



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

KUINKA PALJON JA MILLAISILLE NANOHIUKKASILLE TYÖPAIKOILLA ALTISTUTAAN SUOMESSA?

Työsuojelurahaston hankkeen 114255 loppuraportti

Mirella Miettinen, Tiina Torvela, Hanna Koponen, Jani Leskinen, Anna Lähde,
Jarkko Tissari ja Jorma Jokiniemi

ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO
YMPÄRISTÖTIETEEN LAITOS
KUOPIO
2015

Grano Oy
Kuopio, 2015

Itä-Suomen yliopiston kirjasto
PL 107, 80101 Joensuu
puh. +358-50-3058396
<http://www.uef.fi/kirjasto>

ISBN: 978-952-61-1754-6 (nid.)
ISBN: 978-952-61-1755-3 (PDF)

ESIPUHE

Tämä on Työsuojelurahaston rahoittaman väitöskirjan jälkeisen tutkimuksen *Kuinka paljon ja millaisille nanohiukkasille työpaikoilla altistutaan Suomessa?* hankkeen loppuraportti.

Hankkeessa tehtiin työpaikkamittauksia puusepäntehtaan, hitsauskonepajalla ja kahdessa leipomossa. Hankkeen vastuullisena johtajana toimi FT Mirella Miettinen. Tutkijat Jani Leskinen (FM) ja Anna Lähde (FT) osallistuivat mittauksiin työpaikoilla. Tutkijat Tiina Torvela (FT) ja Hanna Koponen (FM) osallistuivat työpaikoilta kerättyjen näytteiden analysointiin. FT Jarkko Tissari toteutti hankkeen aikana opiskelijoiden kanssa mittaukset Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorion (FINE) nanohiukkasten tuottolaboratorion putkistojen purkutyöstä ja nämä tulokset liitettiin osaksi tätä raporttia. Hanke toteutettiin käyttäen Itä-Suomen yliopiston Ympäristötieteen laitoksen FINE laboratorion (johtaja professori Jorma Jokiniemi) mittalaitteita. Hankkeessa hyödynnettiin myös Itä-Suomen yliopiston SIB Labs -tutkimuskeskuksen elektronimikroskooppeja nanohiukkasten morfologian ja koostumuksen analysointiin.

Tähän raporttiin liittyvät tiedustelut voi osoittaa Mirella Miettiselle.

Kiitos Työsuojelurahastolle rahoituksesta, ja hankkeeseen osallistuneille yrityksille ja henkilöille panoksestanne!

Kuopiossa 9.4.2015

Mirella Miettinen

LYHENNELUETTELO

AL	Alveolialue, keuhkorakkuloiden alue
CPC	Kondensatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
EDS	Energiaerotteinen röntgenspektroskopia (engl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor)
EM	Elektronimikroskooppinäyte
FMPS	Sähköinen liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Fast Mobility Particle Sizer)
GMD	Geometrinen keskihalkaisija (engl. Geometric Mean Diameter)
GSD	Geometrinen keskihajonta (engl. Geometric Standard Deviation)
HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
IC	Ionikromatografia (engl. ion chromatography)
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma-massa spektrometri (engl. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)
LDSA	Keuhkoihin deponoituva pinta-ala (engl. Lung Deposited Surface Area)
M_{tot}	Alle 10 μm :n hiukkasten kokonaismassapitoisuus
NSAM	Nanohiukkasten pinta-alamonitori (engl. Nanoparticle Surface Area Monitor)
PM1	Alle 1 μm :n kokoisten hiukkasten massapitoisuus
SEM	Pyyhkäiselektronimikroskooppi (engl. Scanning Electron Microscope)
SMPS	Sähköinen liikkuvuuskokoluokittelija (eng. Scanning Mobility Particle Sizer)
S_{tot}	Hiukkasten kokonaispinta-ala
TB	Trakeobronkiaalinen alue, henkitorven ja keuhkoputkien alue
TEM	Läpäiselektronimikroskooppi (engl. Transmission Electron Microscope)
TEOM	Värähtelevä mikrovaaka (engl. Tapered Element Oscillating Microbalance)

TIIVISTELMÄ

Hankkeessa selvitettiin nanohiukkasten esiintyvyyttä (lukumääräpitoisuuksia ja lukumääräkokojakaumia) neljällä työpaikalla (2 leipomoa, puusepäntiike, hitsauskonepaja) ja tutkittiin työpaikoilta kerättyjen hiukkasten kemiallista koostumusta ja morfologiaa.

Leipomoissa ja puusepäntiikkeissä hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus vaihtelivat nopeasti ja korkeita hetkellisiä lukumääräpitoisuuksia esiintyi. Leipomoissa uunien lämmitysvaiheessa ilmaan vapautui paljon nanokokoluokan hiukkasia, jotka olivat aluksi hyvin pieniä < 10 nm, mutta kasvoivat nopeasti noin 40 nm:n (GMD) (GSD 1.5) kokoisiksi. Paistotoiminnan aikana hiukkasten keskikoko oli noin 50 nm (GSD 1.7). Leipomisen alussa hiukkasten keskikoko leipomisosastolla oli noin 110 nm (GSD 2.2), mutta pinnauuneissa paistamisen lisääntyessä hiukkaskoko pieneni noin 60 nm:iin (GSD 1.9). Munkinpaiston alkaessa paistosastolta mitattu kokojakauma muuttui kaksihuippuiseksi. Kun kaikki paistamistoiminnot (munkinpaisto, pinnauunit ja arinauunit) olivat yhtäaikaista, hiukkasten lukumääräpitoisuus leipomon paistamisosastolla oli korkea ($2\text{-}4 \cdot 10^6$ kpl/cm³) ja hiukkasten keskikoko noin 90 nm (GSD 1.8). Leipomossa esiintyi nanokokoluokassa ainakin neljää hiukkastyyppeä: jauhahiukkasia ja palamisperäisiä agglomeraatteja, epäorgaanisia hiukkasia, jotka sisälsivät happea, natriumia, piitä, rikkiä, kalsiumia ja kaliumia, ja pieniä pallomaisia hiukkasia, jotka luultavasti muodostavat uunien lämmityksen aikana lukumääräkokojakaumamittauksissa havaitun < 50 nm:n hiukkasten moodin. Nämä hiukkaset sisälsivät natriumia, kaliumia ja rikkiä ja vain vähän happea verrattuna suurempiin epäorgaanisiin hiukkasiin.

Puusepäntiikkeessä esiintyi nanokokoluokassa useampi hiukkasmoodi, joista pienin on todennäköisesti peräisin puuntyöstökoneista. Tätä olettamusta tukevat elektronimikroskooppi- ja EDS-analyysit, joiden perusteella hiukkaset sisälsivät mm. titaania, joka on luultavasti peräisin puuntyöstökoneiden teristä.

Hitsauskonepajan yleisilmassa lukumääräpitoisuus ($(56 \pm 2.2) \cdot 10^3$ kpl/cm³) ja hiukkaskokojakauma (GMD 50-53 nm, GSD 1.7-1.9) pysyivät melko vakiona. Hengitysvyöhykkeen lähellä lukumääräkokojakauma oli monihuippuinen ja lukumääräpitoisuus ($96\text{-}130 \cdot 10^3$ kpl/cm³) korkeampi. Hiukkasten keskikoko hengitysvyöhykkeen lähellä oli 27 nm (GSD 1.8). Hengitysvyöhykkeellä hiukkasista suurin osa oli agglomeraatteja, joiden primaarihiukkaskoko vaihteli hyvin pienistä < 2 nm hiukkasista aina noin 40 nm kokoisiin. Agglomeraateissa esiintyi kahta erilaista hiukkasfaasia. Ensimmäinen koostui kiteisistä metallioksidishiukkasista, jotka sisälsivät rautaa, kromia ja mangaania. Toisessa hiukkaset sisälsivät hiiltä, rautaa ja nikkeliä, mutta eivät happea. Eihapettuneessa muodossa esiintyvä nikkeli on helppoliukoisempaa kuin oksidiin sitoutunut nikkeli, mikä voi lisätä nikkelin haitallisia terveysvaikutuksia.

Tutkimus tuotti tärkeää tietoa nanohiukkasten esiintymisestä, lähteistä ja koostumuksesta erilaisissa työympäristöissä. Tutkimuksen tuloksia voidaan hyödyntää minimoitaessa työntekijöiden altistumista nanohiukkasille ja arvioitaessa nanohiukkasten terveysvaikutuksia. Tehokkaat kohdepoistot puusepäntiikkeessä ja hyvä yleisilmanvaihto hitsauskonepajassa vähensivät selvästi nanohiukkasten lukumääräpitoisuuksia yleisilmassa. Nanohiukkasten esiintyvyyttä ja nanokokoluokan hiukkasten ominaisuuksia erilaisissa työympäristöissä tulisi selvittää laajemmin ja näyttöä pitäisi kerätä sekä työpaikkojen yleisilmasta että työntekijöiden hengitysvyöhykkeeltä.

Sisällysluettelo

LYHENNELUETTELO	2
TIIVISTELMÄ	3
1 JOHDANTO.....	5
2 HANKKEEN TAVOITE.....	8
3 MENETELMÄT	9
3.1 Mittausmenetelmät	9
3.2 Analyysimenetelmät.....	11
3.3 Mittausympäristöt ja mittausten toteutus.....	12
4 TULOKSET	15
4.1 Lukumääräpitoisuudet ja lukumääräkokojakaumat	15
4.1.1 Keskimääräiset lukumääräpitoisuudet	15
4.1.2 Hetkelliset lukumääräpitoisuudet	16
4.1.3 Lukumääräkokojakaumat	20
4.2 Pinta-alapitoisuudet	29
4.3 Massapitoisuudet.....	29
4.4 Hiukkasten morfologia ja koostumus.....	33
4.5 Nanohiukkasten vapautuminen purkutyössä	39
5 YHTEENVETO	42
KIRJALLISUUS.....	44

1 JOHDANTO

Työpaikan ilman hiukkasten terveysvaikutusten arvioimiseksi hiukkaset jaetaan kokoluokkiin sen mukaan, kuinka syväälle hengityselimistöön ne todennäköisesti kulkeutuvat. Suomessa käytössä olevassa standardissa (EN 481; CEN, 1993) on määritelty kolme kokoaluetta: hengittyvä pöly, keuhko- (vastaa noin PM10) ja alveolijae (vastaa noin PM4). Voimassa olevat työhygieeniset raja-arvot (haitalliseksi tunnettu pitoisuus, HTP) (STM, 2014) on hiukkasmaisille aineille asetettu tämän luokittelun mukaisesti massapitoisuutena.

Massapitoisuuteen perustuvat HTP-arvot eivät kuitenkaan sovellu pienimmille hiukkaskokoluokille (< PM2.5, PM1), jotka nykytietämyksen perusteella voivat aiheuttaa merkittävän osan hiukkasten terveysvaikutuksista (Pope ym., 2002; Borm ym., 2006). Erityisesti nanohiukkaset ovat tällä hetkellä tutkimuksen keskiössä, koska niiden aiheuttamia terveysriskejä ei vielä tunneta kunnolla. Pieni koko voi mahdollistaa nanohiukkasten kulkeutumisen esimerkiksi hengityselimistöstä verenkiertoon tai aivoihin ja suuri pinta-ala tekee lisää niiden reaktiivisuutta elimistössä. Normaali ulkoilman taustapitoisuus alle 100 nm kokoisille hiukkasille kaupunki-ilmassa on 10 000-40 000 kpl/cm³, mutta massapitoisuus on alle 2 µm/m³ (Tissari ym., 2002).

Euroopan komission suositus nanomateriaalin määritelmästä (2011/696/EU) ei erottele teollisesti valmistettuja ja luonnollisesti tai muiden prosessien sivutuotteena syntyneitä nanomateriaaleja toisistaan. Määritelmän mukaan "nanomateriaali tarkoittaa luonnollista materiaalia, sivutuotemateriaalia tai valmistettua materiaalia, joka sisältää hiukkasia joko vapaina, agglomeroituneina tai aggregoituneina ja jonka hiukkasista vähintään 50 prosenttia lukumääräperusteisen kokojakauman mukaisesti on kooltaan 1–100 nm tai jonka ulkomitoista yksi tai useampi on 1–100 nm". Agglomeraatissa yksittäiset hiukkaset ovat liittyneet yhteen heikoilla sidoksilla ryppäiksi tai ketjuiksi, aggregaatissa yksittäisten hiukkasten väliset sidokset ovat vahvempia. Agglomeraattien/aggregaattien koko on yleensä suurempi kuin 100 nm, joten nanorakenteisia hiukkasia esiintyy tyypillisesti vielä 500 nm kokoluokassa.

Nanokokoluokan hiukkasia muodostuu tyypillisesti prosesseissa, joissa aineet palavat ja siirtyvät kaasufaasiin. Tällaisia ovat mm. hitsaus, muovien lämpökäsittely ja erilaiset polttoprosessit (Schneider ym., 2007; Rantanen ja Pääkkönen, 2008; Hämeri ym., 2009). Toisaalta nanokokoluokan hiukkasille voivat altistuvat myös mm. leipurit ja rakennusalan ja puutuoteteollisuuden työntekijät (Zimmer ja Maynard, 2002; Tissari ym., 2005; Welling ym., 2008, Asikainen ym., 2009). Vaikka monissa prosesseissa on jo kauan tiedetty vapautuvan hengitysilmaan nanokokoluokan hiukkasia, työntekijöiden altistumista nanohiukkasille on alettu tutkia enemmän vasta viime vuosina (mm. Elihn ja Berg, 2009; Buonanno ym., 2010; Buonanno ym., 2011; Curvin ja Bertke, 2011; van Broekhuizen ym., 2012; Ham ym., 2012).

Nanohiukkasten terveysvaikutusten arvioinnissa ongelmana on se, että käytettävissä ei ole varmaa tietoa siitä mikä hiukkasten suure kuvaa parhaiten niiden haitallisuutta (NIOSH, 2009). Alle 300 nm:n kokoisten nanohiukkasten pääasiallinen depositionsmekanismi hengityselimistöissä on diffuusio (Löndahl ym., 2014). Nanohiukkaset, joiden halkaisija on < 10 nm deponoituvat jo ylähengitysteihin ja henkitorven ja keuhkoputkien alueelle (trakeobronkiaalinen alue, TB) suuren diffuusionopeutensa vuoksi. 20-300 nm:n kokoiset hiukkaset deponoituvat alveolialueelle (AL) (Löndahl ym., 2014). Hiukkasen kulkeutumiseen ja vaikutuksiin elimistössä vaikuttavat koon lisäksi kuitenkin myös muoto, pinta-ala, sähkövaraus, agglomeroitumisaste, kidemuoto ja pinnan kemialliset ominaisuudet (mm. hygroskooppisuus) (Oberdörster ym., 2005; Nel ym., 2009, Löndahl ym., 2014) ja näitä tulisi selvittää hiukkasten terveysvaikutuksia arvioitaessa. Hiukkasten ominaisuuksien lisäksi deponoitumiseen hengityselimistöissä vaikuttavat vielä hengitystapa ja -taajuus, virtausdynamiikka hengitysteissä ja keuhkojen morfologia, joihin kaikkiin puolestaan vaikuttaa henkilön ikä, sukupuoli ja fyysinen kunto (Löndahl ym., 2014).

Nyt tehdyssä tutkimuksessa mukana olleista altisteista *Puupölyn* on osoitettu voivan aiheuttaa hengityselimistön sairauksia, vakavimpina nenäsyövät, joiden riskiä näyttäisi lisäävän erityisesti kovapuupölylle (esim. tammi, pyökki) altistuminen (Kauppinen ym., 2006). IARC (International Agency for Research on Cancer) on luokitellut puupölyn syöpäväärälliseksi aineeksi. EU:n Työperäisen altistuksen raja-arvoja käsittelevä tiedekomitea (Scientific Committee on Occupational Exposure Limits, SCOEL) on tehnyt riskinarvion puupölylle ja todennut, että eri kokoluokkien osuutta havaittuihin terveysvaikutuksiin ei ole epidemiologisissa tutkimuksissa otettu juuri lainkaan huomioon, eikä puupölyn koostumusta ole juurikaan tutkittu kokoluokittain (SCOEL, 2003).

Leipomoaerosolin terveysvaikutuksista on tehty kattava kirjallisuuskatsaus aiemmassa Työsuojelurahaston rahoittamassa tutkimuksessa (Tissari ym., 2002). Jauhöpölyn terveysvaikutusten tiedetään johtuvan pääosin tietyistä jauhojen proteiini- tai tärkkelysosaan kuuluvista allergeeneista. Jauhöpölyn lisäksi leipomoaerosoli sisältää huomattavan määrän muita hiukkas- ja kaasumaisia epäpuhtauksia, jotka ovat peräisin mm. munkkien ja lihapiirakoiden paistosta rasvapadoissa ja uunitoiminnasta. Entsyymeistä johtuvia allergioita on aiheuttanut erityisesti teollisesti valmistettu α -amylaasi. Vaikka työhygieenisiä mittauksia leipomoissa on tehty melko paljon, niissä on keskitytty erityisesti α -amylaasiin ja muihin allergeeneihin sekä kokonaispölyaltistukseen. Hiukkasten kokojakaumasta ja koostumuksesta varsinkin pien- ja nanohiukkasten osalta on vain vähän tietoa, kuten myös eri päästölähteiden osuudesta leipomoaerosolissa tai pitoisuuksien hetkellisestä vaihtelusta. Hetkellisten korkeiden hiukkaspitoisuuksien on kuitenkin havaittu olevan tärkeämpiä kuin kumulatiivinen altistus. Tissari ym. (2002) selvittivät tutkimuksessaan hiukkasten päästölähteitä ja totesivat kokojakaumamittausten perusteella rasvahiukkasten keskimääräisen koon olevan noin 300 nm, uunien tuottavan alle 40 nm hiukkasia ja jauhopölyn koostuvan mahdollisesti sekä pienistä (200 nm) että suurista (3-kymmeniä μ m) hiukkasista. Jauhöpölyn hiukkaskoon alaraja jäi kuitenkin epäselväksi. Leipomoaerosolin hiukkaset sisälsivät eniten hiiltä, josta orgaanista hiiltä (OC) oli

keskimäärin 88 %. Muiden analysoitujen alkuaineiden osuus hiukkasmassasta oli keskimäärin < 1 %. Eri kokoluokissa esiintyneiden yksittäisten hiukkasten muotoa ja koostumusta ei saatu tutkimuksessa selvitettyä.

Hitsaushuurujen terveysvaikutuksista on tehty useita tutkimuksia. Vaikutuksina hengityselimistöön on raportoitu mm. hengitysteiden ärsytystä, keuhkoputken tulehduksia, keuhkotoiminnan muutoksia ja keuhkosyöpäriskin lisääntymistä (Antonini, 2003). Lisäksi on havaittu hitsauksessa syntyvien nanokokoisten mangaanioksidihiuksien voivan kulkeutua aivoihin nenän hajuhermosäikeiden kautta (Oberdörster ym., 2004) ja hitsaushuurujen voivan aiheuttaa akuutteja vaurioita keuhkosoluihin lisäämällä oksidatiivista stressiä (Leonard ym., 2010). Vaikka epidemiologiset tutkimukset ovat osoittaneet keuhkosairauksien lisääntymisen hitsareilla, saatavilla on hyvin vähän tietoa havaittujen terveysvaikutusten taustalla olevista mekanismeista. Yksi perusongelmista on, että hitsaushuurihiukkasten koko, muoto ja kemiallinen koostumus voi vaihdella riippuen mm. hitsattavasta aineesta, käytetyistä lisäaineista, suojakaasuista ja hitsausmenetelmästä (Antonini, 2003; Berlinger ym., 2009; Oprya ym., 2012). On osoitettu, että hitsaushuuru voi sisältää monia eri hiukkasfaaseja ja -kokoja, joiden kemiallinen koostumus ja ominaisuudet vaihtelevat, joten kukin kokoluokka tulisi analysoida erikseen käyttäen mm. elektronimikroskopiaa (Jenkins ja Eagar, 2005). Hitsauksessa syntyy mm. epästabiileja metallioksideja, joissa metallit voivat esiintyä monilla eri hapetusasteilla (Leonard ym., 2010). Kromin (Cr) eri hapetusasteiden esiintymistä on tutkittu enemmän, mutta mangaanin (Mn) ja nikkelin (Ni) kemiallisista muodoista hitsaushuurun hiukkasissa on edelleen vain vähän tietoa (Berlinger ym., 2009). Yksittäisten hitsaushuurihiukkasten morfologiaa ja kemiallista koostumusta läpäisyelektronimikroskopiaa (Transmission Electron Microscopy, TEM) käyttäen on tutkittu vasta äskettäin (Moroni ja Viti, 2009; Berlinger ym., 2011; Oprya ym., 2012).

Nanohiukkasten mittaukseen ei ole vielä olemassa yhteisesti sovittua strategiaa, vaikka harmonisointityö maailmanlaajuisen yhtenäisen nanohiukkasten mittaustategian luomiseksi on käynnissä (Brouwer ym., 2012). Tällä hetkellä suositellaan käytettäväksi mahdollisimman monipuolisia menetelmiä, jotta saadaan kerättyä yksityiskohtaista tietoa nanohiukkasten pitoisuuksista työpaikoilla ja erilaisten nanohiukkasten ominaisuuksista (Maynard ja Aitken, 2007; NIOSH, 2009).

2 HANKKEEN TAVOITE

Hankkeen tavoitteena oli tuottaa tietoa siitä, millaisille nanohiukkasille ja lukumääräpitoisuuksille työpaikoilla altistutaan Suomessa.

Hankkeessa selvitettiin nanohiukkasten esiintyvyyttä (lukumääräpitoisuuksia ja lukumääräkokoja-kaumia) erilaisilla työpaikoilla ja tutkittiin työpaikoilta kerättyjen hiukkasten ominaisuuksia (esim. muoto, kemiallinen koostumus, kiteisyys). Lisäksi mitattiin hiukkasten massapitoisuutta ja keuhkoihin deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuutta.

