



**Työterveyslaitos** | Arbetshälsöinstitutet  
Finnish Institute of Occupational Health

**Tietoa työstä**

# **Nanohiukkasten arviointi ja hallinta mittauksien ja sisäilmamallin avulla**

**Anna-Kaisa Viitanen  
Anneli Kangas  
Marika Huhtiniemi  
Virpi Väänänen  
Joonas Koivisto  
Tomi Kanerva**

**Lea Pylkkänen  
Bjarke Mølgaard  
Tareq Hussein  
Kaarle Hämeri  
Kai Savolainen**

# **Nanohiukkasten arviointi ja hallinta mittauksien ja sisäilmamallin avulla**

LOPPURAPORTTI

Anna-Kaisa Viitanen, Anneli Kangas, Marika Huhtiniemi, Virpi Väänänen,  
Joonas Koivisto, Tomi Kanerva, Lea Pylkkänen, Bjarke Mølgaard,  
Tareq Hussein, Kaarle Hämeri, Kai Savolainen

Työterveyslaitos  
Helsinki 2015

Työterveyslaitos

Työympäristön kehittäminen

Materiaali- ja hiukkastutkimus

Topeliuksenkatu 41 a A

00250 Helsinki

[www.ttl.fi](http://www.ttl.fi)

Valokuvat: Marika Huhtiniemi, Joonas Koivisto, Esa Vanhala, Anna-Kaisa Viitanen

Piirroksat: Marika Huhtiniemi, Tareq Hussein, Anneli Kangas, Joonas Koivisto,  
Bjarke Mølgaard, Anna-Kaisa Viitanen

Kansi: Mainostoimisto Albert Hall Finland Oy Ltd

© 2015 Työterveyslaitos ja kirjoittajat

Julkaisu on toteutettu Työsuojelurahaston tuella.

Tämän teoksen osittainenkin kopiointi on tekijänoikeuslain (404/61, siihen myöhemmin tehtyine muutoksineen) mukaisesti kielletty ilman asianmukaista lupaa.

ISBN 978-952-261-523-7 (nid.)

ISBN 978-952-261-524-4 (PDF)

Suomen Yliopistopaino Oy – Juvenes Print, Tampere, 2015

## TIIVISTELMÄ

Nanohiukkasilla tarkoitetaan hiukkasmaisia epäpuhtauksia, joiden halkaisija on pienempi kuin 100 nm. Hiukkasmaisilla ilman epäpuhtauksilla tiedetään olevan haitallisia terveysvaikutuksia ihmisen terveyteen, mutta erityisesti nanohiukkasten terveysvaikutuksista on vielä suhteellisen vähän tutkittua tietoa saatavilla. Nanohiukkasia on aina hengitysilmassa. Niitä syntyy sekä luonnollisista lähteistä että ihmisen toiminnan seurauksena. Myös työympäristöissä altistutaan nanohiukkasille, mutta nanohiukkasten päästölähteistä työpaikoilla tiedetään vielä suhteellisen vähän. Työsuojelurahaston rahoittamassa tutkimushankkeessa *Nanohiukkasten arviointi ja hallinta mittauksien ja sisäilmamallin avulla* selvitettiin työympäristön nanohiukkaslähteitä ja ilman nanohiukkaspitoisuuksia neljällä eri toimialalla toimivassa yrityksessä. Tutkimuksen tavoitteena oli saada lisätietoa nanohiukkasten pitoisuuksista erilaisissa työympäristöissä sekä työntekijöiden altistumisesta ja altistumisen hallinnasta. Mittaustulokset saatettiin yleistettävämpään muotoon mallinnuksen avulla. Tutkitut työympäristöt valikoituivat satunnaisesti sijoittuen tutkimukseen ja kemianteollisuuteen, sekä käsityö- ja palvelualaan.

Tutkimuksessa selvitettiin nanohiukkasten lisäksi myös muiden työilman epäpuhtauksien kuten kaasujen sekä pienten ja karkeiden hiukkasten pitoisuuksia. Työympäristöjä tutkittiin reaaliaikaisesti mittaavilla mittalaitteilla jatkuvatoimisesti 1–8 vuorokauden ajan nanohiukkasten taustan, prosessin ja työvaiheiden hiukas- ja kaasupitoisuuksien määrittämiseksi. Hiukkasmittauksiin käytettiin useita erilaisia hiukkasmittalaitteita, jotka valittiin työympäristökohtaisesti olosuhteisiin soveltuen. Mittaukset tehtiin soveltaen TTL:n laatimaa nanohiukkasia koskevaa mittaust strategiaa.

Tulosten perusteella useiden menetelmien käyttö rinnakkain mahdollistaa kattavien mittaustulosten saavuttamisen niin, että altistumisen arviointi nanohiukkasille voidaan tehdä luotettavasti. Erityisesti arvioitaessa altistumista teollisesti tuotetuille nanohiukkasille on tärkeää käyttää pitoisuutta mittaavien menetelmien lisäksi mikrokooppisia menetelmiä, jotta teollisesti tuotetut nanomateriaalit voidaan varmuudella tunnistaa. Myös mittausten alarajalla todettiin olevan merkittävä vaikutus mitattuihin nanohiukkaspitoisuuksiin.

Mittausten perusteella pystyttiin osoittamaan eri työympäristöistä sellaisia prosesseja ja työvaiheita, jotka toimivat nanohiukkasten sisälähteinä. Havaitut nanohiukkasten sisälähteet liittyivät prosesseihin, joissa hyödynnettiin korkeita lämpötiloja. Tällaisten prosessien yhteydessä hyvästä ilmanvaihdosta ja kohdepoistoista tulisi huolehtia sekä estää päästön leviäminen muihin tiloihin. Ulkoilmasta peräisin olevien päästöjen

osoitettiin kulkeutuvan voimakkaasti sisätiloihin kohteissa, joissa tuloilmaa ei suodatteta. Suodattamalla tuloilma työntekijöiden työpäivän aikaista altistumista ulkoilman nanohiukkasille voidaan pienentää. Yleisesti ottaen nanohiukkasille altistumista voidaan vähentää perinteisin pölyntorjuntakeinoin.

## ABSTRACT

Nanoparticles are particles with a diameter of  $< 100$  nm. Particle phase impurities are known to have hazardous health effects, but the health effects of nanoparticles in particular are not well known. Nanoparticles are always present in the air we breathe. They have both natural and anthropogenic sources. Workers may be exposed to them in work environments, but the sources of nanoparticles in these environments are still poorly known. The *Assessment and control of nanoparticles by measurements and indoor model* research project, funded by the Finnish Work Environment Fund, determined nanoparticle sources and concentrations in four different work environments. The aim of the study was to obtain information on the concentrations of the nanoparticles, the workers' exposure to them and suitable control measures. The measurement results were generalized utilizing an indoor air model. The work environments of the study were randomly selected, and consisted of research, chemistry, handicraft and service environments.

In addition to nanoparticles, the study also measured gas phase compounds, and fine and coarse particles. The different work environments were studied using real-time measurement instruments continuously for 1- to 8-day periods. During the measurements, we sampled the concentrations of the background, processes and different work tasks. Several different state-of-the-art measurement instruments were used for the nanoparticle measurements, and were selected individually for each specific work environment. The measurements were conducted in accordance with the measurement strategy for nanoparticles, provided by the Finnish Institute of Occupational Health.

The results showed that only parallel methods ensured reliable assessment of the exposure. When assessing the exposure to engineered nanoparticles, it is especially important to use microscopic methods with concentration measurements so that the engineered nanoparticles may be reliably identified. The detection limit of the particle diameter was found to be an essential parameter, as it had a considerable effect on the measured nanoparticle concentrations.

The measurements enabled us to identify the different processes and work phases that acted as a nanoparticle source. The identified nanoparticle sources related to processes that utilized high temperatures. Good ventilation, as well as local exhaust, should be implemented during such processes. In addition, the diffusion of the emissions inside the work environment should be prevented. Nanoparticles from outdoor air were shown to strongly drift into indoor air in work environments in which

the incoming ventilation air was not filtered. Filtering incoming ventilation air may reduce workers' exposure to nanoparticles that originates from outdoors. In general, exposure to nanoparticles may be controlled using traditional dust control measures.

## ALKUSANAT JA KIITOKSET

*Nanohiukkasten arviointi ja hallinta mittauksien ja sisäilmamallin avulla* –tutkimus-hanke käynnistyi 1.9.2012 ja päättyi 31.3.2015. Hankkeen toteutuksesta ja rahoituksesta vastasivat Työterveyslaitos ja Helsingin yliopisto. Lisäksi hanketta rahoitti Työsuojelurahasto. Tässä loppuraportissa esitellään hankkeen aikana saadut tutkimustulokset sekä niiden hyödyntämismahdollisuudet.

Haluamme kiittää hankkeen rahoittajia tutkimuksen mahdollistamisesta. Tutkimukseen osallistuneita yrityksiä kiitetään hyvästä yhteistyöstä. Sekä Työterveyslaitoksen että Helsingin yliopiston henkilökuntaa kiitetään avusta ja tuesta hankkeen aikana. Erityisesti kiitokset tiimipäällikkö Markku Linnainmaalle ohjauksesta hankkeen aikana sekä arvokkaista kommentteista loppuraportin kirjoittamisprosessissa.

