TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

NANOMATERIAALIJÄTE JA SEN KÄSITTELY SUOMESSA

Kandidaatintyö

Tarkastaja: Yliopisto-opettaja Marja Palmroth

TIIVISTELMÄ

KAISA JÄRVINEN: Nanomateriaalijäte ja sen käsittely Suomessa
Nanomaterial waste and its management in Finland
Tampereen teknillinen yliopisto
Kandidaatintyö, 31 sivua, 2 liitesivua
Kesäkuu 2018
Ympäristö- ja energiatekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma
Pääaine: Bio- ja ympäristötekniikka
Tarkastaja: Marja Palmroth

Avainsanat: jätteenkäsittely, nanomateriaali, nanomateriaalijäte, terveysvaikutukset

Nanomateriaali on materiaali, jonka yksi tai useampi ulottuvuus on 1–100 nm, ja joka on syntynyt luonnollisesti, prosessin sivutuotteena tai valmistettu tarkoituksellisesti. Nanomateriaaleja sisältävät kaupalliset tuotteet lisääntyvät jatkuvasti, ja siten myös nanomateriaaleja sisältävä jäte (Waste Containing Nanomaterials, WCNM) lisääntyy. Viimeisen kymmenen vuoden aikana nanomateriaaleihin liittyvien patenttien ja tieteellisten artikkelien määrä on kasvanut noin 20 % vuosittain. Tänä päivänä nanomateriaaleja sisältävä jäte käsitellään samassa yhteydessä muiden jätteiden kanssa.

Tämä kirjallisuuskatsaus pyrkii vastaamaan tiedon puutteeseen nanomateriaaleja sisältävän jätteen käsittelystä Suomessa. Nanomateriaalipitoinen jäte voi päätyä jätteenkäsittelyyn neljälle eri osa-alueelle; jätteen kierrätyslaitoksille, jätteenpolttolaitoksille, kaatopaikoille tai jäteveden käsittelylaitoksille. Työssä tarkastellaan myös ympäristöön päätyvien nanomateriaalien mahdollisia vaikutuksia ihmisiin ja muihin organismeihin. Työssä keskitytään erityisesti tiettyjen nanomateriaalien määrään, ympäristövaikutuksiin sekä käyttäytymiseen jätehuollossa. Koko kirjallisuuskatsauksen läpi pyritään selvittämään tulevaisuuden näkymiä.

Kirjallisuuskatsauksen tavoitteena on lisäksi selvittää, mitä puutteita nanomateriaalijätteen käsittelyssä on tällä hetkellä. Tutkimus osoittaa, että esimerkiksi nanomateriaalien valmistusmäärästä maailmassa ei ole tarkkaa tietoa. Tästä syystä ei ole mahdollista tietää, paljonko nanomateriaaleja vapautuu ympäristöön elinkaaren aikana, ja paljonko nanomateriaalijätettä on tavallisen jätteen seassa. Todettiin, että lisää tutkimusta ja käytäntöjen yhtenäistämistä tarvittaisiin esimerkiksi nanomateriaalien määritysmenetelmien saralla.

Työn tavoitteena on myös selvittää, miten nanomateriaaleja sisältävää jätettä muodostuu, erityisesti kuluttajatuotteista. Yleisin kuluttajatuoteryhmä nanomateriaaleille on terveys- ja kuntoilutuotteet (50 %). Tarkasteltiin neljää nanomateriaalia joista on saatavilla eniten tietoa; nano-titaanidioksidi (nano-TiO_2), nano-sinkkioksidi (nano-ZnO), nanohopea (nano Ag) sekä hiilinanoputket (CNT). Kyseiset nanomateriaalit päätyvät jätehuollossa useimmiten jäteveden käsittelyyn (61 %), sitten kierrätykseen (23 %), polttoon (6 %) ja kaatopaikalle (3 %). Loput, noin 7 %, vapautuu ympäristöön elinkaaren aikana eli joko pintaveteen, maahan tai ilmaan. Nanomateriaalijätteen kierrätyksen saralla tulisi merkittävästi lisätä tutkimusta. Myös esimerkiksi nanomateriaalien yhteisvaikutukset muiden ympäristömyrkkyjen kanssa ovat tärkeä tulevaisuuden tutkimuksien kohde, sillä on huomattu, että nanomateriaalit voivat toimia ympäristömyrkkyjen kuljettajina.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. NANOMATERIAALIT YLEISESTI 3
2.1 Nanomateriaalien luokittelu 4
2.2 Nanomateriaalien määrä 5
2.3 Nanomateriaaleja sisältävät kuluttajatuotteet 8
2.3.1 Tiettyjen nanomateriaalien käyttö kuluttajatuotteissa 11
3. NANOMATERIAALIEN TERVEYSVAIKUTUKSET 13
3.1 Vaikutukset ihmiseen 13
3.2 Vaikutukset ympäristöön 15
3.3 Tiettyjen nanomateriaalien terveys- ja ympäristövaikutusten arviointi 16
4. NANOMATERIAALIT JÄTEVIRROISSA 17
4.1 Jätevirrat Suomessa 17
4.2 Nanomateriaalipitoisen jätteen synty ja käsittely 20
4.2.1 Tiettyjen nanomateriaalien käyttäytyminen jätehuollossa 21
5. YHTEENVETO 26
LÄHTEET 28

LIITE 1: TUOTEKATEGORIAT JA PROSENTTIOSUUDET

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CNT	Carbon Nanotube, Hiilinanoputki
ENM	Engineered nanomaterial, Synteettinen nanomateriaali
Nano-TiO_2	Nano-titaanidioksidi
Nano-ZnO	Nano-sinkkioksidi
Nano Ag	Nanohopea
MWCNT	Multi-walled Carbon Nanotube, Moniseinäinen hiilinanoputki
WCNM	Waste Containing Nanomaterials, Nanomateriaaleja sisältävä jäte, Nanomateriaalijäte

1. JOHDANTO

Nanomateriaali on materiaali, jonka yksi tai useampi ulottuvuus on 1–100 nm ja joka on syntynyt luonnollisesti, prosessin sivutuotteena tai valmistettu tarkoituksellisesti. Nanomateriaalihiukkaset voivat olla vapaana, agglomeroituneina tai aggregoituneina. Hiukkasista vähintään 50 % tulisi olla kokoluokkaa 1-100 nm lukumäärässä laskettuna, että materiaali luokitellaan nanomateriaaliksi. Erityistä huolta aiheuttavissa tapauksissa, kuten esimerkiksi ympäristön tai terveyden nimissä, pienempi osa hiukkasista, 1–50 %, voi olla mainittua kokoluokkaa. (Komission suositus 2011/696/EU)

Nanomateriaalille on useita rinnakkaistermejä. Yleisimmin käytetty rinnakkaistermi on nanohiukkanen, jonka kaikki ulottuvuudet ovat määritelmän mukaan alle 100 nm (Nanoparticles 2012). Työssä käytetään termiä nanomateriaali, joka on yläkäsite sisältäen nanohiukkasten lisäksi myös mm. nanolangat, nanokuidut ja nanolevyt. Luonnollisesti syntyneitä, prosessin sivutuotteena tai tarkoituksellisesti valmistettuja nanomateriaalihiukkasia on useimmilla mittausmenetelmillä mahdotonta erottaa toisistaan. (Sillanpää *et al*. 2014) Tässä työssä erityisen huomion kohteena on kuitenkin synteettiset nanomateriaalit (Engineered nanomaterials, ENMs), jota käytetään synonyyminä tarkoituksellisesti valmistetuille nanomateriaaleille.

Jätehierarkian mukaisesti ensisijaisesti jätteen syntyä tulisi ehkäistä, toissijaisesti valmistella uusiokäyttöön, sitten kierrättää, hyödyntää muutoin esimerkiksi energiana ja viimeisenä vaihtoehtona loppukäsitellä. Jätehierarkian periaatteista voidaan kuitenkin poiketa, jos ympäristön kannalta paras mahdollinen lopputulos saadaan muulla tavalla. (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/98/EY) Nanomateriaaleja sisältävät kaupalliset tuotteet lisääntyvät jatkuvasti, ja siten myös nanomateriaaleja sisältävä jäte (Waste Containing Nanomaterials, WCNM) lisääntyy. Tänä päivänä nanomateriaaleja sisältävä jäte käsitellään samassa yhteydessä muiden jätteiden kanssa. (Nanomaterials in waste streams 2016)

Nanomateriaalipitoinen jäte voi päätyä jätteenkäsittelyyn neljälle eri osa-alueelle; jätteen kierrätyslaitoksille, jätteenpolttolaitoksille, kaatopaikoille tai jäteveden käsittelylaitoksille (Nanomaterials in waste streams 2016). Tämän lisäksi nanomateriaalipitoinen jäte voi päätyä ympäristöön; joko pintaveteen, ilmaan tai maahan. Jätteen päätyminen eri osa-alueille riippuu monista seikoista, ja erityisesti nanomateriaaleja sisältävien kuluttajatuotteiden loppusijoitus on pitkälti kuluttajan vastuulla.

Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena hyödyntäen tutkimusartikkeleita, kirjoja, verkkosivuja sekä tilastoja suomen ja englannin kielillä. Työ pyrkii vastaamaan tiedon puutteeseen nanomateriaaleja sisältävän jätteen käsittelystä Suomessa. Työn tavoitteena on saada kokonaiskuva nanomateriaalitutkimuksen nykytilasta nanomateriaalipitoisen jätteen saralla. Työssä selvitetään, miten nanomateriaaleja sisältävää jätettä muodostuu, erityisesti kuluttajatuotteista. Lisäksi selvitetään, miten nanomateriaalijätettä käsitellään ja mihin nanomateriaalit lopulla päätyvät. Työssä tarkastellaan myös ympäristöön päätyvien nanomateriaalien mahdollisia vaikutuksia ihmisiin ja muihin organismeihin. Koko kirjallisuuskatsauksen läpi pyritään selvittämään tulevaisuuden näkymiä ja nykytiedon puutteita nanomateriaalijätteeseen liittyen, sillä ala on voimakkaasti kehittyvä. Kirjallisuuskatsauksen ulkopuolelle on jätetty aerosolihiukkaset.

Kirjallisuuskatsauksessa esitellään ensin luvussa 2 nanomateriaalien luokittelua, arvioita nanomateriaalien määrästä ja tulevista kehityssuunnista sekä sovelluskohteita. Tämän avulla pyritään saamaan kokonaiskuva nanomateriaalien käytön laajuudesta. Luvussa 3 selvitetään vaikutuksia ihmisen ja ympäristön terveydelle, jotta voidaan ymmärtää miksi tutkimusta nanomateriaalipitoisen jätteen käsittelyn saralla tulisi lisätä. Tämän jälkeen luvussa 4 perehdytään jätevirtoihin Suomessa, nanomateriaalien syntyyn ja käytöstä poistamiseen sekä tarkastellaan tiettyjen nanomateriaalien käyttäytymistä jätehuollossa Suomessa. Työn kaikilla osa-alueilla käsitellään tapauksen omaisesti erityisesti neljää nanomateriaalia; nano-titaanidioksidi (nano-TiO_2), nano-sinkkioksidi (nano-ZnO), nanohopea (nano Ag) sekä hiilinanoputket (CNT). Lopuksi kootaan yhteenveto luvussa 5.

2. NANOMATERIAALIT YLEISESTI

Nanomateriaalien määrä on kasvussa (Nanomaterials in waste streams 2016). Nanomateriaalien yleistyminen erityisesti viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana (Musee 2011) on todennäköisesti seurausta siitä, että nanomateriaaleilla on joitain ylivertaisia ominaisuuksia makrokoon materiaaleihin nähden (Simkó & Mattsson 2010). Nanomateriaalien kokonaismäärää on hankala arvioida.

Nanomateriaalien ominaisuuksia on tutkittu jonkun verran. On esimerkiksi todettu, että nanomateriaaleilla on suurempi pinta-ala kuin vastaavilla makrokoon materiaaleilla. Suuremman pinta-alan ansiosta nanomateriaaleilla on enemmän molekyylejä aineen pinnalla kuin tavallisilla makrokoon materiaaleilla, mikä voi mahdollistaa vuorovaikutuksen biologisten materiaalien kanssa. Lisäksi nanohiukkasia on lukumääräisesti enemmän massayksikköä kohden kuin tavallisia makrokoon materiaaleja, mikä voi mahdollistaa niiden levittymisen useampiin soluihin. (Simkó & Mattsson 2010) Jokaisella nanomateriaalilla on lisäksi erityisiä ominaisuuksia, kuten nanohopealla antibakteerisuus. Nanomateriaaleille tyypilliset ominaisuudet saattavat vaikuttaa nanomateriaalien terveellisyyteen ja turvallisuuteen. (Musee 2011)

Tieto nanomateriaalien määrästä on saatu lähinnä mallintamalla, ja todellisista systeemeistä ei ole saatavilla dataa (Musee 2011). Nanomateriaalien yhteydessä tulisi käyttää termiä kokojakauma, joka ilmoitetaan keskimääräisen koon ja keskihajonnan avulla. Tämän lisäksi tulisi ilmoittaa kuinka suuri osuus nanomateriaalista kappalemääränä kuuluu kokojakaumaan, koska pienessäkin massaosuudessa voi olla hyvin suuri määrä nanopartikkeleita. (Komission suositus 2011/696/EU) Tavallisten, makrokoon aineiden mittaamiseen käytetyt menetelmät eivät aina sovellu nanomateriaalien mittaamiseen (Nanomaterials in waste 2011). Eri mittausmenetelmillä ei välttämättä saada vertailukelpoisia tuloksia, joten olisi tärkeää kehittää yhtenäiset mittausmenetelmät erityisesti nanomateriaalien määrän ja koon mittaamiselle (Nanomaterials in the environment 2018). Mittausmetodien kehittäminen taas on hyvin aikaa vievä prosessi. Epävarmuuksien takia olisi tärkeää pitää tarpeettomat altistumiset minissä, ja mahdollisuuksien mukaan välttää nanomateriaalien päätyminen ympäristöön. (Nanomaterials in waste 2011)

Erilaisia nanomateriaaleja on lukuisia, ja niiden luokitteluun perehdytään luvussa 2.1. Tämän jälkeen tutkitaan nanomateriaalien määrää luvussa 2.2, ja arvioidaan tulevaisuuden kehityssuuntia mm. myönnettyjen patenttien ja tieteellisten artikkelien määrän avulla. Viimeisessä luvussa 2.3 nanomateriaaleihin kuluttajatuotteissa sekä keskitytään erityisesti tiettyihin nanomateriaaleihin luvussa 2.3.1.