3 MENETELMÄT

3.1 Mittausmenetelmät

Hiukkasten lukumääräpitoisuutta ja lukumääräkokojakaumaa mitattiin kondensaatiohiukkaslaskureilla (Condensation Particle Counter (CPC), TSI Inc., USA), sähköisillä liikkuvuusokoluokittelijoilla (Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), TSI Inc., USA) ja sähköisellä alipaineimpaktorilla (Electrical Low Pressure Impactor (ELPI), Dekati Oy, Suomi). Hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuutta ja keuhkoihin deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuutta mitattiin nanohiukkasten pinta-alamonitorilla (Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM), TSI Inc., USA). Kokonaimassapitoisuutta mitattiin reaaliaikaisesti värähtelevällä mikrova'alla (Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM), Thermo Scientific Inc., USA) ja alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten massapitoisuus (PM1) määritettiin gravimetrisesti. Alla on lyhyt kuvaus mitalaitteista ja mittausmenetelmistä.

CPC. Hiukkasten lukumääräpitoisuutta mitattiin kolmella CPC:llä (TSI Model 3007, 3776, 3775). CPC:ssa hiukkasten kokoa kasvatetaan tiivistämällä hiukkasten pinnalle ylikylläistä butanoli- tai isopropanolihöyryä, jolloin ne voidaan havaita optisesti. Yksittäisten hiukkasten havaitsemisen lukumääräpitoisuusraja riippuu mallista ja on $1 \cdot 10^5$ hiukkasta/cm³ (CPC 3007), $3 \cdot 10^5$ hiukkasta/cm³ (CPC 3776) ja $5 \cdot 10^4$ hiukkasta/cm³ (CPC 3775). CPC 3775 mittaa tätä suuremmat hiukkaspitoisuudet (aina 10^7 hiukkasta/cm³ asti) valon sironnan avulla. Valmistajan ilmoittamat mittauskoalueet ovat: 10 nm - >1 µm (CPC 3007), 2.5 nm - > 3 µm (CPC 3776) ja 4 nm - > 3 µm (CPC 3775). Malleissa 3775 ja 3776 näytevirtauksen voi asettaa joko 0.3 lpm tai 1.5 lpm (litraa minuutissa). Mittauksissa käytettiin näyteaerosolivirtausta 1.5 lpm diffuusiohäviöiden pienentämiseksi. CPC 3007:n virtausta ei voi muuttaa vaan sisään menevä aerosolivirtaus on 0.7 lpm, josta näytevirtauksen osuus on 0.1 lpm.

SMPS. Mittauksissa käytetty SMPS koostui esi-impaktorista (0.0508 cm), varaajasta (Kr-85), ohjausyksiköstä (TSI Model 3080), hiukkaskokoluokittelijasta (Differential Mobility Analyzer (DMA), TSI Model 3081), CPC:sta (TSI Model 3776) ja laskentaohjelmasta. SMPS mittasi hiukkasten lukumääräkokojakaumaa kokoalueella 10-700 nm. Mittausaluetta voitiin muuttaa virtauksia muuttamalla. SMPS:ssa näyteaerosoli (0.3 lpm) menee ensin esi-impaktoriin, joka leikkaa pois suuret hiukkaset. Esi-impaktori toimii samalla virtausmittarina, jolla voidaan seurata aerosolivirtauksen pysymistä vakiona. Esi-impaktorin jälkeen näyte varataan ja johdetaan DMA:han, joka koostuu kahdesta metallisylinteristä. Sisempi sylinteri toimii keskuselektrodina, jonka jännitettä muutetaan (0-10 kV) portaittain, jolloin sylinterien välille muodostuu sähkökenttä. Positiivisesti varatut hiukkaset liikkuvat alaspäin kantokaasuvirtauksen mukana ja kohti sisempää sylinteriä sähkökentän johdosta. Hiukkasten törmäyskohta riippuu niiden sähköisestä liikkuvuudesta, käytetyistä virtauksista ja DMA:n geometriasta. Vain tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset pääsevät ulos mono-

disperssin aerosolivirtauksen mukana. Kokoluokitellut hiukkaset johdetaan CPC:lle, joka laskee hiukkasten lukumäärän. Mitatuista arvoista määritettiin hiukkasten lukumääräkokojakauma laskentaohjelman avulla, joka yhdistää DMA:n ja CPC:n tiedot. SMPS-mittaus ei ole reaaliaikainen, koska yhden kokojakauman mittaamiseen kuluu noin 2 min.

FMPS. FMPS (TSI Model 3091) mittasi hiukkasten lukumääräkokojakauman reaaliaikaisesti (1 s välein) kokoalueella 5.6-560 nm. FMPS:n toiminta perustuu hiukkasten varaamiseen diffuusiovaraajilla ja sähköisen liikkuvuuskoon mukaiseen luokitteluun, mutta CPC:n sijasta hiukkaset havainnoidaan elektrometrien avulla. Laskentaohjelma määrittäi hiukkasten lukumääräkokojakauman ja kokonaislukumääräpitoisuuden.

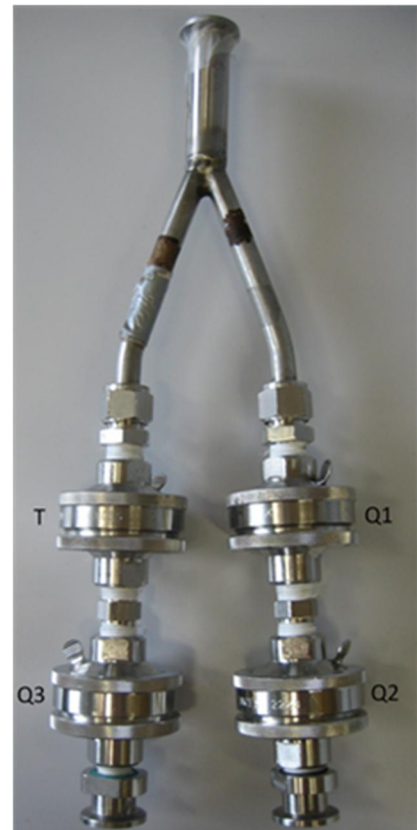
ELPI. ELPI:n toiminta perustuu hiukkasten inertiaan ja varautumiseen ja sillä saatiin mitattua reaaliaikaisesti kokojakauma kokoalueella 7 nm – 10 µm. ELPI koostuu koronavaraajasta, alipaineimpaktorista, vakuumpumpusta ja laskentaohjelmasta. Näyteaerosoli (10 lpm) imetään vakuumpumpun avulla koronavaraajaan, jossa hiukkaset varataan korkean jännitteen (5 kV) avulla. Varaajasta hiukkaset johdetaan impaktoriin, jossa on 13 astetta. Impaktorissa hiukkaset jaotellaan niiden aerodynaamisen halkaisijan mukaan. Impaktorin toimintaperiaate on yksinkertainen: näyteaerosoli johdetaan suuttimen avulla virtausta vastaan kohtisuorassa olevaa levyä kohti, jolloin suuret hiukkaset törmäävät (impaktoituvat) keräyslevyyn ja pienemmät hiukkaset seuraavat kaasun virtausta ja ohittavat keräyslevyn. Suutin, keräyslevy yhdistelmää kutsutaan impaktioasteeksi. Impaktioasteita peräkkäin liittämällä saadaan moniasteimpaktori, jossa jälkimmäinen aste kerää edellistä pienempiä hiukkasia. ELPI:ssa jokainen impaktioaste on eristetty toisistaan ja niihin on liitetty elektrometrit, jotka mittaavat keräysalustalle törmäävien hiukkasten varausmuutosten aiheuttaman sähkövirran reaaliaikaisesti. Laskentaohjelma määrittäi hiukkasten lukumääräkokojakauman ja lukumääräpitoisuuden virta-arvojen perusteella.

NSAM. NSAM (TSI Model 3550) mittasi laskentaohjelman tuloksena keuhkojen AL- tai TB-alueelle deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuuden (LDSA, µm²/cm³). Laitteen toiminta perustuu hiukkasten varaamiseen diffuusiovaraajalla, säädettävään (2-300 V) ioniloukkuun ja hiukkasten varauksen mittaamiseen johtavalta suodattimelta elektrometrillä. Säätämällä ioniloukun jännitettä laitteen vaste on kalibroitu vastaamaan AL- tai TB-alueelle deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuutta. Laite laskee elektrometrin mittaaman virran avulla pinta-alapitoisuuden käyttäen ICRP:n (International Commission on Radiological Protection (ICRP), 1995) keuhkodespositiomallia ja tehden oletuksia hiukkasten ominaisuuksista (TSI, 2010). Toisin sanoen, laite ei mittaa hiukkasten todellista pinta-alaa, vaan laitteen vaste on kalibroitu korreloimaan keuhkoihin deponoituvien hiukkasten pinta-alan kanssa (Asbach ym., 2009). Mittaustulos kuvaa todellisuutta ainoastaan, jos hiukkaset ovat pallomaisia ja seuraavat ICRP:n keuhkodespositiokäyriä, eikä niillä ole esimerkiksi hygroskooppisia ominaisuuksia. Hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuus, joka on riippumaton niiden keuhkodespositiosta, voidaan mitata NSAM:lla antamalla kalibraatiokertoimelle arvo 1 ja aset-

tamalla ioniloukun jännite arvoon (20 V), jolloin ionit jäävät loukkuun, mutta lähes kaikki hiukkaset menevät siitä läpi.

TEOM. TEOM (Thermo Scientific Model 1405) mittaa hiukkasten massapitoisuutta reaaliaikaisesti pitoisuusvälillä $0-10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Laitteen näytevirtaus pidetään vakiona (tässä tutkimuksessa 1 lpm) ja hiukkaset kerääntyvät suodattimelle, jota punnitaan jatkuvatoimisesti, mikä mahdollistaa lähes reaaliaikaisen massapitoisuuden määrittämisen. Käytännössä laitteen mittausalueen yläraja ilman esierotinta on noin $10 \mu\text{m}$.

Suodatinkeräys. PM1-suodatinkeräys tehtiin kiinteästä pisteestä käyttäen 4-paikkaista, 2 linjaista keräintä (Kuva 1) ja sen edessä 20 lpm (litraa minuutissa) esi-impaktoria (Dekati Oy), joka leikkasi pois $> 1 \mu\text{m}$ hiukkaset. Suodatinpesät ovat ruostumatonta terästä (Model 2220, Gelman Sciences Inc., USA) ja niihin laitettiin 3 kpl 47 mm kvartsikuitusuodattimia (Tissuquartz 2500QAT-UP, PALL Life Sciences, PALL Corp., USA) ja yksi teflonsuodatin (Teflo R2PJ047, PALL Life Sciences), siten että kaksi kvartsisuodattimista (Q1 ja Q2) oli samassa näytelinjassa peräkkäin ja toisessa näytelinjassa oli ensin teflonsuodatin (T) ja sen perässä kvartsisuodatin (Q3). Näytevirtaus molemmissa linjoissa oli 10 lpm. Kvartsisuodattimet esikäsiteltiin kuumentamalla $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ennen näytteenottoa. Suodattimet punnittiin ennen ja jälkeen keräyksen mikrovaaka (Mettler Toledo MT5), jonka tarkkuus on $1 \mu\text{g}$. Ennen punnitusta suodattimet vakioitiin puhdistilassa ja punnitustuloksiin tehtiin nostekorjaus. Punnituksessa sähkövoimien vaikutukset eliminoitiin varauksen poistajalla. Kvartsisuodattimilta määritettiin hiukkasten hiilipitoisuus ja teflonsuodattimelta massapitoisuus.



Kuva 1. Kaksilinjainen suodatinkeräin.

3.2 Analyysimenetelmät

Hiukkasten koostumus. *Hiilipitoisuus* määritettiin termis-optisella hiilianalysointilaitteella (Sunset Laboratory Inc., USA). Analyysi suoritettiin käyttämällä muokattua NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) menetelmää 5040. Orgaaninen hiili (OC) analysoitiin kuumentamalla näytettä puhtaassa heliumissa (He) eri lämpötiloissa ($300, 470, 610$ ja $865 \text{ }^\circ\text{C}$). Epäorgaanisen hiilen (EC) analyysissä käytettiin seoskaasua, jossa on 2 % happea (O) ja 98 % heliumia, ja lämpötilarampit olivat $550, 620, 700, 780, 850$ ja $865 \text{ }^\circ\text{C}$. Etummaiselta kvartsisuodattimelta (Q1) analysoitiin hiukas- ja kaasumaiset hiiliyhdisteet ja teflonsuodattimen perässä olleelta kvartsisuodattimelta (Q3) kaasumaiset hiiliyhdisteet. Hiukkasiin sitoutunut hiili saatiin selville vähentämällä Q3 suo-

dattimen analyysitulokset Q1 suodattimen tuloksista (Q1 – Q3). Sunset Laboratory on ilmoittanut analyysin raja-arvoiksi 5-400 µg/cm² OC:lle ja 1-15µg/cm² EC:lle.

Teflonsuodattimilta määritettiin 31 *alkuainetta* (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Zn) induktiivisesti kytketty plasma-massa spektrometrillä (ICP-MS) (Model 7700, Agilent Technologies, USA) standardin EN ISO 17294-2 mukaisesti ja 6 *vesiliukoista ionia* (Br⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻, PO₄³⁻) ionikromatografialla (IC) (Model Compact 882 ICplus, Metrohm EG, Switzerland) standardin EN ISO 10304-1/2 mukaisesti. Nämä analyysit teetettiin ostopalveluna Eurofins Scientific Finland Oy:ssä.

Hiukkasten morfologia. Työpaikoilta kerättiin elektronimikroskooppinäytteitä (EM) suoraan reiallisille hiilikalvoille (S147-4400 Holey Carbon Film 400 Mesh Cu, Agar Scientific Inc., USA) käyttäen imukeräintä (Lyyränen ym., 2009). Hiukkasten morfologiaa ja koostumusta tutkittiin käyttäen sekä läpäisy- että pyyhkäisyelektronimikroskooppeja (TEM ja SEM), joihin molempiin on liitetty energiaerotteisen röntgenspektroskopian (Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mahdollistavat detektorit. SEM (Zeiss Sigma HD VP) analyysi tehtiin kaikista kerätyistä elektronimikroskooppinäytteistä käyttäen SE2 ja InLens ja 2 kV kiihdytysjännitettä. Hiukkasten alkuainekoostumusta tutkittiin kahden EDS-detektorin (Thermo Noran) avulla. Alkuaineanalyysissä käytettiin 10 kV kiihdytysjännitettä. TEM (JEOL JEM-2100F) analyysi 200 kV kiihdytysjännitteellä tehtiin SEM-analyysin perusteella valituista näytteistä. STEM-moodissa tutkittiin hiukkasten alkuainekoostumusta EDS-detektorilla (Thermo Scientific NS7).

3.3 Mittausympäristöt ja mittauksen toteutus

Hankkeessa oli mukana 4 yritystä, joista 2 oli leipomoita, 1 puusepänteollisuus ja 1 hitsauskonepaja. Molemmat leipomot ja hitsauskonepaja työllistävät noin 10-20 henkilöä, puusepänteollisuus on yhden hengen yritys.

Työpaikoilla esiintyvien hiukkasten koostumukseen vaikuttaa ensisijaisesti työssä käytettyjen raaka-aineiden ja materiaalien koostumus. Taulukkoon 1 on koottu leipomoissa käytettyjen raaka-aineiden koostumuksia. Lisäksi leipomoissa käytettiin raaka-aineita, joita ei löydy Terveystieteiden ja hyvinvoinnin laitoksen (THL) ylläpitämästä Elintarvikkeiden koostumustietokannasta (Fineli). Tällaisia ovat mm. mausteet ja jauhosekoitukset, joihin on lisätty siemeniä. Molemmissa leipomoissa käytettiin kaikissa uuneissa öljypolttimia.

Taulukko 1. Leipomoissa käytettävien elintarvikkeiden koostumuksia (ainetta/100 g valmistetta) (THL, 2015).

Valmiste	Proteiini [g]	Rasva [g]	Kuidut [g]	Hiilihydraatti, imeytyvä [g]	Na [mg]	suola [mg]	K [mg]	Ca [mg]	P [mg]	Mg [mg]	Fe [mg]
vehnäjauho, leipomoteoll.	11.5	1.4	3.7	70	4.0	10	150	13	95	21	1.2
ruisjauho, kokojyvä	8.8	1.9	14	55	5.0	13	500	30	356	114	4.9
ohrajauho	8.3	2.0	7.6	64	4.0	10	360	23	300	89	4.5
kaurahiutale	14.5	7.3	10	57	2.0	5.1	410	43	430	134	6.3
perunajauho	< 0.1	< 0.1	1.4	82	3.7	9.4	60	18	80	8.0	0.6
maitojauhe, rasvaton ja laktoositon	47	1	0	40	560	1427	1700	1360	980	126	0.4
ruissihtijauho	10	1.5	9.4	66	3.5	8.9	290	22	190	56	2.2
jauhoseos (vehnä/ruis)	11	2.2	5.5	59	3.9	10	240	17	176	51	2.4
hiivaleipä-vehnäjauho	12	2.8	5.5	59	3.0	7.6	280	23	280	91	4.1
leivinjauhe	5.2	0	0.5	38	11800	30000	49	11300	8400	9.0	0

Puusepäntiikissä työstettiin mittausten aikana lehtipuuta (koivu, tammi). Lehtipuut sisältävät keskimäärin 48-50 p-% (kuiva-aineesta) hiiltä (C), 38-42 p-% happea (O), 6.0-6.5 p-% vetyä (H), 0.5-2.3 p-% typpeä (N), 0.05 p-% rikkiä (S), < 0.01 p-% klooria (Cl), 0.08 p-% kaliumia (K), 0.08 p-% kalsiumia (Ca), 0.02 p-% fosforia (P) ja 0.02 p-% magnesiumia (Mg) (Alakangas, 2000). Lisäksi puulevyjen liimaukseen käytettiin PVAc-liimaa.

Hitsauskonepajassa materiaali oli pääasiassa ruostumatonta terästä (SS) (1.4404, 316L, EN X2CrNiMo17-12-2). Työstä 90 % oli TIG-hitsausta ja 10 % MIG-hitsausta. Hitsauksessa käytettiin volframi-elektrodia, suojakaasuna argonia ja juurikaasuna formieria (90 % N₂, 10 % H₂). Lisäaineina käytettiin ESAB 16.32 (90 %), 16.86 (5 %) ja 19.81 (5 %). Teräksen ja lisäaineiden koostumukset on esitetty Taulukossa 2. Hitsattaessa virta oli 70-125 A.

Taulukko 2. Hitsauskonepajassa käytetyn teräksen ja lisäaineiden koostumus.

Materiaali	Alkuaineen osuus [%]									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
SS 1.4404 316L	≤ 0.03	≤ 1.0	≤ 2.0	-	-	16.5-18.5	10-14	2.0-2.5	-	-
ESAB 16.32	0.02	0.8	1.8	0.015	0.015	18.5	12	2.7	0.1	-
ESAB 16.86	0.02	0.5	1.6	-	-	22.5	9	3	-	0.15
ESAB 19.81	< 0.01	< 0.01	< 0.5	-	-	23	> 56	15.7	-	-

Mittauksia tehtiin kussakin yrityksessä 2-3 päivänä ja mittaukset kestivät 5-8 tuntia riippuen työstä. Mittaukset ja keräykset tehtiin 120-150 cm:n korkeudelta lattiasta, paitsi leipomossa 1, jossa näyttökorkeus oli n. 80 cm, mikä oli suunnilleen arinaunin alimpien luukkujen korkeus. Leipomossa 2 paisto-osastolla SMPS, CPC 3775 ja NSAM mittasivat samasta pisteestä munkinpais-

tajan takaa keskeltä paisto-osastoa 180 cm korkeudelta. Osaa mittalaitteista käytettiin vain joissakin yrityksissä joko tilojen ahtauden tai päällekkäisten mittauskampanjoiden vuoksi. Taulukkoon 3 on koottu mittauspisteiden sijainnit ja niissä käytetyt laitteet ja tehdyt keräykset eri työpaikoilla. Hitsauskonepajassa hengitysvyöhykkeen läheltä mitattaessa hitsausmenetelmänä oli TIG-hitsaus.

Taulukko 3. Mittauspisteiden sijainti työpaikoilla.

Yritys	Mittauspaikka	Laite/keräys
leipomo 1	paisto-osasto	CPC 3775, SMPS, FMPS, NSAM, OC/EC, PM1, EM
leipomo 2	jauhovarasto	ELPI, TEOM, CPC 3776
	leipomisosasto	CPC 3775, SMPS, NSAM, OC/EC, PM1, EM
	paisto-osasto	CPC 3775, SMPS, FMPS, NSAM, OC/EC, PM1, EM
puusepäntiike	yleisilma	TEOM, ELPI, CPC 3775, SMPS, FMPS, NSAM, OC/EC, PM1, EM
	tuloilma	CPC 3776
hitsauskonepaja	yleisilma	TEOM, ELPI, CPC 3775, SMPS, FMPS, NSAM, OC/EC, PM1, EM
	hengitysvyöhykkeen läheltä (n. 50 cm)	CPC 3007, FMPS, EM
	tuloilma	CPC 3776

Varsinaisten työpaikkamittausten lisäksi tähän raporttiin on liitetty tulokset Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorion nanohiukkaslaboratorion remontoinnin yhteydessä tehdyistä mittauksista. Nanohiukkasten vapautumista putkistojen purkutyössä selvitettiin mittaamalla hiukkasten lukumääräpitoisuutta CPC:lla samanaikaisesti laboratoriotilasta ja ulkoilmasta, sekä keräämällä suodatinnäytteitä, joista määritettiin hiukkasten sisältämät alkuaineet ICP-MS analyysillä.

4 TULOKSET

4.1 Lukumääräpitoisuudet ja lukumääräkokojakaumat

4.1.1 Keskimääräiset lukumääräpitoisuudet

Hiukkasten lukumääräpitoisuutta mitattiin kondensaatiohiukkaslaskureilla (CPC), sähköisellä alipaineimpaktorilla (ELPI) ja sähköisellä liikkuvuusokoluokittelijalla (FMPS). Taulukkoon 4 on koottu keskimääräiset lukumääräpitoisuudet eri työpaikoilla.