Tampereella 31.3.2015

Kirjoittajat

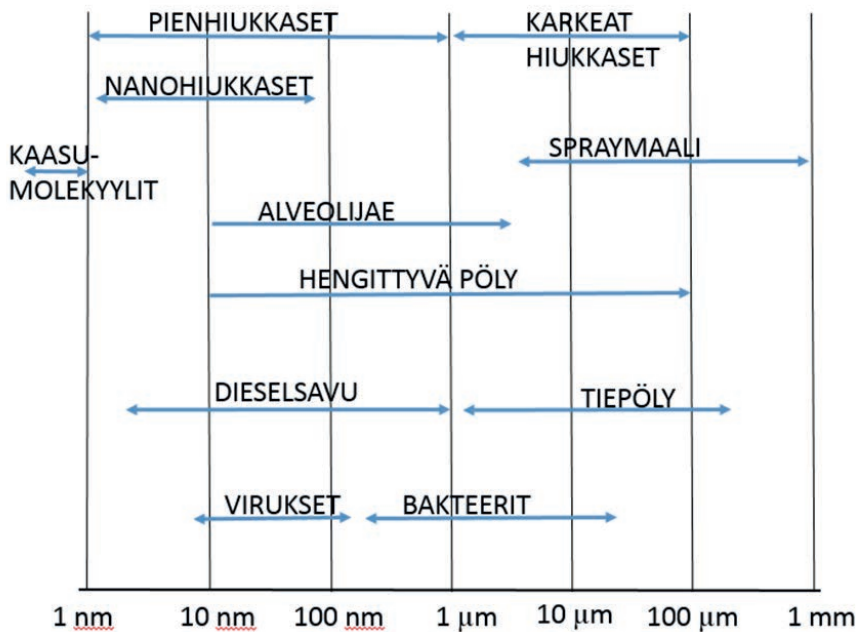


# SISÄLLYS

<b>1</b>	<b>TUTKIMUSHANKKEEN TAUSTA .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>MENETELMÄT .....</b>	<b>14</b>
2.1	Mittaukset .....	14
2.1.1	Mittausympäristöt .....	14
2.1.2	Mittausstrategia .....	15
2.1.3	Mittalaitteisto.....	17
2.2	Sisäilmamalli .....	19
<b>3</b>	<b>TULOKSET .....</b>	<b>20</b>
3.1	Laboratoriomittaukset.....	20
3.2	Työpaikkamittaukset.....	22
3.2.1	Synteettisten nanohiukkasten tuotanto ja tutkimus – hiilinanoputket .....	22
3.2.2	Kemianteollisuus – maalin valmistus.....	24
3.2.3	Käsityöteollisuus – vieheiden valmistus.....	27
3.2.4	Palveluala – kukkakauppa .....	29
<b>4</b>	<b>TULOSTEN TARKASTELU JA POHDINTA .....</b>	<b>34</b>
4.1	Työympäristöjen pitoisuustasot.....	34
4.2	Ulkoilman vaikutus työympäristön pitoisuustasoihin .....	34
4.3	Työympäristöjen sisälähteet .....	35
4.4	Uusien hiukkasten syntyminen .....	36
4.5	Ilmanpuhdistimen vaikutus pitoisuustasoihin .....	36
4.6	Mittaustekniikat ja strategiat .....	37
4.7	Mallinnus.....	37
<b>5</b>	<b>TULOSTEN HYÖDYNNETTÄVYYS .....</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>YHTEENVETO .....</b>	<b>43</b>
	<b>LÄHTEET .....</b>	<b>44</b>

# 1 TUTKIMUSHANKKEEN TAUSTA

Ilman hiukkasmaiset epäpuhtaudet luokitellaan hiukkasten läpimitan perusteella pieniin ja karkeisiin hiukkasiin. Läpimitaltaan alle 1 µm hiukkaset luokitellaan pienhiukkasiksi ja vastaavasti tätä suuremmat hiukkaset karkeiksi hiukkasiksi. Nanohiukkasilla (myös ultrapienet hiukkaset) tarkoitetaan puolestaan niitä pienhiukkasia, joiden läpimitta on alle 100 nm. Nanohiukkasia ei voi havaita paljaalla silmällä. Hiukkasten jaottelua niiden läpimitan mukaan sekä eri lähteistä peräisin olevien hiukkasten kokoluokittelua on havainnollistettu kuvassa 1.



Kuva 1. Hiukkasten jaottelu niiden läpimitan perusteella sekä tietyistä lähteistä peräisin olevien hiukkasten kokoluokittelu (Hinds, 1999; Vincent, 1995 mukaillen).

Hiukkasmaisten ilman epäpuhtauksien pitoisuudet työpaikoilla mitataan 1990-luvulla hyväksytyjen kansainvälisten kriteerien mukaan ottaen huomioon hiukkasten käyttäytyminen hengityselimistössä. Hiukkasten keräykseen käytetään siten standardien EN 481 (CEN, 1993) ja ISO 7708 (ISO, 1995) mukaisesti hengittyvää, keuhko- tai alveolijaetta keräviä laitteita. Hiukkasmaisten ilman epäpuhtauksien työhygieeniset

vertailuarvot (HTP-arvot) on pääsääntöisesti annettu hengittävälle pölylle, mutta joillakin altisteille on olemassa myös alveolijakeisen pölyn HTP-arvot (STM, 2014).

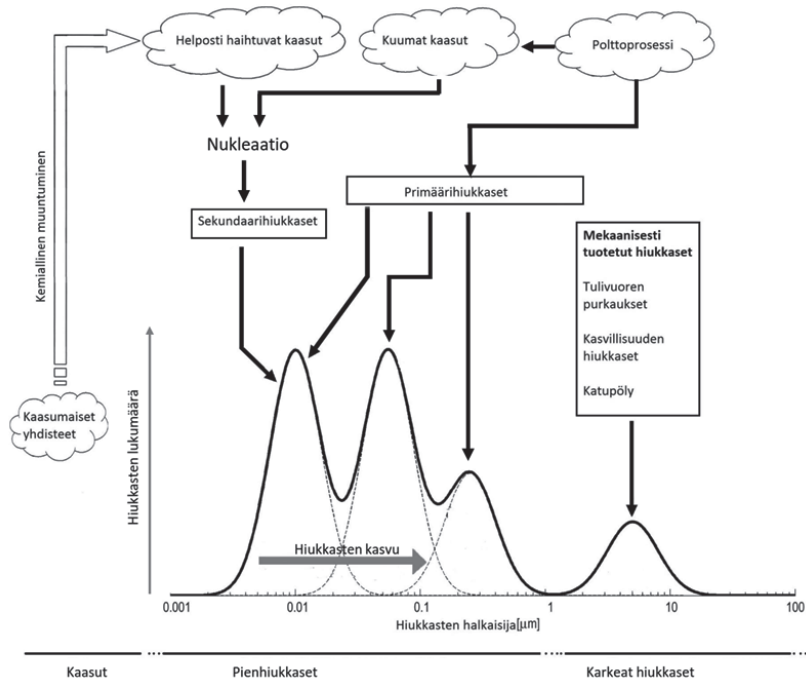
Sisä- ja yhdyskuntailmalle on käytetty em. työhygieenisistä kriteereistä poikkeavaa hiukkasten luokittelua. Sisäilmalla tarkoitetaan yleisesti sellaisten tilojen ilmaa, joissa ei ole varsinaisia prosessipäästöjä, siis esimerkiksi toimistotyyppisten tilojen ilmaa. Tällaisissa ympäristöissä mitataan yleensä hiukkasfraktioita PM10 ja PM2,5 sekä ultrapieniä hiukkasia. Hiukkasten osalta sisäilmassa on määritetty enimmäisarvot vain PM10 -pitoisuudelle (alle 10 µm halkaisijaltaan oleville hiukkasille), jotka ovat 20–50 µg/m<sup>3</sup> (Sisäilmastoluokitus, 2000). Työpaikoissa, joissa esiintyy prosessipäästöjä, pienhiukkaspitoisuuksia on sen sijaan mitattu hyvin vähän. Joillakin työaloilla, mm. valimoteollisuudessa, nämä pitoisuudet voivat kuitenkin olla jopa useita kymmeniä kertoja suurempia kuin toimistoissa (Oksa ym., 2008), ja niillä voi siten olla merkittäviä terveysvaikutuksia.

Nanohiukkasia on kaikkialla, ja niitä syntyy sekä luonnollisista että ihmisperäisistä lähteistä. Nanohiukkasia syntyy pääasiassa sopivissa olosuhteissa kaasumaisten lähtöaineiden osallistuessa hiukkasmuodostukseen joko tiivistymällä olemassa oleville pinnoille (heterogeeninen nukleaatio) tai muodostaessa hiukkasia ilman tiivistymisydintä kemiallisten reaktioiden kautta (homogeeninen nukleaatio) (Vincent, 1995). Myös polttoprosessit aiheuttavat merkittäviä nanohiukaspäästöjä epätäydellisen palamisen seurauksena (Hämeri ym., 2009; Starck ym., 2008). Karkeita hiukkasia syntyy pääasiassa mekaanisesti (Hinds, 1999; Starck ym., 2008). Kuvassa 2 on esitetty hiukkasten eri syntymekanismit. Eri mekanismien kautta syntyvät hiukkaset ovat erikokoisia (kuva 2).

Työympäristön nanohiukkaset voidaan jakaa teollisesti tuotettuihin nanohiukkasiin (Engineered nanoparticles, ENP), työympäristön työstä tai prosessista peräisin oleviin tahattomasti tuotettuihin nanohiukkasiin sekä työympäristön taustahiukkasiin (van Broekhuizen ym., 2012).

Teollisesti tuotettuja nanohiukkasia lisätään kuluttajatuotteisiin parantamaan niiden ominaisuuksia (PEN, 2015). Prosessista peräisin olevia tahattomasti tuotettuja nanohiukkasia syntyy työympäristössä yleisesti ottaen prosesseissa, joissa käytetään kuumia lämpötiloja tai suurenergista mekaanista työstä (Starck ym., 2008; Hämeri ym. 2009). Nanohiukkasten muodostuminen hitsaushuuruista on yksi esimerkki teollisuusympäristössä tapahtuvasta homogeenisesta nukleaatiosta (Vincent, 1995). Aiempien tutkimusten perusteella erityisesti hitsaus onkin tunnistettu työprosessiksi, josta vapautuu runsaasti nanohiukkasia hengitysilmaan (Elihn ja Berg, 2009; Gomes ym., 2012; Hämeri ym., 2009). Toimistoympäristöissä nanohiukaspäästöjä aiheut-

tavat esimerkiksi laser-tulostimet, kopiokoneet ja 3D-tulostimet (Han ym., 2011; Koivisto ym., 2010; McGarry ym., 2011; Stephens ym., 2013).



Kuva 2. Hiukkasia syntyy kaasumaisista yhdisteistä, polttoprosesseista sekä mekaanisesta työstöstä (Hussein, 2005 mukailten).

Työympäristön taustahiukkasiksi luokitellaan hiukkaset, jotka ovat peräisin työympäristön prosessien ulkopuolelta luonnollisista ja ihmisperäisistä lähteistä (van Broekhuizen ym., 2012). Luonnollisista lähteistä peräisin olevia taustahiukkasia syntyy esimerkiksi metsäpaloista, kasvillisuudesta ja tulivuoren purkauksista (esim. Kondratyev ym., 2006). Ihmisen toiminnan seurauksena ilmaan vapautuu hiukkasia esimerkiksi liikenteen päästöistä ja energiantuotannosta (esim. Morawska ym., 2008).

Nanohiukkasille altistumista tutkitaan, koska niiden epäillään olevan terveydelle haitallisia (esim. Savolainen ym., 2010; Yokel ja MacPhail, 2011). Nanohiukkasten haitallisuuden vaikuttavat mm. hiukkasten koko, hiukkasten kemiallinen koostumus, hiukkasten muoto eli morfologia (esim. Rydman ym., 2014) ja pintamuokkaukset (esim. Rossi ym., 2010), joten eri lähteistä peräisin olevat hiukkaset saattavat olla

vaikutuksiltaan hyvinkin erilaiset. Kansainvälinen syöpätutkimusjärjestö IARC on luokitellut kaupunki-ilman saasteet ja diesel-moottoreiden päästöt syöpää aiheuttaviksi yhdisteiksi (IARC Luokka 1, Benbrahim-Tallaa ym., 2012; Loomis ym., 2013).