2.1 Nanomateriaalien luokittelu

Nanomateriaaleja on yli 2000 erilaista (Nanomaterial registry 2014). Niiden ominaisuudet eroavat toisistaan merkittävästi, ja siksi on noussut tarve luokitella nanomateriaaleja. Yhtenäistettyä luokittelua ei kuitenkaan ole, joka voi aiheuttaa haasteita. Nanoteknologiat voidaan luokitella esimerkiksi kehittyneisyysasteen, eli sukupolven, mukaan. Tällä hetkellä nanoteknologia on keskittynyt ensimmäisen polven nanoteknologioihin, joita sanotaan myös passiivisiksi nanorakenteiksi. Tämä tarkoittaa sitä, että nanomateriaalin rakennetta kontrolloidaan molekyylitasolla, mutta tuote ei itsessään tee muutoksia ympäristöönsä, vaan muutokset ympäristöön saattavat johtua esimerkiksi fysikaalisesta rakenteesta. (The Four Generations of Nanotechnology 2017)

Näiden nanomateriaalien lisäksi on olemassa ns. toisen sukupolven nanomateriaaleja, jotka ovat aktiivisia nanorakenteita. Se tarkoittaa, että ne voivat tehdä muutoksia ympäristöönsä. (The Four Generations of Nanotechnology 2017) Toisen sukupolven nanomateriaaleja tutkitaan kiivaasti, ja niitä voidaan käyttää esimerkiksi lääkeaineiden kohdennettuun kuljetukseen (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012). Kolmannen sukupolven nanomateriaalit ovat nanomateriaalisysteemeitä, joka voisi tarkoittaa esimerkiksi nanokoneita jotka tuottavat molekyylejä. Neljäs ja tämän hetkisen tiedon mukaan viimeinen nanomateriaalien sukupolvi on molekulaariset nanomateriaalisysteemit. Tällä tasolla nanokoneet voisivat tuottaa molekyylejä, joilla on tietty rakenne molekyylitasolla. Nämä kaikki ovat vielä hyvin varhaisessa kehitysvaiheessa. (The Four Generations of Nanotechnology 2017)

Tällä hetkellä yleisimmät, ensimmäisen polven nanomateriaalit, voidaan lisäksi luokitella neljään luokkaan esimerkiksi kemiallisen koostumuksen ja fysikaalisen rakenteen perusteella; hiilipohjaiset nanomateriaalit, dendrimeerit, metalli- ja metallioksidipohjaiset nanomateriaalit sekä kvanttipisteet. Hiilipohjaiset nanomateriaalit ovat molekyylejä jotka koostuvat pääasiassa hiilestä. Ne on muotoiltu esimerkiksi pallon, ellipsoidin tai putken muotoon ja niille ominaista on vahva rakenne, hyvä sähkönjohtavuus ja lämpöominaisuudet. Esimerkiksi fullereenit, hiilinanokuidut ja hiilinanoputket (carbon nanotubes, CNT) ovat hiilipohjaisia nanomateriaaleja. (Exposure Assessment Tools by Chemical Classes – Nanomaterials 2015)

Dendrimeerit koostuvat usein amiini- ja amidirakenteista eli typestä, vedystä ja hiilestä, sekä amidirakenteen tapauksessa myös hapesta. Ne ovat rakenteeltaan yleensä pallomaisia toistuvasti haaroittuvia molekyylejä joiden sisälle muodostuu ontelo. Niille ominaista on kyky pyydystää sisäänsä partikkeleita, ja siksi mahdollisia sovelluskohteita ovat mm. pinnoitteet, ympäristön puhdistus sekä biolääketiede. (Exposure Assessment Tools by Chemical Classes – Nanomaterials 2015)

Metalli- ja metallioksidipohjaiset nanomateriaalit koostuvat täysin tai osittain yhdestä tai useammasta metallista, ja ovat yleensä pallomaisia. Ne omaavat erityisiä optisia, termisiä,

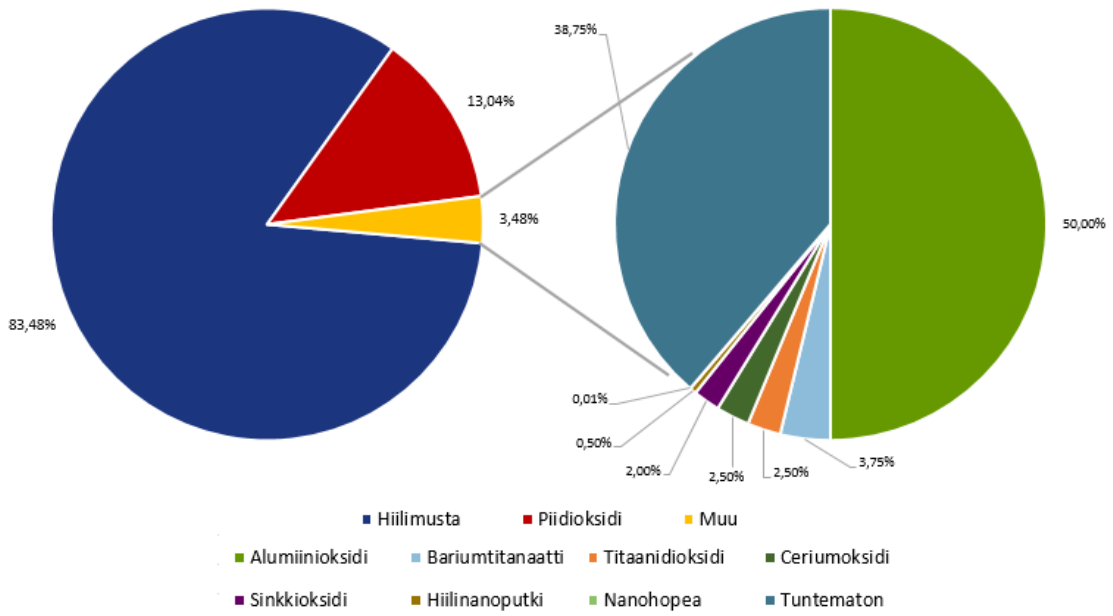
magneettisia, johtavuus-, hapettavuus- tai pelkistävyysominaisuuksia. Niitä käytetään mm. lääkkeiden kantaja-aineina ja antibakteerisina pinnoitteina sekä puolijohteina. Esimerkiksi nano-titaanidioksidi (nano-TiO_2), nano-sinkkioksidi (nano-ZnO) sekä nanohopea (nano Ag) ovat metalli- ja metallioksidipohjaisia nanomateriaaleja. (Exposure Assessment Tools by Chemical Classes – Nanomaterials 2015)

Neljäs nanomateriaaliluokka on kvanttipisteet, jotka ovat puolijohteita koostuen joko metallikomplekseista, selenidistä tai sulfideista. Niitä käytetään optisten ja elektronisten ominaisuuksiensa ansiosta mm. LED-valoissa, aurinkokennoissa ja solujen ja molekyylien kuvantamisessa. (Exposure Assessment Tools by Chemical Classes – Nanomaterials 2015)

2.2 Nanomateriaalien määrä

Nanomateriaalien tuotantomäärää on hyvin vaikeaa arvioida. Euroopan komission (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012) mukaan nanomateriaaleja myydään vuosittain noin 11,5 milj. tn. Tämä ei siis tarkoita todellista tuotantomäärää, koska esimerkiksi sivutuotteena valmistetut nanomateriaalit eivät sisälly arvioon. Arvio on myös kuusi vuotta vanha, ja todennäköisesti tuotantomäärät ovat muuttuneet, mutta virallista tietoa ei ole saatavilla aiheesta. Vielä vanhemman, vuoden 2010 tiedon mukaan, synteettisiä nanomateriaaleja valmistetaan 260 000–309 000 tn. (Keller *et al*. 2013)

Myytyjen nanomateriaalien määrästä suurin osa, noin 9,6 milj. tn on hiilimustaa, jota käytetään mm. auton renkaissa, maaleissa ja painoväreissä. Toiseksi suurin osa, noin 1,5 miljoonaa tn on piidioksidia, jota käytetään mm. sementissä ja lasin valmistuksessa. Myös markkina-arvon mukaan nousee esiin kaksi yleisintä nanomateriaalia, hiilimusta ja piidioksidi. (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012) Näiden voidaankin sanoa dominoivan markkinoita, kuten huomataan alla olevasta kuvasta (Kuva 1)



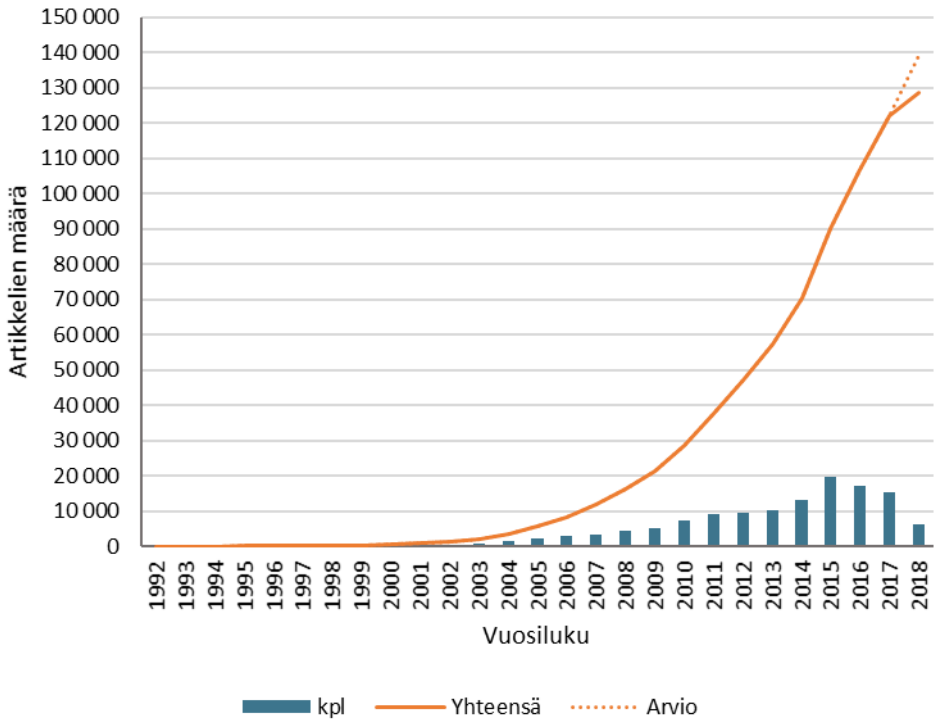
Kuva 1. *Kuvassa vasemmalla nanomateriaalien jakauma käytetyn materiaalin massan mukaan. Oikealla laajennettu vasemman kuvan Muu-osiota. Mukailtu lähteestä (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012)*

Muita kuin hiilimustaa ja piidioksidia myydään vuosittain yhteensä noin 0,4 milj. tn verran. Sovelluskohteita muille nanomateriaaleille on lukuisia, mutta yleisiä käyttökohteita nanomateriaaleille ovat mm. elektroniikka, kosmetiikka ja biolääketieteen applikaatiot. Yllä (Kuva 1) näkyvä Tuntematon-kategoria pitää sisällään suuren määrän hyvin pienissä määrissä käytettäviä nanomateriaaleja, joita hyödynnetään esimerkiksi tutkimuksessa. (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012)

Koska nanomateriaalien määrää on hankala arvioida, myös nanomateriaalien markkinoiden koon arviointi aiheuttaa haasteita. Business Wiren ($16.7 Billion Nanomaterials Market 2016) mukaan markkinoiden koko olisi noin 14,3 miljardia euroa. Euroopan komission (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012) mukaan vuosittainen 11,5 milj. tn myynti tarkoittaisi noin 20 miljardin euron markkina-arvoa.

