiukkasten vaarattomuudesta tai haitallisuudesta ja siksi niitä tulee käyttää harkitusti sekä arvioida niiden aiheuttamia riskejä.

Yleinen tapa teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin on arvioida altistusta sekä aiheutavaa vaaraa. Altistus kuvaa tapahtumaa, jossa eliö saa tietyn annoksen hiukkaa elimistöönsä. Tällä annoksella voi olla vaikutus, josta aiheutuu vaara eliön toiminnalle. Yhdistämällä altistuksen ja vaaran arviointi saadaan riskiarvio. Riskistä voidaan tehdä realistinen, parhaimman tai pahimman tapauksen arvio, jolloin saadaan eritasoisia tietoa mahdollisista riskeistä. Ympäristöriskien arviointiin on kehitetty sekä kvalitatiivisia, että kvantitatiivisia menetelmiä. Kvalitatiivisia ovat riskien luokittelu ja riskien seulonta. Kvantitatiivisia ovat materiaalivirta-analyysi (MFA) sekä nanohiukkasten käyttäytymistä ja kohtaloa ympäristössä mallintavat menetelmät. Lisäksi löytyy monia päätöksentekoa avustavia työkaluja (DSS, MCDA). Myös Euroopan unioni on nähnyt teollisten nanohiukkasten riskien arvioinnin tärkeäksi

ja rahoittanut erilaisten riskien arviointiin tarkoitettujen viitekehysten, mallien ja työkalujen kehittämistä useissa projekteissa kuten GUIDEnano, MARINA, SUN ja caLIBRAte.

Tarkasteltaessa lainsäädäntöä Yhdysvalloissa, Euroopassa ja Suomessa, huomattiin, että erityisiä säännöksiä nimenomaan nanomateriaalien ja teollisten nanohiukkasten käytön rajoittamiseksi ja riskien arvioimiseksi ei ole. Sen sijaan ne katsotaan kuuluvan kemikaalilainsäädännön alaisuuteen. Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluvirasto EPA antaa säännöksiä ja ohjeita kemikaalilainsäädäntöön (TSCA) liittyen. Yleinen toimintatapa on reaktiivinen eli säännöstelytoimiin ei ryhdytä ilman havaittua haittaa. Euroopan unionin kemikaalilaki (REACH) sen sijaan soveltaa ennalta varautumisen periaatetta, jonka mukaan kemikaaleja ja siten teollisia nanohiukkasia tuottavien ja maahantuovien yritysten tulee osoittaa tuotteiden turvallisuus toteuttamalla kemikaaliturvallisuusarviointi (CSA) ja raportoimalla sen tulokset Euroopan kemikaalivirastolle (ECHA).

Myös ilmakehän dispersion, aerosolidynaamisten prosessien ja hiukkasten deponoitumisen vaikutusta nanohiukkasten leviämiseen ja mahdolliseen altistukseen tarkasteltiin. Dispersioprosessi saa aikaan hiukkasten kulkeutumisen ja laimenemisen. Prosessi mahdollistaa altistumisen kaukana hiukkaslähteestä, mutta altistumisen suuruus pienenee etäisyyden kasvaessa. Altistuminen on myös voimakkainta tuulen suunnassa. Hiukkasten kuiva- ja märkädeponoituuksessa maaperään, vesistöihin ja kasvistoon mahdollistuu näissä ympäristöissä elävien eliöiden altistuminen. Aerosolidynaamiset prosessit kuten agglomeraatio muuttavat hiukkasen ominaisuuksia kuten kokoa ja lukumääräpitoisuutta. Tällöin altistutaan muuttuneille nanohiukkasille, joilla voi olla erilainen vaikutus niiden ollessa kooltaan suurempia ja niitä ollessa lukumäärältään vähemmän.

Aerosolidynaamisten prosessien huomioimiseksi voidaan soveltaa esimerkiksi Meesters et al. (2014) esittelemää mallia (SB4N) ympäristöpitoisuuksien (PEC) arviointiin. SB4N on yksinkertainen laatikkomalli, jonka avulla voidaan tarkastella esimerkiksi tietyn teollisia nanohiukkasia sisältävän tuotteen vaikutuksia suuremmalla alueella. Mallissa ei kuitenkaan ole huomioitu ilmakehän dispersiota eikä sillä voida mallintaa yksittäisen pistelähteen kuten tehtaan aiheuttamia pitoisuuksia lähialueella. Siksi tässä työssä jatkokehitettiin ADD-dispersiomallia laskemaan ilmakehän hiukkaspitoisuuden avulla arviot sekä keuhkadeponoituvasta annoksesta ihmisen keuhkoihin, että maaperään deponoituvasta pitoisuudesta kertaluontoisen pisteläh-

teen lähistöllä. Tällaista dispersiomallia ehdotetaan sovellettavaksi pistemäisen hiukkaslähteen aiheuttamien riskien arviointiin. Käyttämällä dispersiomallia yhdessä SB4N-mallin kanssa, saataisiin tuotettua rinnakkaista ja täydentävää tietoa, mikä tuottaa kokonaisvaltaisemman ymmärryksen mahdollisista riskeistä.

Riskien arvioinnissa olevaa epävarmuutta voidaan pienentää esimerkiksi herkkyysanalyysin keinoin. Vaihtamalla sisäänsyöttöparametrien arvoja ja tarkastelemalla muutosta saadussa tuloksessa ja riskiarviossa, saadaan tietoa, kuinka tarkasti sisäänsyöttöparametrien arvot tulee tuntea riittävän tarkkojen ja luotettavien tulosten saamiseksi. ADD-mallille toteutettiin herkkyystestaus, jotta saataisiin selville ne mallin syöttöparametrit, joiden muuttamisella on suurin vaikutus saatavaan arvioon altistuksen ja annoksen suuruudesta. Merkittävimmät erot arvioidussa altistuksessa ja annoksessa saatiin muuttamalla hiukkasten ominaisuuksista kokonaismassaa, kokoa ja tiheyttä sekä ilmakehän ja hiukkaspilven ominaisuuksista stabiilisuusluokkaa, tuulen nopeutta ja hiukkaspilven alkukokoa.

Toteutetun herkkyystestauksen tuloksia voidaan käyttää usealla eri tavalla. Niiden avulla voidaan arvioida, mitkä parametrit voivat aiheuttaa suuren epävarmuuden saatavaan riskiarvioon. Herkkyystestauksen avulla saatiin myös arvio tarvittavasta syöttöparametrien tarkkuudesta. Lisäksi tässä työssä tehtyä herkkyystestausta voitaisiin käyttää esimerkkinä muiden teollisten nanohiukkasten riskien arviointiin käytettävien mallien herkkyystestausta ja testauksen suunnittelua varten, jolloin voitaisiin yleisesti parantaa riskiarvioiden tarkkuutta ja luotettavuutta.

## LÄHTEET

- Aitken, R., M. Chaudhry, A. Boxall ja M. Hull (2006). "Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends". *Occupational medicine*, 56 (5), s. 300–306.
- Anttila, T. ja M. Dal Maso (2015). "Relative roles of agglomeration, dispersion and deposition in aerosol dynamics taking place in a Gaussian plume". Teoksessa: *Aerosol Technology 2015*. URL: <http://www.tut.fi/at2015/wp-content/uploads/Relative-roles-of-agglomeration-dispersion-and-deposition-in-aerosol-dynamics-taking-place-in-a-Gaussian-plume.pdf>.
- Anttila, T. ja V.-M. Kerminen (2007). "On the contribution of Aitken mode particles to cloud droplet populations at continental background areas—a parametric sensitivity study". *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (17), s. 4625–4637.
- Aschberger, K. ja F. Christensen (2011a). "Approaches for establishing human health no effect levels for engineered nanomaterials". Teoksessa: *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 304. 1, s. 012078.
- Aschberger, K., C. Micheletti, B. Sokull-Klüttgen ja F. M. Christensen (2011b). "Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health - Lessons learned from four case studies". *Environment International*, 37 (6). Special Issue: Environmental Fate and Effects of Nanoparticles, s. 1143 –1156.
- Asmatulu, E., J. Twomey ja M. Overcash (2012). "Life cycle and nano-products: end-of-life assessment". *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (3), s. 1–8.
- Baalousha, M., G. Cornelis, T. A. J. Kuhlbusch, I. Lynch, C. Nickel, W. Peijnenburg ja N. W. van den Brink (2016). "Modeling nanomaterial fate and uptake in the environment: current knowledge and future trends". *Environmental Science: Nano*, 3 (2), s. 323–345.
- Batley, G. E., J. K. Kirby ja M. J. McLaughlin (2012). "Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments". *Accounts of chemical research*, 46 (3), s. 854–862.
- Bergeson, L. ja T. Hester (2008). *Nanotechnology Deskbook*. Environmental Law Institute, Washington D.C.
- Biswas, P. ja C.-Y. Wu (2005). "Nanoparticles and the Environment". *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55 (6), s. 708–746.