Jotta nanohiukkasten terveysvaikutuksia voitaisiin luotettavasti arvioida, tarvitaan tutkittua tietoa niiden myrkyllisyydestä. Lisäksi tarvitaan tietoa nanohiukkasten pitoisuuksista ja päästölähteistä erilaisissa ympäristöissä. Erityisesti työpaikoilla nanohiukkasten päästölähteistä tiedetään vielä suhteellisen vähän. Työpaikoilla altistumista nanohiukkasille voidaan hallita, kun tiedetään millaisista prosesseista ja työvaiheista nanohiukkasia vapautuu.

Työympäristössä esiintyville nanohiukkasille ei ole olemassa virallisia lukumääräperusteisia työilman raja-arvoja EU:ssa eikä myöskään muualla maailmassa. Yleensä raja-arvot ja tavoitetasot on annettu massayksikössä (esim. Hämeri ym., 2009; Starck ym., 2008). Yhdysvalloissa NIOSH on antanut suosituksen 2,4 mg/m<sup>3</sup> alle 4 µm ja 0,3 mg/m<sup>3</sup> alle 100 nm kokoluokan titaanidioksidille (TiO<sub>2</sub>) 10-tunnin raja-arvoiksi sekä hiilinanoputkille ja -kuiduille 1 µg/m<sup>3</sup> alkuainehiilenä alveolijakeessa 8-tunnin raja-arvona (NIOSH, 2010; NIOSH, 2011).

Työterveyslaitos on laatinut teollisesti tuotetuille nanomateriaaleille tavoitetasoja, jotka ovat yhtenevät Hollannissa ja Saksassa esitetyille nanomateriaalien väliaikaisille viitearvoille (Provisional Nano Reference Values, SER, 2012; Työterveyslaitos, 2013a; Työterveyslaitos, 2013b). Työterveyslaitoksen tavoitetasot on esitetty taulukossa 1. Esitetyt tavoitetasot eivät ole terveysperusteisia, vaan perustuvat varovaisuusperiaatteeseen ja haittavaikutusten ennaltaehkäisemiseen. Tavoitetasoja suositellaan käytettävän toistaiseksi, kunnes saadaan enemmän ainekohtaisista tietoa terveysvaikutuksista.

Työhygieniassa on perinteisesti mitattu työntekijöiden altistumista hiukkasmaisille epäpuhtauksille massaperusteisesti. Nanohiukkasten punnitseminen on käytännössä mahdotonta tämän hetkisten mittalaitteiden tarkkuuden puitteissa niiden pienen massan vuoksi. Nanohiukkasten häviävän pienen massan vuoksi nanohiukkasia tulee mitata myös muilla suureilla, kuten lukumäärä- ja pinta-alapitoisuus (Aitken ym., 2004; Hämeri ym., 2009). Nanohiukkasten mittaamiseen käytetäänkin mittalaitteita, jotka mittaavat joko suoraan tai välillisesti hiukkasten lukumäärää tai pinta-alaa. Työterveyslaitos ja Nanoturvallisuuskeskus ovat laatineet Nanomateriaaleille altistumisen arviointidokumentin (Työterveyslaitos, 2013a), jossa esitetään mittausstrategia nanohiukkasille sekä keinoja riskinhallintaan.

*Taulukko 1. Työpäivän aikaiset (8 h) tavoitetasot teollisesti tuotetuille nanohiukkasille (Työterveyslaitos, 2013b).*

<b>Materiaali</b>	<b>Tavoitetaso 8 h</b>
Jäykät kuitumaiset hitaasti hajoavat materiaalit, joiden asbestikaltaisia vaikutuksia ei voi sulkea pois	0,01 kuitua/cm <sup>3</sup>
Partikkelimuotoiset hitaasti hajoavat nanomateriaalit, tiheys >6000 kg/m <sup>3</sup>	20000 partikkelia/cm <sup>3</sup>
Partikkelimuotoiset hitaasti hajoavat nanomateriaalit, tiheys <6000 kg/m <sup>3</sup> sekä kuidut, joilla ei ole asbestinkaltaisia vaikutuksia	40000 partikkelia/cm <sup>3</sup>
Pääosin agglomeraatteina esiintyvät partikkelimuotoiset hitaasti hajoavat nanomateriaalit (agglomeraattien halkaisija < 100 nm)	0,3 mg/m <sup>3</sup> (alveolijae)

Tässä hankkeessa keskityttiin tutkimaan työympäristön nanohiukkasia, niiden pitoisuuksia, lähteitä ja ajallista vaihtelua sekä arvioimaan työntekijöiden altistumista nanohiukkasille mittausten ja mallinnusten avulla. Teollisesti tuotettuja nanohiukkasia tutkittiin yhdessä työympäristössä ja tahattomasti tuotettuja nanohiukkasia kolmessa eri työympäristössä. Lisäksi suoritettiin työsimulaatiomittauksia laboratorio-oloissa. Mitattuja tuloksia simuloitiin sisäilmamallin avulla, jolloin saatiin yleistettävää tietoa hiukkaslähteistä ja niiden voimakkuudesta sekä eri lähteiden suhteellisesta merkityksestä sisäilman laadun kannalta. Nanohiukkasten pitoisuuksista eri aloilta on vielä vähän tietoa, joten hankkeeseen tavoiteltiin mahdollisimman laajaa otantaa eri työympäristöistä. Eri työympäristöt valikoituivat hankkeeseen satunnaisesti.

## 2 MENETELMÄT

### 2.1 Mittaukset

Hankkeessa mitattiin nanohiukkasia, pieniä ja karkeita hiukkasia sekä kaasumaisia yhdisteitä laboratorio-olosuhteissa ja neljässä eri työympäristössä. Hiukkasten ja kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksia mitattiin kiinteistä mittauspisteistä hengitysvyöhykekorkeudelta eri työpisteissä. Laboratoriomittauksissa käytettiin kiinteän mittauspisteen lisäksi henkilöön kiinnitettyä mittalaitetta, joka asennettiin mittaamaan varsinaiselta hengitysvyöhykkeeltä. Työympäristön taustapitoisuus mitattiin työajan ulkopuolella ulkoilmasta tai muusta taustapitoisuutta edustavasta paikasta. Mittaustulosten avulla arvioitiin työtilan pitoisuustasoja. Lisäksi työympäristön lähdekohtaisten pitoisuustasojen avulla voitiin arvioida työntekijöiden lähdekohtaista altistumista. Hankkeessa käytetyt mittausmenetelmät on kuvattu liitteessä 1 ja tieteellisessä artikkelissa Koivisto ym., 2014.

#### 2.1.1 Mittausympäristöt

Laboratoriomittaukset, joissa simuloitiin työprosesseja, tehtiin tilassa, jossa oli hallittu ilmanvaihto. Sisään tuleva ilma suodatettiin niin, että laboratorion ilman taustapitoisuus oli selkeästi puhtaampaa kuin tyypillinen toimistoilma hiukkasten osalta. Tämä mahdollisti työsimulaatioiden aiheuttamien päästöjen mittaamisen tarkasti. Tilan ilmanvaihtokerroin oli mittausten aikana 0,6 1/h. (Viitanen ym., 2015a.)

Nanoteollisuutta edustava työympäristö oli yritys, joka keskittyi puolijohdekalvojen tuotekehitykseen ja tuotantoon. Yrityksessä valmistettiin ja jatkojalostettiin hiilinanoputkia. Tuotantotilassa oli kolme reaktoria, joista yksi, eniten käytetty, oli varustettu kohdepoistolla. Tiloissa työskenteli 3–6 henkilöä päivittäin. Tuotantotiloissa oli koneellinen ilmanvaihto. Tuloilma suodatettiin, ja ilmanvaihtokerroin oli arviolta kahdesta kolmeen kertaa tunnissa. (Fonseca ym., 2014.)

Kemianteollisuuden kohteessa valmistettiin maalia. Tutkimuksen kohteena oleva tehdas oli suuri teollisuustuotantolaitos, jossa työskenneltiin vuoroissa. Tuotantotiloissa oli koneellinen ilmanvaihto.

Käsityöalaa tutkittiin työympäristössä, jossa valmistettiin kalastusvieheitä. Tuotantoon kuului erilaisia tehtäviä kuten mekaanista työstöä, muottivalua, maalausta, lakkausta ja liimausta. Pajassa työskenteli noin 10 henkilöä. Tilojen tuloilma oli suodattamatonta ulkoilmaa ja ilmanvaihtoa oli tehostettu koneellisella poistoilmanvaihdolla ja kohdepoistoilla. Sisätilojen ilmaa myös kierrätettiin mekaanisesti. (Mølgaard ym., 2015.)

Palvelualan työympäristöä edusti hankkeessa perinteinen kukkakauppa. Liikehuoneisto oli tyypillinen kivijalkaliike asuinrakennuksen katutasossa, joka sijaitsi suhteellisen vilkkaasti liikennöidyn kadun varrella. Kukkakaupassa työskenteli 1–5 henkilöä kerralla. Kukkakaupassa oli luonnollinen ilmanvaihto, jota tehostettiin pitämällä ulko-ovia usein auki kaupan aukioloaikoina. (Viitanen ym., 2015a.)

### 2.1.2 Mittausstrategia

Hankkeessa tehtävän tutkimuksen pääpaino oli nanohiukkasten ja kaasumaisten yhdisteiden mittaamisessa. Hankkeessa mitattiin kuitenkin hiukkaspitoisuudet läpi koko kokojakauman alkaen 1–2,5 nm nanohiukkasista pitäen sisällään myös pienet ja karkeat hiukkaset aina noin 10 µm hiukkasiin asti TTL:n mittausstrategian mukaisesti (Työterveyslaitos, 2013a).

Nanohiukkasten mittaamiseen työpaikan ilmasta ei ole olemassa yhteneviä käytäntöjä. Standardissa SFS-EN 689 (SFS, 1995) esitetään keskeisimmät ohjeet hengitysteitse kemiallisille tekijöille altistumisen arvoimiseksi. Standardin mukaisesti työntekijän altistumista arvioitaessa tulisi mahdollisuuksien mukaan käyttää työntekijään kiinnitettäviä mittalaitteistoja. Työntekijän henkilökohtaisen altistumisen arvioimiseen soveltuvia nanohiukkasmittalaitteita on kuitenkin tullut markkinoille vasta viime vuosina (Asbach ym., 2012; Fierz ym., 2011), joten työntekijän altistumista nanohiukkasille arvioitiin pääsääntöisesti kiinteistä mittauspisteistä mahdollisimman läheltä hengitysvyöhykettä (kuva 3). Mittaustulokset eivät edusta työntekijän henkilökohtaista altistumista vaan työpisteen pitoisuustasoa, jonka perusteella työntekijän altistumista tässä hankkeessa arvioidaan.