Nanomateriaalien määrän kehityssuunnan arvioimiseksi selvitettiin nanomateriaaleihin liittyvien tieteellisten artikkelien määriä. Nanomateriaaleja on alettu tutkia vasta viimeisen parinkymmenen vuoden aikana, ja ensimmäinen artikkeli tiedonhakupalvelu Andorista löytyy vuodelta 1992. Andor on Tampereen teknillisellä yliopistolla käytössä oleva hakupalvelu. Työn rajallisen laajuuden vuoksi artikkeleita päätettiin hakea vain yhdestä tiedonhakupalvelusta, mikä saattaa kuitenkin vaikuttaa tulosten oikeellisuuteen. Alla (Kuva 2) nähdään Andorissa saatavilla olevien tieteellisten ja vertaisarvioitujen artikkelien määrä hakusanalla nanomaterial* vuosittain aikavälille 1.1.–31.12. Sinisellä olevat kappalemäärät ovat todellisia julkaistuja artikkeleita, ja oranssi viiva on vuosittainen summa kyseiseen vuoteen mennessä julkaistuista artikkeleista. Oranssilla

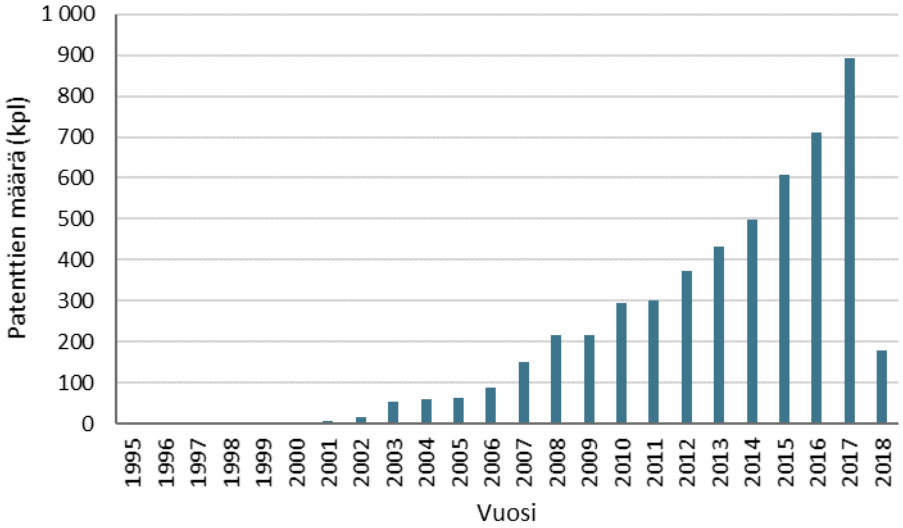
katkoviivalla oleva arvio on tehty alkuvuoden 2018 (15.05.2018 saakka) artikkelien julkaisutahdin perusteella. (Andor 2018)



Kuva 2. *Nanomaterial* haulla löytyvien artikkelien määrä Andor-tiedonhakupalvelussa vuodesta 1992 vuoteen 2018. Kuvassa on esitetty sinisillä palkeilla artikkelien määrä vuosittain, ja oranssilla viivalla artikkelien kumulatiivinen määrä. Oranssi katkoviiva on ennuste vuoden 2018 julkaisujen määrälle kevään julkaisutahdin perusteella. Tiedot haettu 15.5.2018. Mukailtu lähteestä (Andor 2018)*

Ensimmäinen tieteellinen artikkeli nanomateriaaleista on Andorin mukaan julkaistu vuonna 1992. Kuten yllä (Kuva 2) voidaan nähdä, artikkelien määrä on kasvanut kiihtyen tällä vuosituhannella. Viimeisen viiden vuoden aikana artikkeleista on julkaistu yli puolet. Arvion mukaan tänä vuonna voidaan saavuttaa 139 000 artikkelin kokonaismäärä. Vuonna 2015 on julkaistu eniten artikkeleita, lähes 20 000 kappaletta. Tämän jälkeen artikkeleita on ilmestynyt 15 000–16 000, ja myös tämän vuoden julkaisumäärä näyttäisi olevan samaa suuruusluokkaa tähän mennessä ilmestyneiden artikkeleiden perusteella. (Andor 2018)

Nanomateriaalien markkinoiden kasvun suuruutta on hankala arvioida. Patenttien määrän voidaan olettaa heijastavan keksintöjen määrää, joten voidaan olettaa, että myös markkinoiden koon trendi heijastuu patenttien määrään. Myönnettyjen patenttien määrää arvioitiin haulla patenttien hakupalvelu Espacenetistä (Kuva 3). Hakukenttään `Title or abstract´ syötettiin hakusana nanomaterial*. Haku suoritettiin vuosittain aikavälille 1.1.–31.12.



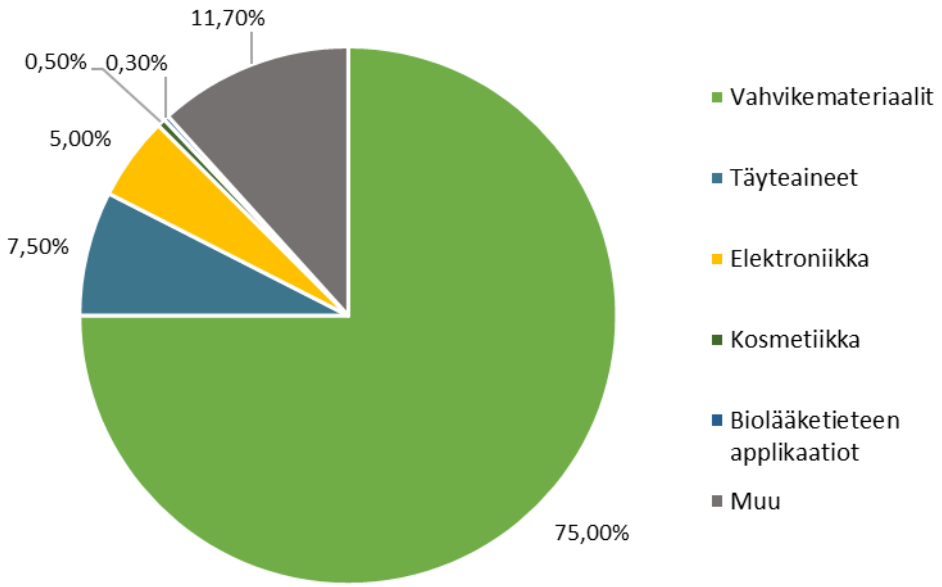
Kuva 3. *Hakusanalla nanomaterial* löytyneet patenttien määrät sinisellä vuosittain 1995-2018 Espacenetin hakumääritelmällä `Title or abstract´. Tiedot haettu 28.5.2018. Mukailtu lähteestä (Espacenet Patent search 2018)*

Ensimmäinen patentti nanomateriaaleihin liittyen on Espacenetin mukaan myönnetty vuonna 1995. Vuodesta 2000 vuoteen 2008 vuosittainen myönnettyjen patenttien määrän kasvu oli noin 35 %, kun taas julkaistujen artikkelien määrän vuosittainen kasvu samalla aikavälillä oli noin 20 % (Dang *et al*. 2010). Vuosina 2008–2017 julkaistujen artikkelien määrä kasvoi keskimäärin 18 % vuositahdilla, ja patenttien määrä kasvoi samalla aikavälillä keskimäärin 20 % vuositahdilla. Business Wiren ($16.7 Billion Nanomaterials Market 2016) mukaan nanomateriaalimarkkinoiden kasvu vuosina 2016–2021 on noin 20 % vuosittain. Jos oletetaan 20 % markkinoiden kasvu vuosittain Euroopan komission (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012) nanomateriaalien määrän arviosta alkaen, vuonna 2018 nanomateriaaleja myydään noin 34 milj. tn. Samalla kasvutahdilla viiden vuoden päästä, vuonna 2023, nanomateriaaleja myytäisiin noin 85 milj. tn. Vertailun vuoksi, esimerkiksi muoveja myytiin maailmalla vuonna 2017 noin 400 milj. tn (Qualman 2017).

2.3 Nanomateriaaleja sisältävät kuluttajatuotteet

Läheskään kaikkia kappaleessa 2.2 (Kuva 1) esitettyjä nanomateriaaleja ei ole saatavilla kuluttajille, vaan niitä käytetään esimerkiksi tutkimuksissa. Siksi tässä kirjallisuusselvityksessä tutkitaan, minkälaisia nanomateriaaleja kuluttajille on tarjolla. Euroopan (tai maailman) laajuista tuoterekisteriä nanomateriaaleja sisältäville kuluttajatuotteille ei ole saatavilla, ainakaan vielä, joten täysin kattavaa dataa ei ole saatavilla. Useilla jäsenmailla, kuten Ranskalla, Belgialla, Tanskalla, Norjalla ja Ruotsilla on kuitenkin erilaisia aloitteita, joilla kerätään tietoa synteettisistä nanomateriaaleista teollisuudelta. (National reporting schemes 2018)

Tässä työssä tutkittiin projektin *The project on emerging nanotechnologies* (Consumer products inventory 2013) tuottamaa tietoa kuluttajatuotteista jotka sisältävät nanomateriaaleja. Tuotteita on saatavilla 1 600, ja niiden määrä 25-kertaistui vuosien 2005 ja 2010 välillä. Kattavamman kuvan saamiseksi tulisi tutkia useampia tuoterekistereitä ja lähteitä, mutta työn laajuuden rajaamiseksi keskityttiin yhteen rekisteriin. Tämä saattaa aiheuttaa vääristymiä esimerkiksi nanomateriaaleja sisältävien kuluttajatuotteiden määrässä sekä jakaumassa. Nanomateriaalien markkina-arvon jakauma sovelluskohteen mukaan voidaan nähdä alla (Kuva 4). Kuvan Muu-kategoria pitää sisällään useita sovelluskohteita joiden markkina-arvo on melko pieni.

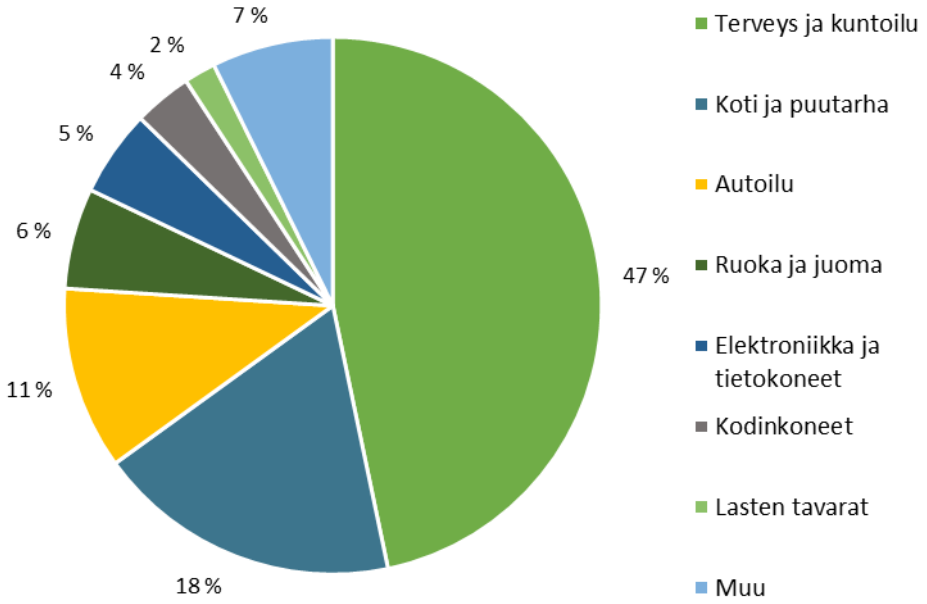


Kuva 4. *Nanomateriaalien markkina-arvon jakauma sovelluskohteen mukaan. Mukailtu lähteestä (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012)*

Merkittävä osaa nanomateriaaleista käytetään vahvikemateriaalina. Esimerkiksi suurissa määrissä käytetyt hiilimusta ja piidioksidi (Kuva 1) ovat yleisiä vahvikemateriaaleja. Yllä oleva kuva (Kuva 4) on kuitenkin jakauma sovelluskohteista markkina-arvon mukaan, ja hiilimustan ja piidioksidin arvo on pieni moniin muihin sovelluskohteisiin verrattuna. Esimerkiksi biolääketieteen applikaatioiden markkina-arvo on melko suuri verrattuna käytettyjen nanopartikkeleiden määrään. Biolääketieteen applikaatioissa käytetään useimmiten antimikrobisten ominaisuuksiensa ansiosta hopeaa esimerkiksi sairaalavaatetuksessa sekä kultananopartikkeleita lääketieteellisessä diagnostiikassa. (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012)