- Bos, P. M., S. Gottardo, J. J. Scott-Fordsmand, M. van Tongeren, E. Semenzin, T. F. Fernandes, D. Hristozov, K. Hund-Rinke, N. Hunt, M.-A. Irfan, R. Landsiedel, W. J. G. M. Peijnenburg, A. S. Jiménez, P. C. E. van Kesteren ja A. G. Oomen (2015). “The MARINA risk assessment strategy: A flexible strategy for efficient information collection and risk assessment of nanomaterials”. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12 (12), s. 15007–15021.
- Boxall, A. B. A., K. Tiede ja Q. Chaudhry (2007). “Engineered nanomaterials in soils and water: How do they behave and could they pose a risk to human health.” *Nanomedicine*, 2 (6), s. 919–927.
- Brook, R. D., S. Rajagopalan, C. A. Pope, J. R. Brook, A. Bhatnagar, A. V. Diez-Roux, F. Holguin, Y. Hong, R. V. Luepker, M. A. Mittleman, A. Peters, D. Siscovick, S. C. Smith, L. Whitsel ja J. D Kaufman (2010). “Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: an update to the scientific statement from the American Heart Association”. *Circulation*, 121 (21), s. 2331–2378.
- Brown, D. M., M. R. Wilson, W. MacNee, V. Stone ja K. Donaldson (2001). “Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines”. *Toxicology and applied pharmacology*, 175 (3), s. 191–199.
- Buffle, J. ja G. G. Leppard (1995). “Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material”. *Environmental science & technology*, 29 (9), s. 2169–2175.
- Burreau, S., Y. Zebühr, D. Broman ja R. Ishaq (2006). “Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic Ocean”. *Science of The Total Environment*, 366 (2-3), s. 659–672.
- caLIBRAte (2016). *caLIBRAte-projektin (EU H2020) verkkosivut*. Viitattu 24.11.2016. URL: <http://www.nanocalibrate.eu/>.
- Calliess, C. ja H. Stockhaus (2012). “Precautionary principle and nanomaterials: REACH revisited”. *Journal for European Environmental & Planning Law*, 9 (2), s. 113–135.
- Chan, W. C. W. ja S. Nie (1998). “Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection”. *Science*, 281 (5385), s. 2016–2018.
- Choi, O., K. K. Deng, N.-J. Kim, L. Ross, R. Y. Surampalli ja Z. Hu (2008). “The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth”. *Water research*, 42 (12), s. 3066–3074.



- Chu, C.-C., G.-C. Fang, J.-C. Chen ja I.-L. Yang (2008). “Dry deposition study by using dry deposition plate and water surface sampler in Shalu, central Taiwan”. *Environmental Monitoring and Assessment*, 146 (1), s. 441–451.
- Coll, C., D. Notter, F. Gottschalk, T. Sun, C. Som ja B. Nowack (2016). “Probabilistic environmental risk assessment of five nanomaterials (nano-TiO<sub>2</sub>, nano-Ag, nano-ZnO, CNT, and fullerenes)”. *Nanotoxicology*, 10 (4), s. 436–444.
- Cong, Y., G. T. Banta, H. Selck, D. Berhanu, E. Valsami-Jones ja V. E. Forbes (2011). “Toxic effects and bioaccumulation of nano-, micron- and ionic-Ag in the polychaete, *Nereis diversicolor*”. *Aquatic Toxicology*, 105 (3-4), s. 403–411.
- Cota-Sanchez, G., L. Merlo-Sosa, A. Avalos-Ramirez ja N. Mendoza-Gonzalez (2015). “Assessment Approaches, Test Methods, and Monitoring Strategies for Nanomaterials”. Teoksessa: *Nanomaterials in the Environment*. Toim. S. K. Brar, T. C. Zhang, M. Verma, R. Y. Surampalli ja R. D. Tyagi. American Society of Civil Engineers. Luku 2, s. 27–56.
- Davenport, H. M. ja L. K. Peters (1978). “Field studies of atmospheric particulate concentration changes during precipitation”. *Atmospheric Environment (1967)*, 12 (5), s. 997–1008.
- Davidson, G. A. (1990). “A modified power law representation of the Pasquill-Gifford dispersion coefficients”. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 40 (8), s. 1146–1147.
- Davis, J. M. (2013). “A comprehensive environmental assessment approach to engineered nanomaterials”. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 5 (2), s. 139–149.
- De Jong, W. H., W. I. Hagens, P. Krystek, M. C. Burger, A. J. Sips ja R. E. Geertsma (2008). “Particle size-dependent organ distribution of gold nanoparticles after intravenous administration”. *Biomaterials*, 29 (12), s. 1912–1919.
- De Volder, M. F. L., S. H. Tawfick, R. H. Baughman ja A. J. Hart (2013). “Carbon nanotubes: present and future commercial applications”. *Science*, 339 (6119), s. 535–539.
- Defense, E. ja DuPont (2007). *Nano Risk Framework*. Washington. URL: <http://nanoriskframework.com/>.
- Dumont, E., R. Williams, V. Keller, A. Voß ja S. Tattari (2012). “Modelling indicators of water security, water pollution and aquatic biodiversity in Europe”. *Hydrological Sciences Journal*, 57 (7), s. 1378–1403.

- Dumont, E., A. C. Johnson, V. D. J. Keller ja R. J. Williams (2015). "Nano silver and nano zinc-oxide in surface waters—Exposure estimation for Europe at high spatial and temporal resolution". *Environmental Pollution*, 196, s. 341–349.
- ECHA (2009). *Ohjeet pähkinänkuoressa - Kemikaaliturvallisuusarviointi*. Euroopan kemikaalivirasto. 22 s. URL: [https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/nutshell\\_guidance\\_csa\\_fi.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/nutshell_guidance_csa_fi.pdf).
- ECHA (2016). *Understanding REACH*. Viitattu 21.9.2016. URL: <https://echa.europa.eu/regulations/reach/understanding-reach>.
- Ehn, M., J. A. Thornton, E. Kleist, M. Sipilä, H. Junninen, I. Pullinen, M. Springer, F. Rubach, R. Tillmann, B. Lee, F. Lopez-Hilfiker, S. Andres, I.-H. Acir et al. (2014). "A large source of low-volatility secondary organic aerosol". *Nature*, 506 (7489), s. 476–479.
- Elliott, D. W., H.-L. Lien ja W.-x. Zhang (2008). "Zerovalent iron nanoparticles for treatment of ground water contaminated by hexachlorocyclohexanes". *Journal of environmental quality*, 37 (6), s. 2192–2201.
- EPA (2008). *TSCA Inventory Status of Nanoscale Substances - General Approach*. EPA:n ohjeistus. 7 s. URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/nmsp-inventorypaper2008.pdf>.
- EPA (2016a). *Laws and Executive Orders*. Viitattu 19.9.2016. URL: <https://www.epa.gov/laws-regulations/laws-and-executive-orders>.
- EPA (2016b). *Summary of the Toxic Substances Control Act*. Viitattu 19.9.2016. URL: <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-toxic-substances-control-act>.
- EPA (2016c). *Control of Nanoscale Materials under the Toxic Substances Control Act*. Viitattu 19.9.2016. URL: <https://www.epa.gov/reviewing-new-chemicals-under-toxic-substances-control-act-tsca/control-nanoscale-materials-under>.
- EPA (2016d). *About the TSCA Chemical Substance Inventory*. Viitattu 19.9.2016. URL: <https://www.epa.gov/tsca-inventory/about-tsca-chemical-substance-inventory>.
- EPA (2016e). *Regulatory Information by Topic: Air*. Viitattu 19.9.2016. URL: <https://www.epa.gov/regulatory-information-topic/regulatory-information-topic-air>.
- EPA (2016f). *NAAQS Table*. Viitattu 19.9.2016. URL: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>.