Taulukko 4. Keskimääräinen lukumääräpitoisuus ja keskihajonta (SD) eri työpaikoilla mitattuna kondensaatiohiukkaslaskureilla (CPC), sähköisellä alipaineimpaktorilla (ELPI) ja sähköisellä liikkuvuusokoluokittelijalla (FMPS). Mittausjaksojen lukumäärä (n) on merkitty sulkuihin.

mittauspaikka	Keskimääräinen lukumääräpitoisuus [kpl/cm ³]			
	CPC		ELPI	FMPS
	tausta	työskentely	työskentely	työskentely
leipomo, leipominen	1.6*10 ³ (n=1)	40*10 ³ (n=1)	(71±53)*10 ³ (n=2)	n.m.*
leipomo, paistaminen	(1.4±0.5)*10 ³ (n=4)	(170±110)*10 ³ (n=4)	n.m.*	(160±17)*10 ³ (n=4)
puusepäntiike, yleisilma	(0.7±0.03)*10 ³ (n=2)	(24±4.4)*10 ³ (n=2)	29*10 ³ (n=1)	(22±1.9)*10 ³ (n=2)
hitsauskonepaja, yleisilma	(5.0±0.5)*10 ³ (n=4)	(56±2.2)*10 ³ (n=4)	(65±3.5)*10 ³ (n=3)	59*10 ³ (n=1)
hitsauskonepaja, hengitysvyöhyke	-	96*10 ³ (n=1)	n.m.	130*10 ³ (n=1)

*n.m. = ei mitattu

Kaikilla työpaikoilla ELPI:n mitaamat lukumääräpitoisuudet olivat suurempia kuin CPC:n mitaamat lukumääräpitoisuudet, mikä johtuu ELPI laajemmasta kokoalueesta. *Leipomossa* keskimääräiset lukumääräpitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin aiemmassa tutkimuksessa (Tissari ym., 2002). Huomattava ero CPC:n ja ELPI:n mitaamissa lukumääräpitoisuuksissa selittyy kokonaislukumääräpitoisuuden vaihtelulla kahtena peräkkäisenä mittauspäivänä. CPC mittasi leipomisalueelta vain yhtenä päivänä. *Hitsauskonepajassa* keskimääräiset lukumääräpitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kirjallisuudessa raportoitujen arvojen kanssa (Elihn ja Berg, 2009; Buonanno ym., 2011). *Puusepäntiikkeessä* keskimääräiset lukumääräpitoisuudet olivat alhaisia verrattuna muihin työpaikkoihin.

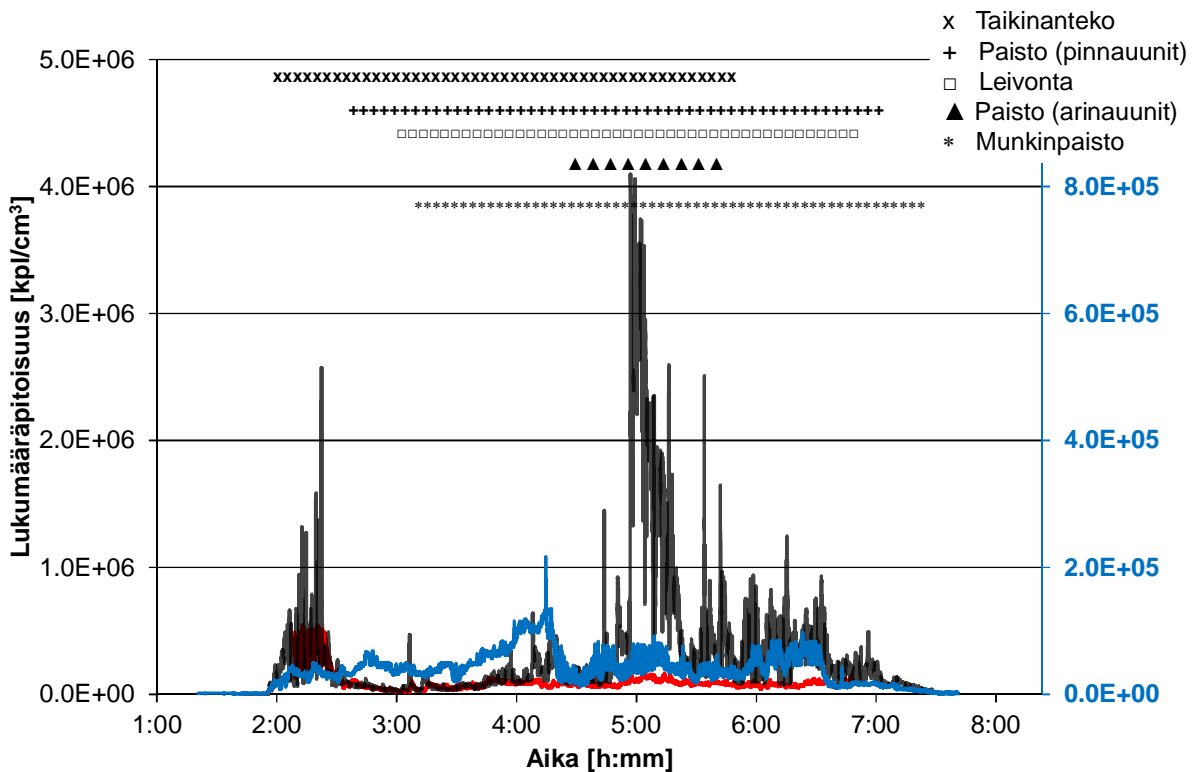
Taustapitoisuus oli puusepäntiikkeessä alhaisin, todennäköisesti tehokkaan kohdepoistojärjestelmän ansiosta. Taustapitoisuudet olivat muillakin työpaikoilla melko alhaisia. Aikaisemmassa tutkimuksessa toisesta leipomosta on mitattu selvästi suurempia taustapitoisuuksia ilmastoinnin olles-

sa pysähdyksissä (Tissari ym., 2002). Nyt tehdyssä tutkimuksessa taustapitoisuutta mitattiin leipomoista noin puolen tunnin ajan ennen toiminnan käynnistymistä.

Keskimääräiset lukumääräpitoisuudet leipomon paistamisosastolla ja hitsauskonepajalla työntekijän hengitysvyöhykkeellä olivat korkeita. Lukumääräperusteisia raja-arvoja hiukkasten pitoisuudelle työpaikan ilmassa ei ole annettu, mutta vertailuarvona esimerkiksi hitsauskonepajalla mitatuille pitoisuuksille voidaan käyttää Työterveyslaitoksen teollisesti tuotetuille hitaasti hajoaville nanomateriaaleille (tiheys $< 6000 \text{ kg/m}^3$) ehdottamaa tavoitetasoa $< 40\,000 \text{ kpl/cm}^3$ (8h) yli taustapitoisuuden. Hitsauskonepajalla hengitysvyöhykkeeltä hitsaustyön aikana mitatut keskimääräiset lukumääräpitoisuudet olivat $40\,000\text{--}78\,000 \text{ kpl/cm}^3$ korkeampia kuin yleisilmasta mitattu keskimääräinen lukumääräpitoisuus. Jos hitsaustyötä tehdään esimerkiksi kuusi tuntia päivässä ja muuta työtä kaksi tuntia päivässä, niin laskennallinen 8h keskiarvopitoisuus on $30\,000\text{--}53\,000 \text{ kpl/cm}^3$ yli työpaikan taustapitoisuuden, jos hengityssuojainta ei käytetä.

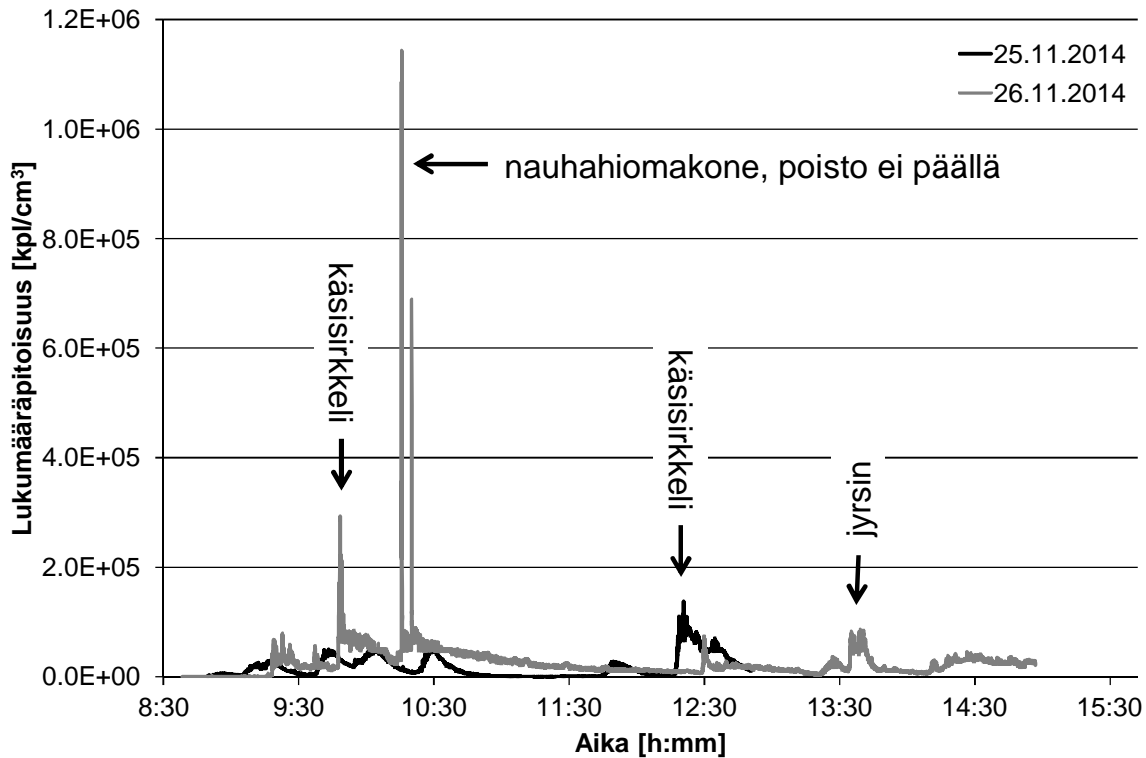
4.1.2 Hetkelliset lukumääräpitoisuudet

Leipomoissa lukumääräpitoisuuksien ajallinen vaihtelu oli voimakasta. Kuvassa 2 on esitetty CPC:llä mitatut hetkelliset lukumääräpitoisuudet 28.10.2014 leipomispöydän vierestä (sininen käyrä) ja 30.10.2014 paistamisalueelta (musta käyrä) ja jauhovarastosta pinnauunien takaa (punainen käyrä). Lukumääräpitoisuudet olivat korkeita pinnauunien takana ja paistamisalueella heti uunien päälle laittamisen jälkeen noin kello 2:00-2:30, mutta taikinanteko/leipomisalueella lukumääräpitoisuus ei uunien lämmitysvaiheessa noussut yhtä selvästi. Korkeimmillaan ($\sim 2\text{--}4 \times 10^6 \text{ kpl/cm}^3$) lukumääräpitoisuudet leipomossa olivat paistamisalueella kun leipiä otettiin pois arinauunista ja munkinpaisto oli samanaikaisesti käynnissä. Hetkelliset lukumääräpitoisuudet paistamisalueella olivat huomattavasti korkeampia kuin aiemmassa tutkimuksessa (Tissari ym., 2002) ELPI:llä keskelletä leipomoa mitatut.



Kuva 2. CPC:llä mitattu hetkellinen lukumääräpitoisuus leipomisalueelta 28.10.2014 (sininen käyrä), paistamisalueelta 30.10.2014 (musta käyrä) ja jauhovarastosta pinnauunien takaa 30.10.2014 (punainen käyrä). Paistamisalueelta ja jauhovarastosta mitatut pitoisuudet on esitetty vasemmanpuoleisella akselilla, leipomisalueelta mitattu pitoisuus oikeanpuoleisella akselilla. Toiminnan jakautuminen ajallisesti on kuvattu merkkijonoilla.

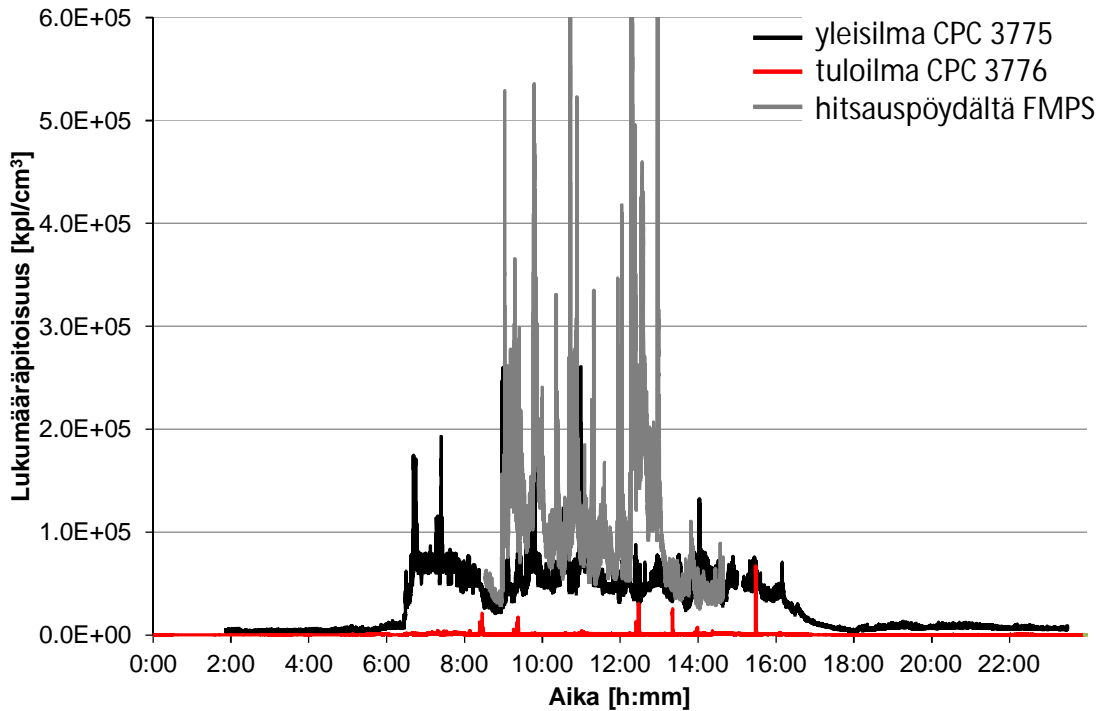
Puusepäntuotuksessa varsinkin sellaisten puuntyöstökoneiden käyttö, joita ei ollut kytketty poistoimuihin, näkyi piikkeinä hetkellisissä lukumääräpitoisuuksissa (Kuva 3). Kovapuun hionnan on osoitettu tuottavan jopa $8 \cdot 10^5$ kpl/cm³ nanokokoluokan hiukkasia (Zimmer ym., 2002) ja myös tässä tutkimuksessa hionta aiheutti suurimmat piikit lukumääräpitoisuuksiin. Kohdepoistojärjestelmän ollessa päällä koko ajan (25.11.2014, musta käyrä) hiukkaspitoisuudet laskivat nopeasti työvaiheiden jälkeen, kun taas poistoa käytettäessä vain tarvittaessa (normaali työskentelytapa) pitoisuudet laskivat hitaammin (26.11.2014, harmaa käyrä).



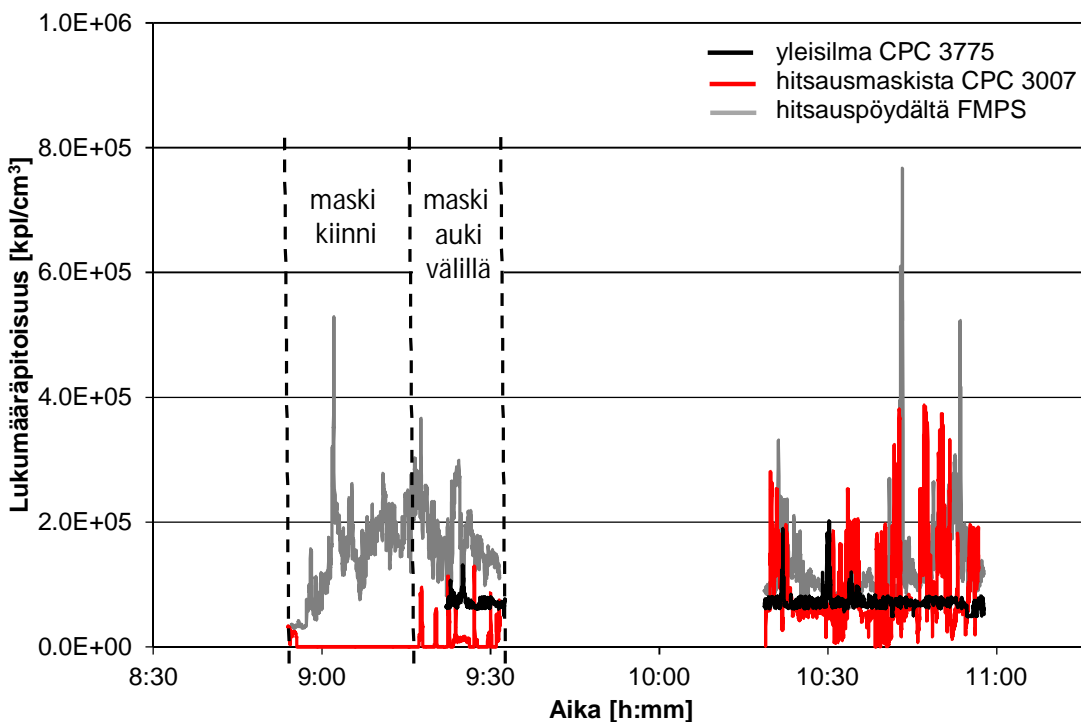
Kuva 3. CPC:llä mitattu hetkellinen lukumääräpitoisuus puusepäntehtävässä 25. ja 26.11.2014.

Hitsauskonepajan yleisilmassa hiukkasten hetkellisissä lukumääräpitoisuuksissa ei esiintynyt niin voimakasta vaihtelua kuin muilla työpaikoilla (Kuva 4, musta käyrä). Hitsauspöydältä noin puolen metrin päästä hitsaajasta FMPS:llä mitattu hetkellinen kokonaislukumääräpitoisuus (Kuva 4, harmaa käyrä) vaihteli enemmän ja oli toiminnan käynnissä ollessa selvästi korkeampi kuin lukumääräpitoisuus yleisilmassa. Kuvaan 4 on piirretty myös hiukkasten lukumääräpitoisuus hitsauskonepajan tuloilmassa (punainen käyrä).

Hiukkasten lukumääräpitoisuutta mitattiin yhtenä päivänä myös hitsausmaskin sisä- ja ulkopinnalta. Kuvassa 5 on esitetty lukumääräpitoisuudet hallin yleisilmassa, hitsauspöydällä ja hitsausmaskin sisä- tai ulkopuolella mittausjaksojen aikana. Raitisilmamaskin suojaustaso on hyvä, mutta kun maskia auotaan odottamatta hitsaushuurun hälvenemistä, altistumista voi tapahtua.



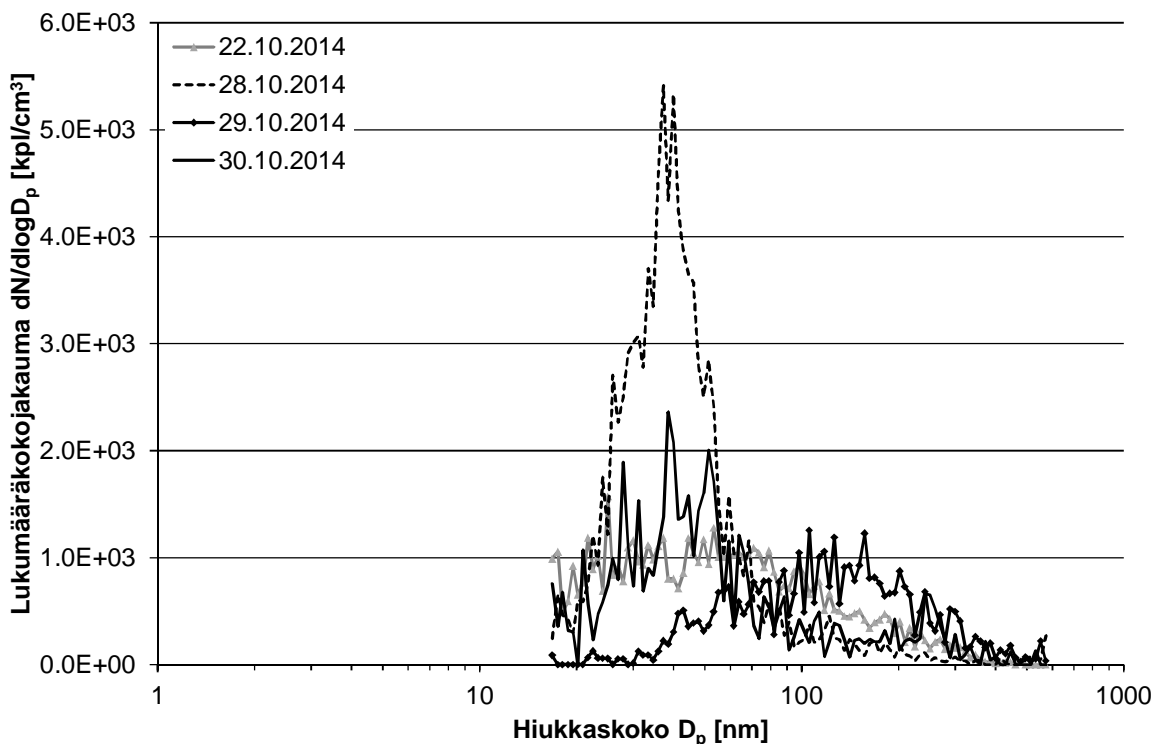
Kuva 4. CPC:llä mitattu hetkellinen lukumääräpitoisuus hitsauskonepajan yleisilmasta ja tuloilmasta 2.12.2014 (musta ja punainen käyrä) ja FMPS:llä mitattu hetkellinen kokonaislukumääräpitoisuus (harmaa käyrä) hitsauspöydältä 3.12.2014.