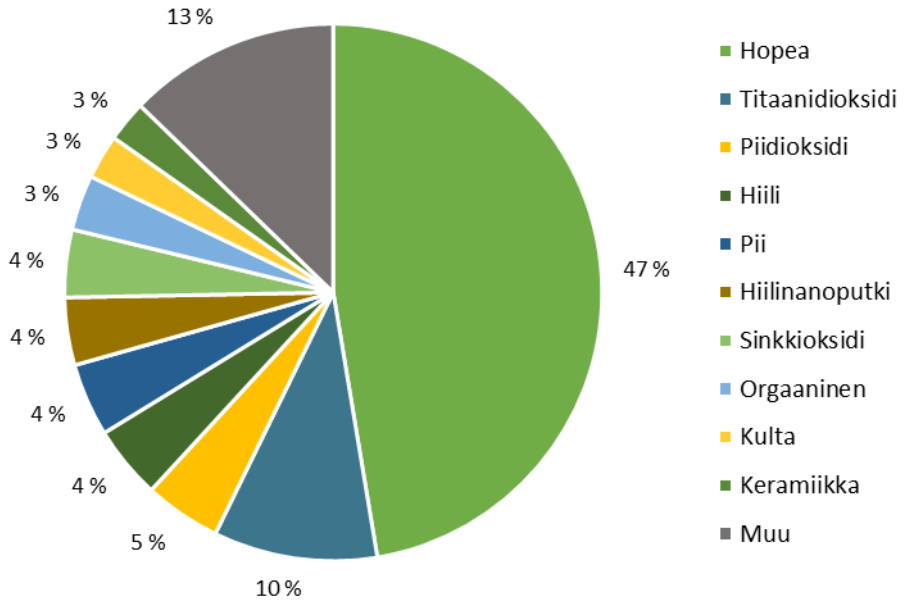
Alla (Kuva 5) nähdään kuluttajille saatavilla olevien tuotteiden kategorioita jotka sisältävät nanomateriaaleja. Lähes puolet saatavilla olevista 1 600 kuluttajatuotteesta on terveyteen ja kuntoiluun liittyviä tuotteita. Nämä eivät kuitenkaan ole todenmukaisia

kuvauksia nanomateriaalien käyttötarkoitusten tai materiaalien jakaumista, sillä tuotteiden valmistajat tai jälleenmyyjät ovat voineet itse ilmoittaa tuotteita listaukseen, eivätkä tiedot siten välttämättä ole luotettavia. Lisäksi listaus perustuu vapaaehtoisuuteen, eli kaikkia nanomateriaaleja sisältäviä tuotteita ei ole listattu. Listaus on kuitenkin suuntaa antava nanomateriaalien jakautumisesta kuluttajatuotteissa. (Consumer products inventory 2013)



Kuva 5. *Nanomateriaalia sisältävät tuotteet tuotekategorioittain. Mukailtu lähteestä (Consumer products inventory 2013)*

Kuten yllä (Kuva 5) huomataan, nanomateriaaleja on saatavilla useissa eri tuotekategorioissa. Hopeananokuituja käytetään yleisesti esimerkiksi urheiluvaatteissa, ja siksi ne ovat helposti saatavilla kuluttajille. Lähteen listaus on kuitenkin vanha, ja on hyvin todennäköistä, että kuluttajille saatavilla olevien nanomateriaalien määrä on lisääntynyt, ja myös tuotekategorioiden jakauma on voinut muuttua. Alla (Kuva 6) on esitetty nanomateriaalia sisältävät tuotteet käytetyn nanomateriaalin mukaan.



Kuva 6. *Nanomateriaalia sisältävät tuotteet käytetyn nanomateriaalin mukaan. Mukailtu lähteestä (Consumer products inventory 2013)*

Yllä olevan kuvan (Kuva 6) mukaan lähes puolessa 1 600 kuluttajatuotteesta on käytetty hopeaa, vaikka todellisuudessa niiden käyttö ei ole edes prosenttia kaikista nanomateriaaleista. (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012) Tämä kertoo lähteen (Consumer products inventory 2013) tiedon vääristymisestä, kun tuottajat saavat itse listata haluamansa tuotteet. Siksi olisikin tärkeää velvoittaa nanomateriaalien valmistajia ilmoittamaan tuotteista jotka sisältävät tai joiden valmistuksessa on käytetty nanomateriaaleja.

2.3.1 Tiettyjen nanomateriaalien käyttö kuluttajatuotteissa

Nanomateriaaleista eniten tietoa on saatavilla neljästä nanomateriaalista; nano-titaanidioksidista (nano-TiO_2), nano-sinkkioksidista (nano-ZnO), nanohopeasta (nano Ag) sekä hiilinanoputkista (CNT). Tästä syystä perehdytään kyseisten nanomateriaalien käyttöön kuluttajatuotteissa, ja myöhemmin tässä kirjallisuuskatsauksessa perehdytään kyseisten nanomateriaalien terveysvaikutuksiin sekä käyttäytymiseen jätehuollossa.

Erään lähteen mukaan (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012) Nano-TiO_2 on maailman 5. yleisin nanomateriaali 10 000 tn vuosittaisella käytöllä. Nano-ZnO on 7. yleisin nanomateriaali maailmalla 8 000 tn käytöllä, CNT on 8. yleisin 2 000 tn käytöllä ja nanohopeaa käytetään noin 20 tn maailmalla vuosittain. Yhteensä nämä yltävät vain 0,17 %:iin koko maailmalla käytetyistä nanomateriaaleista hiilimustan ja piidioksidin erittäin suurien käyttömäärien takia. Nämä määrät ovat kuitenkin hyvin todennäköisesti kasvaneet lähteen julkaisun jälkeen, eikä tietoa siksi voida pitää täysin luotettavana. Esimerkiksi Musee (2011) kirjallisuuskatsauksessa arvioi TiO_2 tuotannon

ylittävän 10 000 tn jo 2011, ja nanohopean tuotanto voi olla vuonna 2018 jopa 1 000 tn vuosittain (Giese *et al*. 2018)

Nanomateriaaleilla on lukuisia käyttökohteita, ja tässä listataan vain kolme yleisintä käyttökohdetta kullekin tutkituista nanomateriaaleista. Lisätietoa kyseisten nanomateriaalien käyttökohteista on saatavilla Liitteessä 1. Näistä nano-TiO_2 ja nano-ZnO käytetään yleensä kosmetiikassa. Nano-TiO_2 kolme yleisintä käyttökohdetta ovat kosmetiikka (59,4 %), maalit (8,9 %) sekä kuluttajaelektroniikka (6,9 %). Nano-ZnO kolme yleisintä käyttökohdetta taas ovat kosmetiikka (82,6 %), maalit (14,3 %) sekä muovit (2,0 %). Nanohopean kolme yleisintä käyttökohdetta ovat kuluttajaelektroniikka (38,1 %), tekstiilit (25,1 %) sekä kosmetiikka (10,2 %). Hiilinanoputkia taas käytetään hyvin yleisesti komposiiteissa (84,1 %), ja lisäksi energiantuotannossa (9,1 %) sekä kuluttajaelektroniikassa (3,1 %). (Caballero-Guzman *et al*. 2015)

Kaikkia neljää tarkasteltua nanomateriaalia käytetään kuluttajaelektroniikassa. Lisäksi kosmetiikkaan käytetään kolmea neljästä tarkastelun nanomateriaaleista, ja maaleja kahteen. Tämän perusteella ei kuitenkaan ole mielekästä tehdä laajemmin päätelmiä nanomateriaalien yleisimmistä sovelluskohteista, sillä yhteensä ne muodostavat hyvin pienen osan kaikista maailmalla myydyistä nanomateriaaleista. Kattavampi kuva nanomateriaalien tuotekategorioista esitettiin Kuvassa 5.

3. NANOMATERIAALIEN TERVEYSVAIKUTUKSET

Myös altistuminen nanomateriaaleille lisääntyy jatkuvasti. Uuden tutkimustiedon valossa nanomateriaalit eivät ole niin harmittomia ihmisille ja muille eliöille kuin alun perin uskottiin, sillä nanomateriaalien kuviteltiin käyttäytyvän samoin kuin vastaavien makrokoon materiaalien (Musee 2011). Tätä uutta uhkaa varten on kehittynyt toksikologiaan uusi haara, nanotoksikologia, jossa tutkitaan erityisesti nanomateriaalien vaikutusta eläviin organismeihin (Toxicology - Oxford Reference 2015). Tässä luvussa esitelläänkin nanomateriaaleihin liittyviä terveysriskejä ihmisen ja ympäristön kannalta. Lopuksi esitellään vielä tiettyjen nanomateriaalien terveys- ja ympäristövaikutuksien tutkimusta.

Yksi suurimmista haasteista on alan nopea kasvu, ja tutkimustiedon vähyys todellisista terveysvaikutuksista. Turvallisen käytön varmistaminen onkin osoittautunut erittäin haasteelliseksi ja aikaa vieväksi. Tämä ei kuitenkaan poista teollisuuden vastuuta turvallisten aineiden käytössä. (ECHA strategy on substances in nanoforms 2017)

On huomattu, että yleensä käytetty massa per tilavuus -muodossa annettu myrkyllisyys ei todennäköisesti ole käyttökelpoinen nanomateriaalien kohdalla, sillä niiden myrkyllisyys riippuu monista muistakin suureista, kuten muoto, koko ja pinta-ala. Yhtenäisten mittausmenetelmien kehittäminen olisikin annos-konseptin kehittämisen kannalta olennaista. Myös altistumistieto on puutteellista, ja erityisesti tutkimustietoa tarvitaan akuuteista korkeista annoksista sekä kroonisista matalista annoksista. (Musee 2011)

Nanomateriaaleille tyypillisiä ominaisuuksia esiintyy yleensä, kun hiukkasten koko on alle 30 nm. Kuitenkin nanomateriaalit määritellään siten, että yksi tai useampi ulottuvuus on 1-100 nm, eli yläraja on korkeampi turvallisuusperiaatteen vuoksi. (Sillanpää 2014) Tämä osoittaa, että Euroopan komissio on noudattanut varovaisuusperiaatetta jo määritelmää laatiessa ainakin jossain määrin, vaikka muuten sääntely on vielä hataraa. Vaikuttaa kuitenkin siltä, että riskien tutkimuksen on mahdotonta pysyä mukana applikaatioiden tutkimuksen tahdissa (Nanomaterials in waste 2011)

3.1 Vaikutukset ihmiseen

Ihminen voi joutua nanomateriaalien kanssa kontaktiin tahattomasti monissa olosuhteissa, esimerkiksi työpaikalla tai ympäristössä liikkuessa (Nanomaterials in waste 2011). Myös kuluttajatuotteet sisältävät nanomateriaaleja enenevissä määrin. Nanomateriaali voi joutua ihmiskehoon hengitysteitse, iho- tai silmäkontaktissa, haavan kautta tai ruuansulatuksen mukana. Suurin osa tarkoituksellisesti valmistetuista

nanomateriaaleista päätyy ihmiskehoon hengityksen kautta. (Simkó & Mattsson 2010) Siksi merkittävimmät altistuksen rajoittamistoimet keskittyvät hengitysaltistuksen minimointiin, kuten esimerkiksi pyrkimällä vähentämään altistuvien määrää ja altistusaikaa, noudattamalla hyvää siisteyttä, sekä pesemällä käsiä sen jälkeen, kun nanomateriaalien kanssa on oltu kontaktissa. Lisäksi työpaikoilla käytetään henkilökohtaisia suojaimia. (Pääkkönen 2015)

Useimmat nanomateriaalit ovat ihmiskehossa biohajoavia vaihtelevilla aikaväleillä. Kaikki nanomateriaalit eivät kuitenkaan hajoa aineenvaihdunnassa, vaan ne voivat poistua kehon eritteiden mukana tai kerääntyä esimerkiksi rasvakudokseen. (Simkó & Mattsson 2010)

Aivoverieste on aivoissa kiertävän veren ja aivojen välillä oleva puoliläpäisevä kalvo. Kalvon läpi kulkeutuu muun muassa rasvaliukoisia molekyylejä, valkosoluja, erillisten kuljetusjärjestelmien avulla sokereita ja aminohappoja sekä pienikokoisia molekyylejä kuten happea ja hiilidioksidia. (Daneman & Prat 2015) On mahdollista, että pienimmät, noin 4–6 nm kokoluokkaa pienemmät nanomateriaalit voisivat myös läpäistä aivoveriesteen. Tämä aiheuttaa haasteita nanomateriaalien turvallisuuden varmistamiselle, mutta toisaalta luo mahdollisuuksia esimerkiksi lääketeollisuudelle. Lääketeollisuudessa haasteena on usein se, että lääkevalmisteet eivät voi vaikuttaa aivoissa koska eivät läpäise aivoveriestettä, ja siksi nanomateriaalin käyttäminen lääkkeen kantaja-aineena voisi hyödyttää aikaisemmin saavuttamattomissa olleita kudoksia. (Simkó & Mattsson 2010)

Nanomateriaaleilla on todettu olevan vaikutusta hengityselimistön toimintaan, sydän- ja verenkiertoelimistöön sekä keskushermostoon (Delfino *et al.* 2005; Kleinman *et al.* 2008). Nanohiukkaset vaikuttavat muualle elimistöön pääasiassa kulkeutumalla verenkierron mukana. Nanohiukkaset voivat päätyä verenkiertoon diffuusion avulla tai keuhkorakkuloiden kaasunvaihdon kautta. Jotkut hiukkaset voivat tunkeutua verenkierrosta soluihin, ja siten vuorovaikuttaa soluorganellien kanssa, aiheuttaa hapetusstressiä, vaikuttaa solujen tiedonvaihtoreitteihin sekä vapauttaa sytokiineja ja vapaita radikaaleja. Näyttää kuitenkin siltä, että kulkeutuminen keuhkoista verenkiertoon keuhkorakkuloiden kaasunvaihdon muodossa on melko vähäistä, eikä se ylitä 5 %:ia keuhkorakkuloissa olevien nanohiukkasten määrästä. (Simkó & Mattsson 2010)

On myös huomattu, että morfologialtaan eli muodoltaan asbestinkaltaisilla nanomateriaaleilla, kuten moniseinäisillä hiilinanoputkilla (MWCNT), kuitumaisilla titaanidioksideilla sekä hopeananolangoilla on samankaltaisia vaikutuksia hengitettynä kuin asbestilla, kuten karsinogeenisyys ja myrkyllisyys (Poland *et al.* 2008; Hirano 2009; Oberdorster 2010). Kuitumaisiin nanomateriaaleihin tulisikin jatkossa kiinnittää tarkempaa huomiota mahdollisten haitallisten terveysvaikutusten välttämiseksi. Nanomateriaaleilla voi olla myös positiivisia terveysvaikutuksia, kuten nanohopean

antibakteerisuus sairaalavaatteissa (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012).