- EPA (2016g). *Industry Testing Requirements under TSCA Section 4*. Viitattu 19.9.2016. URL: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/industry-testing-requirements-under-tsca-section-4>.
- EU (2006). *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetukset (EY) N:o 1907/2006, annettu 18 päivänä joulukuuta 2006, kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamennettelyistä ja rajoituksista (REACH), Euroopan kemikaaliviraston perustamisesta, direktiivin 1999/45/EY muuttamisesta sekä neuvoston asetuksen (ETY) N:o 793/93, komission asetuksen (EY) N:o 1488/94, neuvoston direktiivin 76/769/ETY ja komission direktiivien 91/155/ETY, 93/67/ETY, 93/105/EY ja 2000/21/EY kumoamisesta*. URL: [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=uriserv:OJ.L\\_.2006.396.01.0001.01.FIN&toc=OJ:L:2006:396:TOC](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2006.396.01.0001.01.FIN&toc=OJ:L:2006:396:TOC).
- EU (2008a). *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetukset (EY) N:o 1272/2008, annettu 16 päivänä joulukuuta 2008, aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta sekä direktiivien 67/548/ETY ja 1999/45/EY muuttamisesta ja kumoamisesta ja asetuksen (EY) N:o 1907/2006 muuttamisesta*. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1474468256197&uri=CELEX:32008R1272>.
- EU (2008b). *Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/50/EY, annettu 21 päivänä toukokuuta 2008, ilmanlaadusta ja sen parantamisesta*. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?qid=1474809733896&uri=CELEX:32008L0050>.
- EU (2011). *Komission suositus, annettu 18 päivänä lokakuuta 2011, nanomateriaalin määritelmästä*. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32011H0696>.
- EU (2012). *Komission tiedonanto Euroopan parlamentille, neuvostolle ja Euroopan talous- ja sosiaalikomitealle. Toinen nanomateriaaleja koskeva sääntelykatsaus*. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52012DC0572>.
- EU (2013). *REACH-yleiskertomus. Komission kertomus Euroopan parlamentille, neuvostolle, Euroopan talous- ja sosiaalikomitealle ja alueiden komitealle*. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52013DC0049>.
- EU (2016). *Miten EU sääntelee kemikaalien käyttöä*. Viitattu 22.9.2016. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=uriserv%3A121282>.
- EU (2016h). *Exposure to chemical agents and chemical safety*. Viitattu 24.11.2016. URL: <https://osha.europa.eu/en/legislation/directives/exposure-to-chemical-agents-and-chemical-safety/>.

- Fairbairn, E. A., A. A. Keller, L. Mädler, D. Zhou, S. Pokhrel ja G. N. Cherr (2011). “Metal oxide nanomaterials in seawater: Linking physicochemical characteristics with biological response in sea urchin development”. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), s. 1565–1571.
- Fairbrother, A. ja Fairbrother, J. R. (2009). “Are environmental regulations keeping up with innovation? A case study of the nanotechnology industry”. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72 (5), s. 1327–1330.
- Foley, S., C. Crowley, M. Smaih, C. Bonfils, B. F. Erlanger, P. Seta ja C. Larroque (2002). “Cellular localisation of a water-soluble fullerene derivative”. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 294 (1), s. 116–119.
- Forbes, T. Z. (2015). “Occurrence of Nanomaterials in the Environment”. Teoksessa: *Nanomaterials in the Environment*. Toim. S. K. Brar, T. C. Zhang, M. Verma, R. Y. Surampalli ja R. D. Tyagi. American Society of Civil Engineers. Luku 7, s. 179–218.
- Ganzleben, C., F. Pelsy, S. F. Hansen, C. Corden, B. Grebot ja M. Sobey (2011). *Review of Environmental Legislation for the Regulatory Control of Nanomaterials*. Contract N:o 070307/2010/580540/SER/D. Milieu Ltd, AMEC Environment and Infrastructure UK Ltd ja Technical University of Denmark. URL: [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/review\\_legislation.pdf](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/review_legislation.pdf).
- Geiser, M. ja W. G. Kreyling (2010). “Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles”. *Particle and fibre toxicology*, 7 (1), s. 1.
- Gokhale, S. (2015). “Behavior and Fate of Natural and Engineered Nanomaterials in Atmosphere”. Teoksessa: *Nanomaterials in the Environment*. Toim. S. K. Brar, T. C. Zhang, M. Verma, R. Y. Surampalli ja R. D. Tyagi. American Society of Civil Engineers. Luku 10, s. 265–290.
- Gottschalk, F. ja B. Nowack (2011). “The release of engineered nanomaterials to the environment.” *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (5), s. 1145–1155.
- Gottschalk, F., T. Sonderer, R. W. Scholz, ja B. Nowack (2009). “Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions.” *Environmental Science & Technology*, 43 (24), s. 9216–9222.
- Gottschalk, F. ja B. Nowack (2013a). “A probabilistic method for species sensitivity distributions taking into account the inherent uncertainty and variability of effects to estimate environmental risk”. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 9 (1), s. 79–86.

- Gottschalk, F., R. W. Scholz ja B. Nowack (2010a). “Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: methodology and an application to engineered nano-TiO<sub>2</sub> particles”. *Environmental Modelling & Software*, 25 (3), s. 320–332.
- Gottschalk, F., T. Sonderer, R. W. Scholz ja B. Nowack (2010b). “Possibilities and limitations of modeling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis”. *Environmental toxicology and chemistry*, 29 (5), s. 1036–1048.
- Gottschalk, F., T. Sun ja B. Nowack (2013). “Environmental concentrations of engineered nanomaterials: review of modeling and analytical studies”. *Environmental Pollution*, 181, s. 287–300.
- Gottschalk, F., E. Kost ja B. Nowack (2013b). “Engineered nanomaterials in water and soils: a risk quantification based on probabilistic exposure and effect modeling”. *Environmental toxicology and chemistry*, 32 (6), s. 1278–1287.
- GUIDEnano (2007). *GUIDEnano–projektin (EU FP7) verkkosivut*. Viitattu 24.11.2016. URL: <http://www.guidenano.eu/>.
- Handy, R. D., R. Owen ja E. Valsami-Jones (2008). “The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs”. *Ecotoxicology*, 17 (5), s. 315–325.
- Hansen, S. F., K. A. Jensen ja A. Baun (2014). “NanoRiskCat: a conceptual tool for categorization and communication of exposure potentials and hazards of nanomaterials in consumer products”. *Journal of nanoparticle research*, 16 (1), s. 1–25.
- Harmelen, T. van, E. K. Zondervan-van den Beuken, D. H. Brouwer, E. Kuijpers, W. Fransman, H. B. Buist, T. N. Ligthart, I. Hincapié, R. Hischer, I. Linkov, B. Nowack, J. Studer, L. Hilty ja C. Som (2016). “LICARA nanoSCAN-A tool for the self-assessment of benefits and risks of nanoproducts”. *Environment International*, 91, s. 150–160.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology. Properties, behavior, and measurement of airborne particles*. 2. painos. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Hochella, M. F., D. M. Aruguete, B. Kim ja A. S. Madden (2012). “Naturally occurring inorganic nanoparticles: General assessment and a global budget for one of Earth’s last unexplored geochemical components”. Teoksessa: *Nature’s Nanostructures*. Toim. A. S. Barnard ja H. Guo. Victoria, Australia: Pan Stanford Publishing. Luku 1, s. 1–42.

- Höck, J., T. Epprecht, H. Hofmann, K. Höhener, H. Krug, C. Lorenz, L. Limbach, P. Gehr, B. Nowack, M. Riediker, K. Schirmer, B. Schmid, C. Som, W. Stark, C. Studer, A. Ulrich, N. V. Götz, S. Wengert ja P. Wick (2010). "Guidelines on the precautionary matrix for synthetic nanomaterials". *Federal Office for Public Health and Federal Office for the Environment, Bern*. S. 38.
- Hristozov, D. ja I. Malsch (2009). "Hazards and Risks of Engineered Nanoparticles for the Environment and Human Health". *Sustainability*, 1 (4), s. 1161–1194. ISSN: 2071-1050.
- Hristozov, D., S. Gottardo, E. Semenzin, A. Oomen, P. Bos, W. Peijnenburg, M. van Tongeren, B. Nowack, N. Hunt, A. Brunelli, J. J. Scott-Fordsmand, L. Tran ja A. Marcomini (2016). "Frameworks and tools for risk assessment of manufactured nanomaterials". *Environment International*, 95, s. 36–53.
- Isukapalli, S. S. (1999). "Uncertainty analysis of transport-transformation models". Tohtorinväitöskirja. Rutgers, The State University of New Jersey. USA.
- Kahru, A. ja H.-C. Dubourguier (2010). "From ecotoxicology to nanoecotoxicology". *Toxicology*, 269 (2-3), s. 105 –119.
- Kang, S., M. Pinault, L. D. Pfefferle ja M. Elimelech (2007). "Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity". *Langmuir*, 23 (17), s. 8670–8673.
- Keller, A. A., H. Wang, D. Zhou, H. S. Lenihana, G. Cherr, B. J. Cardinale, R. Miller ja Z. Ji (2010). "Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices". *Environmental Science & Technology*, 44 (6), s. 1962–1967.
- Keller, A. A., S. McFerran, A. Lazareva ja S. Suh (2013). "Global life cycle releases of engineered nanomaterials". *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (6), s. 1–17.
- Kiljunen, M. (2007). "Accumulation of Organochlorines in Baltic Sea Fishes". Tohtorinväitöskirja. Jyväskylän yliopisto.
- Kim, J. S., E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C.-Y. Hwang et al. (2007). "Antimicrobial effects of silver nanoparticles". *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3 (1), s. 95–101.
- Kiser, M. A., P. Westerhoff, T. Benn, Y. Wang, J. Perez-Rivera, ja K. Hristovski (2009). "Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants." *Environmental Science & Technology*, 43 (17), s. 6757–6763.
- Landsiedel, R., U. G. Sauer, L. Ma-Hock, J. Schneckeburger ja M. Wiemann (2014). "Pulmonary toxicity of nanomaterials: a critical comparison of published in vitro