Nanohiukkasten massa on erittäin pieni, eikä sitä pystytä mittaamaan luotettavasti nykyisillä punnitukseen perustuvilla mittaustekniikoilla. Yleisesti suositellaan, että massan lisäksi nanohiukkasia tulisi mitata myös lukumäärä- ja/tai pinta-alaperusteisesti (esim. Aitken ym., 2004; Hämeri ym., 2009). Tässä hankkeessa nanohiukkasten pitoisuutta ja kokojakaumaa mitattiin ensisijaisesti lukumääräpitoisuutta mittaavilla mittalaitteilla.



*Kuva 3. Mittalaitteiden näytteenottolinjat asennettiin noin 1,4 m korkeuteen vastaamaan mahdollisimman hyvin työntekijän hengitysvyöhykettä.*



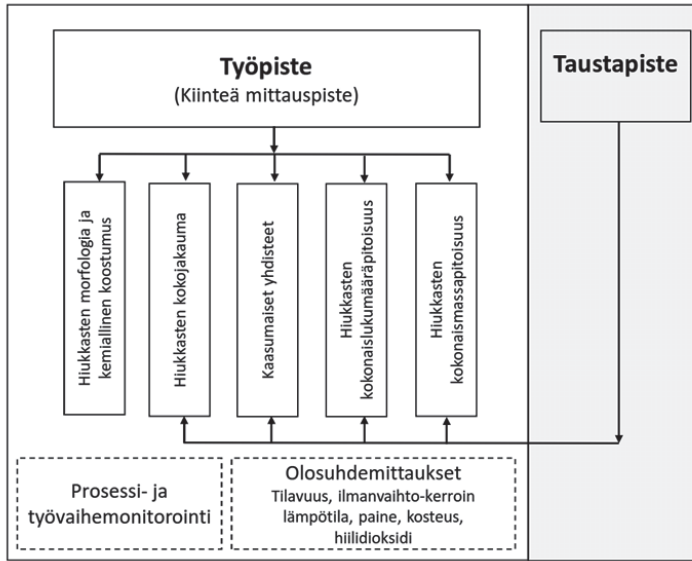
Lukumäärää mittaavien mittalaitteiden mittausalue vaihtelee mallikohtaisesti. Mittalaitteen alaraja vaikuttaa suuresti mitattavien hiukkasten kokonaislukumäärään. Nyrkkisääntönä voidaan sanoa, että mitä pienempi mittalaitteen havaitsemien hiukkasten alaraja on, sitä enemmän hiukkasia mitataan. Myös samaa hiukkaskokoaluetta mittaavien laitteiden välillä saattaa esiintyä pitoisuuseroja laitteen rakenteesta ja tekniikasta riippuen (Asbach ym., 2009; Asbach ym., 2012).

Koska nanohiukkasia on kaikkialla, nanohiukkasten taustapitoisuudella on suuri vaikutus mitattuun kokonaispitoisuuteen työympäristössä. Mitattaessa nanohiukkasia työympäristössä on erityisen tärkeää huomioida taustapitoisuus, taustapitoisuuden ajallinen ja paikallinen vaihtelu sekä taustapitoisuuteen vaikuttavat työprosesseista riippumattomat nanohiukkaslähteet kuten esimerkiksi lämmittimet ja moottorit (Brouwer ym., 2009; Hämeri ym., 2009; Koivisto ym., 2012; van Broekhuizen ym., 2012).

Taustapitoisuuden mittaamiseen on ehdotettu erilaisia tapoja (Brouwer ym., 2009; Koivisto ym., 2014). Taustapitoisuus voidaan mitata esimerkiksi:

1. Tarpeeksi kaukaa työpisteeltä, jolloin tutkittavan työprosessin nanohiukkas päästöt eivät enää vaikuta pitoisuuteen
2. Ulkoilmasta
3. Tuloilmakanavasta
4. Työpisteeltä silloin, kun prosessi ei ole käynnissä

Tässä hankkeessa taustailman pitoisuuden mittaamistapa valittiin tapauskohtaisesti. Kussakin kohteessa reaaliaikaiset mittaukset kestivät noin viikon ympärivuorokautisesti, jolloin nanohiukkasten pitoisuus mitattiin myös silloin, kun prosessi tai työvaihe ei ollut käynnissä. Tulosten käsittelyssä eri prosessien ja työvaiheiden vaikutus pitoisuuden muutoksiin on tehty vertaamalla prosessin tai työvaiheen aikaisia pitoisuuksia taustapitoisuuteen. Ilmoitetuista tuloksista ei ole vähennetty taustapitoisuutta. Lisäksi mittausten aikana tutkijat pitivät kirjaa eri työvaiheiden ajankohdista, jolloin muutokset pitoisuustasoihin voitiin yhdistää eri työvaiheisiin kirjanpidon avulla. Työpaikkamittauksissa käytetty mittaussjärjestely on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Mittausjärjestelyt työpaikkamittauksissa.

### 2.1.3 Mittalaitteisto

Hiukkasmittaukset suoritettiin useilla erilaisilla hiukkasmittalaitteilla. Käytetty laitteisto valittiin tapauskohtaisesti. Hiukkasmittauksiin soveltuvat laitteet perustuvat eri tekniikoihin, jolloin niillä mitatut tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia keskenään. Kaikki hiukkaspitoisuuksien mittaamiseen käytetyt laitteet mittaavat pitoisuuden muutokset suhteellisen luotettavasti.

Nanohiukkasten mittaamiseen soveltuvat laitteet mittaavat tyypillisesti joko hiukkasten lukumäärää tai hiukkasten kuljettamaa sähkövirtaa. Hiukkasten lukumäärää mittaavat laitteet perustuvat mitattavien hiukkasten kasvattamiseen, jonka jälkeen ne voidaan laskea optisesti. Tällaisia laitteita kutsutaan kondensaatiohiukkaslaskureiksi (Condensation particle counter CPC, Baron ja Willeke, 2001; Hinds, 1999). CPC-tyyppisillä laitteilla voidaan mitata pienimmillään 1 nm läpimitaltaan olevia hiukkasia (Vanhanen ym., 2011). Tyypillisesti mittausten alarajana on 2,5–20 nm.

Tarkempaa tietoa ilmassa vallitsevasta hiukkaspopulaatiosta saadaan yhdistämällä CPC ja sähköinen hiukkaskokoluokittelija (DMA). Tällaista laitetta kutsutaan sähköiseksi hiukkaskokoluokittelijaksi (Scanning mobility particle counter, SMPS, Baron ja Willeke, 2001; Hinds, 1999). SMPS-laitteen avulla saadaan tietoa, minkä kokoisia hiukkasia ilmassa on ja miten hiukkasten kokojakauma vaihtelee esimerkiksi työprosessin aikana.

Optisten mittausten lisäksi nanohiukkasia voidaan mitata diffuusion perustuvilla mittalaitteilla. Tällaiset laitteet perustuvat hiukkasten kantaman sähkövarauksen mittaamiseen, jonka avulla voidaan laskennallisesti määrittää joko hiukkasten lukumäärä tai pinta-ala (Baron ja Willeke, 2001). Diffuusion perustuvat mittalaitteet soveltuvat hyvin kannettaviksi pienen kokonsa puolesta, ja niitä voidaan käyttää henkilökohtaisina mittalaitteina (Asbach ym., 2012; Fierz ym., 2011).

Pieniä ja karkeita hiukkasia mitataan niin ikään optisin ja sähköisin menetelmin sekä punnitukseen perustuvilla menetelmillä. Mitattu hiukkasten lukumääräpitoisuus voidaan muuttaa laskennallisesti massapitoisuudeksi (Hinds, 1999). Muunnos vaatii kuitenkin tietoa hiukkasen tiheydestä ja muodosta. Laskennallisesti määritettyyn massapitoisuuteen liittyy epävarmuutta, mutta sen avulla saadaan tietoa massapitoisuuden reaaliaikaisesta käyttäytymisestä, jolloin työvaiheiden aikaiset muutokset voidaan erottaa luotettavasti mittaustuloksista.

Gravimetriaan perustuvat menetelmät ovat luotettavia pienten ja karkeiden hiukkasten mittaamiseen. Tosin massan punnitsemiseen perustuvat menetelmät eivät ole tyypillisesti reaaliaikaisia, jolloin tulokset edustavat tietyn ajanjakson kokonaispitoisuutta eikä pitoisuuden vaihtelun suhdetta eri työvaiheisiin tai prosesseihin voida tehdä yhtä luotettavasti kuin reaaliaikaisilla menetelmillä. Hankkeessa mitattiin standardin EN 481 (CEN, 1993) mukaisten hiukkasjakeiden massaa yhdessä työympäristössä. Alveolijakeisen pölyn pitoisuus mitattiin pölyisten työvaiheiden läheisyydestä, kuten esimerkiksi jauhemaisten aineiden säkityksestä. Nanohiukkasten ja alveolijakeisen pölyn välistä yhteyttä tutkittiin Työterveyslaitoksen ja Nanoturvallisuuskeskuksen laatiman Nanomateriaaleille altistumisen arviointi-dokumentin mukaisesti (Työterveyslaitos, 2013a).

Hiukkasten kemiallista koostumusta ja morfologiaa voidaan tutkia keräämällä ilma- ja näytteitä, jotka analysoidaan elektronimikroskoopilla. Tässä hankkeessa näytteet kerättiin vakiovirtauspumpulla reikäisellä hiilikalvolla varustetulle kuparihilalle, joka oli kiinnitetty SKC Omega Speciality Division ilmanäytekasettiin (halkaisija 25 mm) selluloosaesterisuodatimelle. Hiukkasten kuvaaminen ja alkuaineanalyysi tehtiin läpivalaisuelektronimikroskoopilla 100 kV:n kiihdytysjännitteellä (JEOL, JEM 1220) ja EDS-analysaattorilla (NS6, Thermo Scientific).

Kaasumaisten yhdisteiden mittauksissa käytettiin suoraan osoittavia mittalaitteita pitoisuuden vaihtelun todentamiseksi. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuutta mitattiin fotoionisaatioon perustuvilla mittalaitteilla (PID) ja prosessikohtaisia kaasuja sähkökemiallisella kennolla (Starck ym., 2008). Fotoionisaatioilmaisimilla mitataan korkeaan energian UV-valon aiheuttaman sähkövarauksen muutosta kohdekaasussa.