3.2 Vaikutukset ympäristöön

Monia nanomateriaaleja muokataan synteettisesti, esimerkiksi pinnoittamalla, vastaamaan tiettyyn käyttötarkoitukseen. Nämä muokatut nanomateriaalit voivat käyttäytyä eri lailla ympäristössä, vaikka olisivatkin pohjimmiltaan samaa materiaalia. Nanomateriaalien vaikutuksia ympäristöön on tutkittu vähemmän kuin vaikutuksia ihmiseen, mutta tällä hetkellä ympäristövaikutuksia tutkitaan kiivaasti. (Nanomaterials in the environment 2018) Nanomateriaalit voivat käyttäytyä eri tavoin levittyään ympäristöön, kuten liukenemalla, yhdistymällä, hapettumalla, pelkistymällä jne. (Keller *et al*. 2013) Jos esimerkiksi nanomateriaali on vesiliukoinen, se käyttäytyy todennäköisesti samalla tavalla kuin vastaava makro-kokoluokan materiaali vesiliuoksessa. Tämän takia nanomateriaalien fyysiset ja kemialliset ominaisuudet ovat tärkeä alku nanomateriaalien ympäristövaikutusten arvioimiseksi. (Nanomaterials in the environment 2018)

Nanomateriaalien ympäristövaikutusten arvioimiseksi tarvitaan myös tietoa nanomateriaalien mahdollisesta toksisuudesta, eri nanomateriaalien pitoisuuksista ympäristössä sekä todennäköisyydestä sille, että jokin ekosysteemissä altistuu niille. On tärkeää huomioida nanomateriaalien mahdollinen leviäminen ympäristöön koko nanomateriaalin elinkaaren ajalta. Ongelmia nanomateriaalien ympäristövaikutusten arvioinnissa saattaa ilmetä esimerkiksi nanomateriaalien pinnoitteiden kohdalla, sekä bioakkumulaatiossa eli nanomateriaalien kertymisessä organismeihin. (Nanomaterials in the environment 2018)

Vaikutusten arviointia ympäristöön ja eliöstöön hankaloittaa myös se, että synteettisten nanomateriaalien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet riippuvat niiden ympäristöstä. Siksi esimerkiksi nanomateriaalien eristäminen ympäristöstä tarkkailua ja laskentaa varten saattaa muuttaa niiden ominaisuuksia, joka voi aiheuttaa suuria virheitä laskennoissa. (Kammer *et al*. 2011) On mahdollista, että nanomateriaalit pystyisivät kuljettamaan muita aineita, kuten ympäristömyrkkyjä niiden huokoisuuden ja muiden ominaisuuksien ansiosta. Tämä todennäköisesti monimutkaistaa nanomateriaalien riskinarviointia. (Musee 2011)

Kahru & Duboutguier (2010) julkaisemassa kirjallisuuskatsauksessa on tarkasteltu nanomateriaalien myrkyllisyyttä eri eliöille; bakteereille, hiivoille, ripsieläimille, leville, sukkulamadoille, äyriäisille sekä kaloille. Erityisen herkiksi nanopartikkeleille osoittautuivat levät ja äyriäiset, mikä paljastaa näiden organismiryhmien haavoittuvuuden. Nanomateriaalit voidaan luokitella myrkyllisyyden mukaan neljään luokkaan; erittäin myrkyllinen, myrkyllinen, haitallinen, ei haitallinen. Kaikki tutkitut nanomateriaalit olivat tarkastelluille organismeille vähintäänkin haitallisia, jotkut jopa

erittäin myrkyllisiä. Tietoa kuitenkin tarvitaan sekä yksittäisistä organismeista, yhteisöistä että koko ekosysteemistä, jotta riskien arviointi ja lainsäädännön tarkentaminen olisi mahdollista. (Kahru & Dubourguier 2010)

3.3 Tiettyjen nanomateriaalien terveys- ja ympäristövaikutusten arviointi

Erään kirjallisuuskatsauksen (Sillanpää *et al*. 2014) mukaan ongelmia nanomateriaalien vaarojen arvioinnissa on useita. Esimerkiksi se, onko nanomateriaalin koko vaikuttava tekijä, on vielä epäselvää. Myös eri nanomateriaalien ja muiden ympäristömyrkkyjen yhteisvaikutuksista on hyvin vähän tietoa. Yleinen ongelma nanomateriaalien altistumiskokeissa on se, että ne on tehty melko korkeissa pitoisuuksissa eivätkä siten vastaa todellista tilannetta.

Nano-ZnO tutkimuksissa on selvinnyt, että haittavaikutukset ovat seurausta enimmäkseen liuenneesta sinkistä, ainakin maa- ja vesiympäristössä. On mahdollista, että ZnO nanohiukkaset voisivat päätyä solun sisälle, mutta siitä on myös toisen suuntaista tietoa. (Sillanpää *et al*. 2014) Vaikutusmekanismina haittavaikutuksissa on erityisesti happiradikaalien muodostumista sekä hiukkasten toimiminen ”Troijan hevosena” eli kuljettajana muille myrkyille (Musee 2011), sekä sinkin toksisuus eliöille (Sillanpää *et al*. 2014).

Nano-TiO_2 kohdalla on huomattu, että hiukkasten aggregoitumista ei ole huomioitu kaikissa tutkimuksissa. Vaikutusmekanismina jälleen happiradikaalien muodostuminen joka voi johtaa soluvaurioihin. Hiilinanoputkien eli CNT:n tutkimus on osoittautunut riippuvaiseksi testimenetelmien valinnasta. Vaikutuksia suurissa pitoisuuksissa on todettu monilla eliöillä, mutta altistuminen nähdään epätodennäköisenä. Ruuansulatuskanavaan päätyminen on yksi altistumisreitti, ja tämä tarkoittaisi myös mahdollisuutta rikastua ravintoketjussa ylöspäin mentäessä. (Sillanpää *et al*. 2014)

Nanohopean vaikutusmekanismit liittyvät enimmäkseen makrokoon hopean myrkyllisyyteen. Tämä voi tarkoittaa häiriöitä monissa elimistön toiminnoissa, kuten energian tuotannossa. On myös todettu, että nanohopean päällyste sekä vallitsevat ympäristön olosuhteet vaikuttavat sen muuntumiseen sekä liukenemiseen. (Sillanpää *et al*. 2014)

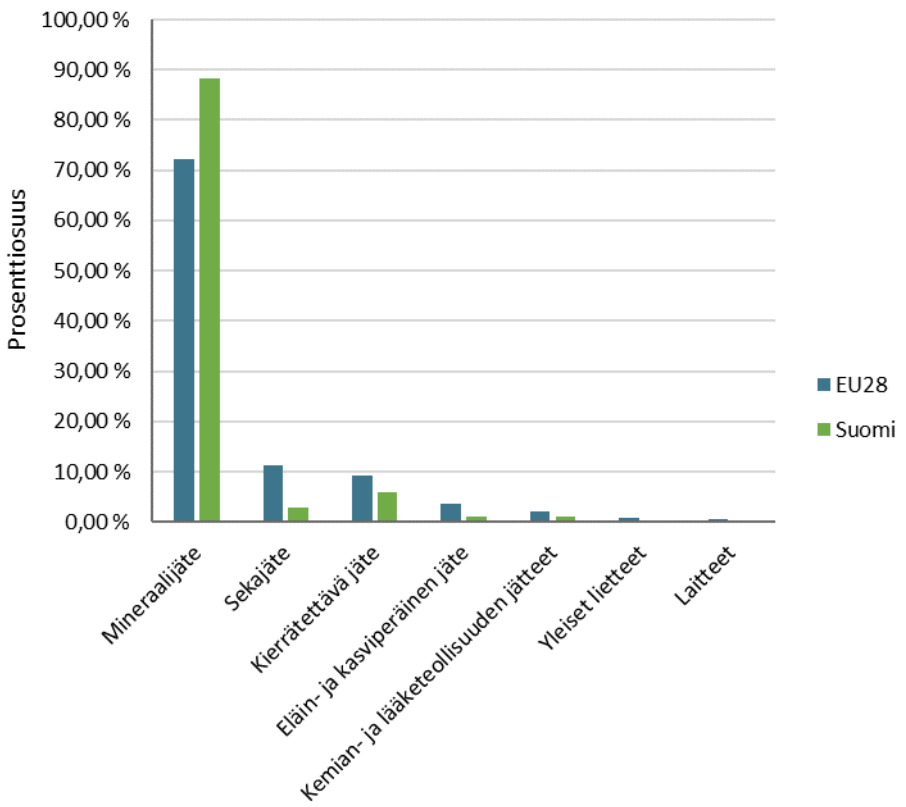
4. NANOMATERIAALIT JÄTEVIRROISSA

Nanomateriaaleilla on ylivertaisia ominaisuuksia niiden makrokoon vastaaviin materiaaleihin verrattuna. Nanomateriaaleilla on esimerkiksi massaan nähden hyvin suuri pinta-ala partikkelien pienen koon ansiosta. Siksi on hyvin todennäköistä, että nanojäte vaatii erikoisia jätteenkäsittelytoimia ympäristöriskien minimoimiseksi. (Musee 2011)

Jätteen käsittelyllä tarkoitetaan sen muokkaamista siten, että sitä voidaan hyödyntää esimerkiksi raaka-aineena tai energiaksi, sekä vaarattomaksi tekeminen ja loppusijoitus esimerkiksi kaatopaikalle. (Käsitteet ja määritelmät 2006) Nanomateriaalipitoisen jätteen käsittelytapa jätehuollossa riippuu siitä, mihin tuotekategoriaan valmistettu nanomateriaali kuuluu, ja mihin jätelajiin tämä kyseinen nanomateriaalityyppi päätyy (Adam & Nowack 2017). Tässä luvussa tutkitaan ensin jätevirtoja Suomessa, ja sen jälkeen nanomateriaalipitoisen jätteen syntyä ja tiettyjen nanomateriaalien käyttäytymistä jätehuollossa.

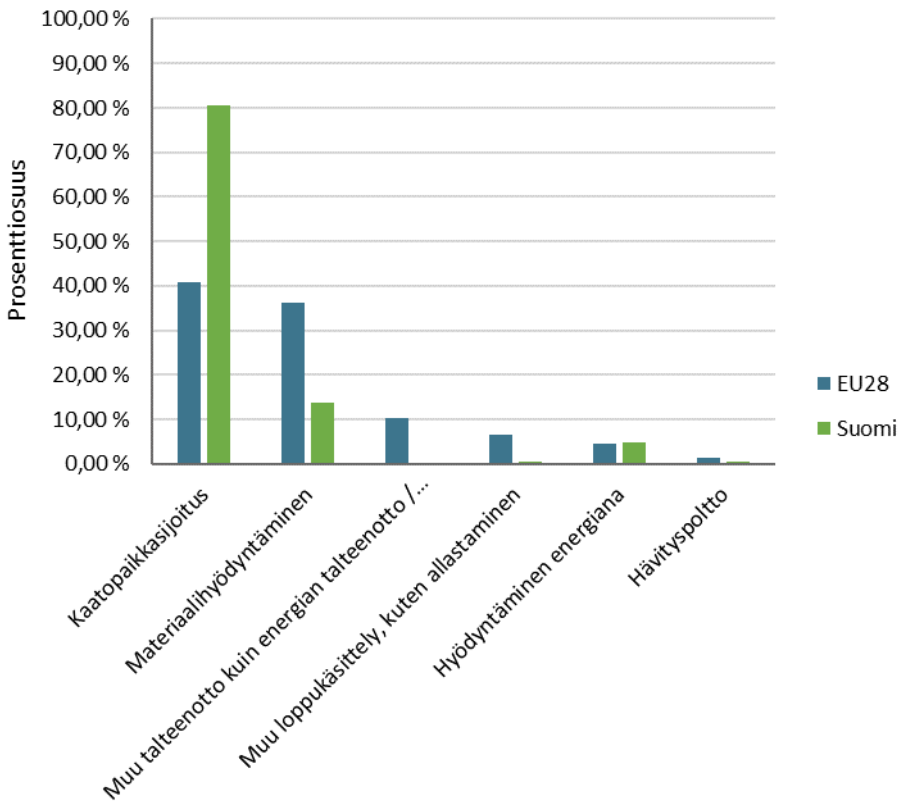
4.1 Jätevirrat Suomessa

Ennen kuin voidaan perehtyä nanomateriaaleja sisältäviin jätteisiin, joista saatu tieto on hyvin epävarmaa, tarvitaan ymmärrystä jätteenkäsittelyn kokonaiskuvasta. Tässä kappaleessa tutustutaan jätevirtoihin Suomen ja Euroopan viitekehyksessä. Vuonna 2014 EU28 maissa syntyi yhteensä noin 2,5 miljardia tn jätettä. Euroopan unionissa syntyneestä jätteestä Suomessa syntyi lähes 96 milj. tn eli noin 3,8 %. Alla (Kuva 7) on havainnollistettu jätteen syntyluokkien prosenttiosuuksia Euroopan unionin 28 maassa sekä Suomessa. Kierrätettävällä jätteellä tarkoitetaan syntypaikalla lajiteltua erilliskerättyä jätettä, joka aiotaan kierrättää. Jätteen kierrätyksellä tarkoitetaan muokkausta, jonka jälkeen jätettä voidaan hyödyntää raaka-aineena tai materiaalina. (Käsitteet ja määritelmät 2006)