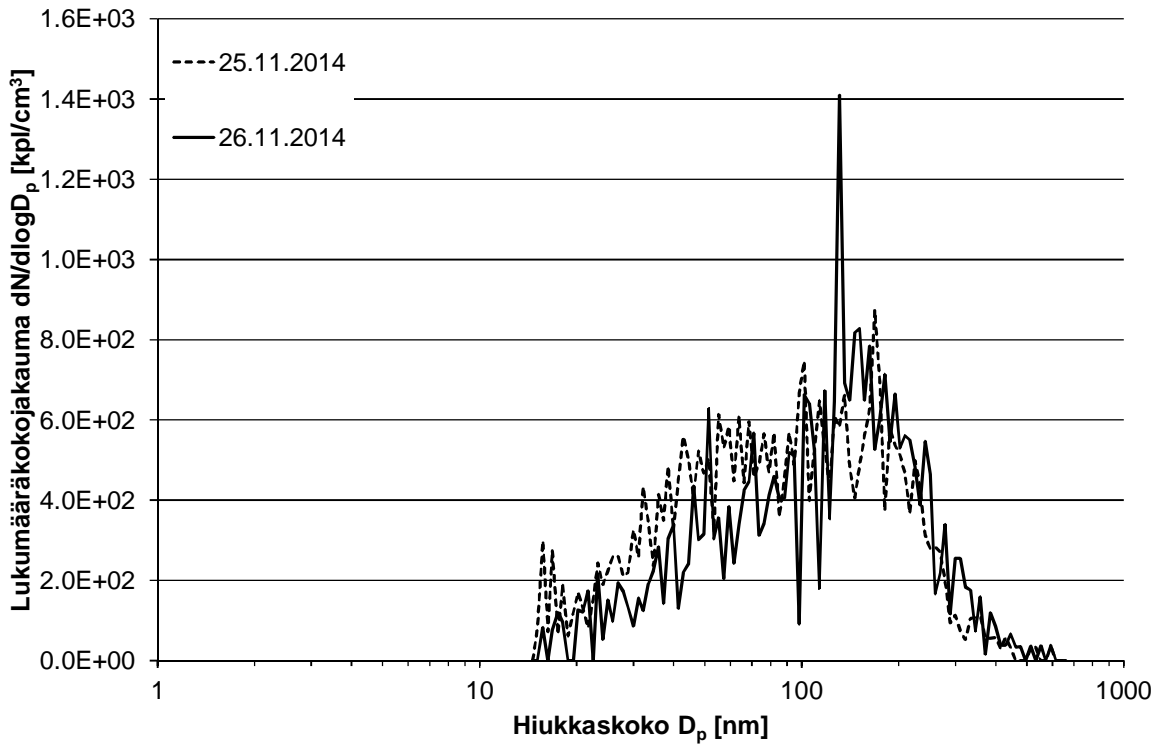
Kuva 5. CPC:llä mitattu hetkellinen lukumääräpitoisuus hitsauskonepajan yleisilmasta (musta käyrä), hitsausmaskin sisä- (klo 8:54-9:32) ja ulkopinnalta (klo 10:19-10:57) (punainen käyrä), ja FMPS:llä mitattu hetkellinen kokonaislukumääräpitoisuus hitsauspöydältä (harmaa käyrä) 3.12.2014.

4.1.3 Lukumääräkokojakaumat

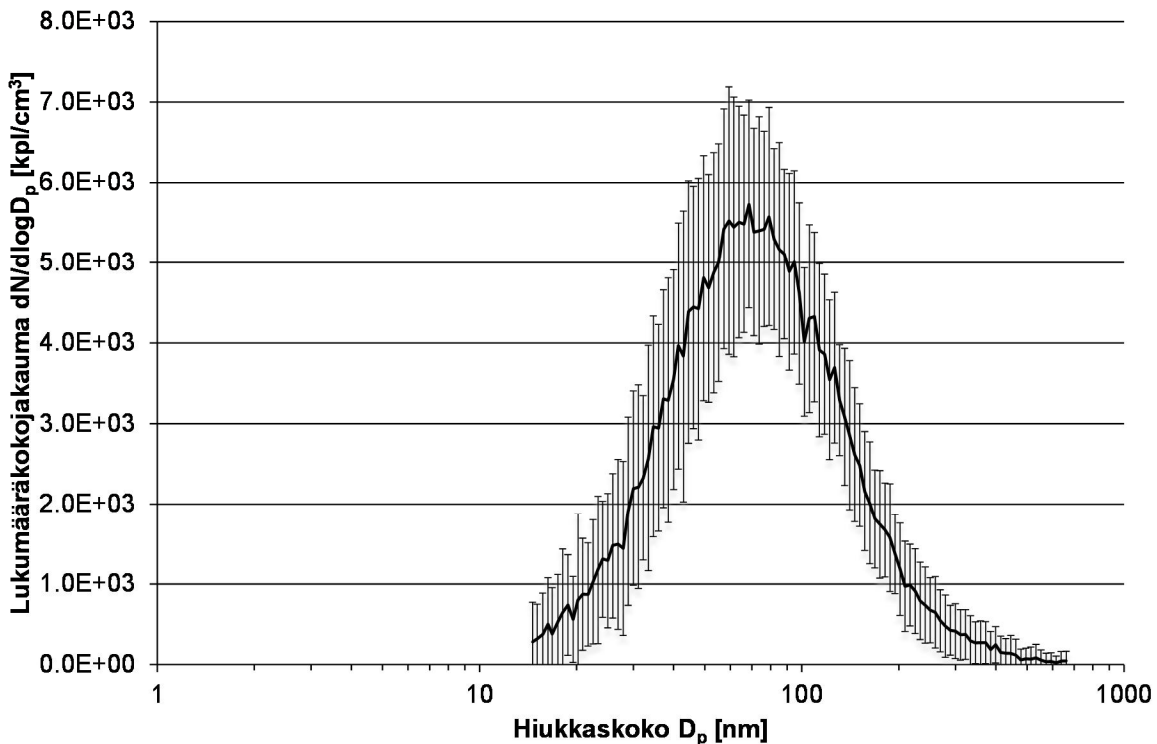
Taustajakaumat ennen toiminnan alkamista. SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvot eri työpaikoilla ennen toiminnan alkamista on esitetty Kuvissa 6-8. Leipomoissa ja puusepäntehtävissä taustajakaumat (jakauman geometrinen keskihajonta $GSD > 2.0$ ja hiukkasten geometrinen keskikoko GMD 60-120 nm) olivat tyypillisiä sisäilmalle, jossa hiukkaslähteitä ei ole lähellä (Wallace, 2006), lukuun ottamatta yhtä päivää leipomossa (28.10.2014), jolloin hiukkasten keskikoko oli noin 40 nm (GSD 1.6). Hitsauskonepajassa taustapitoisuus oli 3-7 kertainen muihin työpaikkoihin verrattuna ja hiukkasten keskikoko oli noin 70 nm (GSD 1.8). Hitsauskonepajassa ilmastointi oli päällä myös yöllä, mikä vaikuttaa muodostuvaan lukumääräkokojakaumaan. Hiukkasten lukumääräpitoisuus tuloilmassa oli yöaikaan < 400 kpl/cm³.



Kuva 6. SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien (5-25 jakaumaa/päivä) keskiarvo 22., 28., 29. ja 30.10.2014 leipomoissa ennen toiminnan alkamista.

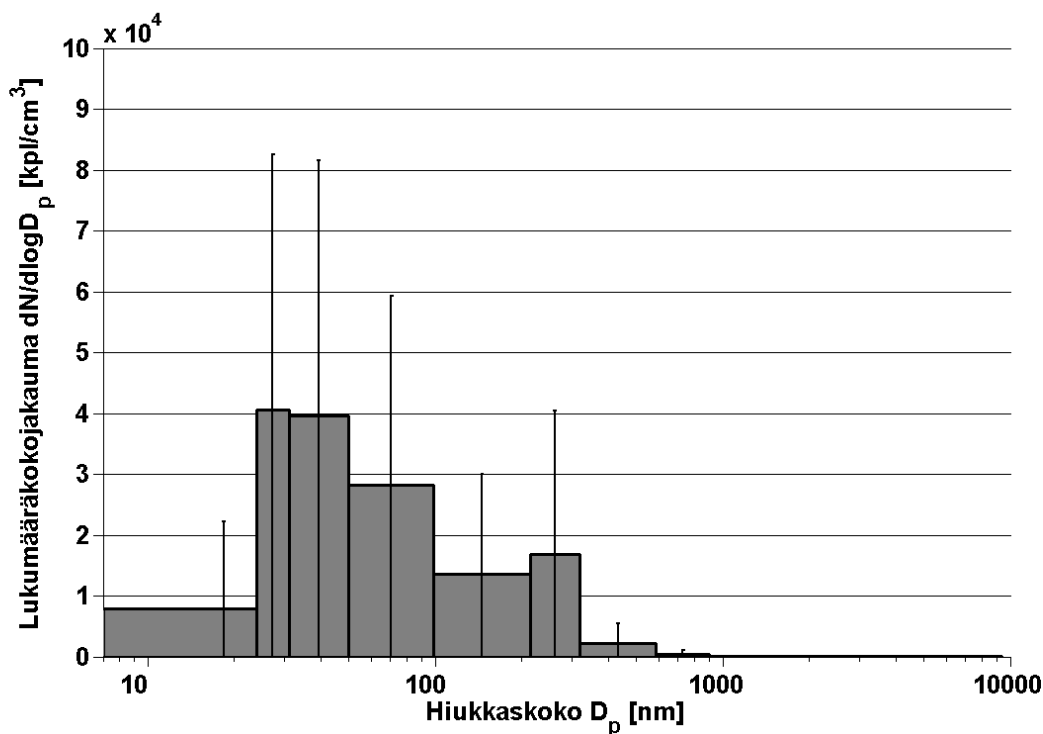


Kuva 7. SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien (10 jakaumaa/päivä) keskiarvo 25. ja 26.11.2014 puusepäntehtäessä, kun toiminta ei ollut käynnissä.



Kuva 8. SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien (65 jakaumaa) keskiarvo ja keskihajonta (SD) 2.12.2014 hitsauskonepajassa ennen toiminnan alkamista (klo 0:00-5:30).

Keskimääräiset lukumääräkokojakaumat toiminnan aikana. Leipomossa ELPI:n mittaustuloksista koko toiminta-ajalle lasketusta keskimääräisestä lukumääräkokojakaumasta voi erottaa kaksi hiukkasmoodia: ensimmäisen moodin keskikoko on noin 30-40 nm ja toisen noin 260 nm (Kuva 9). Aiemmissa tutkimuksissa on todettu leipomoaerosolissa esiintyvän vielä kolmas, suurhiukkasmoodi (keskikoko noin 5 µm) (Tissari ym., 2005). Leipomossa hiukkaskokojakauma vaihteli paljon, koska mittaustulosten keskihajonta (SD) oli suuri kaikissa kokoluokissa.

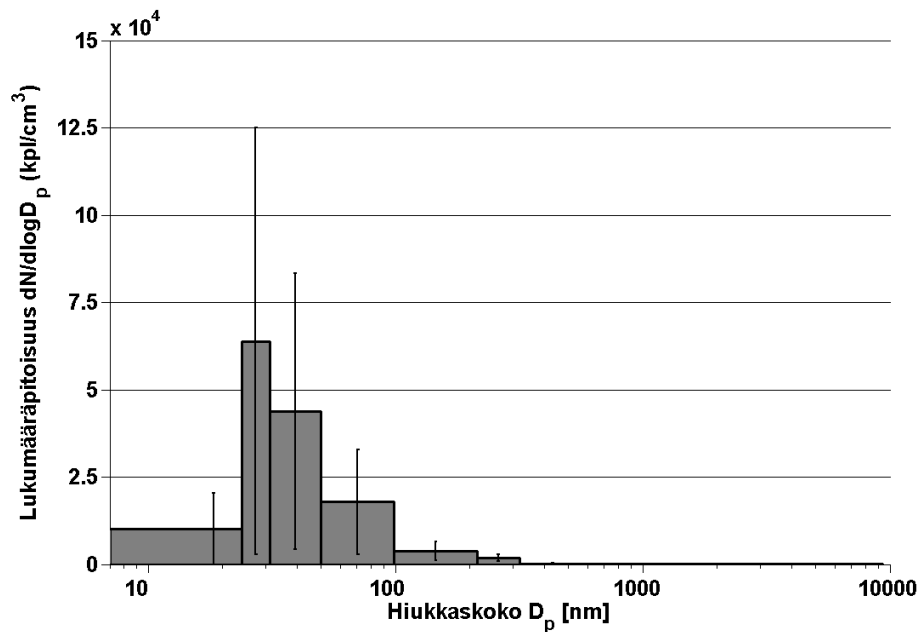


Kuva 9. ELPI:llä mitattu keskimääräinen lukumääräkokojakauma ja keskihajonta (SD) toiminta-ajalta 28.10.2014 leipomossa (jauhovarasto).

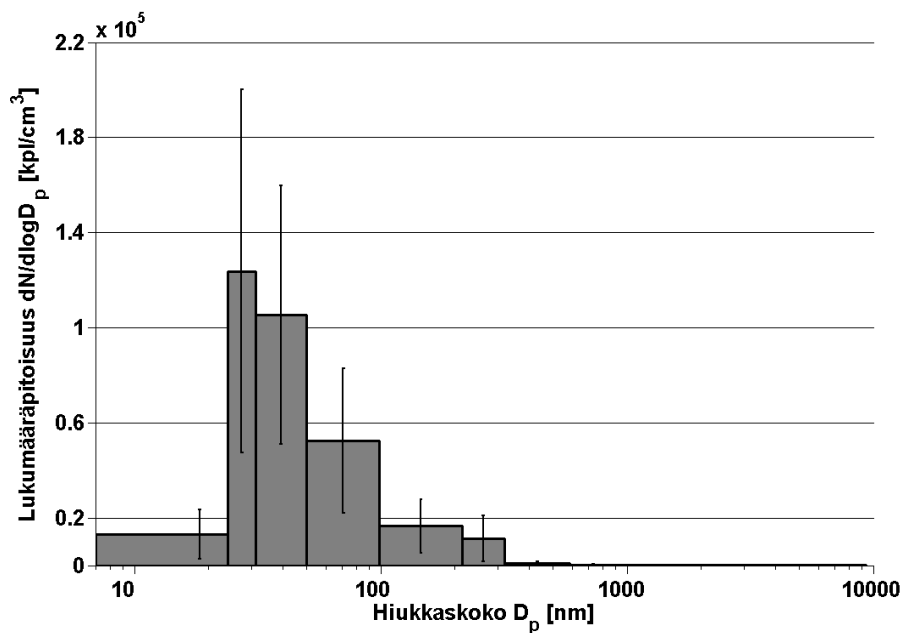
Puusepäntiikkeessä ELPI:n mittaustuloksista koko toiminta-ajalle lasketussa keskimääräisessä lukumääräkokojakaumassa hajonta oli myös melko suurta. Puusepäntiikkeessä hiukkasten keskikoko (GMD) oli 38 nm (GSD 1.8) (Kuva 10). Zimmer ja Maynard (2002) ovat havainneet puun hiontapölyn ultrapienien hiukkasten moodin huipun olevan noin 35 nm kohdalla ja hionnasta syntyvän lisäksi pieniä määriä noin 4 mikrometrin kokoisia hiukkasia.

Hitsauskonepajassa ELPI:n mittaustuloksista koko toiminta-ajalle lasketussa keskimääräisessä lukumääräkokojakaumassa hajonta oli pienempää ja hiukkasten keskikoko (GMD) oli 47 nm (GSD 1.9) (Kuva 11). Lukumääräkokojakauma hitsauskonepajan yleisilmassa toiminnan aikana pysyi melko vakiona. Kuvassa 12 on esitetty SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvot eri päivinä. Hiukkasten keskikoko (GMD) oli 50-53 nm (GSD 1.7-1.9). TIG-hitsauksesta on aiemmin osoitettu muodostuvan samantyyppinen lukumääräkokojakauma (Berlinger ym., 2011). FMPS mit-

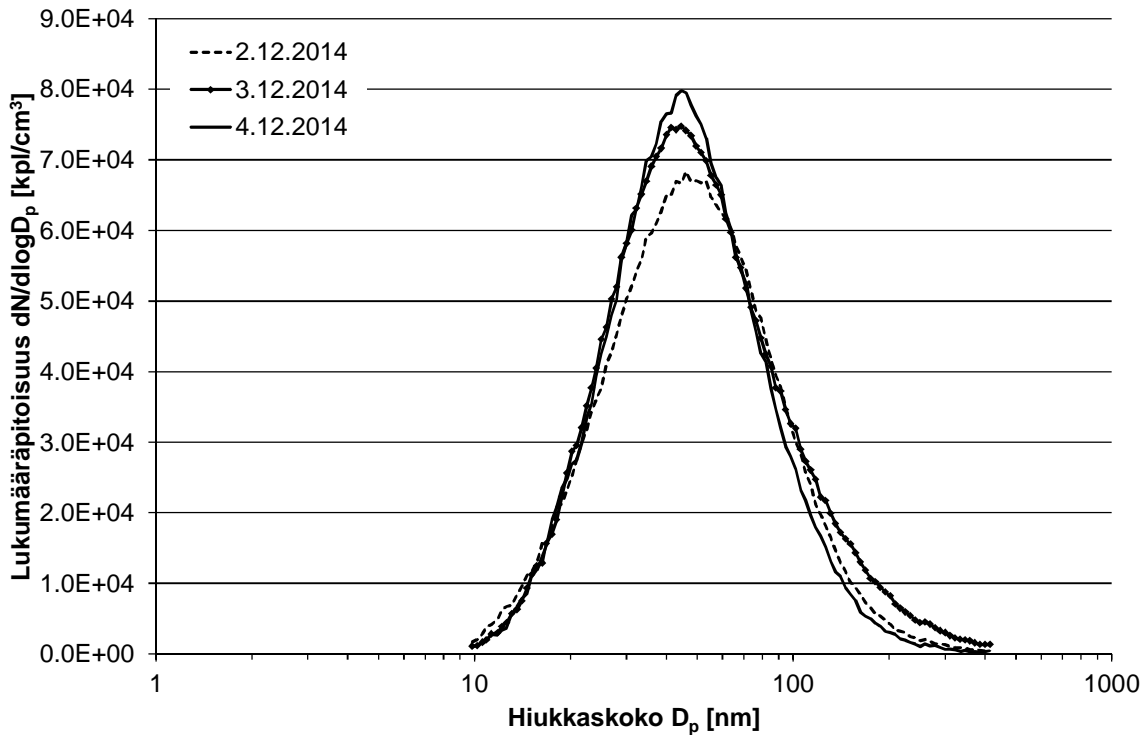
tasi hitsauskonepajan yleisilmaa yhtenä päivänä ja Kuvassa 13 on esitetty sen mittaamien lukumääräkokojakaumien keskiarvo ja keskihajonta (SD).



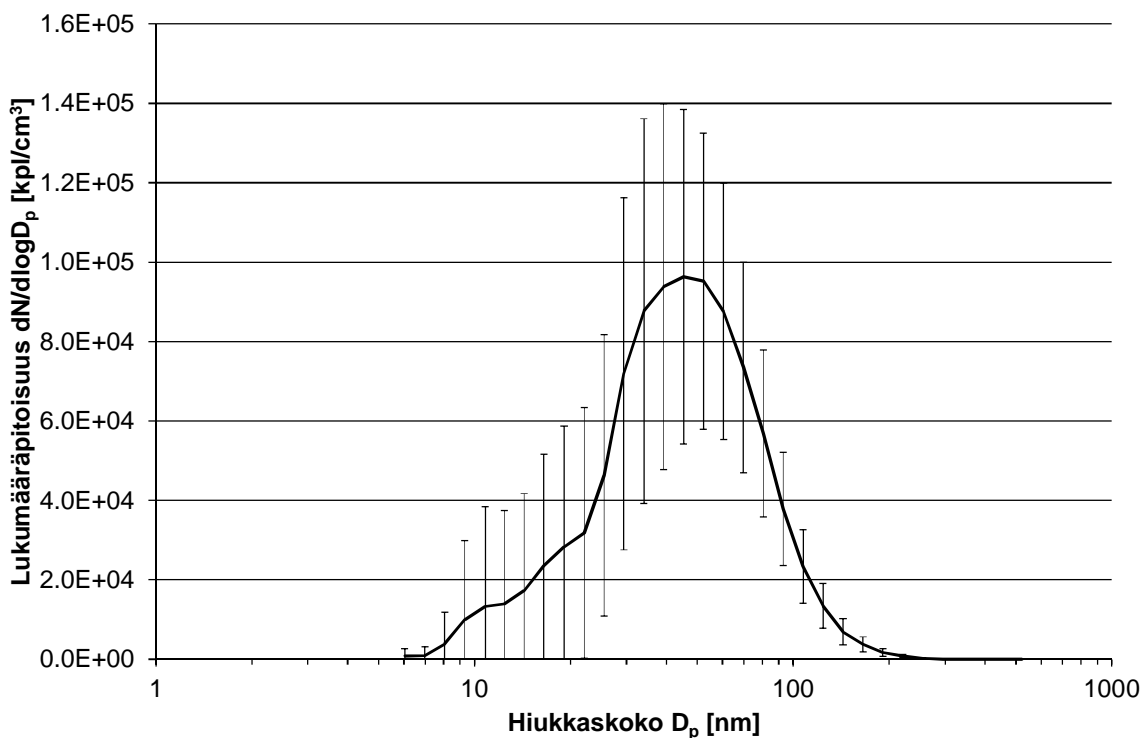
Kuva 10. ELPI:llä mitattu keskimääräinen lukumääräkokojakauma ja keskihajonta (SD) toiminta-ajalta 26.11.2014 puusepäntehtävässä (yleisilma).



Kuva 11. ELPI:llä mitattu keskimääräinen lukumääräkokojakauma ja keskihajonta (SD) toiminta-ajalta 2.12.2014 hitsauskonepajassa (yleisilma).