- assays and in vivo inhalation or instillation studies”. *Nanomedicine*, 9 (16), s. 2557–2585.
- Lehtinen, K. E. J., R. S. Windeler ja S. K. Friedlander (1996). “A Note on the Growth of Primary Particles in Agglomerate Structures by Coalescence”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 182, s. 606–608.
- Li, Y., W. Zhang, J. Niu, ja Y. Chen (2013). “Surface-Coating-Dependent Dissolution, Aggregation, and Reactive Oxygen Species (ROS) Generation of Silver Nanoparticles under Different Irradiation Conditions”. *Environmental Science & Technology*, 47 (18), s. 10293–10301.
- Ligouri, B. (2016). “Occupational Exposure Assessment of Nanomaterials using Control Banding Tools”. Tohtorinväitöskirja. Technical University of Denmark.
- Linkov, I. ja J. Steevens (2008). *Nanomaterials: Risks and Benefits*. NATO Science for Peace ja Security Series – C: Environmental Security. Springer.
- Liu, H. H. ja Y. Cohen (2014). “Multimedia Environmental Distribution of Engineered Nanomaterials”. *Environmental Science & Technology*, 48 (6), s. 3281–3292.
- Llewelyn, R. P. (1983). “An analytical model for the transport, dispersion and elimination of air pollutants emitted from a point source”. *Atmospheric Environment (1967)*, 17 (2), s. 249–256.
- Lowry, G. V. ja E. A. Casman (2009). “Nanomaterial transport and fate in the environment. A risk-based perspective on research needs.” Teoksessa: *Nanomaterials: Risks and Benefits*. Toim. I. Linkov ja J. Steevens. NATO Science for Peace ja Security Series C: Environmental Security, s. 125–137.
- Lowry, G. V., K. B. Gregory, S. C. Apte ja J. R. Lead (2012). “Transformations of Nanomaterials in the Environment”. *Environmental Science & Technology*, 46 (13), s. 6893–6899.
- Meesters, J. A., A. A. Koelmans, J. T. Quik, A. J. Hendriks ja D. van de Meent (2014). “Multimedia modeling of engineered nanoparticles with SimpleBox4nano: model definition and evaluation”. *Environmental science & technology*, 48 (10), s. 5726–5736.
- Mitsakou, C., K. Eleftheriadis, C. Housiadas ja M. Lazaridis (2003). “Modeling of the Dispersion of depleted uranium aerosol”. *Health physics*, 84 (4), s. 538–544.
- Mueller, N. C. ja B. Nowack (2008). “Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment”. *Environmental science & technology*, 42 (12), s. 4447–4453.
- NanoVALID (2011). *NanoVALID-projektin (EU FP7) verkkosivut*. Viitattu 24.11.2016. URL: <http://nanovalid.eu/>.

- Nel, A. E., L. Mädler, D. Velegol, T. Xia, E. M. V. Hoek, P. Somasundaran, F. Klaessig, V. Castranova ja M. Thompson (2009). "Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface". *Nature Materials*, 8, s. 543–557.
- Nogueira, V., I. Lopes, T. Rocha-Santos, A. L. Santos, G. M. Rasteiro, F. Antunes, F. Gonçalves, A. M. Soares, A. Cunha, A. Almeida et al. (2012). "Impact of organic and inorganic nanomaterials in the soil microbial community structure". *Science of the total environment*, 424, s. 344–350.
- Pang, C., H. Selck, S. K. Misra, D. Berhanu, A. Dybowska, E. Valsami-Jones ja V. E. Forbes (2012). "Effects of sediment-associated copper to the deposit-feeding snail, *Potamopyrgus antipodarum*: A comparison of Cu added in aqueous form or as nano- and micro-CuO particles". *Aquatic Toxicology*, 106-107, s. 114–122.
- Panyam, J. ja V. Labhasetwar (2003). "Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55 (3), s. 329–347.
- Petersen, E. J., L. Zhang, N. T. Mattison, D. M. O'Carroll, A. J. Whelton, N. Uddin, T. Nguyen, Q. Huang, T. B. Henry, R. D. Holbrook ja K. L. Chen (2011). "Potential Release Pathways, Environmental Fate, And Ecological Risks of Carbon Nanotubes". *Environmental Science & Technology*, 45 (23), s. 9837–9856.
- Pope, C. A., R. T. Burnett, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, K. Ito ja G. Thurston (2002). "Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution". *The Journal of the American Medical Association*, 287 (9), s. 1132–1141.
- Pope, C. A., J. B. Muhlestein, H. T. May, D. G. Renlund, J. L. Andersonm ja B. D. Horne (2006). "Ischemic Heart Disease Events Triggered by Short-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution". *Circulation*, 114, s. 2443–2448.
- Pronk, M., S. Wijnhoven, E. Bleeker, E. Heugens, W. Peijnenburg, R. Luttik ja B. Hakkert (2009). *Nanomaterials under REACH - Nanosilver as a case study*. Report 601780003/2009. RIVM. URL: [http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=rivmp:15975&type=org&disposition=inline&ns\\_nc=1](http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=rivmp:15975&type=org&disposition=inline&ns_nc=1).
- Pulicharla, R., V. Pachapur, S. K. Brar, M. Verma, R. Y. Surampalli ja T. C. Zhang (2015a). "Behavior and Fate of Natural and Engineered Nanomaterials in Water". Teoksessa: *Nanomaterials in the Environment*. Toim. S. K. Brar, T. C. Zhang, M. Verma, R. Y. Surampalli ja R. D. Tyagi. American Society of Civil Engineers. Luku 9, s. 249–263.
- Pulicharla, R., S. K. Brar, M. Verma, R. Y. Surampalli ja T. C. Zhang (2015b). "Behavior and Fate of Natural and Engineered Nanomaterials in Soils". Teoksessa:

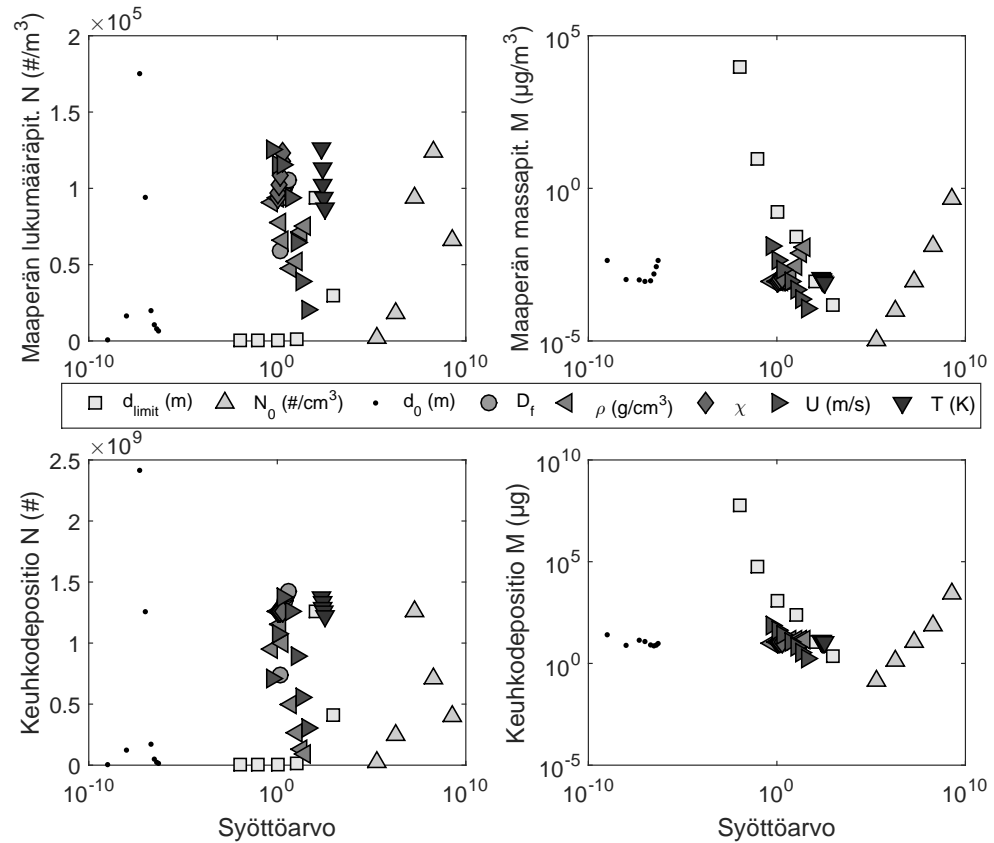


- Nanomaterials in the Environment*. Toim. S. K. Brar, T. C. Zhang, M. Verma, R. Y. Surampalli ja R. D. Tyagi. American Society of Civil Engineers. Luku 11, s. 291–314.
- Ramachandran, G., M. Ostraat, D. E. Evans, M. M. Methner, P. O’Shaughnessy, J. D’Arcy, C. L. Geraci, E. Stevenson, A. Maynard ja K. Rickabaugh (2011). “A Strategy for Assessing Workplace Exposures to Nanomaterials”. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 8 (11), s. 673–685.
- Rannik, Ü., P. Aalto, P. Keronen, T. Vesala ja M. Kulmala (2003). “Interpretation of aerosol particle fluxes over a pine forest: Dry deposition and random errors”. *Journal of Geophysical Research*, 108 (D17), s. 4544.
- Sarma, S. J., R. K. Das, S. K. Brar, M. Verma, R. D. Tyagi, R. Y. Surampalli ja T. C. Zhang (2015). “Fundamental Characteristics and Their Influence on Fate and Behavior of Nanomaterials in Environments”. Teoksessa: *Nanomaterials in the Environment*. Toim. S. K. Brar, T. C. Zhang, M. Verma, R. Y. Surampalli ja R. D. Tyagi. American Society of Civil Engineers. Luku 1, s. 1–26.
- Schulte, P. A., V. Murashov, R. Zumwalde, E. D. Kuempel ja C. L. Geraci (2010). “Occupational exposure limits for nanomaterials: state of the art”. *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (6), s. 1971–1987.
- Seinfeld, J. H. ja S. N. Pandis (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. 2. painos. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Shahare, M. B., E. Chaabouni, K. Negandhi, S. K. Brar, R. D. Tyagi, R. Y. Surampalli, I. Laurion, T. C. Zhang ja M. Cled’on (2015). “An Overview on Fate, Transport, and Behavior of Nanomaterials in the Environment.” Teoksessa: *Nanomaterials in the Environment*. Toim. S. K. Brar, T. C. Zhang, M. Verma, R. Y. Surampalli ja R. D. Tyagi. American Society of Civil Engineers. Luku 8, s. 219–248.
- Sharma, V. K., R. A. Yngard ja Y. Lin (2009). “Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities”. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145 (1-2), s. 83–96.
- Shi, M., H. S. Kwon, Z. Peng, A. Elder, ja H. Yang (2012). “Effects of Surface Chemistry on the Generation of Reactive Oxygen Species by Copper Nanoparticles”. *ACS Nano*, 6 (3), s. 2157–2164.
- Stockie, J. M. (2011). “The Mathematics of Atmospheric Dispersion Modeling”. *SIAM Review*, 53 (2), s. 349–372.

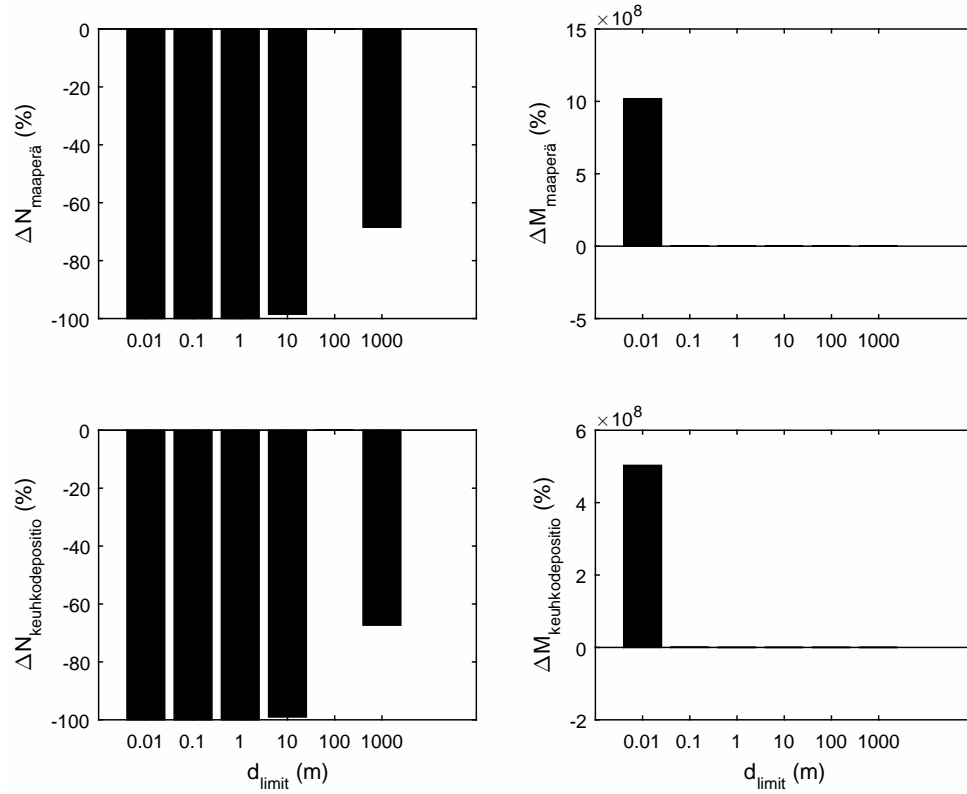
- SUN (2013). *SUN-projektin (EU FP7) verkkosivut*. Viitattu 24.11.2016. URL: <http://www.sun-fp7.eu/>.
- Surwade, P. ja V. Shah (2016). "Environmental impacts of engineered nanomaterials - Our current understanding." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35 (9), s. 2139–40.
- Tervonen, T., I. Linkov, J. R. Figueira, J. Steevens, M. Chappell ja M. Merad (2009). "Risk-based classification system of nanomaterials". *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (4), s. 757–766.
- Tong, Z., M. Bischoff, L. Nies, B. Applegate ja R. F. Turco (2007). "Impact of fullerene (C60) on a soil microbial community". *Environmental Science & Technology*, 41 (8), s. 2985–2991.
- Tsoi, K. M., S. A. MacParland, X.-Z. Ma, V. N. Spetzler, J. Echeverri, B. Ouyang, S. M. Fadel, E. A. Sykes, N. Goldaracena, J. M. Kathis, J. B. Conneely, B. A. Alman, M. Selzner, M. A. Ostrowski, O. A. Adeyi, A. Zilman ja I. D. M. W. C. W. Chan (2016). "Mechanism of hard-nanomaterial clearance by the liver". *Nature Materials*, 15, s. 1212–1221.
- Wang, J., J. D. Gerlach, N. Savage ja G. P. Cobb (2013). "Necessity and approach to integrated nanomaterial legislation and governance". *Science of The Total Environment*, 442, s. 56–62.
- Wardak, A., M. E. Gorman, N. Swami ja D. Rejeski (2007). "Environmental Regulation of Nanotechnology and the TSCA". *IEEE Technology and Society Magazine*, 26 (2), s. 48–56.
- Yeo, M.-K. ja D.-H. Nam (2013). "Influence of different types of nanomaterials on their bioaccumulation in a paddy microcosm: A comparison of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanotubes". *Environmental Pollution*, 178, s. 166–172.
- Ympäristöministeriö (2013). *Ilmanlaatua koskeva sääntely*. Viitattu 25.9.2016. URL: [http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Ilmasto\\_ja\\_ilma/Ilmansuojelu/Ilmansuojelun\\_rajaja\\_ohjeet](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Ilmasto_ja_ilma/Ilmansuojelu/Ilmansuojelun_rajaja_ohjeet).
- Zhang, T. C., R. Surampalli ja K. C. K. Lai (2009). "Fate and transport nanomaterials in aquatic environments." Teoksessa: *Nanotechnologies for water environment applications*. Toim. T. C. Zhang, R. Y. Surampalli, K. C. K. Lai, Z. Hu, R. D. Tyagi ja I. M. C. Lo. American Society of Civil Engineers. Luku 15, s. 474–557.
- Zhu, X., Y. Chang ja Y. Chen (2010). "Toxicity and bioaccumulation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates in *Daphnia magna*". *Chemosphere*, 78 (3), s. 209–215.