Mittauksissa käytetyt PID:it (ppbRae 3000 PGM-7340 ja miniRae MiniRAE 2000 PGM-7600, Rae Systems Inc.) on suunniteltu vaarallisten työympäristöjen VOC-pitoisuuden mittaukseen (RAE, Systems 2001). Mittalaitteiden sisäänrakennetut UV-lamput ionisoivat molekyylejä, joiden ionisoitumisenergia on pienempi kuin 10,6 eV. Kaasuseoksen mitattu pitoisuus on suuntaa antava arvio haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaispitoisuudesta isobutyleeniekvivalenttina ilmoitettuna. Yksittäisten yhdisteiden erottaminen kaasuseoksesta ei ole mahdollista käytetyllä mittausten menetelmällä.

Tutkittujen työympäristöjen olosuhteita mitattiin lämpötilan, paineen, kosteuden ja hiilidioksidin osalta. Lisäksi mitattiin UV-adsorptioon perustuen sisäilman otsonipitoisuuden vaihtelua.

Tulokset käsiteltiin tietokoneohjelmien avulla. Tarkempi kuvaus käytetyistä mittalaitteista, mittausten menetelmistä ja data-analyysistä löytyy liitteestä 1 sekä tulosten pohjalta laadituista tieteellisistä artikkeleista Fonseca ym., 2014; Koivisto ym., 2014; Mølgaard ym., 2015; Viitanen ym., 2015a.

## 2.2 Sisäilmamalli

Hiukkaskokojaotellun sisäilmamallin avulla saadaan ratkaistua aerosolihukkasten pitoisuudet ja niiden aikakäyttäytyminen, kun tunnetaan sisäilmälähteiden päästötaajuudet sekä ulkoilman epäpuhtauksien pääsy sisätiloihin. Malli perustuu massatasapainoon, jossa otetaan huomioon ulkoilman epäpuhtauksien pääsy sisätilaan, sisätilan lähteet, laskeutuminen sisätilan pinnoille, sekä pitoisuuksien poistuminen poistoilman mukana. Lisäksi malliin voidaan sisällyttää muita epäpuhtauslähteitä tai poistomekanismeja, kuten ilmalämpöpumpun hiukkassuodatus. Sisäilmamalleja on menestyksekkäästi käytetty sisäilman hiukkaspitoisuuksien tason määrittämisessä (Hussein ym., 2011). Nykyajan mallit ottavat myös huomioon ulkoilmasta tulevat pitoisuudet, jolloin työntekijöiden hiukkasaltistusarvot voidaan määrittää suhteellisen tarkasti (Hussein ym., 2013; Hussein ym., 2015).

Tässä tutkimuksessa sovellettiin Helsingin Yliopiston kehittämää aerosolimallia, jolla pystytään ratkaisemaan uusien hiukkasien muodostuminen kaasumaisista lähtöaineista, sekä kaasujen tiivistyminen tai höyrystyminen hiukkasten pinnoille. Tässä tutkimuksessa mallia hyödynnettiin ratkaisemaan epäpuhtauslähteiden päästövoimakkuudet.

## 3 TULOKSET

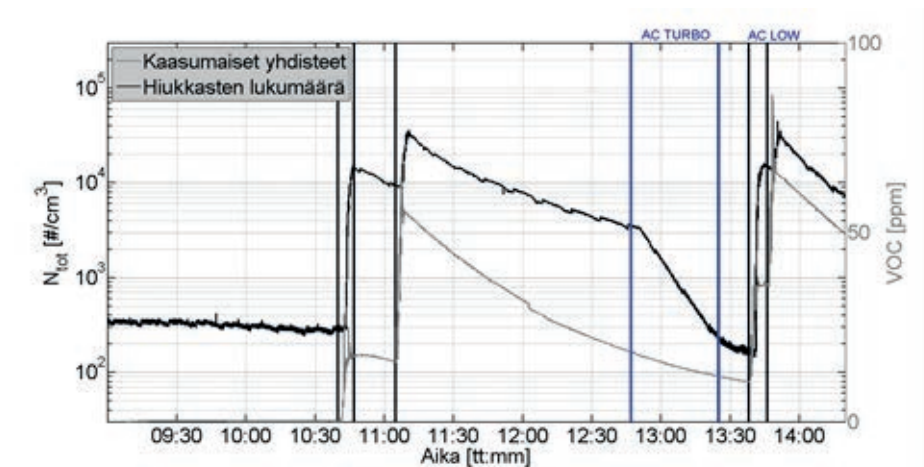
### 3.1 Laboratoriomittaukset

Kukkien käsittelyssä mahdollisesti vapautuvia nanohiukkasten ja kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksia tutkittiin laboratoriossa, jossa olosuhteet olivat kontrolloidut (kuva 5). Laboratorion tuloilma suodatettiin H13-tyypin suodattimella, jolloin saavutettiin erittäin alhainen ilman hiukkasten ja kaasumaisten epäpuhtauksien taustapitoisuus. Tilan ilmanvaihto määritettiin merkkikaasun avulla. Ilmanvaihtokerroin oli noin  $0,6 \text{ h}^{-1}$ , joka kuvaa karkeasti asuntojen ilmanvaihtokerrointen vähimmäisvaatimuksia (Ympäristöministeriö, 2012). Toimistoilmalle asetetaan suurempia vaatimuksia ilmanvaihtoon liittyen. Testikammioon generoitiin otsonia vastaamaan karkeasti ulkoilman otsonipitoisuuksia. Lisäksi testilaboratoriossa tutkittiin kaupallisen aktiivihieillä ja suodattimella varustetun ilmanpuhdistimen (Electrolux malli Z9124, Mølgaard ym., 2014) vaikutusta emissioihin. (Viitanen ym., 2015a.)



*Kuva 5. Työvaiheita simuloivat mittaukset suoritettiin laboratoriotilassa, jossa taustailman hiukkas- ja kaasupitoisuudet olivat erittäin pienet ja hallitut. Tutkijan suojavaatetus esti ihosta ja vaatteista irtoavien epäpuhtauksien pääsyn tutkimustilaan.*

Hiukkasten ja kaasumaisten yhdisteiden kokonaispitoisuudet työsimulaatiomittausten aikana on esitetty kuvassa 6. Kukkia käsiteltiin mekaanisesti sekä niiden pintaan suihkutettiin hiilivetypitoista suihkekemikaalia (mm. Spring leafshine B/P, joka sisältää tuotetietojen mukaan mm. isopropanolia, isoparafiiniseoksia, butaania ja propaania). Suihkekemikaalin suihkutusajat on merkitty kuvaan mustilla pystyviivoilla. Kuvasta nähdään, että ennen työsimulaation aloitusta kammion taustapitoisuus oli noin  $300 \text{ \#/cm}^3$  ja VOC-pitoisuus  $<0,001 \text{ ppm}$ . Hiukkasten ja kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksissa ei havaittu muutoksia kukkien mekaanisen käsittelyn aikana (10:05–10:28 ja 13:28–13:37). Kun kukkia käsiteltiin suihke-kemikaalilla, havaittiin hiukkasten lukumäärässä, massapitoisuudessa ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuudessa kasvua sekä hengitysvyöhykkeellä että kiinteässä mittauspisteessä (kts. mustat pystyviivat kuvassa 6). Kemikaalin suihkutuksen aikana työpisteen hiukkaspitoisuudet kasvoivat 7–33-kertaisiksi taustapitoisuuteen nähden. Hiukkaspitoisuuden nousu nähtiin vielä voimakkaampana hengitysvyöhykkeellä, josta mitattiin 30–50-kertaiset hiukkaspitoisuudet suihkutuksen aikana. Hiukkasten massapitoisuudet kasvoivat 600–1200-kertaisiksi ja VOC-pitoisuudet 70–150-kertaisiksi taustapitoisuuksiin nähden suihkutuksen aikana. (Viitanen ym., 2015a.)



Kuva 6. Hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus alkaen  $2,5 \text{ nm}$  hiukkasista (musta viiva) ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuus (harmaa viiva) työsimulaatiomittausten aikana. Hiukkasten kokonaislukumääräpitoisuus mitattiin kondensaatiohiukkaslaskurilla (N-WCPC3788, TSI Inc.) Mustat pystyviivat näyttävät ajanhetken, jolloin suihkekemikaalia käytettiin. Siniset pystyviivat näyttävät ajanhetket, jolloin ilmapuhdistin kytkettiin ensin tehokkaammalle TURBO-asetukselle (64 W) ja myöhemmin matalammalle LOW-asetukselle (4 W).

Työsimulaation aikana tutkittiin myös ilmanpuhdistimen vaikutusta tilan hiukkas- ja VOC-pitoisuuksiin. Ilmanpuhdistimen käytön aloitus- ja lopetusajat on merkitty kuvaan 6 sinisillä pystyviivoilla. Ilmanpuhdistimen ollessa käytössä työpisteen ja hengitysvyöhykkeen hiukkaspitoisuudet laskivat nopeammin verrattuna pitoisuuksien laskunopeuteen ilman ilmanpuhdistintä. Ilmanpuhdistimella ei havaittu vaikutuksia VOC-pitoisuuden laimenemisnopeuteen laboratorion ilmassa. (Viitanen ym., 2015a.)

## 3.2 Työpaikkamittaukset

Työpaikkamittaukset suoritettiin neljää eri alaa edustavassa työpaikassa. Näin saatiin kuva nanohiukkasten pitoisuuksista sekä niihin vaikuttavista prosesseista ja työvaiheista erilaisissa työympäristöissä.

### 3.2.1 Synteettisten nanohiukkasten tuotanto ja tutkimus – hiilinanoputket

Työpaikalla tuotettiin teollisesti hiilinanoputkia, joiden tarkoituksena on parantaa lopputuotteen ominaisuuksia. Taulukossa 2 esitetään hiukkasten ja kaasujen keskiarvopitoisuuksien vaihteluita mittausviikolta työaikana ja työajan ulkopuolella. Työajan ulkopuoliset pitoisuudet (viikonloppu) kuvaavat tässä tapauksessa taustahiukkaspitoisuuksia. Lopputuote puhdistettiin isopropanolia sisältävällä liuottimella, mikä aiheutti hetkellistä kasvua kaasumaisten yhdisteiden pitoisuudessa. Lisäksi tiloissa oli muita satunnaisia VOC-lähteitä.