Kuva 7. *Jätteen syntyluokat vuonna 2014 EU28-maissa ja Suomessa. Mukailtu lähteestä (Waste statistics – Statistics explained 2014)*

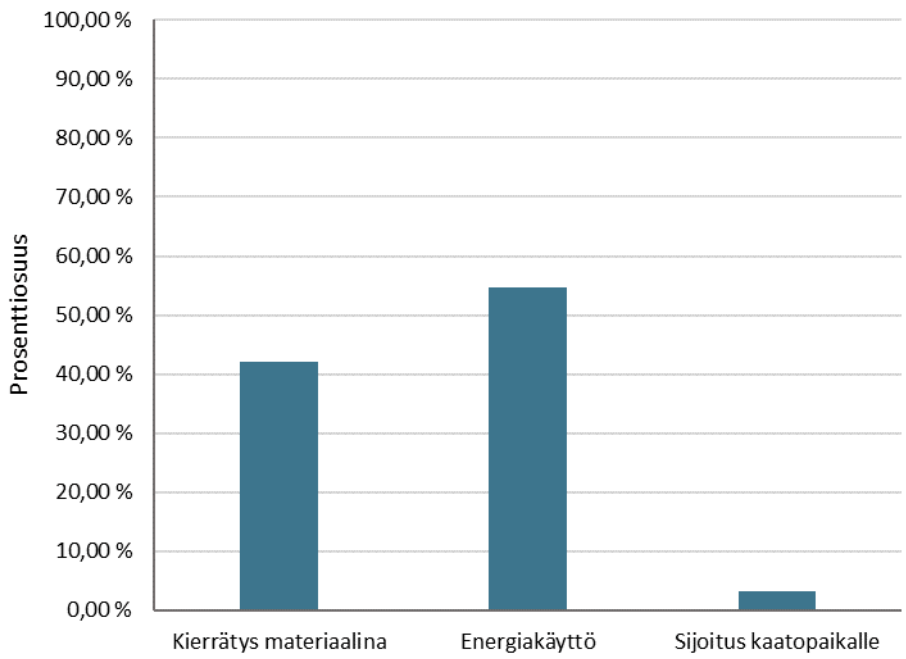
Suomessa syntyy mineraalijätettä enemmän kuin Euroopan unionin maissa keskimäärin. Mineraalijätettä syntyy esimerkiksi kaivoksissa louhinnan sivutuotteena. Myös käsittelymenetelmät eroavat Euroopan unionin ja Suomen kohdalla. Alla (Kuva 8) nähdään EU28 maiden sekä Suomen osuudet jätteiden käsittelymenetelmissä. Muulla tavoin käsittely saattaa tarkoittaa esimerkiksi käyttöä maantäyttöön tai meluvalleihin.



Kuva 8. *Jätteen käsittely menetelmittäin Euroopan unionissa ja Suomessa vuonna 2014. Mukailtu lähteestä (Waste statistics – Statistics explained 2014)*

Mineraalijätteen suhteellisesti suurempi osuus näkyy myös jätteen käsittelymenetelmissä, sillä Suomessa mineraalijäte sijoitetaan usein kaatopaikoille. Materiaalihyödyntäminen, eli kierrättäminen, on EU28 maissa yleisempää kuin Suomessa keskimäärin. Varsinkin käsittelymenetelmiä tulkittaessa tulee ottaa huomioon, että vuoden 2016 alusta tuli voimaan laki, joka kieltää jätteen viemisen kaatopaikoille tietyin ehdoin. Vuoden 2014 jälkeen Suomeen on myös valmistunut useita jätteenpolttolaitoksia, jotka vaikuttavat energian talteenoton osuuden suuruuteen hyvin merkittävästi. Tämä tarkoittaa, että yllä olevia kuvaajia tulisi tulkita varoen.

Uudempaa virallista tietoa Euroopan unionin taholta ei vielä ole saatavilla, mutta Kuva 9 voidaan nähdä suuntaa antava jakauma nykyisille yhdyskuntajätteen käsittelymenetelmille Suomessa. Yhdyskuntajäte sisältää kotitalouksissa syntyneen jätteen sekä kotitalousjätteisiin verrattavat jätteet esimerkiksi palvelualoilla. Teollisuusjäte taas kattaa tuotantojätteen jota syntyy teollisuuden toimialoilla, sekä energiantuotannon ja mineraalien kaivusta syntyvät jätteet. (Käsitteet ja määritelmät 2006) Ylemmät kuvat (Kuva 7 ja Kuva 8) sisältävät sekä yhdyskuntajätteen että teollisuusjätteen, kun taas uudempi tieto (Kuva 9) vuodelta 2016 sisältää vain yhdyskuntajätteen, joten tiedot eivät ole täysin vertailukelpoisia. Yhdyskuntajätteen kokonaismäärä on Suomessa vakiintunut noin 2,4–2,8 miljoonaan tonniin. Siitä suurin osa päätyy polttoon. (Jätetilasto 2016)



Kuva 9. *Yhdyskuntajätteen käsittelymenetelmät vuonna 2016. Mukailtu lähteestä (Jätetilasto 2016)*

Yhdyskuntajätteen ja teollisuusjätteen käsittely eroaa jonkun verran toisistaan. Teollisuusjätejakeita useammin kerätään erillisinä materiaalijakeina, kun taas kotitalouksista kerättävä yhdyskuntajäte kierrätetään vain osin. (Adam & Nowack 2017) Siten yllä olevaa Kuva 9 ei voida yleistää sekä yhdyskuntajätettä ja teollisuusjätettä kattavaksi, vaan on tyydyttävä virallisiin EU-tilastoihin (Waste statistics – Statistics explained 2014).

EU:ssa on vuoden 2017 lopulla tultu alustavaan sopuun uudesta jätedirektiivistä. Direktiivin tullessa voimaan tavoitteena olisi vähentää polttoon sekä kaatopaikoille menevää jätettä, ja edistää kiertotaloutta. Käytännössä tämä saattaisi tarkoittaa esimerkiksi yhdyskuntajätteen kierrätettävän osuuden nostoa 55 %:iin vuoteen 2025 mennessä, 60 %:iin vuoteen 2030 mennessä sekä 65 %:iin vuoteen 2035 mennessä. Tämä tarkoittaisi Suomen osalta erityisesti energiakäytön osuuden vähentämistä ja kierrättämisen lisäämistä. Lisäksi on mahdollista, että jätteiden kokonaismäärän määrän vähentämiselle tullaan asettamaan tavoitteita. (Levinen, 2017)

4.2 Nanomateriaalipitoisen jätteen synty ja käsittely

Ympäristön pitoisuuksien ja mahdollisen altistuksen arvioimiseksi tarvitaan tietoa mahdollisista nanomateriaalien päästöistä koko elinkaaren ajalta, aina luonnonvarojen käyttöönotosta raaka-aineiden ja komponenttien tuotantoon, kuljetuksiin, tuotteen käyttöön ja jätehuoltoon saakka. (Keller *et al*. 2013) Eräässä tutkimuksessa arvioitiin nanomateriaaleja vapautuvan ympäristöön tuotantovaiheessa 0–2 % tuotetuista nanomateriaaleista (Gottschalk & Nowack 2011), kun taas toisen arvion mukaan

nanomateriaaleja vapautui 0,1 – 2 % (Keller et al. 2013). Käyttövaiheessa nanomateriaalien vapautuminen ympäristöön riippuu suuresti nanomateriaalin applikaatiosta, esimerkiksi kosmetiikasta 75-95 % vapautuu ympäristöön, josta 90 % päätyy jäteveden käsittelylaitoksille. (Keller *et al*. 2013)

Jätettä voi vapautua ympäristöön joko tahattomasti (kaikissa elinkaaren vaiheissa) tai tuotteen käyttötarkoituksen mukaisesti. Sitä, miten paljon nanomateriaaleja siirtyy eri jätteenkäsittelyn osa-alueilta toiselle, ei ole lähdeaineiston perusteella selvitetty. Nykyisen tiedon mukaan (Gieset *et al*. 2018) jätteiden käsittelyvaiheessa ympäristöön päätyvien synteettisten nanomateriaalien määrä on merkityksetön, ja esimerkiksi 1 000 kertaa pienempi kuin vapautuminen ympäristöön käytön aikana.

Jätehierarkian (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/98/EY) mukaan jätteen syntyä tulisi ensisijaisesti ehkäistä. Nanomateriaalijätteen ehkäisemiseksi nanomateriaaleja tulisikin valmistaa harkiten. Jätehierarkian mukaan seuraavaksi tulisi valmistella uusiokäyttöön ja kierrättää. Nanomateriaalien uusiokäytön tai kierrätyksen mahdollisuuksia ei ole lähdeaineiston perusteella tutkittu. Ideaalitapauksessa nanomateriaalit suunnitellaan siten, että niiden uusiokäyttö ja kierrättäminen on mahdollisimman helppoa. Viimeisinä vaihtoehtoina jätehierarkian mukaan on hyödyntäminen energiana ja muu loppukäsittely. Nanomateriaalijätteen päätyminen kierrätykseen, polttoon ja muuhun loppukäsittelyyn riippuu siitä, mihin tuotekategoriaan nanomateriaaleja sisältävä tuote kuuluu, ja miten kyseinen tuote kuuluu lajitella. Uuden mahdollisen jätedirektiivin (Levinen 2017) voimaantullessa olisi tärkeää olla selvillä siitä, miten nanomateriaaleja pystytään kierrättämään ja käyttämään uudelleen.

4.2.1 Tiettyjen nanomateriaalien käyttäytyminen jätehuollossa

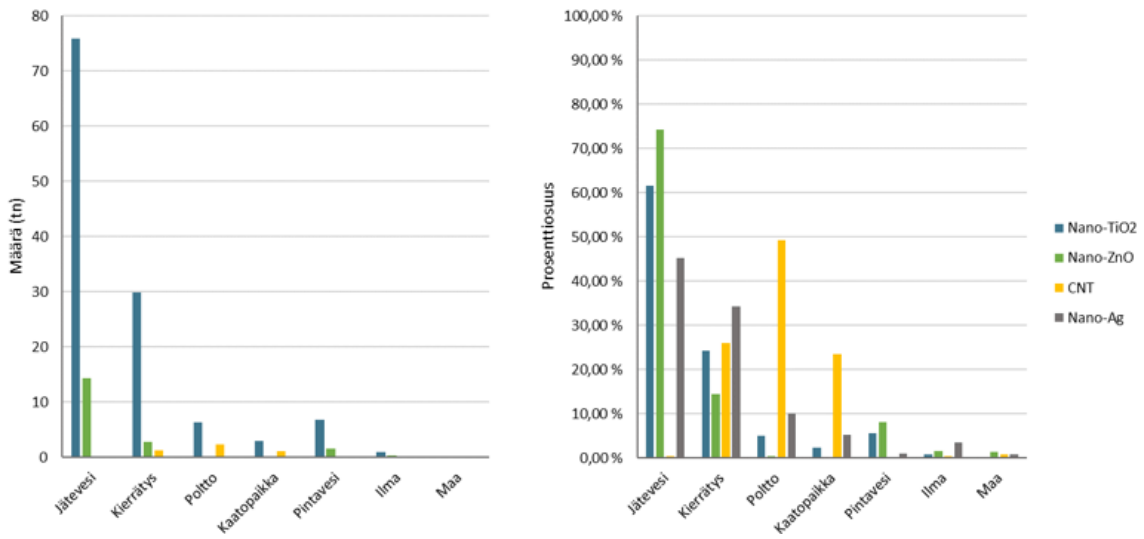
Adam & Nowackin (2017) uraauurtavassa tutkimuksessa selvitettiin ensi kertaa tiettyjen nanomateriaalien päätyminen eri jätehuollon jakeisiin Suomessa. Yhtä kattavaa tutkimusta ei ole aikaisemmin tehty, sillä usein kierrättäminen on jätetty tutkimuksissa huomioimatta. Tämän työn tarkastelu perustuu siten pitkälti yhden artikkelin varaan, ja tulevaisuuden tutkimukset varmistavat havaintojen oikeellisuuden. Tutkimuksessa jätehuollon eri jakeet on jaoteltu seuraavasti: Jäteveden käsittely, kierrätys, poltto, kaatopaikkasijoitus, sekä päätyminen ympäristöön eli joko pintaveteen, ilmaan tai maahan. Tämän hetkisen tiedon mukaan nanomateriaaleja ei pitäisi päätyä biojätteeseen, joten kompostointi on jätetty tutkimuksen ulkopuolelle. Tuote joka sisältää nanomateriaaleja lajitellaan elinkaaren loppuvaiheessa riippuen siitä, mihin tuotekategoriaan kyseinen tuote kuuluu ja mihin tuotetta on käytetty.