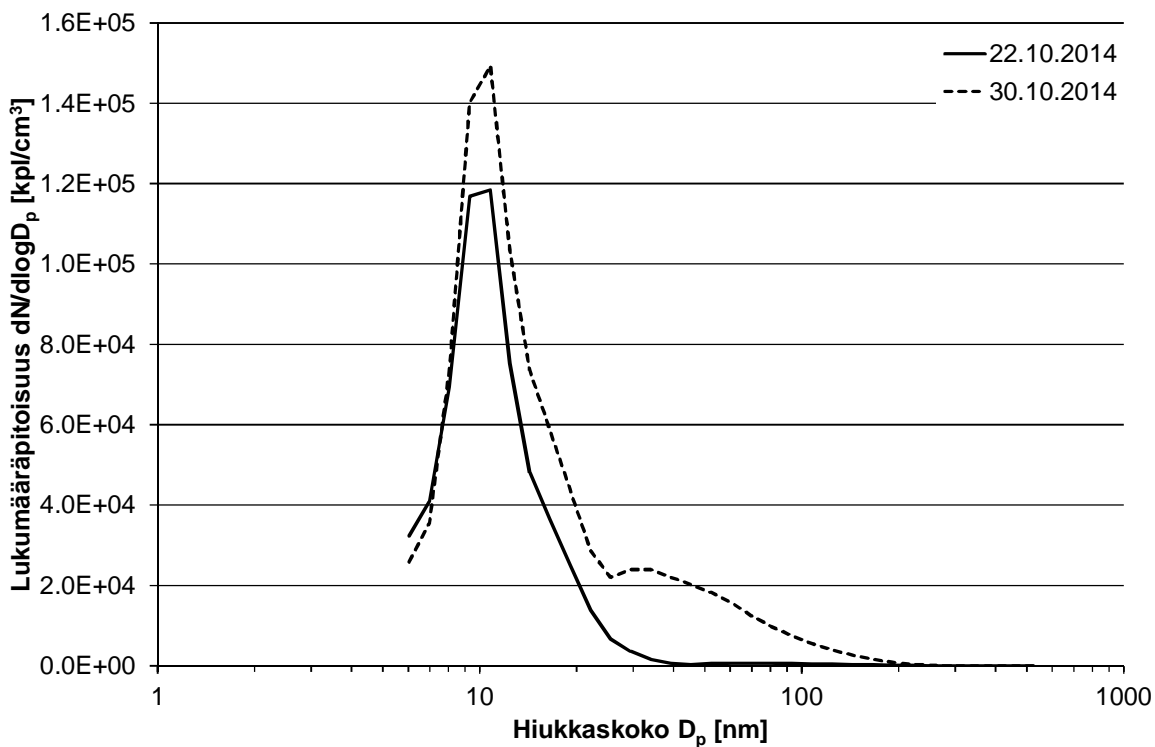


Kuva 12. SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvo toiminta-ajalta 2., 3. ja 4.12.2014 hitsauskonepajassa (yleisilma).



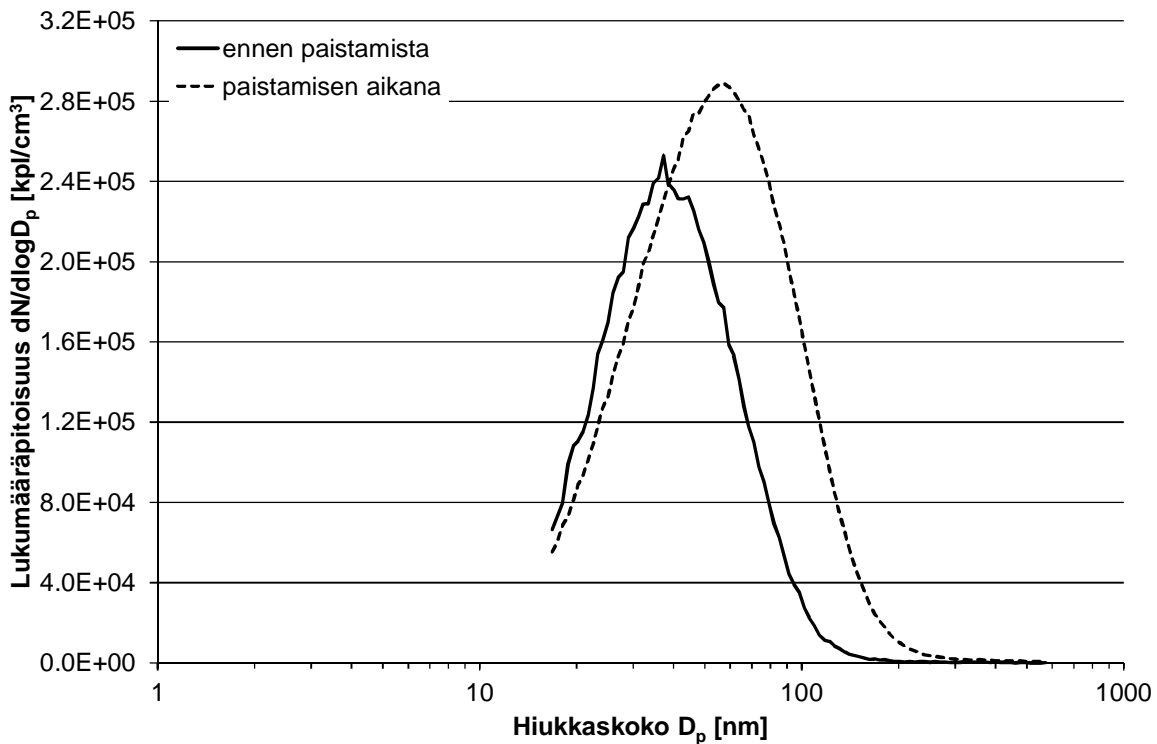
Kuva 13. FMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvo ja keskihajonta (SD) toiminta-ajalta 2.12.2014 hitsauskonepajassa (yleisilma).

Hetkelliset lukumääräkokojakaumat toiminnan aikana. Leipomoissa hiukkasten lukumääräkokojakauma vaihteli eniten. Uunien lämmitysvaiheessa ilmaan vapautui paljon nanokokoluokan hiukasia, mikä on päinvastainen havainto kuin aiemmassa tutkimuksessa (Tissari ym., 2002), jossa yhden mittauksen perusteella todettiin, ettei uunien päälle laitto ja päällä pitäminen vaikuta leipomuksen taustajakaumaan. FMPS:llä mitatuista lukumääräkokojakaumista nähdään, että uunien lämmitysvaiheessa hiukkaset olivat aluksi hyvin pieniä (Kuva 14).



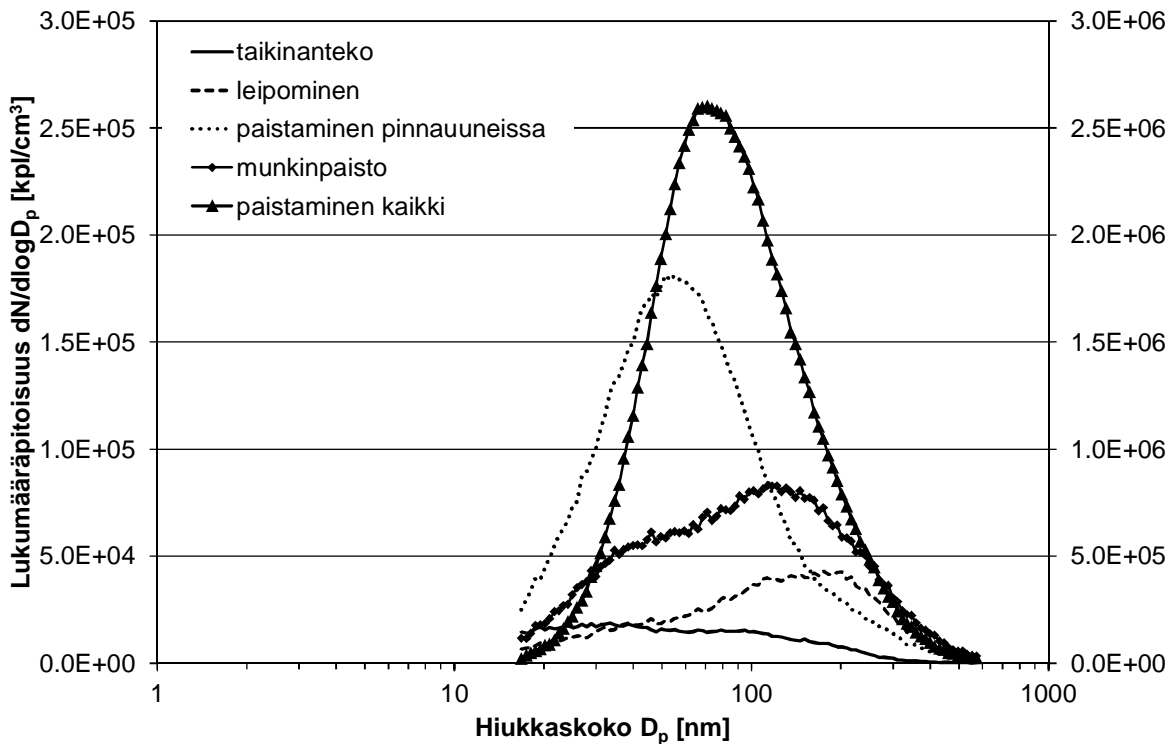
Kuva 14. FMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvo leipomojen paistamisosastoilla uunien lämmitysvaiheen alussa 22.10.2014 (5 min keskiarvo) ja 30.10.2014 (10 min keskiarvo).

Hiukkaset kasvoivat nopeasti ja keskikoko (GMD) ennen paistamisen alkamista oli noin 40 nm (GSD 1.5). Uunitoiminnasta ja paistamisesta muodostuvaa hiukkaskokojakaumaa pystyttiin havainnoimaan erikseen muusta toiminnasta leipomossa, jossa paisto-osasto oli eristetty leipomisosastosta. Paistotoiminnan aikana hiukkasten keskikoko oli noin 50 nm (GSD 1.7). SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvo ennen paistamisen alkamista ja paistamisen aikana on esitetty Kuvassa 15.



Kuva 15. SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvo (15 min/8 jakaumaa) leipomon paistamisosastolla ennen paistamisen alkamista ja paistamisen aikana (4.5 h/134 jakaumaa) 22.10.2014.

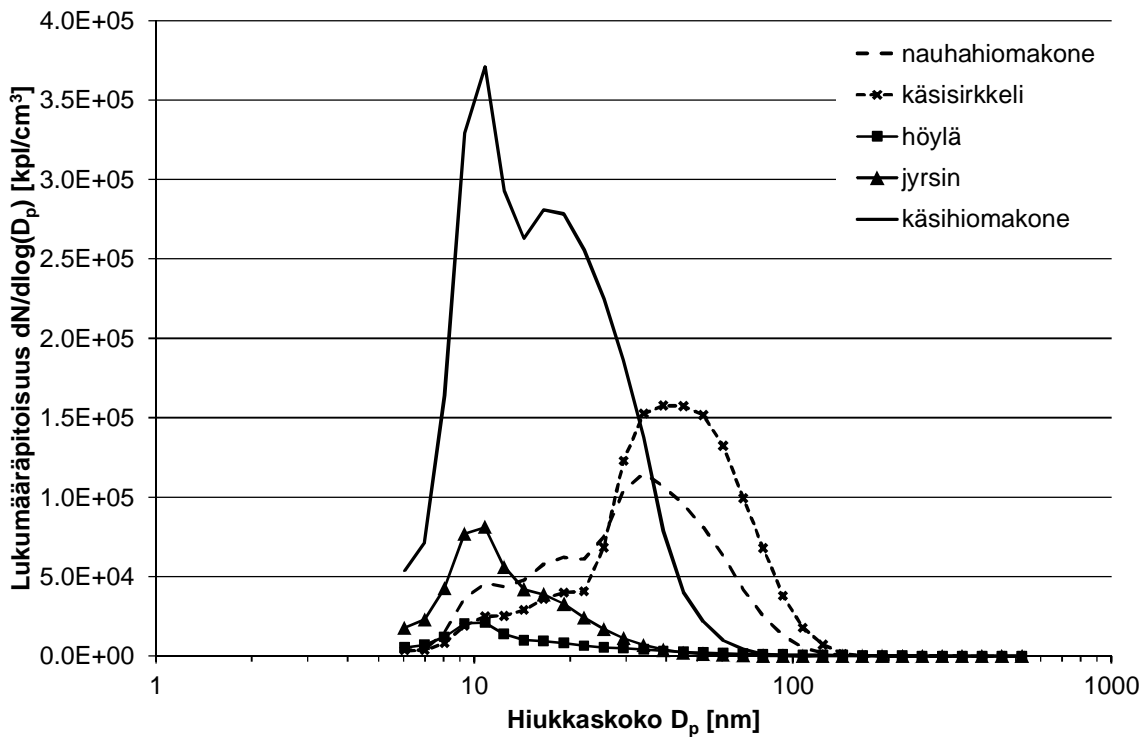
Kuvassa 16 on esitetty lukumääräkokojakaumia eri työvaiheista leipomossa. Leipomisen alussa hiukkasten keskikoko (GMD) leipomisosastolla oli noin 110 nm (GSD 2.2), mutta pinnauneissa paistamisen lisääntyessä hiukkaskoko pieneni noin 60 nm:iin (GSD 1.9). Munkinpaistossa vapautuu hiukkasia, joiden keskikoko on noin 300 nm (Tissari ym., 2002) ja tällöin paisto-osastolta mitattu kokojakauma muuttui kaksihuippuiseksi. Kun kaikki paistamistoiminnot (munkinpaisto, pinnaunit ja arinaunit) olivat yhtäaikaista, hiukkasten lukumääräpitoisuus leipomon paistamisosastolla oli erittäin korkea (Kuva 2) ja hiukkasten keskikoko noin 90 nm (GSD 1.8).



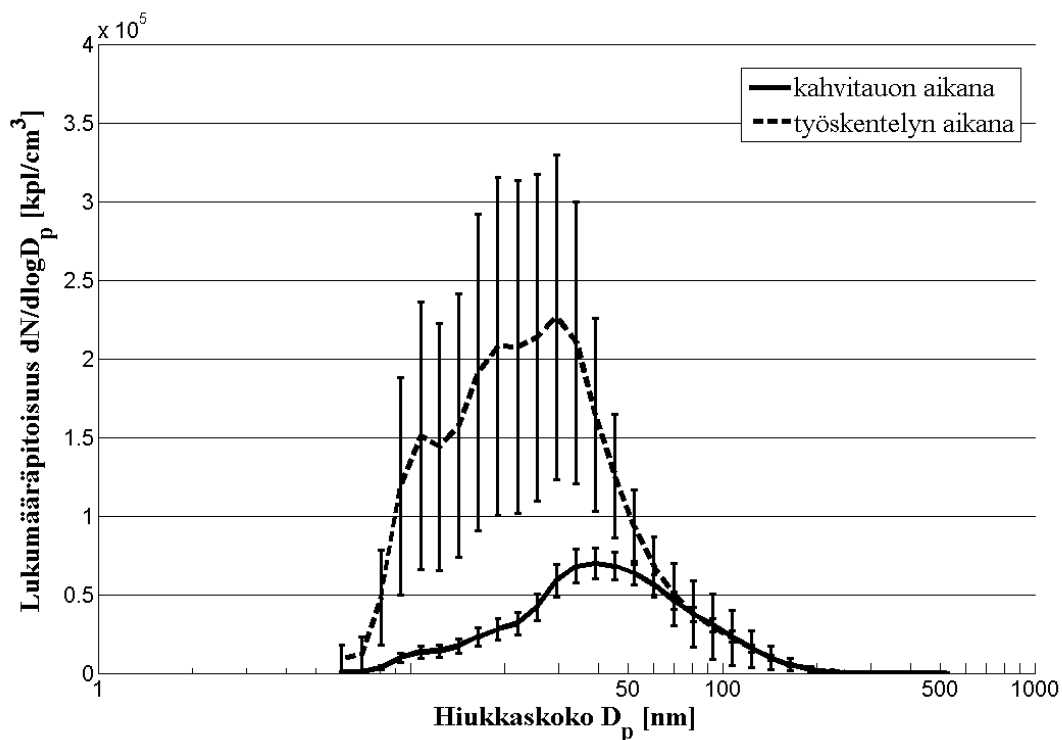
Kuva 16. SMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvoja (7-30 jakaumaa) eri työvaiheista leipomossa 28.-30.10.2014. "Paistaminen kaikki" on ajalta, jolloin samanaikaisesti oli käynnissä munkinpaisto ja paistaminen pinna- ja arinaneissa (esitetty oikeanpuoleisella akselilla).

Puusepäntuotuksessa työvaiheiden kesto oli yleensä niin lyhyt, että SMPS ei kyennyt seuraamaan hiukkaskokojakaumassa tapahtuvia muutoksia. Kuvassa 17 on esitetty FMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvoja eri työvaiheissa. Kuvasta nähdään, että puusepäntuotuksessa esiintyy nanokokoluokassa useampi hiukkasmoodi. Puun työstöstä on aiemmissa tutkimuksissa todettu muodostuvan monihuippuinen lukumääräkokojakauma, jossa pienin hiukkasmoodi on todennäköisesti peräisin puun työstökoneista (Zimmer ja Maynard, 2002; Koponen ym., 2011).

Hitsauskonepajassa hiukkasten keskikoko (GMD) hengitysvyöhykkeen lähellä työskentelyn aikana oli 27 nm (GSD 1.8) (Kuva 18). Samasta pisteestä kahvitauon aikana mitattu hiukkasten keskikoko oli 41 nm (GSD 1.9). Hengitysvyöhykkeen läheltä työskentelyn aikana mitattu hiukkasten lukumääräkokojakauma oli monihuippuinen ja vaihteli nopeasti, mikä näkyy suurempana hajontana kahvitauon aikana mitattuun lukumääräkokojakaumaan verrattuna. Monihuippuisen lukumääräkokojakauman muodostuminen hitsauksessa hengitysvyöhykkeelle on havaittu aiemmin (Zimmer ja Biswas, 2001). Hitsausuuru on monimutkainen seos eri aineita, joiden kemiallinen kinetiikka vaikuttaa aerosolidynamiikkaan ja johtaa monihuippuisen lukumääräkokojakauman muodostumiseen.



Kuva 17. FMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvoja eri työvaiheista (työvaiheiden kesto 2-6 min) puusepäntehtävässä 25.-26.11.2014.



Kuva 18. FMPS:llä mitattujen lukumääräkokojakaumien keskiarvo ja keskihajonta (SD) työskentelyn aikana (37 min) noin puolen metrin päässä hitsaajasta ja kahvitaun aikana (17 min) 3.12.2014.

4.2 Pinta-alapitoisuudet

Lukumääräpitoisuuksien ja lukumääräkokojakaumien lisäksi työpaikoilta mitattiin keuhkoihin deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuutta (LDSA) ja alle 1 μm :n kokoisten hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuutta (S_{tot}) NSAM:illa. Taulukossa 5 on esitetty keskimääräiset keuhkojen AL- ja TB-alueille deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuudet ja ko. alueen suhteellinen osuus < 1 μm :n hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuudesta eri työpaikoilla. Hiukkasten pinta-alapitoisuus seurasi lukumääräpitoisuuden muutoksia, joten leipomoissa ja puusepäntehtävissä, joissa lukumääräpitoisuuden ajalliset vaihtelut olivat suuria, hajonta myös pinta-alapitoisuuksissa oli suurta. Sekä leipomoissa että hitsauskonepajassa keuhkojen AL-alueelle deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuuden suhteellinen osuus alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuudesta oli > 30 %. Puusepäntehtävissä suhteellista osuutta ei voitu mittaussjaksojen pienen lukumäärän vuoksi laskea.

NSAM:illa mitattuja vertailuarvoja leipomoista tai puusepäntehtävistä ei kirjallisuudesta löytynyt. Hitsauskonepajasta mitattu pinta-alapitoisuus oli samaa suuruusluokkaa TIG- ja MIG-hitsaukselle raportoitujen arvojen kanssa (Buonanno ym., 2011; Gomez ym., 2012).

Taulukko 5. Keskimääräinen keuhkojen alveolialueelle (AL) ja trakeobronkiaaliselle (TB) alueelle deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuus (LDSA) ja keskihajonta (SD), alle 1 μm kokoisten hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuus (S_{tot}) ja keskihajonta ja keuhkoihin deponoituvan pinta-alapitoisuuden suhteellinen osuus (%) kokonaispitoisuudesta eri työpaikoilla. Mittausjaksojen lukumäärä (n) on merkitty sulkuihin.

mittauspaikka	Keskimääräinen pinta-alapitoisuus [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]						
	tausta AL	työskentely AL	AL/ S_{tot} [%]	tausta TB	työskentely TB	TB/ S_{tot} [%]	S_{tot}
leipomo, leipominen	16 (n=1)	$(5.9 \pm 8.4) * 10^2$ (n=6)	42	9.5 (n=1)	$(0.9 \pm 1.0) * 10^2$ (n=6)	6.7	$(14 \pm 7.7) * 10^2$ (n=5)
leipomo, paistaminen	n.m.*	$(15 \pm 12) * 10^2$ (n=7)	34	n.m.	$(5.1 \pm 7.0) * 10^2$ (n=7)	11	$(44 \pm 37) * 10^2$ (n=6)
puusepäntehtävä, yleisilma	5.7 (n=1)	40 ± 22 (n=3)	n.a. **	4.0 ± 0.3 (n=2)	n.a.	n.a.	n.a.
hitsauskonepaja, yleisilma	n.m.	$(2.1 \pm 0.7) * 10^2$ (n=5)	42	n.m.	$(0.47 \pm 0.05) * 10^2$ (n=4)	9.6	$(4.9 \pm 1.2) * 10^2$ (n=4)

*n.m. = ei mitattu

**n.a. = ei voitu laskea/erottaa taustapitoisuudesta

4.3 Massapitoisuudet

Hiukkasten kokonaismassapitoisuutta (M_{tot}) mitattiin reaaliaikaisesti TEOM:lla. Lisäksi kerättiin PM1-suodatinnäytteitä, joista määritettiin alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten massapi-

toisuus gravimetrisesti. Taulukossa 6 on esitetty keskimääräiset M_{tot} - ja PM1-massapitoisuudet sekä laskennallinen 8 tunnin keskiarvopitoisuus eri työpaikoilla.