*Taulukko 2. Nanohiukkasten- ja VOC-yhdisteiden keskiarvopitoisuudet työaikana sekä taustapitoisuudet mitattuna viikonloppun aikana, jolloin tiloissa ei työskennelty (Fonseca ym., 2014). Nanohiukkasten pitoisuudet mitattiin kondesaatiohiukkaslaskurilla (N-WCPC3788, TSI Inc.).*

	Hiukkaset #/cm <sup>3</sup>	Hiukkaset (tausta) #/cm <sup>3</sup>	VOC ppm	VOC (tausta) ppm
Tuotantotila (dp>2,5 nm)	1400–17500	1400	0,8–1,1	0,7–0,8

Suoraan osoittavien mittalaitteiden tulosten perusteella ei pystytty erottamaan hiilinanoputkia työpaikan ilmasta. Kuitenkin keräävällä menetelmällä ja elektronimikroskooppianalyysillä (TEM) pystyttiin havaitsemaan hiilinanoputkia, jotka olivat

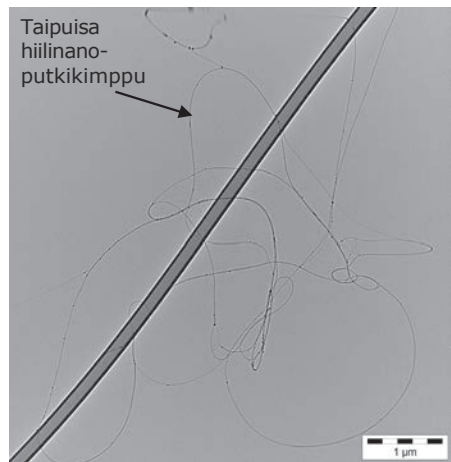
päätyneet hengitysilmaan vuotona prosessista (kuva 7). Myös siivous- ja huoltotoimenpiteiden todettiin vapauttavan hiilinanoputkia hengitysilmaan ja mahdollistavan näin työntekijän altistumisen. (Fonseca ym., 2014.)

Työtilan ilmanäytteistä löydetyt hiilinanoputket olivat yksiseinäisiä (single-wall carbon nanotubes, SWCNT) taipuisia hiilinanoputkia, joiden halkaisija oli noin 20 nm ja pituus noin 10 µm. Hiilinanoputkien pitoisuus TEM-näytteissä vaihteli välillä  $1.7 \times 10^{-3}$ –5.6 SWCNT/cm<sup>3</sup>. (Fonseca ym., 2014.) Kansainvälisen syöväntutkimuslaitoksen (IARC) mukaan tällä hetkellä ei ole tarpeeksi tietoa yksiseinäisten, taipuisien hiilinanoputkien karsinogeenisyydestä (IARC luokka 3, Grosse ym., 2014).

Tässä tapauksessa prosessin sivutuotteena syntyi hiilimonoksidia, jota yrityksessä käytettiin merkkiaineena hiilinanoputkipäästöille. Hiilimonoksidin pitoisuuden vaihtelua voidaan pitää hyvänä indikaattorina vuotavasta prosessista, jolloin myös hiilinanoputkia on mahdollista vapautua. Kuitenkin käytettävän hiilimonoksidimittarin tulee olla tarpeeksi herkkä havaitsemaan pieninkin vuoto prosessissa.

Mittauksissa havaittiin, että hiilinanoputkia vapautui ilmaan vähemmän kun prosessissa käytettiin kohdepoistoa verrattuna siihen, että kohdepoistoa ei käytetty. Suositeltavia torjuntateknisiä ratkaisuja ovat esimerkiksi tehokkaiden kohdepoistojen asentaminen sellaisten työvaiheiden yhteyteen, jossa hiilinanoputkien vapautumista hengitysilmaan havaittiin. Siivous- ja huoltotoimenpiteiden sekä mahdollisten häiriötilanteiden aikana torjuntateknisten ratkaisujen tarve tulee arvioida erikseen. Hengityksensuojainten käytöllä voidaan vähentää työntekijöiden altistumista. (Fonseca ym., 2014.)

Kohteessa tehdyt mittaukset on raportoitu yksityiskohtaisesti tieteellisessä artikkelissa Fonseca ym., 2014.



*Kuva 7. Lämpövalaisuelektronimikroskooppikuva ilmanäytteestä havaitusta useiden yksiseinäisten hiilinanoputkien muodostamasta taipuisasta hiilinanoputkikimppusta hiilikalvoon tarttuneena.*



### 3.2.2 Kemianteollisuus – maalin valmistus

Kemianteollisuuden tutkimuskohteessa tutkittiin maalin valmistuksessa syntyviä hiukkas- ja VOC-päästöjä. Kohteessa tutkittiin eri prosessivaiheissa ja -tiloissa hiukkas- ja kaasupitoisuuksien vaihtelua. Prosessivaiheista toistuvimmaksi osui mittauksien aikana nesteiden ja jauheiden käsin ja automaattisesti tehdyt annostelut pikasekoittimille eli dissolvereille. Mittaustekniset syyt (esim. korkeaajännite) estivät laitteiden sijoittamisen työpisteen välittömään läheisyyteen, jolloin näytteenottolinjoja käytettiin osassa työpisteitä. Näytteenottolinjat aiheuttivat hiukkahäviöitä erityisesti karkeille hiukkasille. Taulukossa 3 esitetään maalinvalmistuksessa dissolvereilla tehtyjen osaprosessien mitattuja hiukkas- ja VOC-pitoisuuksia.

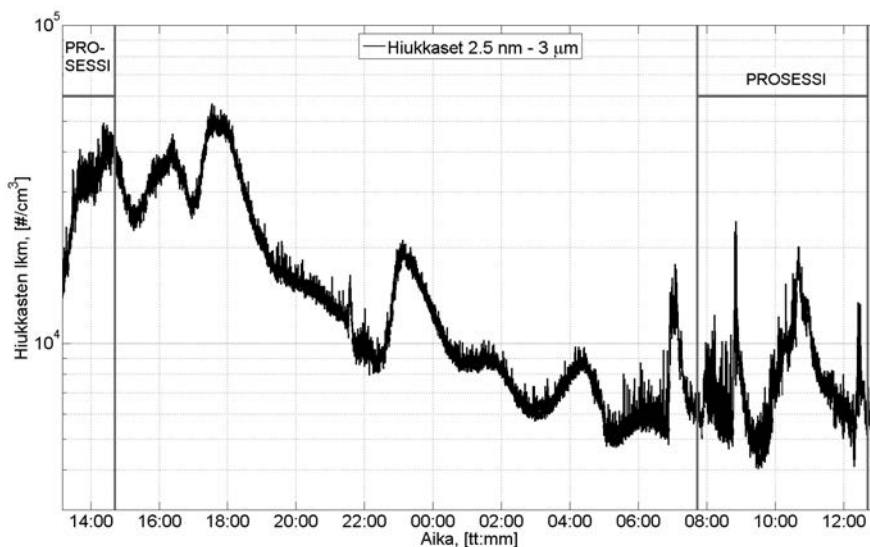
*Taulukko 3. Hiukkas- ja VOC-keskiarvopitoisuudet työvuorojen aikana kolmella eri dissolverilla. Dissolvereilla työskennellään ympäri vuorokauden. Nanohiukkasten mittaukset suoritettiin kondensaatiolaskurilla (N-WCPC3788, TSI Inc.) sekä sähköisellä hiukkaskokoluokittelijalla yhdistettynä optiseen hiukkaslaskuriin (NanoScan, OPS, TSI Inc.).*

Osaprosessi	Hiukkaset #/cm <sup>3</sup>	VOC- pitoisuus ppm
Dissolveri 1, kolme perättäistä työvuoroa ( $d_p > 10$ nm)	1900–3500	7–11
Dissolveri 1, kaksi perättäistä työvuoroa ( $d_p > 2,5$ nm)	3100–18100	ei mitattu
Dissolveri 2, kahdeksan perättäistä työvuoroa ( $d_p > 10$ nm)	6100–19600	2–4
Dissolveri 3, kaksi perättäistä työvuoroa ( $d_p > 2,5$ nm)	8700–25700	ei mitattu

Selkeää yhteyttä nanokokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuuden ja mittausjaksoilla raportoitujen työvaiheiden välillä ei havaittu. Kuvissa 8 ja 9 esitetään hiukkaspitoisuuden vaihtelu kahdella eri dissolverilla. Kuvista nähdään, että prosessien aikana (eli kun dissolvereille tehtiin satsauksia) hiukkasten lukumääräpitoisuuksissa ei ole erotettavissa selkeää prosessivaihetta hiukkasten taustapitoisuudesta. Kuvassa 9 esitetään lisäksi VOC-pitoisuuden vaihtelu, jossa ei myöskään havaita prosessiin yhdistettäviä pitoisuuden muutoksia. Osa pitoisuuden muutoksista saattaa liittyä satsaukseen, mutta hiukkaspitoisuuksien tasot pysyvät silti yleisesti vallitsevalla tasolla.

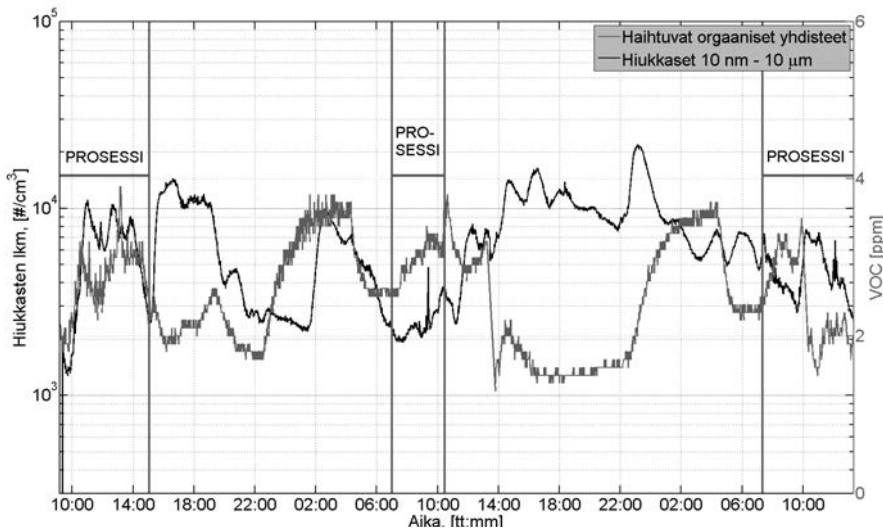
Tutkituista työpisteistä yhdessä havaittiin poikkeavia kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksia. Mitatut kaasumaiset yhdisteet eivät kuitenkaan selkeästi osallistuneet hiukkasmuodostukseen, koska nanohiukkasten pitoisuuden muutoksia ei todettu yhtene-

vinä VOC-pitoisuuksien kanssa. Hiukkasmuodostusta mahdollisesti tapahtui, mutta tätä ei pystytty yhdistämään mitattujen kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuden muutokseen. Mikäli nanohiukkasten muodostumista tuotantotiloissa tapahtui, ilmanvaihto ja dissolvareiden poistoimut olivat riittävän tehokkaita pitämään kokonaishiukkaspitoisuuden mittaushetkillä verrattain matalalla tasolla.