Esimerkiksi hiilinanoputkista noin 99 % käytetään kiinteissä tuotteissa, kuten komposiiteissa ja pattereissa. Näiden valmistaminen on suljettu systeemi eli nanomateriaali ei ole suorassa yhteydessä ympäristön kanssa, joten mitätön määrä hiilinanoputkista vapautuu käytön aikana. Tämän takia CNT:tä päätyy hyvin vähän

pintaveteen, ilmaan tai maahan. CNT:tä sisältävä tennismaila lajitellaan todennäköisesti sekajätteeseen, ja siksi se päätyy todennäköisesti polttoon. (Adam & Nowack 2017)

Toisessa ääripäässä sinkkioksidista 97 % käytetään kosmetiikassa ja maaleissa, ja nämä käyttötavat ovat suorassa kontaktissa ilman ja veden kanssa. Näissä tapauksissa ympäristöön vapautuu käytön aikana nano-ZnO:ta. Esimerkiksi aurinkorasvaa käytettäessä nano-ZnO voi huuhtoutua suoraan vesistöön, tai se voidaan huuhdella pois esimerkiksi suihkussa, jolloin se päätyy jäteveden puhdistamolle. Osa tuotteesta, mukaan lukien nano-ZnO:sta, jää pakkaukseen eikä sitä voida hyödyntää käyttötarkoitukseensa. Pakkaus voidaan lajitella sekajätteeseen, jolloin se päätyy polttoon tai kaatopaikalle, tai se voidaan sijoittaa huuhdeltuna muovienkeräykseen. Kuluttajatuotteiden nanomateriaalien loppusijoitus riippuukin monista seikoista ja on paljolti kuluttajan vastuulla. (Adam & Nowack 2017)

Alla olevassa kuvassa (Kuva 10) on esitetty nano-TiO_2, nano-ZnO, CNT sekä nano Ag päätyminen jätehuollon eri jakeisiin Suomessa vasemmalla. Määrät on esitetty tonneina olettaen, että kaikki maassa tuotettu nanomateriaali myös päätyy kyseisen maan mukaiseen jätehuoltojärjestelmään, ts. nanomateriaalien vientiä ei tapahdu. Selvästi eniten määrällisesti tarkastelluista nanomateriaaleista tuotetaan Suomessa titaanidioksidia, 123,27 tn vuosittain. Sinkkioksidia syntyy Suomessa 19,42 tn, hiilinanoputkia 4,73 tn ja nanohopeaa 0,41 tn vuosittain (Adam & Nowack 2017). Kuvassa oikealla on esitetty nano-TiO_2, nano-ZnO, CNT sekä nano Ag päätyminen jätehuollon eri jakeisiin Suomessa prosenttiosuuksina. Kuvan avulla on mahdollista vertailla eri nanomateriaalien päätymistä eri jakeisiin. Kuvasta huomataankin esimerkiksi, että muista nanomateriaaleista kuin CNT:stä suurin osa päätyy jäteveden käsittelyyn, kun taas CNT:stä suurin osa päätyy polttoon.



Kuva 10. *Vasemmalla tiettyjen nanomateriaalien päätyminen jätehuollon eri alueille Suomessa tonneina. Oikealla tiettyjen nanomateriaalien päätyminen jätehuollon eri alueille Suomessa prosenttiosuuksina kullekin nanomateriaalille Mukailtu lähteestä (Adam & Nowack 2017)*

Yllä olevan kuvan (Kuva 10) tiedot on kerätty vuonna 2013, joten tänä päivänä tilanne on todennäköisesti erilainen. Tarkastelluista nanomateriaaleista kyseisenä vuonna noin 61 % päätyi jäteveden käsittelylaitoksille, 23 % kierrätykseen, 6 % polttoon ja 3 % kaatopaikalle. Yhteensä tarkasteltuja nanomateriaaleja päätyy ympäristöön Suomessa noin 10,2 tonnia, ja tästä Nano-TiO_2:a on yli puolet. Tarkastelluista nanomateriaaleista siis noin 6,9 % vapautuu ympäristöön, enimmäkseen pintavesiin. Maahan ja ilmaan vapautuvien nanomateriaalien määrä on hyvin pientä, korkeintaan joitakin tonneja vuodessa. Koska tutkimuksessa (Adam & Nowack 2017) ei otettu huomioon vientiä tai tuontia, todellinen ympäristöön vapautunut tarkasteltujen nanomateriaalien määrä voi poiketa tästä merkittävästi.

Jos tarkastellaan kunkin nanomateriaalin määrää suhteessa koko Suomessa syntyvään jätteeseen, nano-TiO_2 on noin 5,3 %, nano-ZnO noin 0,84 %, CNT noin 0,2 % ja nanohopeaa noin 0,02 %. Varsinkin nano-titaanidioksidin määrä on yllättävän korkea, mikä voi tarkoittaa sitä, että Suomessa valmistetaan paljon nano-TiO_2 sisältäviä tuotteita, jotka viedään ulkomaille. Jos kaikkialla Euroopassa tuotettaisiin yhtä paljon kyseisiä nanomateriaaleja kuin Suomessa, nanomateriaalien kokonaismäärät olisivat nano-titaanidioksidille noin 11 000 tn, nano-sinkkioksidille noin 1 700 tn, hiilinanoputkille noin 420 tn sekä nanohopealle noin 37 tn. Nano-TiO_2 sekä nanohopean osalta jo nämä määrät ylittävät aikaisempien arvioiden (Types and uses of nanomaterials, including safety aspects 2012) määrät. Tarkastelussa tulee kuitenkin ottaa huomioon, että ne eivät edusta todellisia Euroopassa tuotettujen nanomateriaalien määriä, vaan ovat vain heijastuksia Suomen nanomateriaalituotannon laajuudesta.

Yllä olevassa kuvassa (Kuva 10) tulee kuitenkin ottaa huomioon, että niiden laskemiseen Adam & Nowack (2017) ovat käyttäneet yhdyskuntajätteen käsittelyn tietoja vuodelta

2013, jolloin 29 % jätteestä päätyi kaatopaikalle, 49 % päätyi polttoon ja 22 % päätyi kierrätykseen. Nykyään kaatopaikalle päätyvän jätteen määrä on todennäköisesti huomattavasti vähemmän, noin 3 % (Jätetilasto 2016), mutta vuotta 2014 uudempaa virallista tietoa ei valitettavasti ole saatavilla haetun lähdeaineiston perusteella. Tämä huomioon ottaen, nanomateriaalit jotka vielä 2013 päätyivät kaatopaikalle, päätyvät nykyään todennäköisesti suurilta osin joko kierrätykseen tai polttoon.

Muissa Euroopan maissa jäteveteen sekä ympäristöön päätyvien nanomateriaalien osuudet ovat tutkimuksessa samat, eli niitä ei ole eritelty maittain. Kierrätykseen, polttoon ja kaatopaikkasijoitukseen päätyvien nanomateriaalien määrät riippuvat näiden käsittelymenetelmien yleisyydestä kussakin maassa. Keskimäärin tarkastelluissa 30 Euroopan maassa nanomateriaaleista 35 % päätyi kaatopaikalle, 32 % päätyi polttoon ja 33 % päätyi kierrätykseen. (Adam & Nowack 2017) Eurooppaan verrattuna jätteiden sijoittaminen kaatopaikalle on hieman harvinaisempaa Suomessa, poltto on yleisempää ja kierrätys harvinaisempaa. (Waste statistics – Statistics explained 2014)

Kuvassa yllä (Kuva 10) nähdään, että nanomateriaalit joita käytetään eniten kosmetiikassa, Nano-TiO_2 sekä Nano-ZnO, päätyvät suurimmaksi osaksi jätevesiin. Myös nanohopeasta hyvin suuri osa päätyy jäteveden käsittelylaitokselle, joten näiden osalta olisi tärkeää tarkastella, mihin käsittelylaitokselta lähtevään jakeeseen nanomateriaalit päätyvät. Voidaan huomata, että samaan luokitukseen kuuluvat nanomateriaalit, Nano-TiO_2 Nano-ZnO sekä nanohopea, käyttäytyvät jätehuollossa samankaltaisesti. Hiilinanoputket käyttäytyvät eri lailla jätehuollossa kuin muut tarkastellut nanomateriaalit. Hiilinanoputkien yleisin kuluttajatuotekategoria on komposiitit, mitkä lajitellaan usein sekajätteeseen, jolloin ne päätyvät polttoon. Kirjallisuudessa nanomateriaalien siirtymistä jätehuollon alueelta toiselle ei ole vielä tutkittu, joten tulevaisuudessa olisi tärkeää selvittää nanomateriaalien liikkumista tarkemmin. Lisäksi ylivoimaisesti yleisimpään nanomateriaalien käsittelymenetelmään, jäteveden käsittelyyn, tulisi kiinnittää erityistä huomiota.

Jos jäteveden käsittely ja vapautuminen ympäristöön jätetään huomioimatta, yleisin käsittelytapa nanomateriaaleille on kierrätys. Nanomateriaalien käyttäytymistä kierrätysprosessissa ei ole tutkittu, ja esimerkiksi nanomateriaaleille altistumisen kannalta olisi tärkeä selvittää, päätyykö nanomateriaaleja kierrätettyihin materiaaleihin, kuten uusiomuoviin. Tämä olisikin toinen tärkeä tulevaisuuden tutkimuskohde nanomateriaalijätteen saralla.

Aikaisemmissa lähteissä ei nanomateriaalien elinkaaren loppuvaiheessa ole huomioitu kierrättämistä, sillä metodit vaihtelevat maittain ja siten epävarmuudet olisivat hyvin suuria. Esimerkiksi kun kierrättäminen jätetään huomiotta, nanomateriaaleista 63–91% päätyy kaatopaikoille, 8–28 % maaperään, 0,4–7 % veteen ja 0,2–1,5 % ilmakehään. (Keller *et al*. 2013) Kyseisen artikkelin lähtötiedot ovat vuodelta 2010 ja koskevat koko maailmaa, joten arvojen vertaaminen tilanteeseen Suomessa nykypäivänä ei ole kovin

mielekästä. Kuitenkin huomataan, että Keller *et al*. (2013) arvion mukaan maaperään päätyy huomattavasti suurempi osuus nanomateriaaleista kuin Adam & Nowackin (2017) tarkastelussa. Tämä todennäköisesti johtuu erilaisista käsittelymenetelmistä eri puolilla maailmaa sekä siitä, että lähtötiedot ovat Adam & Nowackin tarkastelussa tuoreemmat.

5. YHTEENVETO

Nanomateriaalien määrä on kasvanut voimakkaasti viimeisten vuosikymmenien aikana. Niiden saatavuus kuluttajille on kasvanut, ja tutkimus nanomateriaalien ympärillä on kiivasta. Nanomateriaaleja voi vapautua ympäristöön kaikissa elinkaaren vaiheissa – sekä tahattomasti sivutuotteena että käyttötarkoituksen mukaisesti. Tässä työssä on tarkasteltu nanomateriaalien sovelluskohteita erityisesti kuluttajille, nanomateriaalien terveysvaikutuksia sekä nanomateriaalien päätymistä jätteen käsittelyyn Suomessa. Todettiin, että nanomateriaalien määrää on hyvin haastavaa arvioida. Olettaen 20 % vuosittaisen kasvun, nanomateriaalien tuotantomääräksi maailmalla arvioitiin vuonna 2018 noin 34 milj. tn.

Nanomateriaalien terveys- ja ympäristövaikutusten selvittämiseksi tarvitaan tietoa sekä mahdollisesta altistumisesta että nanomateriaalin myrkyllisyydestä. Todettiin, että nanomateriaalien koon ja kokojakauman mittaaminen menetelmien puutteellisuuden takia on yksi suurimpia nanomateriaalien haasteista. Tämä tarkoittaa myös, että nanomateriaalien määrää on hyvin haasteellista arvioida. Osin ongelma johtaa juurensa siitä, että ei ole päästy yhteisymmärrykseen nanomateriaalien määrittelystä, vaikka Euroopan komissio on antanut virallisen suosituksensa nanomateriaali -termin määritelmästä., sekä siitä, että velvoitteita raportoida käytettyjen ja tuotettujen nanomateriaalien määriä ei ole maailmanlaajuisesti otettu käytäntöön.