# LIITE A. DISPERSIOMALLIN HERKKYYSTESTAUKSEN YKSITYISKOHTAISET TULOKSET.

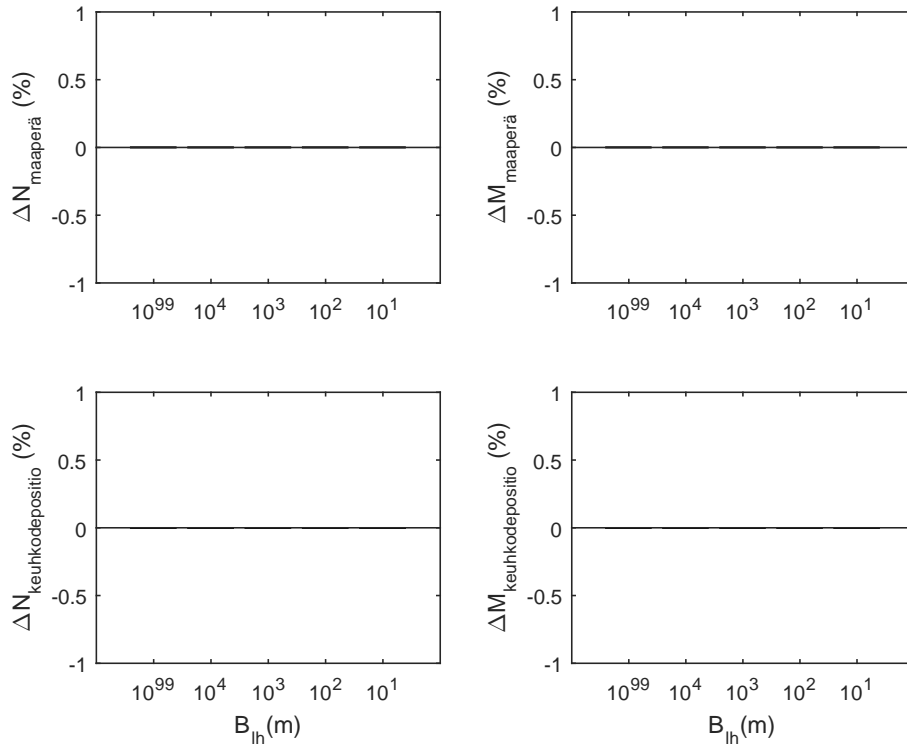
Liitteessä esitetään mallin herkkyys jokaiselle testatulle parametrille.



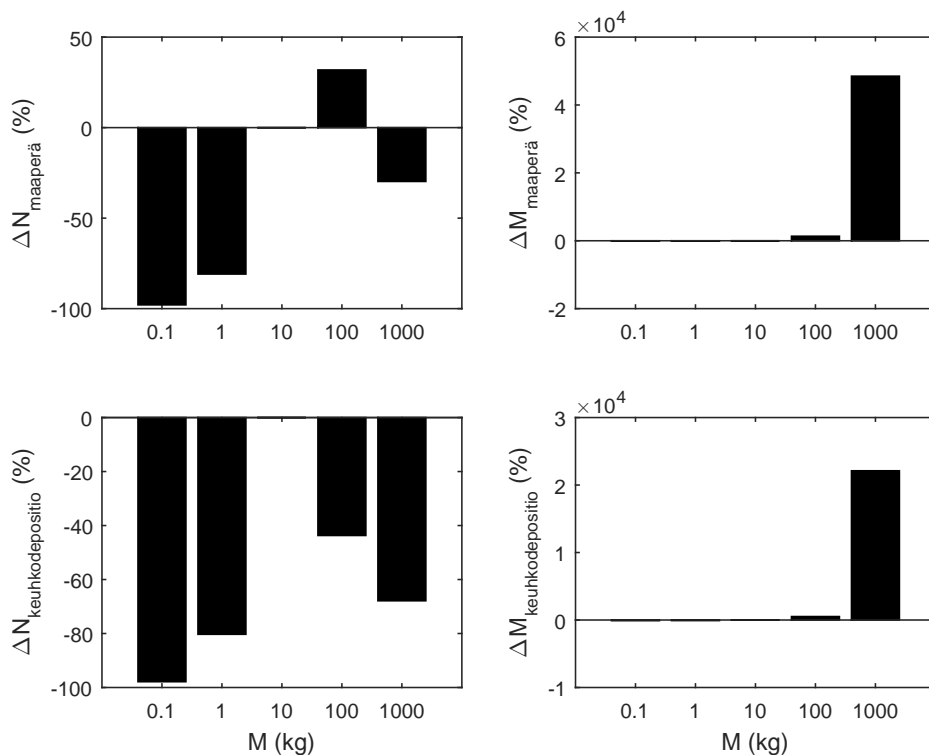
**Kuva A.1** *Depositiosta johtuva maaperän lukumäärä- ja massapitoisuus sekä keuhkodepositoituva nanohiukkasten lukumäärä ja massa eri syöttöarvojen arvoilla etäisyydellä 200 m lähteestä. Kuvasta puuttuvat syöttöarvoina tekstiä saavat parametrit: rajakerroksen korkeus, stabiilisuusluokka ja dispersioparametrisaatio.*



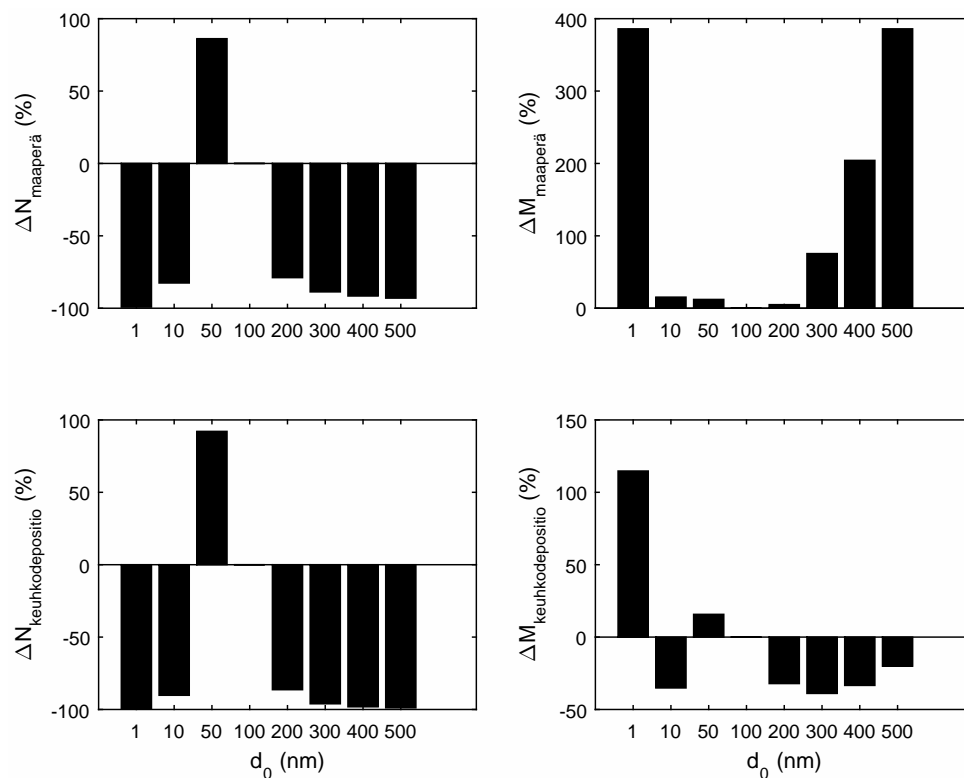
**Kuva A.2** Hiukkaspilven alkukoon vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositoituvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