Leipomossa TEOM:illa mitatun kokonaismassapitoisuuden keskiarvo oli samaa suuruusluokkaa aiemmin (Tissari ym., 2002) perinteisellä suodatinkeräyksellä määritettyjen kokonaispölypitoisuuksien kanssa. PM1-massapitoisuudet olivat hieman pienempiä kuin leipomosta aiemmin mitatut, mikä johtuu todennäköisesti massapitoisuuden nopeasta vaihtelusta ja tämän tutkimuksen pidemmistä näytteenkeräysajoista aiempaan tutkimukseen verrattuna. Alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten osuus hiukkasten kokonaismassasta oli leivontaosastolla noin 12 %. Paistoosastolla PM1-pitoisuudet olivat pienempiä kuin leivontaosastolla, mikä on päinvastainen tulos aiempiin mittauksiin verrattuna. Tässä tutkimuksessa oli mukana kaksi leipomoa, joista toisessa paisto-osasto oli eri tilassa kuin leipomisosasto ja siellä PM1-massapitoisuuksien keskiarvo oli $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vaikka lukumääräpitoisuudet olivat suuria. Sen sijaan toisessa leipomossa PM1-massapitoisuus paisto-osastolla oli $214 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aiemmassa tutkimuksessa (Tissari ym., 2002) havaittiin, että munkinpaistossa PM1-massapitoisuus oli korkein, mikä voi selittää korkeampaa PM1-pitoisuutta jälkimmäisessä leipomossa, jossa paisto-osasto ja munkinpaistopiste ovat vierekkäin.

Puusepäntuotuksessa massapitoisuudet olivat alhaisia ja suodattimilta määritetty PM1-massapitoisuus jäi alle TEOM:illa mitatun työpaikan taustapitoisuuden. Alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten osuus hiukkasten kokonaismassasta oli noin 2 %.

Hitsauskonepajassa alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten osuus kokonaismassasta yleisilmassa oli noin 23 %, mikä korostaa pienimpien hiukkasten merkittävää osuutta hitsaushuurussa.

Taulukko 6. Keskimääräinen TEOM:illa mitattu alle $10 \mu\text{m}$:n kokoisten hiukkasten kokonaismassapitoisuus (M_{tot}), gravimetrisesti määritetty PM1-massapitoisuus ja laskennallinen 8 tunnin keskiarvopitoisuus (tausta vähennetty) keskiha-jontoinen (SD) eri työpaikoilla. Mittausjaksojen lukumäärä (n) on merkitty sulkuihin.

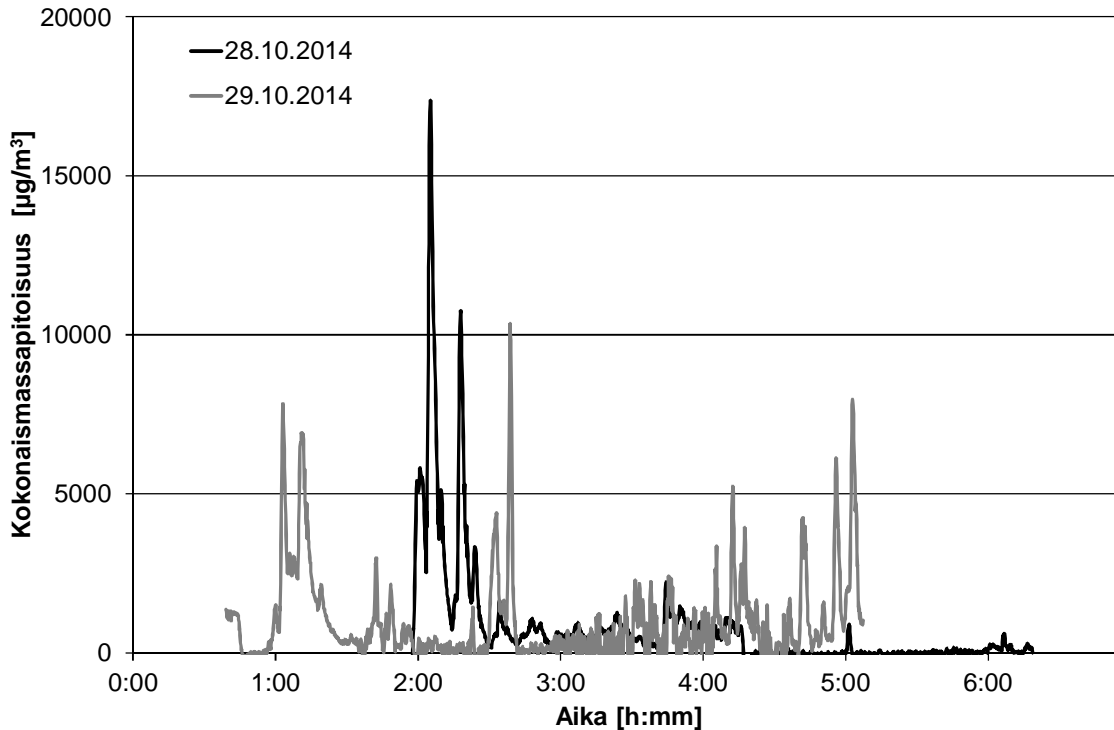
mittauspaikka	M_{tot} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		PM1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	PM1/ M_{tot} [%]	8h-keskiarvo [mg/m^3]
	tausta	työskentely	työskentely		
leipomo, leipominen	13 (n=1)	$(13 \pm 3.5) \cdot 10^2$ (n=2)	$(1.5 \pm 0.8) \cdot 10^2$ (n=2)	12	0.92 ± 0.06 (n=2)
leipomo, paistaminen	n.m.*	n.m.	$(1.2 \pm 0.8) \cdot 10^2$ (n=3)	n.a.**	n.a.
puusepäntuote, yleisilma	21 ± 14 (n=2)	$(2.9 \pm 0.7) \cdot 10^2$ (n=2)	$(0.07 \pm 0.08) \cdot 10^2$ (n=2)	2	0.24 ± 0.04 (n=2)
hitsauskonepaja, yleisilma	15 ± 13 (n=3)	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^2$ (n=4)	$(0.3 \pm 0.2) \cdot 10^2$ (n=3)	23	0.12 (n=2)

*n.m. = ei mitattu

**n.a. = ei voitu laskea

Leipomossa massapitoisuus vaihteli nopeasti (Kuva 19). Leipomossa TEOM oli sijoitettuna jauhovaraan taikinakoneiden läheisyyteen, joten sen havaitsemat piikit massapitoisuuksissa johtuvat

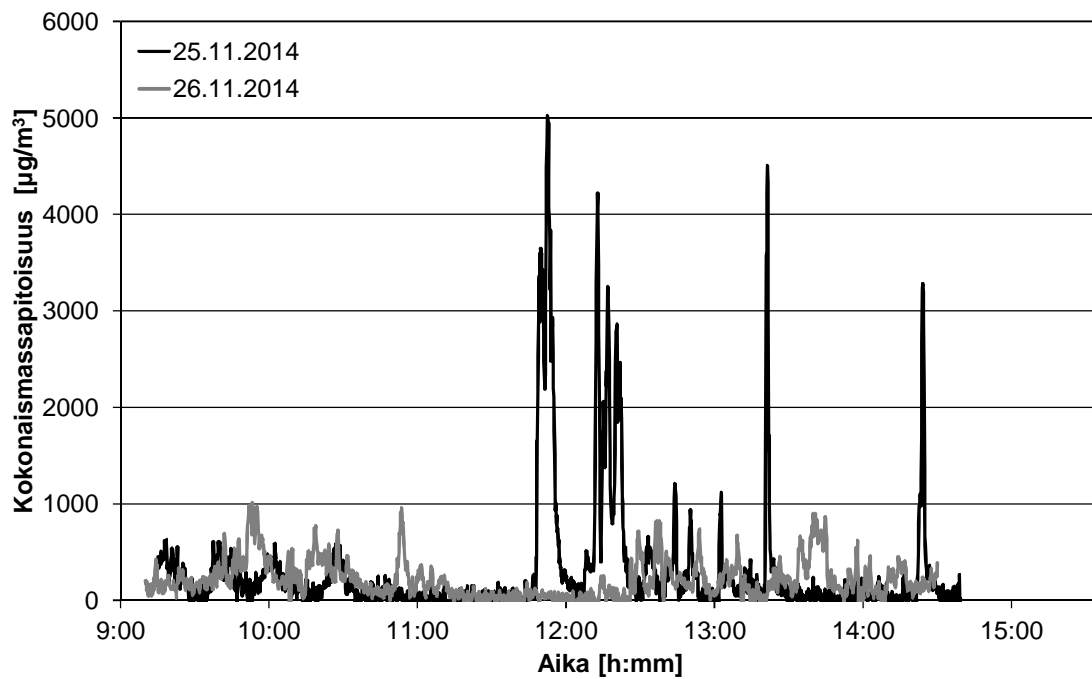
todennäköisesti suurista jauhohiukkasista taikinantekovaiheessa. Taikinanteko alkoi 28.10.2014 noin klo 02:00 ja 29.10.2014 noin kello 01:00.



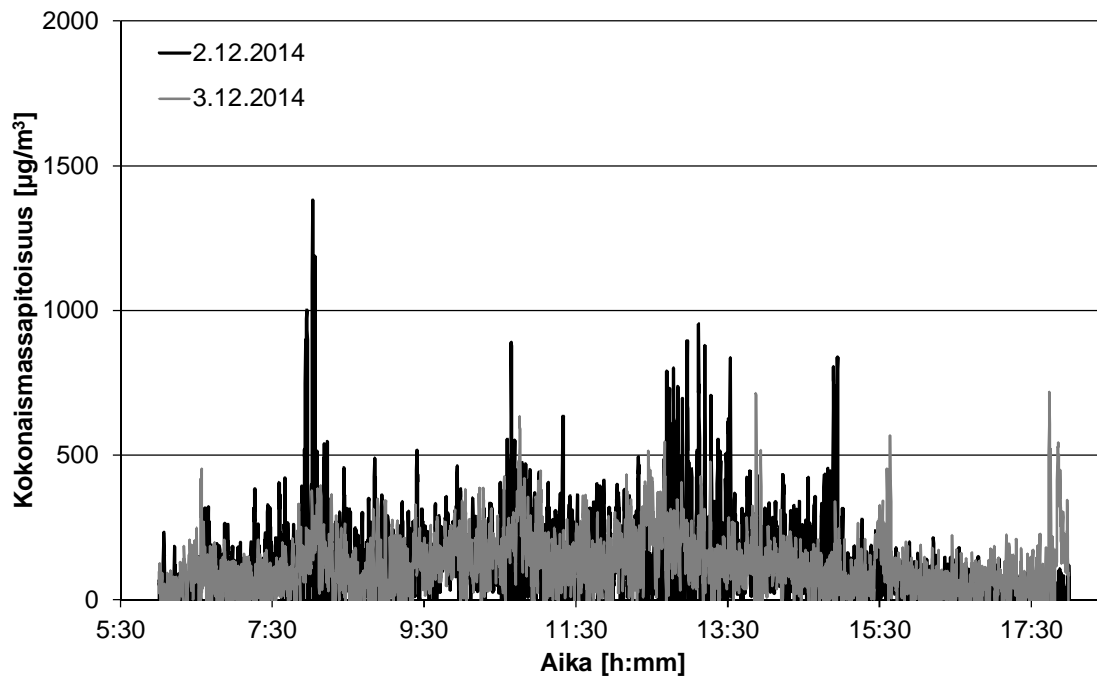
Kuva 19. TEOM:illa mitattu reaaliaikainen kokonaismassapitoisuus 28. ja 29.10.2014 leipomossa.

Puusepäntiikkeessä erityisesti nauhahiomakoneen, käsisirkkelin, jyrsimen ja käsihiomakoneen käyttö näkyi piikkeinä kokonaismassapitoisuudessa (Kuva 20). Hiukkasten kokonaismassapitoisuus puusepäntiikkeessä oli kuitenkin alhainen, koska lähes kaikki puuntyöstölaitteet oli kytketty tehokkaaseen poistoiin.

Hitsauskonepajassa kokonaismassapitoisuus oli selvästi alhaisin ja yleisilmasta mitattu kokonaismassapitoisuus pysyi melko vakiona työpäivän aikana (Kuva 21).



Kuva 20. TEOM:lla mitattu reaaliaikainen kokonaismassapitoisuus 25. ja 26.11.2014 puusepäntehtävässä.

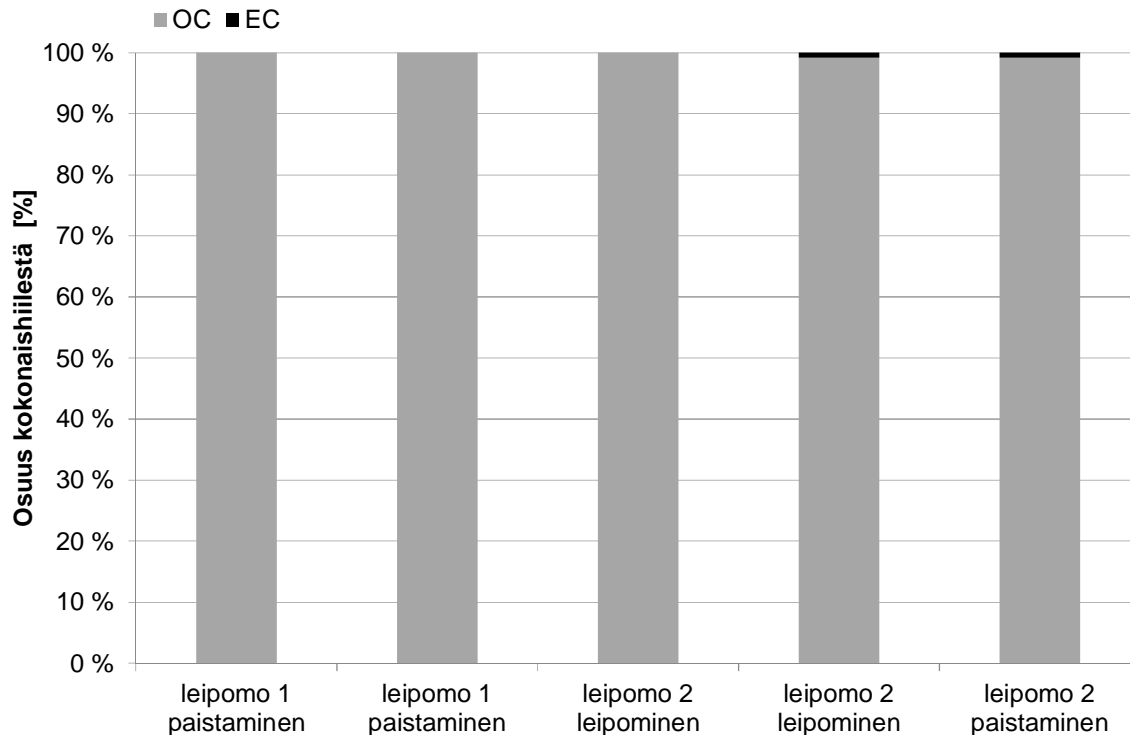


Kuva 21. TEOM:lla mitattu reaaliaikainen kokonaismassapitoisuus 2. ja 3.12.2014 hitsauskonepajan yleisilmassa.

Hiukkasten massapitoisuuden laskennalliset 8 tunnin keskiarvot jäävät alle HTP-arvojen sekä leipomossa että puusepänteollisuudessa. Sekä puu- että jauhopölyn HTP-arvo on 2 mg/m^3 (STM, 2014). Puupölyn osalta uusille ja uudistetuille tuotantolaitoksille käytetään HTP-arvoa 1 mg/m^3 . Teräksen hitsausuurujen kokonaispitoisuudelle ei ole asetettu HTP-arvoa, mutta tavoitetasoksi on esitetty hengittävälle jakeelle kokonaishuurupitoisuutta $0.1 \text{ mg/m}^3/8\text{h}$ (Työterveyslaitos, 2011), mikä ylittyy lievästi jo hitsauskonepajan yleisilmassa. Työterveyslaitoksen tavoitetasomuistiossa todetaan esitetyn tavoitetason saavuttamisen olevan manuaalisessa hitsauksessa haasteellista, joten hitsausuuruille on esitetty myös altistumisenhallintatekniikan tasoon perustuva yleinen taso, joka on kokonaishuurulle $1 \text{ mg/m}^3/8\text{h}$. Yleinen taso kuvaa tilanteita, joissa altistuminen on saatu teknisin toimenpitein kohtuullisen hyvin hallintaan, mutta työssä tulisi edelleen käyttää hengityssuojainta.

4.4 Hiukkasten morfologia ja koostumus

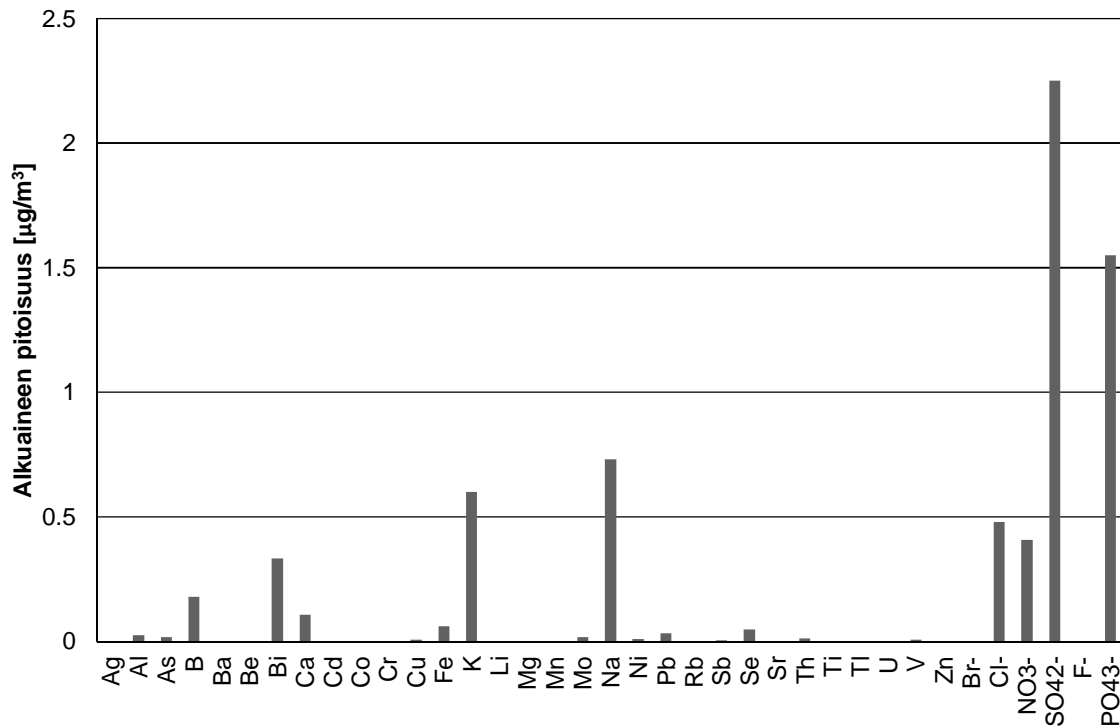
Leipomoissa termis-optisella analyysillä määritetty hiilen osuus suodattimille kerätystä PM1-kokonaismassasta oli 42-64 %. Leipomoissa käytettävien raaka-aineiden (jauhot, maitojauhe, leivinjauhe jne.) tärkeimmät rakenneosat ovat hiilihydraatit ja proteiinit, jotka sisältävät hiilen lisäksi mm. vetyä, happea ja typpeä. Hiukkasissa oleva hiili oli lähes kokonaan orgaanista (Kuva 22), mikä on ristiriidassa aiemman tutkimuksen kanssa, jossa palamisperäistä epäorgaanista hiiltä esiintyi leipomossa erityisesti toiminnan alkupuolella uunien lämmityksen aikana (Tissari ym., 2002). Nyt tehdyissä OC/EC-analyyseissä käytettiin eri laitteistoa kuin aiemmissa analyyseissä ja mittauksia suoritettaessa havaittiin laitteiston vaativan huoltoa, joten tulokset eivät välttämättä ole OC/EC-suhteiden osalta luotettavia.



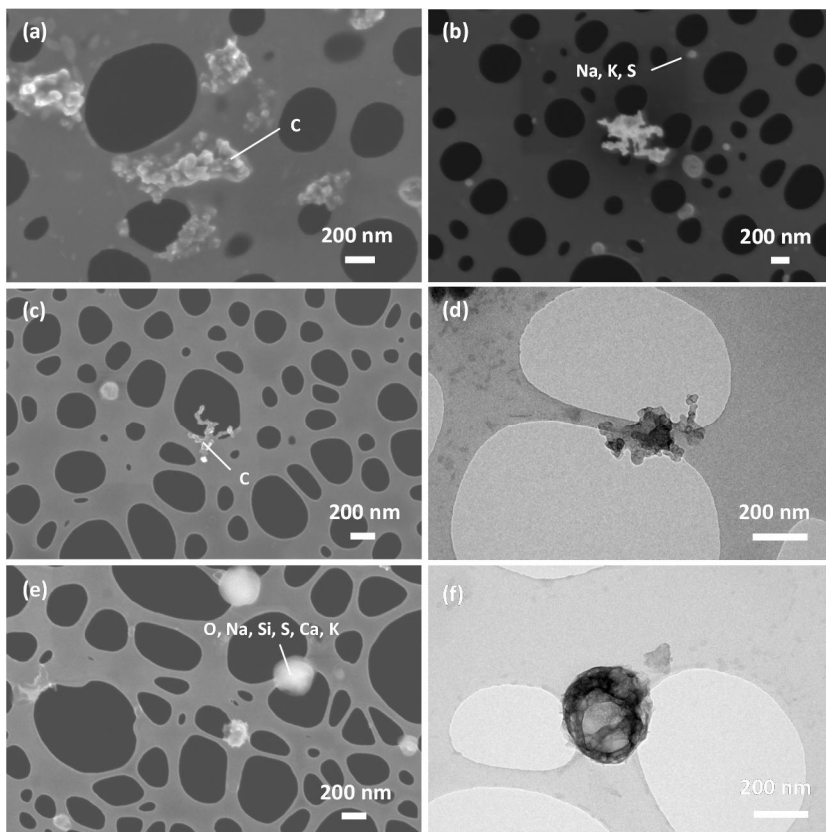
Kuva 22. Termis-optisella analyysillä määritetyt orgaanisen (OC) ja epäorgaanisen (EC) hiilen osuudet hiukkasten sisältämästä kokonaishiilestä leipomossa eri päivinä kerätyissä näytteissä.