Myös nanomateriaalien myrkyllisyyden arvioinneissa on paljon puutteita, usein esimerkiksi on mitattu vain hyvin korkeita pitoisuuksia, joten todellisista terveysvaikutuksista on hyvin rajoitetusti tietoa. Tulevaisuudessa olisikin tärkeää yhtenäistää käytäntöjä maailmanlaajuisesti, jotta voidaan esimerkiksi asettaa raja-arvoja nanomateriaalien pitoisuuksille eri väliaineissa.

Nanomateriaalien kohtalosta jätteiden käsittelyprosessissa tiedetään hyvin vähän. Tarkkaa määrää nanomateriaalien määrästä jätteessä ei myöskään tiedetä, eikä kuinka paljon tästä vapautuu ympäristöön. Arviot nanomateriaalien vapautumisesta ympäristöön vaihtelevat lähes mitättömästä määrästä muutamaan prosenttiin.

Tarkasteltiin neljän nanomateriaalin (nano-TiO2, nano-ZnO, CNT sekä nano Ag) käyttäytymistä jätehuollossa ja todettiin, että yleisin nanomateriaalien käsittelymenetelmä on jäteveden käsittely yli 60 % osuudella. Toiseksi yleisin on kierrätys noin 23 % osuudella, ja loput nanomateriaaleista käsitellään polttamalla ja viemällä kaatopaikalle. Jopa 6,9 % tarkastelluista nanomateriaaleista vapautuu ympäristöön elinkaaren aikana. Tulevaisuudessa olisi tärkeä kiinnittää huomiota erityisesti yleisimpiin nanomateriaalien jätehuollon alueisiin eli jäteveden käsittelyyn

sekä kierrätykseen. Lisäksi tulisi selvittää, miten nanomateriaalit liikkuvat jätehuollon alueelta toiselle, esimerkiksi polton pohjatuhkan mukana kaatopaikoille.

Tämä kirjallisuuskatsaus on vain pintaraapaisu nanomateriaalipitoisen jätteen käsittelyn haasteisiin Suomessa. Lisää tutkimustietoa sekä sääntelyä tarvitaankin tulevaisuudessa monilla osa-alueilla, muun muassa nanomateriaalien määritysmenetelmissä, toksisuudessa, ympäristöön vapautumisen ehkäisemisessä sekä nanomateriaalijätteen erityistarpeissa.

LÄHTEET

$16.7 Billion Nanomaterials Market - Forecasts from 2016 to 2021 - Supportive Government Initiatives & High Investment in R&D Activities Propelling Growth - Research and Markets. (2017). Business Wire. Saatavissa (viitattu 12.11.2017): http://www.businesswire.com/news/home/20170221006201/en/16.7-Billion-Nanomaterials-Market---Forecasts-2016.

Adam, V., Nowack, B. (2017). European country-specific probabilistic assessment of nanomaterial flows towards landfilling, incineration and recycling. Journal environmental science: Nano, Vol. 4, Iss. 10, 2017, pp. 1961–1973.

Andor. (2018). Sisäinen verkkosivu. Saatavissa (viitattu 15.5.2018): https://tut-summon-serialssolutions-com.libproxy.tut.fi/.

Caballero-Guzman, A., Sun, T. & Nowack, B. (2015). Flows of engineered nanomaterials through the recycling process in Switzerland. Waste Management, Vol. 36, 2015, pp. 33–43.

Consumer products inventory. (2013). The project on emerging nanotechnologies. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 21.10.2017): http://www.nanotechproject.org/cpi/.

Daneman, R., Prat, A. (2015). The blood-brain barrier. Cold Spring Harbor perspectives in biology, Vol 7, Iss. 1, 2015

Dang, Y., Zhang, Y., Fan, L., Chen, H. & Roco, M.C. (2010). Trends in worldwide nanotechnology patent applications: 1991 to 2008, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 12, Iss. 3, 2010, pp. 687–706.

Delfino, R.J., Sioutas, C. & Malik, S. (2005). Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health, Environmental Health Perspectives, Vol. 113, Iss. 8, 2005, pp. 934–946.

ECHA strategy on substances in nanoforms. (2017). MB/57/2017 final. European chemicals agency. Saatavissa: https://echa.europa.eu/documents/10162/2792271/mb_57_2017_echa_strategy_nanoforms_en.pdf/f913484f-9a21-02bc-d386-8cb68d0027a4.

Espacenet patent search (2018). European Patent Office. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 28.5.2018): https://worldwide.espacenet.com/?locale=en_EP.

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/98/EY, annettu 19 päivänä marraskuuta 2008, jätteistä ja tiettyjen direktiivien kumoamisesta. (2008). Euroopan

unionin virallinen lehti. Saatavissa: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/ ?uri=CELEX:32008L0098&from=FI.

Exposure Assessment Tools by Chemical Classes – Nanomaterials. (2015). US EPA. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 15.6.2017): https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessment-tools-chemical-classes-nanomaterials.

Giese, B., Klaessig, F., Park, B., Kaegi, R., Steinfeldt, M., Wigger, H., von Gleich, A., Gottschalk, F. (2018). Risks, Release and Concentrations of Engineered Nanomaterial in the Environment. Scientific Reports, Vol. 8, Article no. 1565, 2018.

Gottschalk, F. & Nowack, B. (2011). The release of engineered nanomaterials to the environment. Journal of Environmental Monitoring, Vol. 13, Iss. 5, 2011, pp. 1145–1155.

Hirano, S. (2009). A current overview of health effect research on nanoparticles. Environmental Health and Preventive Medicine, Vol. 14, Iss. 4, 2009, pp. 223–225.

Jätetilasto 2016. (2018). Suomen virallinen tilasto (SVT): Jätetilasto. Tilastokeskus. Saatavissa: https://www.stat.fi/til/jate/2016/13/jate_2016_13_2018-01-15_fi.pdf.

Kahru, A. & Dubourguier, H.C. (2010). From ecotoxicology to nanoecotoxicology. Toxicology, Vol. 269, Iss. 2–3, 2010, pp. 105–119. Kirjallisuuskatsaus.

Kammer, von de, F., Ferguson, P.L., Holden, P.A. Masion, A., Rogers, K.R., Klaine, S.J., Koelmans, A.A., Horne, N., Unrine, J.M. (2011). Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies*. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 31, No. 1, 2012, pp. 32–49.

Käsitteet ja määritelmät. (2006). Suomen virallinen tilasto (SVT): Jätetilasto. Tilastokeskus. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 17.5.2018): https://www.stat.fi/til/jate/kas.html.

Keller, A.A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S. (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. Journal of Nanoparticle Research. Vol. 15, Iss. 6, 2013, pp. 1–17.

Kleinman, M.T., Araujo, J.A., Nel, A., Sioutas, C., Campbell, A., Cong, P.Q., Li, H., Bondy, S.C. (2008). Inhaled ultrafine particulate matter affects CNS inflammatory processes and may act via MAP kinase signaling pathways, Toxicology Letters, Vol. 178, Iss. 2, 2008, pp. 127–130.

Komission suositus (2011/696/EU), annettu 18 päivänä lokakuuta 2011, nanomateriaalin määritelmästä. (2011). Saatavissa: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32011H0696.

Levinen, R. (2017). Jätedirektiiveistä alustava sopu EU:ssa ─ uusia kunnianhimoisia kierrätystavoitteita jätteille. Ympäristöministeriö. Saatavissa (viitattu 17.5.2018): http://valtioneuvosto.fi/artikkeli/-/asset_publisher/jatedirektiiveista-alustava-sopu-eu-ssa-uusia-kunnianhimoisia-kierratystavoitteita-jatteille.

Musee, N. (2011). Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm. Environment International, Vol. 37, Iss. 1, 2011, pp. 112–128. Kirjallisuuskatsaus.

Nanomaterial registry (2014). Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 26.5.2018): https://www.nanomaterialregistry.org/Default.aspx.

Nanomaterials in the environment. (2018). European union observatory for nanomateri-als (EUON). Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 26.5.2018): https://euon.echa.europa.eu/nanomaterials-in-the-environment.

Nanomaterials in waste streams: Current knowledge on risks and impacts. (2016). OECD Publishing. Saatavissa: http://dx.doi.org/10.1787/9789264249752-en.

Nanomaterials in waste. (2011). The Hague: Health Council of the Netherlands, Pub no. 2011/14E. Saatavissa: https://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/ Nano_waste_201114E.pdf.

Nanoparticles. (2012). A Dictionary of Forensic Science. Oxford University Press. Saa-tavissa: http://www.oxfordrefer-ence.com/view/10.1093/acref/9780199594009.001.0001/ acref-9780199594009-e-0830.

National reporting schemes. (2018). European union observatory for nanomaterials (EUON). Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 26.5.2018): https://euon.echa.europa.eu/national-reporting-schemes.

Oberdorster, G. (2010). Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: con-cepts of nanotoxicology. Journal of Internal Medicine, Vol. 267, Iss. 1, 2010, pp. 89–105.

Pääkkönen, R. (2015) Työhygienia. Kemialliset, biologiset ja fysikaaliset haittatekijät. Työturvallisuuskeskus TKK, metallialan työalatoimikunta. Saatavissa: https://ttk.fi/files/ 4661/Tyohygienia._Kemialliset_biologiset_ja_fysikaaliset_haittatekijat.pdf

Poland, C.A., Duffin, D., Kinloch, I., Maynard, A., A. H. Wallace W., Seaton A., Stone, V., Brown, S., MacNee, W., Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. Nature Nanotechnology, Vol. 3, 2008, pp. 423–428.

Qualman, D. (2017). Global plastics production, 1917 to 2050. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 3.6.2018): https://www.darrinqualman.com/global-plastics-production/

Sillanpää, M., Schultz, E., Tuominen, M. (2014). Synteettisten nanomateriaalien ympäristövaikutukset: Kokeellisen tutkimuksen nykytila. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 14/2014. Kirjallisuuskatsaus. Saatavissa: http://hdl.handle.net/10138/152781.

Simkó, M. & Mattsson, M. (2010). Risks from accidental exposures to engineered nanoparticles and neurological health effects: A critical review. Particle and Fibre Toxicology, Vol. 7, Iss. 1, 42–42, 2010.

The Four Generations of Nanotechnology. (2017). Human Paragon. Verkkosivu. Saatavissa (viitattu 28.5.2018): https://humanparagon.com/four-generations-of-nanotechnology/.

Types and uses of nanomaterials, including safety aspects. (2012). European commission. Saatavissa: https://ec.europa.eu/health//sites/health/files/nanotechnology/docs/swd_2012_288_en.pdf.

LIITE 1 TUOTEKATEGORIAT JA PROSENTTIOSUUDET

Taulukko 1. *Titaanidioksidin nano-TiO_2 merkittävimmät (prosenttiosuus ylittää 0,05 %) tuotekategoriat ja niiden prosenttiosuudet. Mukailtu lähteestä (Caballero-Guzman et al. 2015)*

Tuotekategoria	Prosenttiosuus
Kosmetiikka	59,4 %
Maalit	8,9 %
Kuluttajaelektroniikka	6,9 %
Siivoustuotteet	6,2 %
Suodattimet	5,8 %
Päällysteet	3,7 %
Muovit	3,6 %
Lasi ja keramiikka	1,7 %
Urheilutuotteet	1,5 %
Jäteveden puhdistamo	0,7 %
Patterit ja kapasitaattorit	0,4 %
Ravintolisät	0,4 %
Tekstiilit	0,3 %
Lamput	0,2 %
Suihkeet	0,2 %
Metallit	0,1 %
Sementti	0,1 %

Taulukko 2. *Sinkkioksidin nano-ZnO merkittävimmät (prosenttiosuus ylittää 0,05 %) tuotekategoriat ja niiden prosenttiosuudet. Mukailtu lähteestä (Caballero-Guzman et al. 2015)*

Tuotekategoria	Prosenttiosuus
Kosmetiikka	82,6 %
Maalit	14,3 %
Muovit	2,0 %
Lasi ja keramiikka	0,7 %
Kuluttajaelektroniikka	0,2 %
Siivoustuotteet	0,1 %
Suodattimet	0,1 %

Taulukko 3. *Nanohopean nano Ag merkittävimmät (prosenttiosuus ylittää 0,05 %) tuotekategoriat ja niiden prosenttiosuudet. Mukailtu lähteestä (Caballero-Guzman et al. 2015)*

Tuotekategoria	Prosenttiosuus
Kuluttajaelektroniikka	38,1 %
Tekstiilit	25,1 %
Kosmetiikka	10,2 %
Ravintolisät	6,6 %
Pinnoitteet ja siivoustuotteet	6,0 %
Lääketeknologia	3,6 %
Muovit	3,3 %
Maalit	3,0 %
Metallit	2,4 %
Lasi ja keramiikka	0,6 %
Maaperän lisäaineet	0,6 %
Suodatinaggregaatit	0,3 %
Hygienia	0,2 %

Taulukko 4. *Hiilinanoputkien CNT merkittävimmät (prosenttiosuus ylittää 0,05 %) tuotekategoriat ja niiden prosenttiosuudet. Mukailtu lähteestä (Caballero-Guzman et al. 2015)*

Tuotekategoria	Prosenttiosuus
Komposiitit	84,1 %
Energia	9,1 %
Kuluttajaelektroniikka	3,1 %
Maalit	1,4 %
Autoilu	1,3 %
Ilmakehä	0,6 %
Anturit	0,4 %