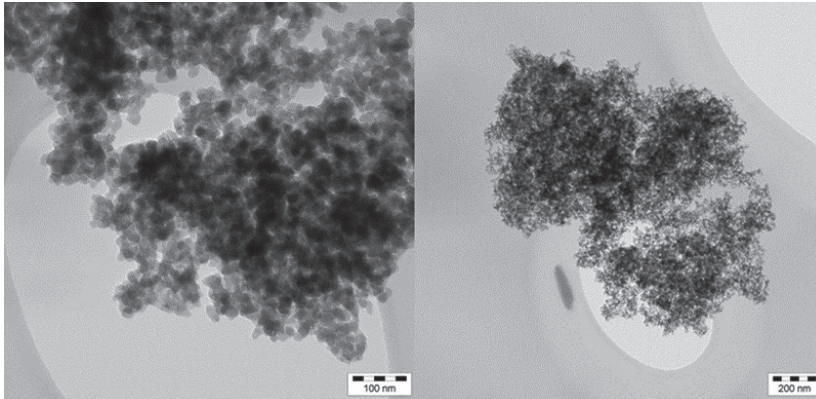
*Kuva 8. Hiukkasten lukumääräpitoisuuden vaihtelu dissolvareilla tehtävien prosessien aikana oli pientä eikä erottunut selkeästi taustapitoisuuden vaihtelusta. Prosessien aikana satsauksia tehtiin eri dissolvareille eri aikoihin. Nanohiukkaset mitattiin kondensatiohiukkaslaskurilla (N-WCPC3788 TSI Inc.).*

Elektronimikroskooppisessa tarkastelussa todettiin työilmasta nanokokoisia hiukkasia yhdessä työtilassa (kuva 10). Työtilassa tyhjennettiin maalin raaka-aineena käytettäviä jauhemaisia säkkejä. Jauhesäkkien tyhjennys ei aiheuttanut työtilan nanohiukkaspitoisuuteen kuitenkaan merkittäviä muutoksia. Myös tilan alveolijakeisen pölyn pitoisuus oli pieni, alle 0,14 mg/m<sup>3</sup>. Hiukkasmittaukset suoritettiin kiinteässä mittauspisteissä. Jauhesäkkien tyhjennystä ei pystytty mittaamaan mittausteknisistä syistä läheltä työpistettä, joten mittaustulokset edustavat työtilassa vallitsevia tyhjennysaikaisia olosuhteita. Työntekijän altistuminen tyhjennysvaiheessa voi kuitenkin olla suurempaa, koska mittausteille jäi työntekijän taakse. Työntekijän altistumiseen vastaavassa tilanteessa olisi hyvä kiinnittää huomiota ja käyttää henkilökohtaisia mitalaitteita.



Kuva 9. Hiukkasten lukumääräpitoisuus 10 nm–10 µm kokoisten hiukkasten osalta sekä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuus. Prosessien aikana satsauksia tehtiin eri dissolvareille eri aikoihin. Satsaukset eivät näyttäneet aiheuttavan muusta työajasta selkeästi eroavaa nanohiukkasten pitoisuuden vaihtelua. Nanohiukkaset mitattiin sähköisellä hiukkaskokoluokittelijalla yhdistettynä optiseen hiukkaslaskuriin (NanoScan ja OPS, TSI Inc.).

Yleisesti ottaen lukumääräpitoisuuden vaihtelu tehdasalueella oli odotettua vähäisempää ja sen arvioitiin liittyvän ilmanvaihdosta tulevien hiukkasten normaaliin vaihteluun. Hiukkasmuodostusta sisätiloissa ei kuitenkaan voida sulkea kokonaan pois. Kemikaaleista haihtuvat höyryt, kuten jotkut liuotinaineet, saattavat osallistua hiukkasmuodostukseen (Lazaridis ym., 2015). Tämä ei kuitenkaan tullut selkeästi esiin mittaustulosten perusteella. Nanokokoluokan hiukkasia suurempien hiukkasten (>300 nm) sisälähteiden vaikutus hiukkasten massapitoisuuksien vaihtelussa havaittiin mittauksissa paikoin kohonneina massapitoisuuksina työvaiheiden aikana (Viitanen ym., 2015b). Eräässä toisessa maalitehtaassa tehdyssä tutkimuksessa saatiin yhteneviä tuloksia hiukkaspitoisuuksien ja niiden käyttäytymisen osalta (Koivisto ym., 2015; Koponen ym., 2015).



*Kuva 10. Nanokokoisia pii- ja happiatomeita sisältäviä hiukkasia, joita löydettiin työpisteen ilmanäytteistä. Työpisteessä purettiin maalin raaka-ainejauheita sisältäviä säkkejä.*

### 3.2.3 Käsityöteollisuus – vieheiden valmistus

Käsityösektorilla tutkitussa työympäristössä valmistettiin koneellisen poistoilmanvaihdon omaavassa tuotantotilassa käsityönä vieheitä. Tutkittavat työt jakautuivat pääasiassa kolmeen suurempaan osaprosessiin, jotka olivat maalaus, muottivalu ja liimaus. Taulukossa 4 esitetään osaprosessien aikaisia hiukkasten ja kaasujen keskiarvopitoisuuksien vaihteluita mittausviikolta työaikana ja työajan ulkopuolella. Työajan ulkopuoliset pitoisuudet kuvaavat taustahiukkaspitoisuuksia. (Mølgaard ym., 2015.)

Hiukkaspitoisuudet olivat kohonneita työajan ulkopuolisiin aikoihin ja ulkoilman hiukkaspitoisuuksiin nähden. Työajan ulkopuolella, kun toimintaa työtiloissa ei ollut, hiukkaspitoisuudet olivat ulkoilman hiukkaspitoisuuksien tasolla. (Mølgaard ym., 2015.)

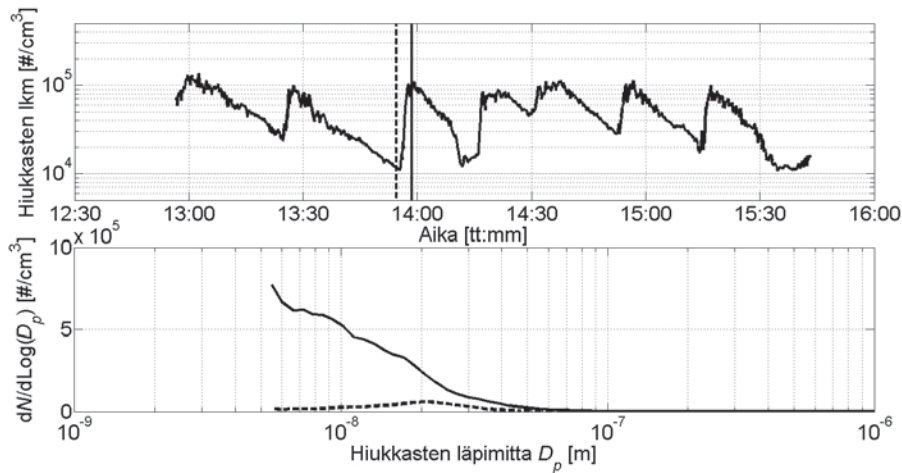
Valmistuksen osaprosesseista erottui erityisesti viehemuottien valu, jonka aikana hiukkaspitoisuudet kasvoivat taustapitoisuuksiin nähden. Työtilan paikallisilmanvaihto ei ollut riittävän voimakas poistamaan prosessin aikaisia hiukkasia. Käsityönä tehdyn uretaanivalun aikana työtilan hiukkaspitoisuudet kasvoivat yli 20-kertaisiksi taustahiukkaspitoisuuteen verrattuna (kuva 11). VOC-yhdisteiden pitoisuudessa havaittiin myös kaksikertaistuminen yölliseen taustapitoisuuteen nähden. Hiukkaspitoisuuden kasvu osoitettiin mittauksin johtuvan muottivalussa käytettävän hiilivetyypitoisen irtokusaineen pirstottumisesta kovettumista edistävän lämpölevyn pinnalle. (Mølgaard ym., 2015.)

*Taulukko 4. Hiukkas- ja VOC-pitoisuuksien keskiarvot osaprosessien aikana. Muottivalun suuremmat hiukkaspitoisuudet liittyivät pääasiassa valumuottiin suihkutetun irrotusaineen pirstottumisesta kuumalle levyypinnalle. Hiukkaset mitattiin kondensatiohiukkaslaskurilla (N-WCPC3788 TSI Inc.) ja sähköisellä hiukkaskokoluokittelijalla yhdistettynä optiseen hiukkaslaskuriin (SMPS, OPS TSI Inc.). (Mølgaard ym., 2015.)*

Osaprosessi	Hiukkaset #/cm <sup>3</sup>	Hiukkaset (tausta) #/cm <sup>3</sup>	VOC ppm	VOC (tausta) ppm
Maalaus ( $d_p > 7$ nm)	2000–6300	500–1300	34–56	21–60
Muottivalu ( $d_p > 2,5$ nm)	29000–38000	1000	36–38	15
Liimaus ( $d_p > 2,5$ nm)	2100–6000	500–2900	8–27	10–12
Ulkoilma ( $d_p > 10$ nm)	500–4200			

Muottivalun prosessivaiheiden välillä havaittiin osittaista yhtäaikaisuutta maalaamon hiukkaspitoisuuksien muutoksissa (Mølgaard ym., 2015). On siis mahdollista, että muottivaluhuoneen hiukkaset kulkeutuivat ilman mukana myös toisiin työtiloihin ilmanvaihdon avulla nostaan muiden työtilojen hiukkaspitoisuuksia. Tuloilmanvaihto työtiloissa oli luonnollinen ja prosessitiloissa, erityisesti maalaamossa oli useita kohdeilmanvaihtoja, jotka saatoivat aiheuttaa ilmavirtausten kulkeutumista eri työtilojen välillä erityisesti kohti maalaamaa.

Tutkimustulosten perusteella suositeltavia torjuntateknisiä ratkaisuja ovat tehokkaiden kohdepoistojen/kohdeilmanvaihdon käyttö todettujen hiukkasten lähteiden lähellä (Viitanen ym., 2015b). Työtilojen kokonaishiukkaspitoisuutta voidaan pienentää tehostamalla ilmanvaihtoa. Nanohiukkasten leviämiseen muihin työtiloihin tulisi kiinnittää huomiota.



Kuva 11. Hiukkasten lukumääräpitoisuuden vaihtelu muottivaluhuoneessa työn aikana (a). Hiukkaskokojakauma ennen irrotusaineen suihkutusta (katkoviiva) ja pian irrotusaineen suihkutuksen jälkeen (kiinteä viiva) (b). Nanohiukkasten lukumäärä mitattiin kondensaatiolaskurilla (N-WCPC3788 TSI Inc.) ja hiukkaskokojakauma sähköisellä hiukkaskokoluokittelijala yhdistettynä optiseen hiukkaslaskuriin (SMPS+C series 5.400, Dust Monitor 1.109 Grimm Aerosol Technik GmbH).

Kohteessa tehdyt mittaukset on raportoitu yksityiskohtaisesti tieteellisessä artikkelissa Mølgaard ym., 2015.