ICP-MS analyysillä määritettyjen alkuaineiden osuus suodattimelle kerätystä alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten kokonaismassasta oli 1.1 % ja IC-analyysillä määritettyjen ionien 2.2 %, mikä on linjassa aiemman tutkimuksen tulosten kanssa (Tissari ym., 2002). Kuvassa 23 on esitetty suodatinnäytteistä määritettyjen alkuaineiden ja ionien pitoisuudet leipomossa. Alle määritysrajan olleet pitoisuudet on muutettu nolliksi. Hiukkaset sisälsivät eniten natriumia (Na) ($0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), kaliumia (K) ($0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sulfaattia (SO_4^{2-}) ($2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja fosfaattia (PO_4^{3-}) ($1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Alkuainejakauma seuraa leipomossa käytettyjen raaka-aineiden koostumusta (Tissari ym., 2002), ainoastaan magnesiumia (Mg) ei nyt tehdyssä tutkimuksessa löytynyt analysoidulta suodattimelta lainkaan, vaikka sitä oli aiemmassa tutkimuksessa havaittu kaikissa näytteissä.

Elektronimikroskooppianalyysien (SEM-EDS, TEM-EDS) perusteella leipomossa esiintyi nanokoko- luokassa ainakin neljää hiukkastyppiä: pääosin hiilestä koostuvia jauhohiukkasia (Kuva 24 a) ja palamisperäisiä agglomeraatteja (Kuva 24 b-d), epäorgaanisia hiukkasia (Kuva 24 b, e-f), jotka sisälsivät happea, natriumia, piitä (Si), rikkiä (S), kalsiumia (Ca) ja kaliumia ja joista ainakin osa on todennäköisesti peräisin ulkoilmasta (Sippula ym., 2013), ja hyvin pieniä pallomaisia hiukkasia (Kuva 24 b), jotka luultavasti muodostavat uunien lämmityksen aikana lukumääräkokojakaumamittauksissa havaitun < 50 nm:n hiukkasten moodin. Nämä hiukkaset sisälsivät natriumia, kaliumia ja rikkiä ja vain vähän happea verrattuna suurempiin epäorgaanisiin hiukkasiin.

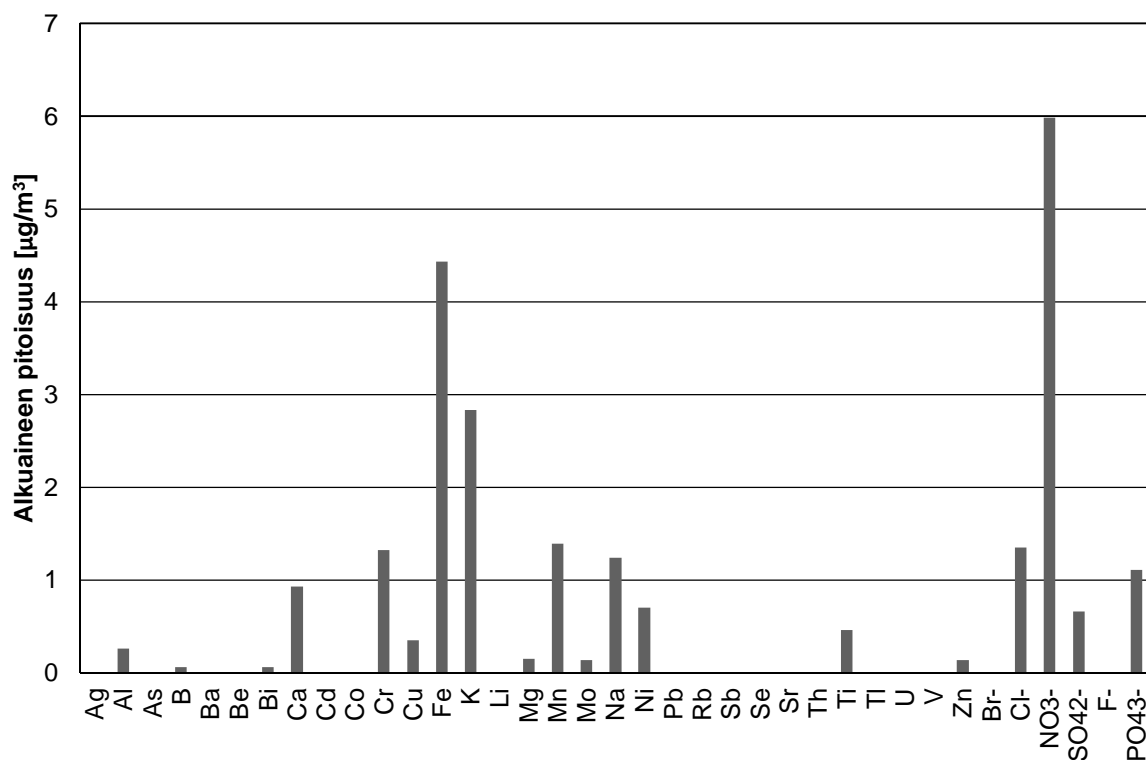


Kuva 23. ICP-MS analyysillä määritetyt alkuaineiden ja IC-analyysillä määritetyt ionien pitoisuudet leipomon leivontaosastolta kerätyissä suodatinnäytteissä.



Kuva 24. SEM- (a-c, e) ja TEM-kuvia (d, f) leipomossa esiintyvistä nanohiukkasista. EDS-analyysillä hiukkasista määritetyt alkuaineet on merkitty SEM-kuviin.

Hitsauskonepajassa termis-optisella analyysillä määritetty hiilen osuus yleisilmasta kerätystä PM1-suodatinnäytteessä oli 13–52 % ja hiili oli kokonaan orgaanista. ICP-MS analyysillä määritettyjen alkuaineiden osuus suodatimelle kerätystä kokonaismassasta oli 28 % ja IC-analyysillä määritettyjen ionien 31 %. Kuvassa 25 on esitetty kaikkien suodatinnäytteistä määritettyjen alkuaineiden ja ionien pitoisuudet hitsauskonepajan yleisilmassa ja Taulukossa 7 on laskettu kromin (Cr), mangaanin (Mn), nikkelin (Ni) ja raudan (Fe) suhteelliset osuudet kokonaishuurusta ja listattu HTP-arvot. Yleisilman Cr, Ni, Mn ja Fe-pitoisuudet olivat alhaisia verrattuna kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin. Esimerkiksi Työterveyslaitoksella vuosina 2007-2011 tehdyissä palvelumittauksissa mangaanipitoisuuden keskiarvo kiinteistä mittauspisteistä kerättyissä näytteissä oli $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=13) ja mangaanin osuus kokonaishuurusta 6.8 % (TTL, 2011). On kuitenkin huomattava, että nyt tehdyssä tutkimuksessa ei mitattu hengitysvyöhykkeen pitoisuuksia, jotka voivat olla moninkertaiset yleisilman pitoisuuksiin verrattuna. TIG-hitsauksessa on mitattu hengitysvyöhykkeen kokonaiskromipitoisuudeksi $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=12) ja nikkelpitoisuudeksi $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=12) (Coldwell ja Keen, 2010).



Kuva 25. ICP-MS analyysillä määritetyt alkuaineiden ja IC-analyysillä määritetyt ionien pitoisuudet hitsauskonepajan yleisilmasta kerättyissä suodatinnäytteissä.

Taulukko 7. Hitsauskonepajan yleisilmasta kerätyltä suodattimelta ICP-MS analyysillä määritetyt alkuaineiden massa-pitoisuudet (kromi Cr_{tot}, mangaani Mn_{tot}, nikkeli Ni_{tot}, rauta Fe_{tot}), alkuaineiden suhteelliset osuudet kokonaishuurusta [%] sekä voimassa olevat HTP-arvot.

alkuaine	M _{alkuaine} [µg/m ³]	M _{alkuaine} /PM1 [%]	HTP-arvo (STM, 2014) [µg/m ³]
Cr _{tot}	1.3	2.6	500, Cr(II,III) 5.0, Cr(VI)
Mn	1.4	2.7	20*
Ni	0.7	1.4	50, yhdisteet** 10, yhdisteet*
Fe	4.4	8.7	5000***

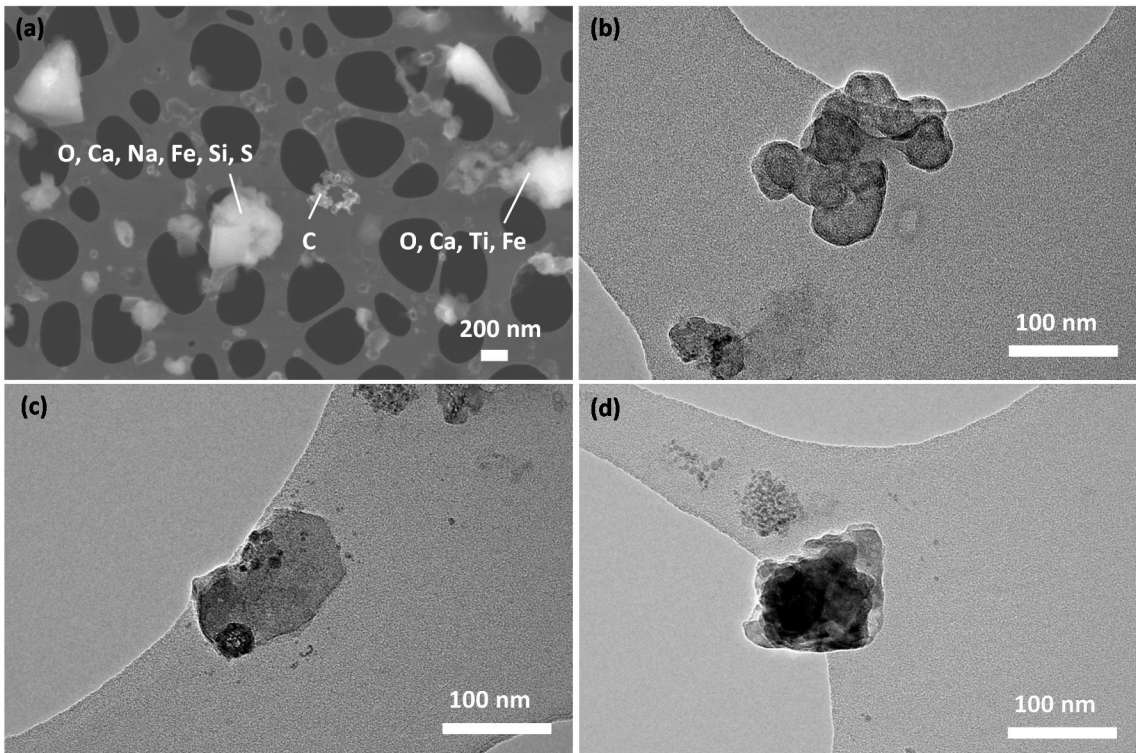
*alveolijae

**hengittyyvä pöly

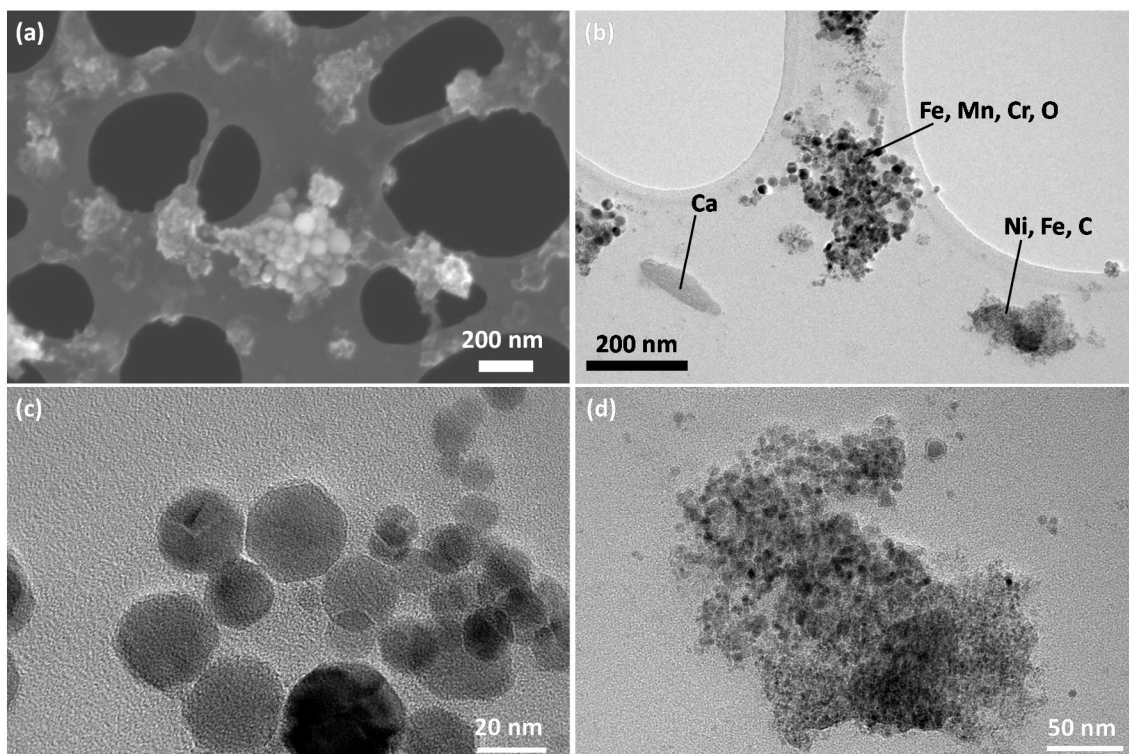
***rautaoksidi, huuрут

EM-näytteitä kerättiin hitsauskonepajassa sekä yleisilmasta että hengitysvyöhykkeeltä. Yleisilman hiukkaset sisälsivät nokiagglomeraatteja (Kuva 26 b) lukuun ottamatta lähes poikkeuksetta happea, rautaa, kalsiumia ja piitä (Kuva 26 a). Lisäksi hiukkasista löytyi mm. titaania (Ti), kaliumia, natriumia, rikkiä, kromia ja mangaania.

Hengitysvyöhykkeeltä kerättyjen hiukkasten morfologia poikkesi selvästi yleisilmasta kerätyistä hiukkasista (Kuva 27 a-b). Suurin osa hiukkasista oli agglomeraatteja, joiden primaarihiukkaskoko vaihteli hyvin pienistä < 2 nm hiukkasista aina noin 40 nm kokosiin. Agglomeraateissa esiintyi kah-ta erilaista hiukkasfaasia. Ensimmäinen koostui kiteisistä metallioksidihiuksista (Kuva 27 c), jotka sisälsivät rautaa, kromia ja mangaania. Moroni ja Viti (2009) ovat tutkineet ruostumattoman te-räksen hitsauksessa muodostuvien hiukkasten koostumusta elektronimikroskopiaa ja EDS-analyysiä käyttäen ja todenneet, että hitsaushuuru sisältää magnetiitin-kaltaisia kiteitä, joissa rau-ta on korvautunut osittain muilla metalleilla. Toinen hiukkasfaasi koostui hyvin pienistä hiukkasista, jotka sisälsivät hiiltä, rautaa ja nikkeliä, mutta eivät happea (Kuva 27 d). Ei-hapettuneessa muo-dossa esiintyvä nikkeli on helppoliukoisempaa kuin magnetiittiin sitoutunut nikkeli (Berlinger ym., 2009), mikä voi lisätä nikkelin haitallisia terveysvaikutuksia.

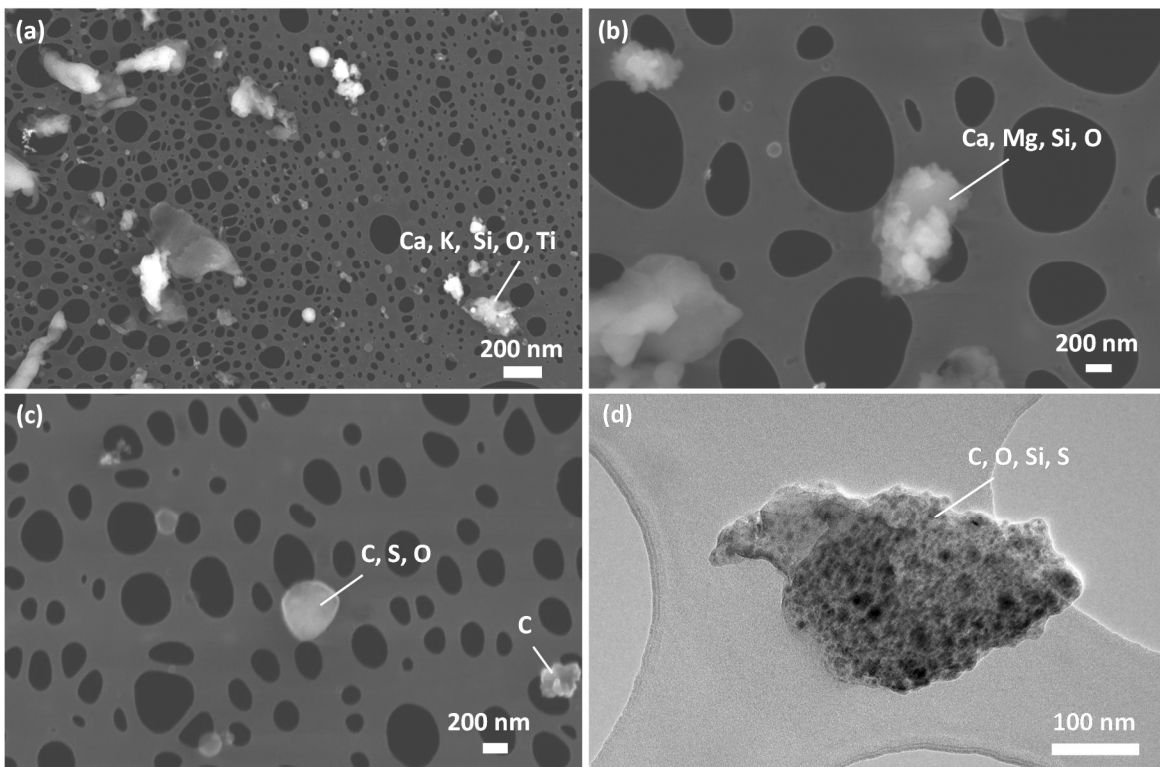


Kuva 26. SEM- (a) ja TEM-kuvia (b, c, d) hitsauskonepajan yleisilmassa esiintyvistä nanohiukkasista. EDS-analysillä hiukkasista määritetyt alkuaineet on merkitty kuvaan (a).



Kuva 27. SEM- (a) ja TEM-kuvia (b-d) hitsauskonepajassa hengitysvyöhykkeellä esiintyvistä nanohiukkasista. EDS-analysillä hiukkasista määritetyt alkuaineet on merkitty kuvaan (b).

Puusepäntiikkeessä suodattimille kerätyt massat olivat niin pieniä, että pitoisuuksia ei voinut luotettavasti määrittää. OC/EC analyysin perusteella kaikki hiukkasissa oleva hiili oli orgaanista ja ICP-MS sekä IC-analyysien perusteella hiukkaset sisälsivät mm. kaliumia, natriumia, kalsiumia, magnesiumia, rautaa, alumiinia (Al), sinkkiä (Zn), titaania ja ioneista nitraattia (NO_3^-) ja fosfaattia. SEM- ja TEM-analyysissä todettiin puun työstöstä syntyvän aerosolin sisältävän paljon pieniä, lähes pallo-
maisia orgaanisia hiukkasia, jotka haihtuivat nopeasti. Zimmer ja Maynard (2002) ovat todenneet saman tutkiessaan puun hionnasta syntyviä hiukkasia. Suurempien hiukkasten muoto ja koostumus vaihtelivat ja ne sisälsivät hiilen lisäksi mm. kalsiumia, kaliumia, piitä, rikkiä, happea, magnesiumia, rautaa ja titaania (Kuva 28). Titaani on todennäköisesti peräisin puun työstökoneiden teristä.



Kuva 28. SEM- (a-c) ja TEM-kuvia (d) puusepäntiikkeessä esiintyvistä nanohiukkasista. EDS-analyysillä hiukkasista määritetyt alkuaineet on merkitty kuviin.