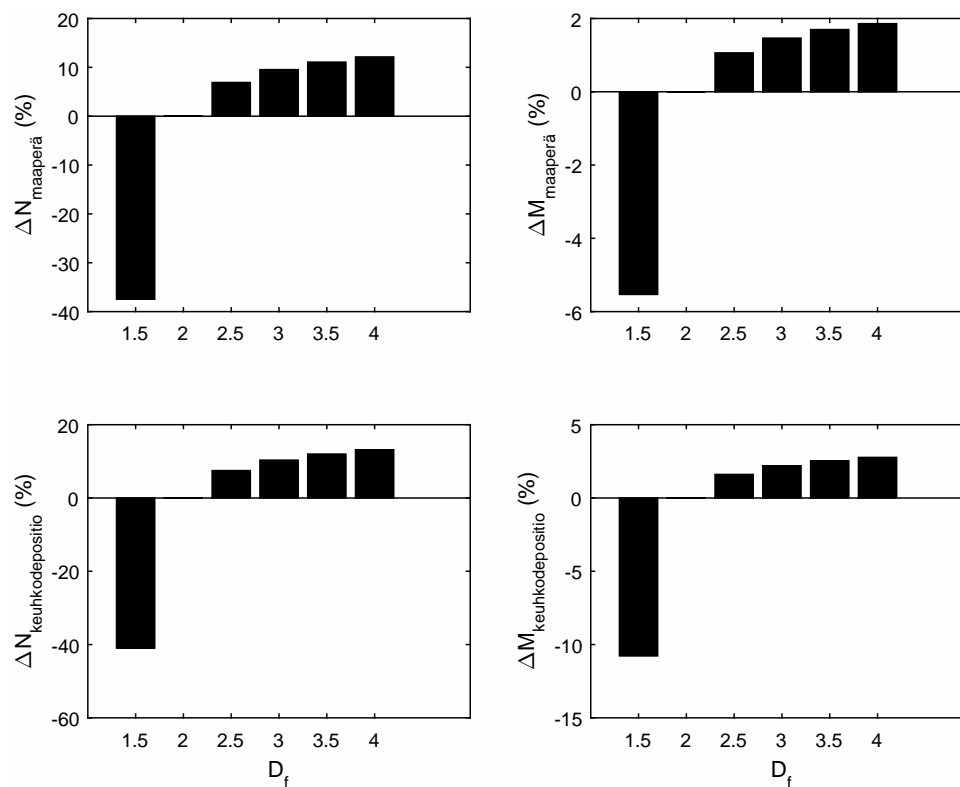
**Kuva A.3** Rajakerroksen korkeuden vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositoituvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



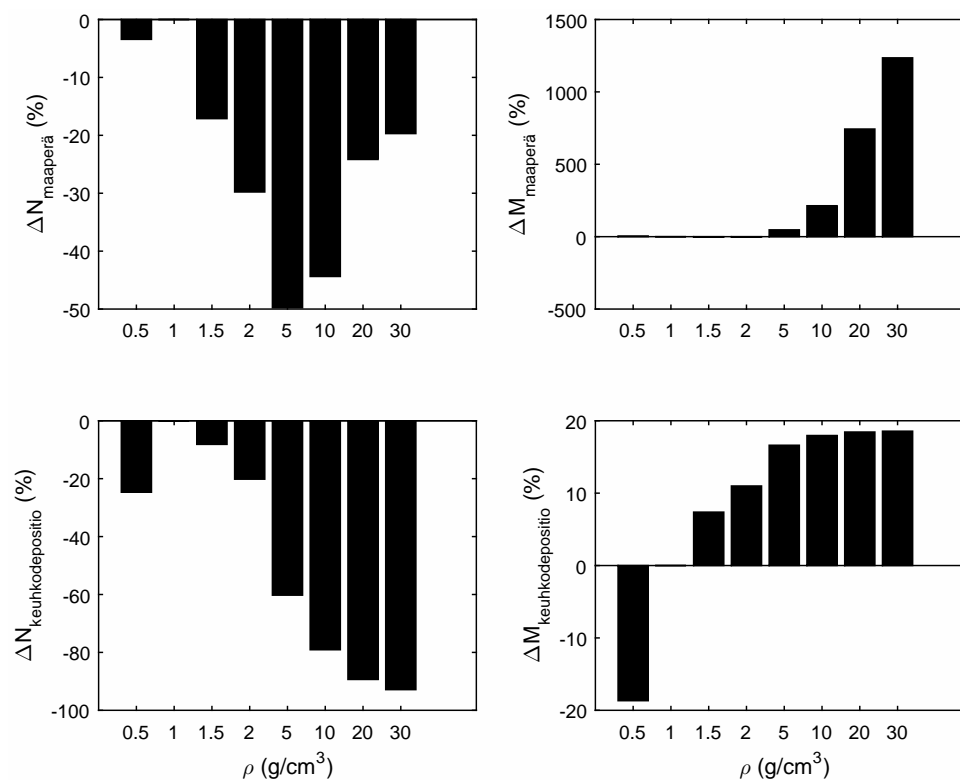
**Kuva A.4** Ilmaan päätyvän nanohiukkasmateriaalin massan vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositiivaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



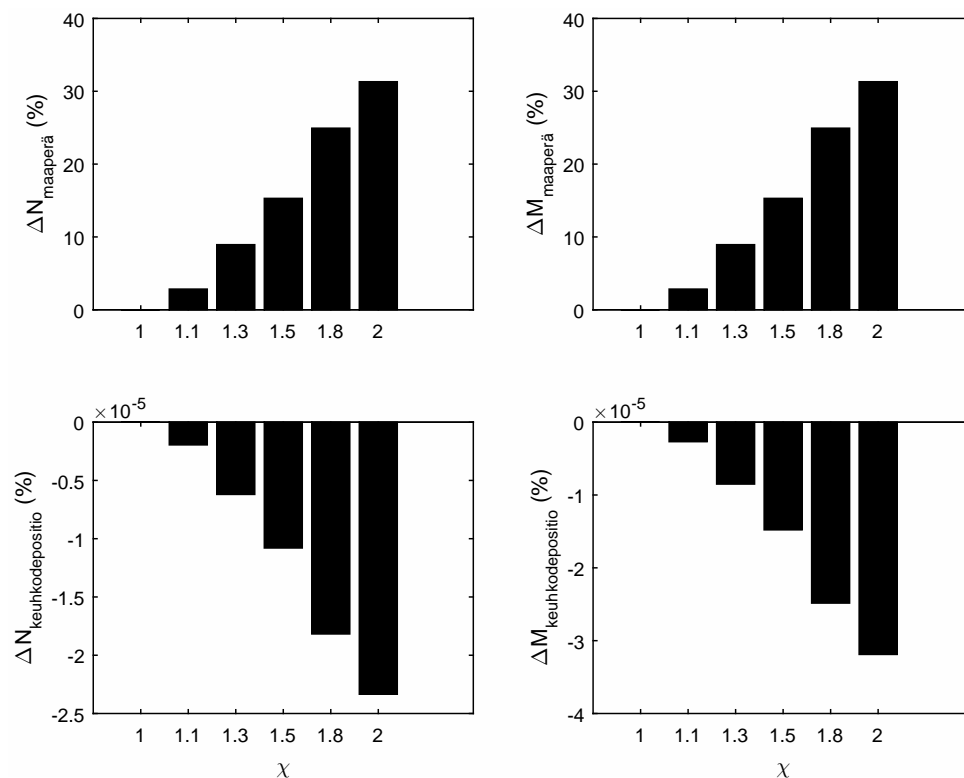
**Kuva A.5** Nanohiukkasten koon vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositiivaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



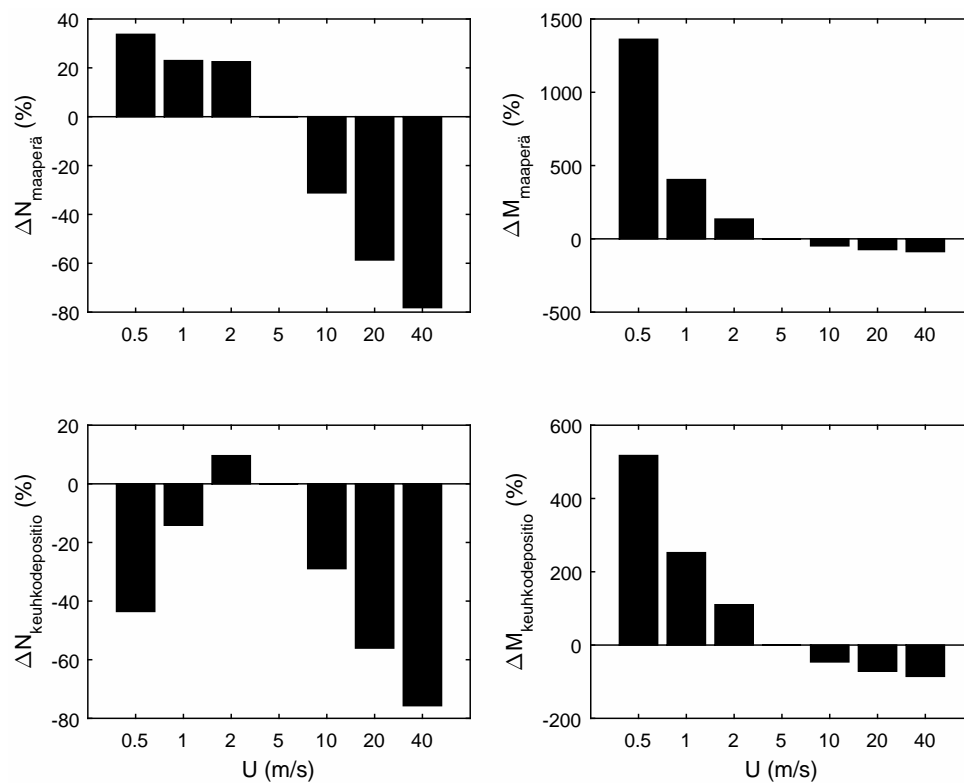
**Kuva A.6** Fraktaalidimension vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositoituvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