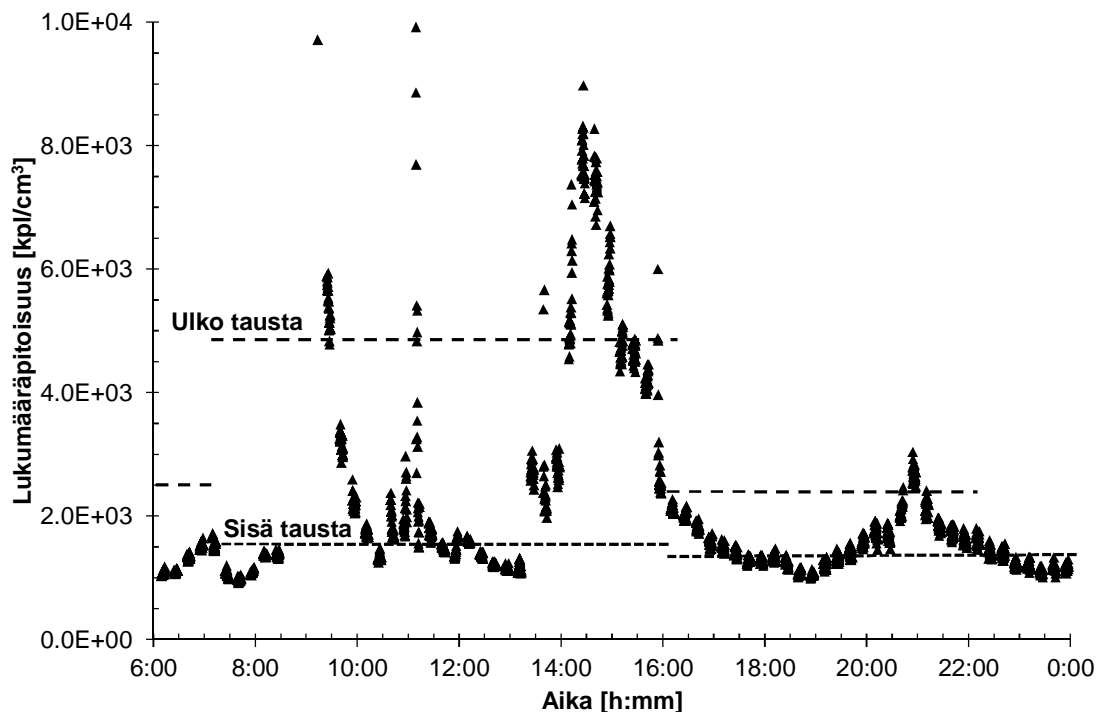
4.5 Nanohiukkasten vapautuminen purkutyössä

Pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorion nanohiukkaslaboratoriossa tehtiin muutostöitä hankkeen aikana ja nanohiukkasten vapautumista putkistojen purkutyössä selvitettiin mittaamalla hiukkasten lukumääräpitoisuutta CPC:lla samanaikaisesti laboratoriotilasta ja ulkoilmasta, sekä keräämällä suodatinnäytteitä, joista määritettiin hiukkasten sisältämät alkuaineet. Kuvassa 29 on

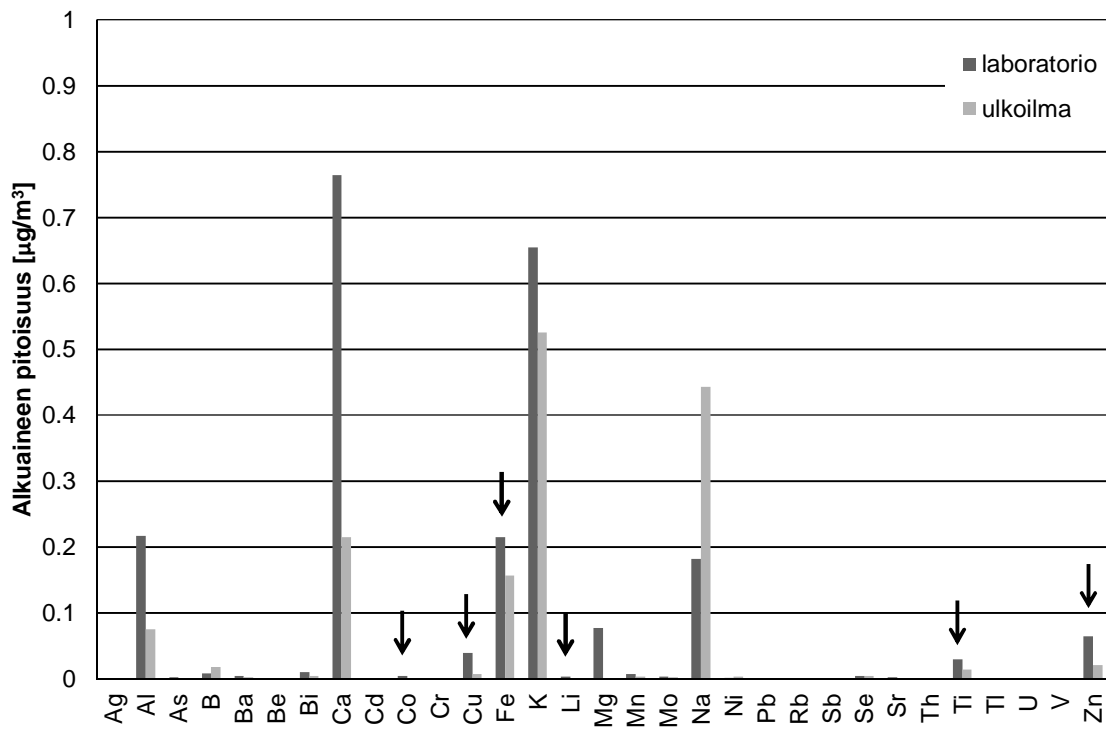
esitetty lukumääräpitoisuuden vaihtelu remontoitavassa tilassa verrattuna ulkoilman ja sisäilman taustapitoisuuksiin työpäivän aikana. Lukumääräpitoisuus purkutyön aikana oli yleisesti ottaen melko alhainen, mutta työpäivän aikana voidaan erottaa kolme työvaihetta, joissa hiukkasten lukumääräpitoisuus kasvoi selvästi. Nämä työvaiheet olivat säätöpeltien aukaisu ja kanavien harjaus (klo 8:30–9:30), äänenvaimentimen aukaisu ja purkaminen (klo 11:15), ja kanaviston purkaminen ja kattokiinnikkeiden irrottaminen (13:30–16:00). Suurimmillaan lukumääräpitoisuus oli noin 60 000 kpl/cm³ kanavien harjauksen aikana.

Suodatinnäytteistä määritettiin alkuaineiden pitoisuudet ICP-MS analyysillä. Kuvassa 30 on esitetty alkuaineiden pitoisuudet. Kuvaan on merkitty nuolilla nanohiukkaslaboratoriossa käytettyjen lähtöaineiden sisältämiä alkuaineita, joiden pitoisuudet laboratorion purkutyön aikana kerätyssä näytteessä ylittivät samanaikaisesti ulkoilmasta kerätyn vertailunäytteen pitoisuudet.

Vaikka lukumääräpitoisuudet purkutyössä jäivät suhteellisen alhaisiksi, ilmaan vapautuvat hiukkaset sisälsivät alkuaineita (Co, Cu, Li, Ti, Zn), jotka ovat todennäköisesti peräisin nanohiukkasten tuottoprosesseista. Alkuaineiden pitoisuudet jäivät kuitenkin selvästi alle HTP-arvojen. HTP-arvo esimerkiksi koboltin epäorgaanisille yhdisteille on 0.02 mg/m³ ja kupariyhdisteille 1 mg/m³ (STM, 2014).



Kuva 29. Hiukkasten lukumääräpitoisuus nanohiukkaslaboratorion putkistojen purkutyön aikana verrattuna sisäilman (tiheä katkoviiva) ja ulkoilman (harva katkoviiva) taustapitoisuuteen.



Kuva 30. ICP-MS analyysillä määritetyt alkuaineiden pitoisuudet nanohiukkaslaboratorion putkiston purkutyön aikana kerätyssä näytteessä ja ulkoilmasta samanaikaisesti kerätyssä vertailunäytteessä. Nuolilla on merkitty alkuaineita, joita on käytetty nanohiukkaslaboratoriossa ja joiden pitoisuudet ylittivät vertailunäytteen pitoisuudet.

5 YHTEENVETO

Hankkeen tavoitteena oli tuottaa tietoa siitä, millaisille nanohiukkasille ja lukumääräpitoisuuksille työpaikoilla altistutaan Suomessa. Hankkeessa selvitettiin nanohiukkasten esiintyvyyttä (lukumääräpitoisuuksia ja lukumääräkokojakaumia) neljällä työpaikalla (2 leipomoa, puusepäntiike, hitsauskonepaja) ja tutkittiin työpaikoilta kerättyjen hiukkasten ominaisuuksia (esim. muoto, kemiallinen koostumus, kiteisyys). Lisäksi mitattiin hiukkasten massapitoisuuksia ja keuhkojen eri osiin deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuutta.

Mittauksissa havaittiin, että leipomoissa ja puusepäntiikkeissä hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus vaihtelivat nopeasti toiminnan aikana ja korkeita hetkellisiä lukumääräpitoisuuksia esiintyi paljon. Myös reaaliaikaisesti mitatussa kokonaismassapitoisuudessa esiintyi hetkellisiä piikkejä leipomossa ja puusepäntiikkeessä.

Leipomoissa uunien lämmitysvaiheessa ilmaan vapautui paljon nanokokoluokan hiukkasia, jotka olivat aluksi hyvin pieniä < 10 nm, mutta kasvoivat nopeasti noin 40 nm:n (GMD) (GSD 1.5) kokoisiksi. Paistotoiminnan aikana hiukkasten keskikoko oli noin 50 nm (GSD 1.7). Leipomisen alussa hiukkasten keskikoko leipomisosastolla oli noin 110 nm (GSD 2.2), mutta pinnauuneissa paistamisen lisääntyessä hiukkaskoko pieneni noin 60 nm:iin (GSD 1.9). Munkinpaistossa vapautuu hiukkasia, joiden keskikoko on noin 300 nm ja tällöin paisto-osastolta mitattu kokojakauma muuttui kaksihuippuiseksi. Kun kaikki paistamistoiminnot (munkinpaisto, pinnauunit ja arinauunit) olivat yhtäaikaista, hiukkasten lukumääräpitoisuus leipomon paistamisosastolla oli erittäin korkea ($2 \cdot 10^6$ kpl/cm³) ja hiukkasten keskikoko noin 90 nm (GSD 1.8).

Elektronimikroskoopi- ja EDS-analyysien perusteella leipomossa esiintyi nanokokoluokassa ainakin neljää hiukkastyyppeä: pääosin hiilestä koostuvia jauhohiukkasia ja palamisperäisiä agglomeraatteja, epäorgaanisia hiukkasia, jotka sisälsivät happea, natriumia, piitä, rikkiä, kalsiumia ja kaliumia, joista ainakin osa on todennäköisesti peräisin ulkoilmasta ja hyvin pieniä pallomaisia hiukkasia, jotka luultavasti muodostavat uunien lämmityksen aikana lukumääräkokojakauamittauksissa havaitun < 50 nm:n hiukkasten moodin. Nämä hiukkaset sisälsivät natriumia, kaliumia ja rikkiä ja vain vähän happea verrattuna suurempiin epäorgaanisiin hiukkasiin.

Puusepäntiikkeessä erityisesti hionta aiheutti piikkejä lukumääräpitoisuuksiin. Lukumääräkokojakauamittauksissa havaittiin, että puusepäntiikkeessä esiintyi nanokokoluokassa useampi hiukkasmoodi. Puun työstöstä on aiemmissa tutkimuksissa todettu muodostuvan monihuippuinen lukumääräkokojakauama, jossa pienin hiukkasmoodi on todennäköisesti peräisin puuntyöstökoneista. Tätä olettamusta tukevat nyt tehdyssä tutkimuksessa tehdyt elektronimikroskoopi- ja EDS-analyysit, joiden perusteella hiukkaset sisälsivät mm. titaania, joka on todennäköisesti peräisin puuntyöstökoneiden teristä.

Hitsauskonepajan yleisilmassa lukumääräpitoisuus ($(56 \pm 2.2) \cdot 10^3$ kpl/cm³) ja hiukkaskokojakauma (GMD 50-53 nm, GSD 1.7-1.9) pysyivät melko vakiona, mutta hengitysvyöhykkeen lähellä lukumääräkokojakauma oli monihuippuinen ja lukumääräpitoisuus ($96-130 \cdot 10^3$ kpl/cm³) selvästi yleisilmaa korkeampi. Hiukkasten keskikoko (GMD) hengitysvyöhykkeen lähellä työskentelyn aikana oli 27 nm (GSD 1.8). Hitsaushuuru on monimutkainen seos eri aineita, joiden kemiallinen kinetiikka vaikuttaa aerosolidynamiikkaan ja johtaa monihuippuisen lukumääräkokojakauman muodostumiseen. Alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten osuus kokonaisuudesta hitsauskonepajan yleisilmassa oli noin 23 %, mikä korostaa pienimpien hiukkasten merkittävää osuutta hitsaushuurussa.

Hitsauskonepajassa hengitysvyöhykkeeltä kerättyjen hiukkasten morfologia poikkesi selvästi yleisilmasta kerätyistä hiukkasista. Suurin osa hengitysvyöhykkeeltä kerätyistä hiukkasista oli agglomeraatteja, joiden primaarihiukkaskoko vaihteli hyvin pienistä < 2 nm hiukkasista aina noin 40 nm kokoihin. Agglomeraateissa esiintyi kahta erilaista hiukkasfaasia. Ensimmäinen koostui kiteisistä metallioksidihyukkasista, jotka sisälsivät rautaa, kromia ja mangaania. Toinen hiukkasfaasi koostui hyvin pienistä hiukkasista, jotka sisälsivät hiiltä, rautaa ja nikkeliä, mutta eivät happea. Eihapettuneessa muodossa esiintyvä nikkeli on helppoliukoisempaa kuin oksidiin sitoutunut nikkeli, mikä voi lisätä nikkelin haitallisia terveysvaikutuksia.

Hiukkasten pinta-alapitoisuus seurasi lukumääräpitoisuuden muutoksia, joten leipomoissa ja puusepänliikkeessä, joissa lukumääräpitoisuuden ajalliset vaihtelut olivat suuria, hajonta myös pinta-alapitoisuuksissa oli suurta. Sekä leipomoissa että hitsauskonepajassa keuhkojen alveoli-alueelle deponoituvien hiukkasten pinta-alapitoisuuden suhteellinen osuus alle yhden mikrometrin kokoisten hiukkasten kokonaispinta-alapitoisuudesta oli > 30 %. On kuitenkin huomattava, että todellinen keuhkojen eri osiin deponoituvien hiukkasten pinta-ala voi poiketa paljonkin nanohiukkasten pinta-alamonitorin (NSAM) antamasta tuloksesta, laitteeseen integroidun laskentaohjelman tekemien oletusten vuoksi.

Tutkimus tuotti tärkeää tietoa nanohiukkasten esiintymisestä, lähteistä ja koostumuksesta erilaisissa työympäristöissä. Tutkimuksen tuloksia voidaan hyödyntää minimoitaessa työntekijöiden altistumista nanohiukkasille ja arvioitaessa nanohiukkasten terveysvaikutuksia. Tutkimus osoitti, että nanohiukkasten lukumääräpitoisuudet voivat olla työpaikoilla korkeita ja nanohiukkasfraktio koostua useista eri hiukkastyypeistä ja -faaseista, joiden kemialliset ominaisuudet voivat vaihdella. Tehokkaat kohdepoistot puusepänliikkeessä ja hyvä yleisilmanvaihto hitsauskonepajassa vähensivät selvästi nanohiukkasten lukumääräpitoisuuksia yleisilmassa. Nanohiukkasten esiintyvyyttä ja nanokokoluokan hiukkasten ominaisuuksia erilaisissa työympäristöissä tulisi selvittää laajemmin ja näytteitä pitäisi kerätä sekä työpaikkojen yleisilmasta että työntekijöiden hengitysvyöhykkeeltä.

KIRJALLISUUS

- Alakangas E. (2000). Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Tiedotteita 2045, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Espoo, 2000, 196 s.
- Antonini J. M. (2003) Health effects of welding. *Critical Reviews Toxicol.* 33:61-103.
- Asbach C., Fissan H., Stahlmecke B., Kuhlbusch T. A. J., Pui Y. H. (2009) *J. Nanopart. Res.* 11:101-109.
- Asikainen V., Damsten H., Ihalainen M., Kalliokoski P., Karjala M-M., ym. (2009) Rakennuspölylle altistumisen vähentäminen uudisrakentamisessa. Työsuojelurahaston hanke 107051 (osa A), loppuraportti, 91 s.
- Berlinger B., Benker N., Weinbruch S., L'Vov B., Ebert M., Koch W. et al. (2011). Physicochemical characterisation of different welding aerosols. *Anal. Bioanal. Chem.* 399:1773–1780.
- Berlinger B., Náráy M., Sajó I, Záráy G. (2009) Critical evaluation of sequential leaching procedures for the determination of Ni and Mn species in welding fumes. *Ann. Occup. Hyg.* 53:333–340.
- Borm P. J. A., Robbins D., Haubold S., Kuhlbusch T., Fissan H., Donaldson K., ym. (2006) The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Part. Fibre Toxicol.* 3:1–35.
- van Broekhuizen P., van Broekhuizen F., Cornelissen R., Reijnders L. (2012) Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoreference values in times of uncertain risks. *J. Nanopart. Res.* 14:770.
- Brouwer D., Berges M., Virji M.A., Fransman W., Bello D., Hodson L., Gabriel S., Tielemans E. (2012) Harmonization of measurement strategies for exposure to manufactured nano-objects; Report of a workshop. *Ann. Occup. Hyg.* 56:1–9.
- Buonanno G., Morawska L., Stabile L. (2011) Exposure to welding particles in automotive plants. *J. Aerosol Sci.* 42:295-304.
- Buonanno G., Morawska L., Stabile L., Viola A. (2010) Exposure to particle number, surface area and PM concentrations in pizzerias. *Atmospheric Environment* 44:3963-3969.
- European Committee for Standardization (CEN) (1993) EN 481 Workplace atmospheres: size fraction definitions for measurement of airborne particles. Brussels, Belgium.
- Coldwell M., Keen C. (2010) A small survey of exposure to stainless steel welding fume. Health and Safety Executive, Research report RR770, Buxton, UK, 38 s.
- Curvin B., Bertke S. (2011) Exposure characterization of metal oxide nanoparticles in the workplace. *J. Occup. Environ. Hyg.* 8:580–587.
- Elihn K., Berg P. (2009) Ultrafine particle characteristics in seven industrial plants. *Ann. Occup. Hyg.* 53:475-484.
- Gomez J. F. P., Albuquerque P. C. S., Miranda R. M. M., Vieira M. T. F. (2012) Determination of airborne nanoparticles from welding operations. *J. Toxicol. Environment. Health, Part A* 75:747-755.
- Ham S., Yoon C., Lee E., Lee K., Park D., Chung E., Kim P., Lee B. (2012) Task-based exposure assessment of nanoparticles in the workplace. *J. Nanopart. Res.* 14:1126.

- Hämeri K., Lähde T., Hussein T., Koivisto J., Savolainen K. (2009) Facing the key workplace challenge: Assessing and preventing exposure to nanoparticles at source. *Inhalation Toxicol.* 21(S1):17–24.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1995) Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 62. Wood dust and formaldehyde. IARC, Lyon.
- International Commission on Radiological Protection (ICRP) (1994). Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. ICRP Publication 66. Ann. ICRP 24 (1-3).
- Jenkins N. T., Eagar T. W. (2005) Chemical analysis of welding fume particles. *Welding J.* June 2005:S87-93.
- Kauppinen T., Vincent R., Liukkonen T., Grzebyk M., Kauppinen A., Welling I., ym. (2006) Occupational exposure to inhalable wood dust in the member states of the European Union. *Ann. Occup. Hyg.* 50:549–561.
- Koponen I. K., Jensen K. A., Schneider T. (2011) Comparison of dust released from sanding conventional and nanoparticle-doped wall and wood coatings. *J. Exposure Sci. Environment. Epidemiology* 21:408–418.
- Lyyränen J., Backman U., Tapper U., Auvinen A., Jokiniemi J. (2009). A size selective nanoparticle collection device based on diffusion and thermophoresis. *J. Physics: Conference Series* 170:012011. doi:10.1088/1742-6596/170/1/012011.
- Löndahl J., Möller W., Pagels J. H., Kreyling W. G., Swietlicki E., Schmid O. (2014) Measurement techniques for respiratory tract deposition of airborne nanoparticles: A critical review. *J. Aerosol Med. Pulmonary Drug Deliv.* 27:229-254.
- Maynard A.D., Aitken R.J.(2007) Assessing exposure to airborne nanomaterials: current abilities and future requirements. *Nanotoxicology* 1:26–41.
- Moroni B., Viti C. (2009) Grain size, chemistry, and structure of fine and ultrafine particles in stainless steel welding fumes. *Aerosol Sci.* 40:938-949.
- Nel A.E., Mädler L., Velegol D., Xia T., Hoek E.M.V., Somasundaran P., ym. (2009) Understanding biophysicochemical interactions at the nano–bio interface. *Nat. Mater.* 8:543-557.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (2009) Approaches to safe nanotechnology. Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. DHHS (NIOSH) Publication No. 2009–125, 104 s.
- Oberdörster G., Maynard A., Donaldson K., Castranova V., Fitzpatrick J., Ausman K., ym. (2005) Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Part. Fibre Toxicol.* 2:8.
- Oberdörster G., Sharp Z., Atudorei V., Elder A., Gelein R., Kreyling W., Cox C. (2004) Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhalation Toxicol.* 16:437–445.
- Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., ym. (2012) Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles. *J. Aerosol Sci.* 45:50–57.
- Pope C. A., Burnett R. T., Thun M. J., Calle E. E., Krewski D., Ito K., Thurston G. D. (2002) Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Am. Med. Assoc.* 287:1132-1141.
- Rantanen S., Pääkkönen R. (2008) Työhygienia. Kemialliset ja fysikaaliset tekijät. Työsuojeluhallinto. Työsuojelujulkaisu 86. Multiprint, Tampere, 110 s.

- Schneider T., Jansson A., Jensen K.A. ym. (2007) Evaluation and control of occupational health risks from nanoparticles. Nordic council of ministers. Copenhagen, Denmark, TemaNord 2007:581. <http://www.norden.org/publications>.
- Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) (2003) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits: risk assessment for wood dust. SCOEL/SUM/102 final (Dec 2003).
- Sippula O., Rintala H., Happonen M., Jalava P., Kuusipalo K., Virén A., ym. (2013) Characterization of chemical and microbial species from size-segregated indoor and outdoor particulate samples. *Aerosol Air Qual. Res.* 13:1212–1230.
- Sosiaali- ja terveysministeriö (2014) HTP-arvot 2014. Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 2014:2. Sosiaali- ja terveysministeriö, Helsinki, 2014, 97 s.
- Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL) (2015). Ravitsemusyksikkö. Fineli, elintarvikkeiden koostumustietokanta, versio 16. <http://www.fineli.fi/>. Luettu 3.4.2015.
- Tissari J., Nuutinen J., Raunemaa T. (2002) Pienhiukkaset leipomossa. Lähteet, koostumus ja pienhiukkasille altistuminen. Työsuojelurahaston hanke 101294, loppuraportti. Kuopion yliopiston Ympäristötieteiden laitosten monistesarja 16/2002, 56 s.
- Tissari J., Yli-Pirilä P., Nuutinen J., Jokiniemi J., Raunemaa T. (2005) Pienhiukkasten vähentäminen leipomossa. Työsuojelurahaston hanke 103405, loppuraportti. Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos 2005, 30 s.
- Työterveyslaitos (TTL) (2011) Terästen hitsaussavun/huurun tavoitetasoperustelumuistio. Tavoitetaso TY-04-2011, 11.10.2011.
- TSI Incorporated (2010) Measuring nanoparticle exposure. Application note NSAM-001. http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Application_Notes/NSAM-001appnote.pdf. Luettu 4.4.2015.
- Wallace L. (2006) Indoor sources of ultrafine and accumulation mode particles: size distributions, size-resolved concentrations, and source strengths. *Aerosol Sci. Technol.* 40:348-360.
- Welling I., Lehtimäki M., Rautio S., Lähde T., Enbom S., Hynynen P., Hämeri K. (2008) Wood dust particle and mass concentrations and filtration efficiency in sanding of wood materials. *J. Occup. Environ. Hyg.* 6:90–98.
- Zimmer A. T., Biswas P. (2001) Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes. *Aerosol Sci.* 32:993-1008.
- Zimmer A. T., Maynard A. (2002) Investigation of the aerosols produced by a high-speed, hand-held grinder using various substrates. *Ann. Occup. Hyg.* 46:663-672.