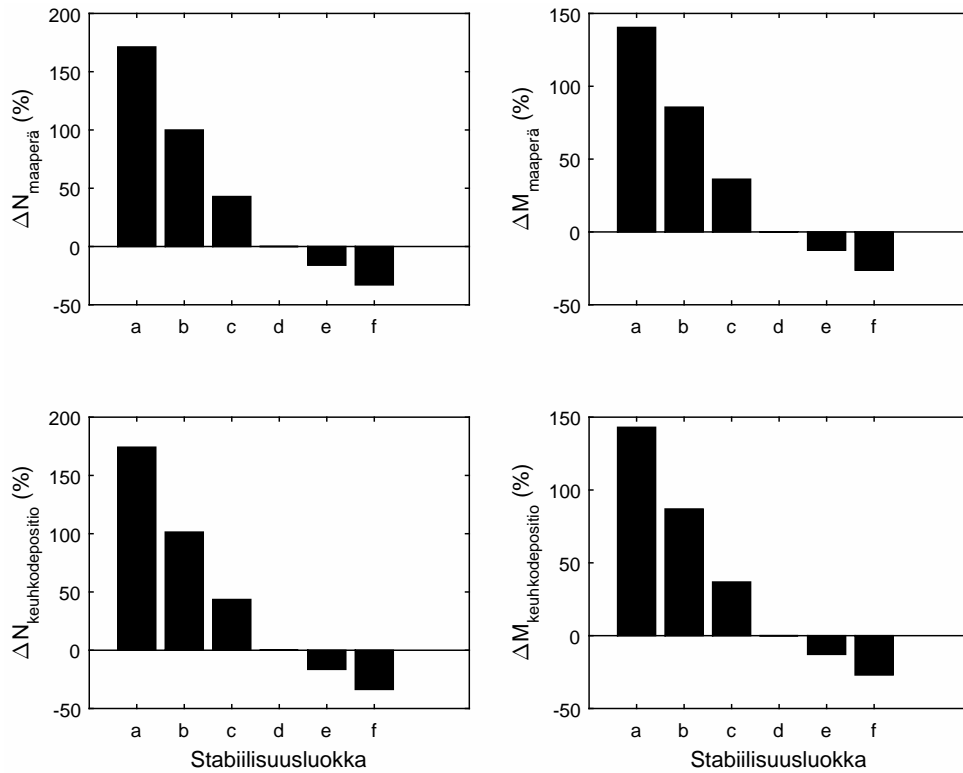
**Kuva A.7** Tiheyden vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositoituvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



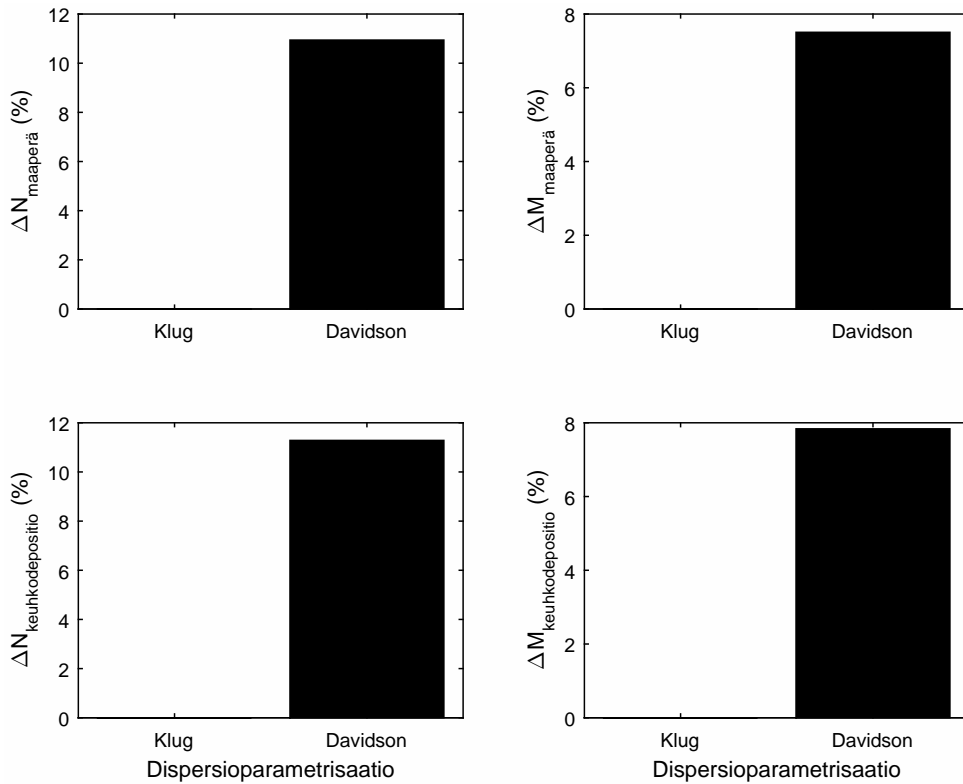
**Kuva A.8** Muototekijän vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodesoituvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



**Kuva A.9** Tuulen nopeuden vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodesoituvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.

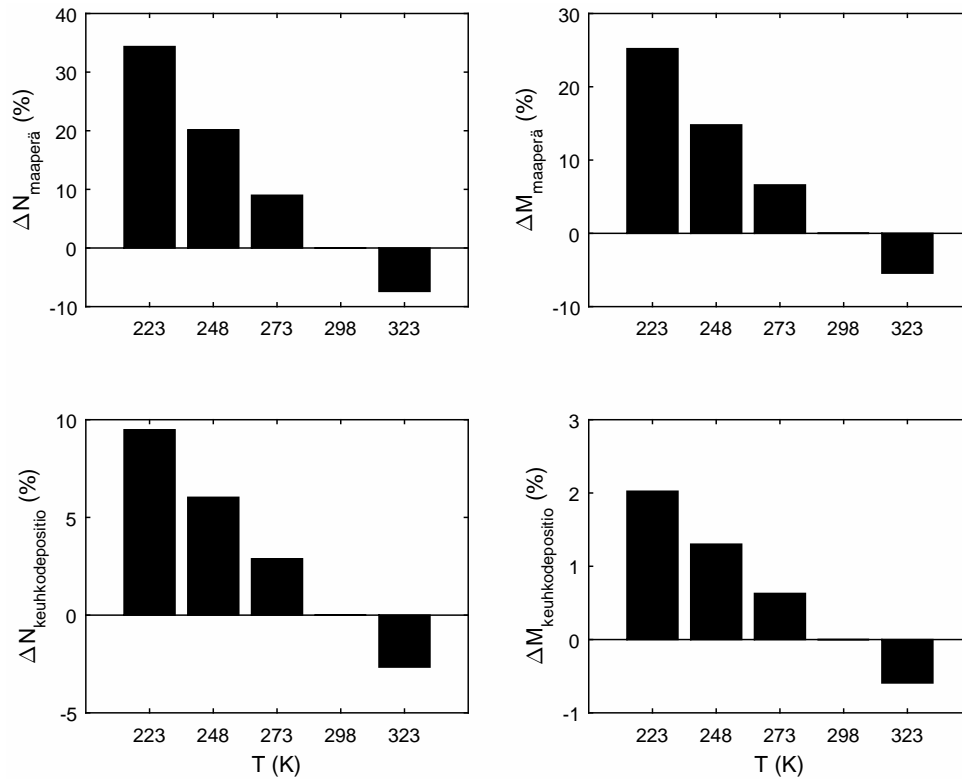


**Kuva A.10** Stabiilisuusluokan vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositiokuvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.



**Kuva A.11** Dispersioparametrisaation vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodepositiokuvaan nanohiukkasten lukumäärään ja massaan etäisyydellä 200 m lähteestä.





**Kuva A.12** Ilman lämpötilan vaikutus depositiosta johtuvaan maaperän lukumäärä- ja massapitoisuuteen sekä keuhkodespositiivaan nanohiukkasten lukumäärään ja massa-  
etäisyydellä 200 m lähteestä.