### 3.2.4 Palveluala – kukkakauppa

Palvelualalla tutkittu työympäristö oli ns. kivijalkaliike (kuva 12), joka sijaitsi vilkasliikenteisen tien varrella. Kukkakaupassa oli painovoimainen ilmanvaihto. Asiakaspalvelun lisäksi päivittäisiin työtehtäviin kuului kukka-asetelmien tekoa ja kukista huolehtimista.



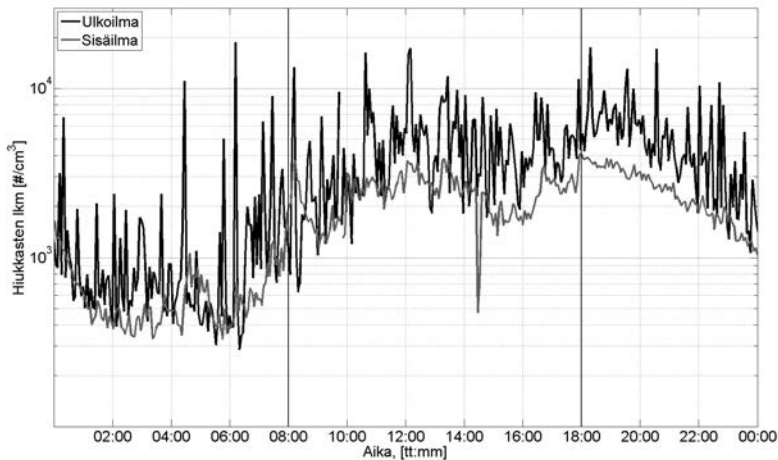
Kuva 12. Kukkakauppa, jossa mittaukset suoritettiin, sijaitsi vilkkaasti liikennöidyn kadun varrella. Mittalaitteet oli sijoitettu liiketilaan. Näytteitä kerättiin vuorotellen liiketilasta ja ulkoilmasta.

Taulukossa 5 esitetään kukkakaupan aukioloaikojen aikaiset sekä aukioloajan ulkopuolisten aikojen (tausta) hiukkas- ja kaasupitoisuuksien keskiarvopitoisuudet yli 2,5 nm hiukkasille. Kukkakaupassa mitattiin lisäksi nanokokoluokan hiukkasten (7 nm–10 µm) pitoisuus yhtäaikaisesti sisä- ja ulkoilmasta (taulukko 5). Tulokset havainnollistavat mittausten alarajan vaikutusta mittaustuloksiin. Kun mittausten alaraja laskee 7 nm:stä 2,5 nm:in hiukkasten kokonaislukumäärä karkeasti kolminkertaistuu. Ulkoilmasta mitatut pitoisuudet olivat samassa linjassa kolmivuotisen seurantatutkimuksen tulosten kanssa, jolloin mitattiin esimerkiksi Helsingin Kumpulassa talvikuukausien nanohiukkaspitoisuuksien (8–400 nm) keskiarvoksi 18 000 #/cm<sup>3</sup> (Laakso ym., 2003). (Viitanen ym., 2015a.)

*Taulukko 5. Hiukkas- ja VOC-pitoisuudet kukkakaupan aukioloaikojen mukaisesti. Taustapitoisuus kuvaa työajan ulkopuolisia pitoisuuksia. Nanohiukkasten pitoisuus mitattiin kondensatiohiukkaslaskurilla (N-WCPC3788 TSI Inc.) ja sähköisellä hiukkaskokoluokittelijalla (SMPS TSI Inc.). (Viitanen ym., 2015a)*

	<b>Hiukkaset #/cm<sup>3</sup></b>	<b>Hiukkaset (tausta) #/cm<sup>3</sup></b>	<b>VOC ppm</b>	<b>VOC (tausta) ppm</b>
Kukkakauppa ( $d_p > 2,5$ nm)	10700–37300	2300–13600	0,6–5	0,3–0,7
Kukkakauppa ( $d_p > 7$ nm)	2400–12000	1400–7600		
Ulkoilma ( $d_p > 7$ nm)	4600–26900	2900–17700		

Kuvasta 13 nähdään, kuinka hiukkaspitoisuudet lähtivät kasvuun aamulla liikenteen vilkastuttua ja laskivat yötä kohden. Mittaustulosten perusteella merkittävin nanokokoluokan hiukkasten lähde tutkitussa vilkasliikenteisen tien varrella olevassa kukkakaupassa oli ulkoilma, lähinnä liikenteen aiheuttamat hiukkaspäästöt. Liikenteen polttoperäiset hiukkaset kulkeutuivat kauppaan suodattamattoman korvausilman mukana tuuletusaukkojen kautta ja vuotoilmana liikkeen ovien aukaisun yhteydessä. Liikenteen vaikutus kukkakaupan sisäilmassa oli havaittavissa erityisesti liikenteen ruuhka-aikoina kukkakaupan sisäilman hiukkaspitoisuuksien kasvuna. Myös kukkakaupan sisäilmasta löydettiin hiukkasten morfologisessa tarkastelussa pakokaasun nokijäämiä. Työntekijöiden altistumista ulkoilmasta peräisin oleville nanokokoluokan hiukkasille voi vähentää esimerkiksi suodattamalla tuloilma. (Viitanen ym., 2015a; Viitanen ym., 2015b).



Kuva 13. Hiuksasten kokonaislukumäärän vaihtelu (7 nm–10 µm) sisällä (harmaa viiva) ja ulkona (musta viiva) mitattuna lauantaina. Suurimmat hiukkaspitoisuudet mitattiin kaupan aukioloaikoina ja pienimmät öisin. Nanohiukkasten pitoisuus mitattiin sähköisellä hiukkaskokoluokittelijalla yhdistettynä optiseen hiukkaslaskuriin (SMPS, OPS TSI Inc.).

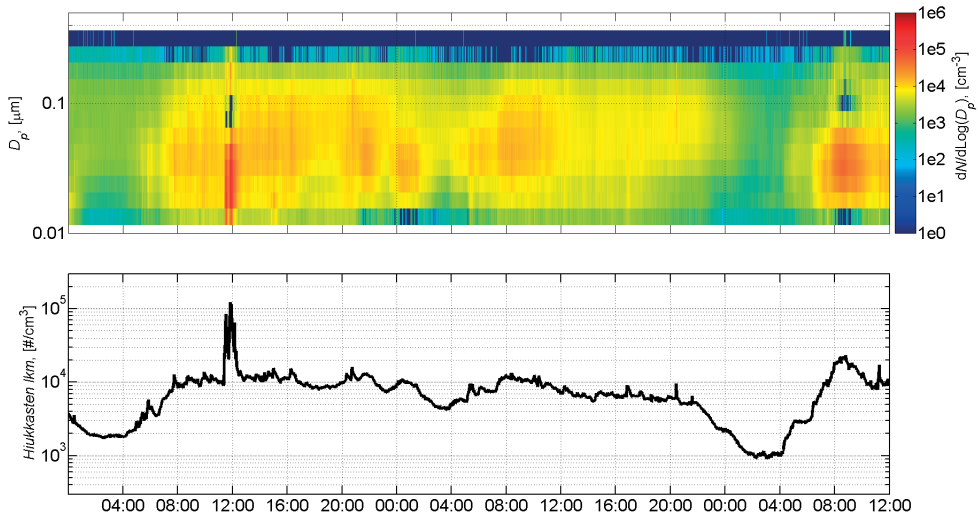
Mittauksissa tunnistettiin kaksi työvaihetta, jotka nostivat hiukkasten tai haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia kukkakaupassa. Kukkavarret tuettiin muovilla, joka sulatettiin varren ympärille (kuva 14). Muovin sulattaminen näkyi kohonneina hiukkaspitoisuuksina työtilan ilmassa (kuva 15). Tarkasteltaessa hiukkasten kokojakaumaa (kuva 15a) käy ilmi, että muovin sulatuksessa vapautuvat hiukkaset ovat nanokokoluokan hiukkasia (~10 nm). Mittalaitteen havaitsema pitoisuuden nousu työvaiheen aikana oli noin 10000 #/cm<sup>3</sup> (kuva 15b). Muovin sulatus tapahtui noin 3 m



Kuva 14. Kukkien varren ympärille sulatettiin muovia tukemaan niitä. Työvaihe aiheutti hetkellisen nanohiukkasten pitoisuuden kohoamisen työtiloissa.



päässä mittalaitteesta. Nanohiukkasten pitoisuuden työntekijän hengitysvyöhykkeellä voidaan olettaa olevan tätä suurempi, sillä pitoisuus laimenee ennen kuin saavuttaa mittauspisteen. (Viitanen ym., 2015a.)



Kuva 15a–b. Hiukkasten kokojakauma (a) ja kokonaislukumäärä (b) kukkakaupassa kolmen arkipäivän ajanjaksolta (ti–to). Tiistaina noin klo 12 sulatettiin muovia, mikä näkyy selkeänä piikkinä kuvaajassa. Työvaihe ei toistunut muina mittauspäivinä. Nanohiukkasten pitoisuus ja kokojakauma mitattiin sähköisellä hiukkaskokoluokittelijalla (NanoScan, TSI Inc.).

Kukkien kestävyttä ja ilmettä parannettiin ponnekaasullisen suihkekemikaalin avulla. Tämän työvaiheen havaittiin aiheuttavan yli 300 nm:n hiukkasten ja VOC- pitoisuuden selkeää nousua taustapitoisuuteen verrattuna. Laboratoriomittauksissa suihkekemikaalin käyttämisen havaittiin nostavan myös nanokokoluokan (2,5–300 nm) hiukkasten pitoisuutta työtilassa (vrt. kpl. 3.1.1). Kukkakaupassa suihkekemikaalin käytön ei kuitenkaan havaittu aiheuttavan merkittävää nousua nanohiukkasten pitoisuudessa. On mahdollista, että kukkakaupassa suihkekemikaalin käytössä syntyvät pienet hiukkaset kiinnittyvät taustahiukkasiin muodostaen suurempia hiukkasia, jolloin nanohiukkasia ei päässyt syntymään. Jos ilmassa on paljon hiukkasia on uusien hiukkasten syntyminen epätodennäköisempää kuin jos hiukkasia on vähän, kuten oli laboratorio-olosuhteissa taustahiukkasten suodatuksen takia (Starck ym., 2008). (Viitanen ym., 2015a.)

Mittauksien avulla havaitut sisälähteet, muovin sulatus ja suihkekemikaalin käyttö, nostivat työtilan hiukkas- sekä VOC-pitoisuuksia. Näiden työvaiheiden aikana tulisi huolehtia hyvästä ilmanvaihdosta tai käyttää kohdepoistoa hallitsemaan syntyviä päästöjä.

Kukkakaupassa tutkittiin yhden vuorokauden ajan, vaikuttaako ilmanpuhdistimen käyttö hiukkas- ja kaasupitoisuuksiin (vrt. kappale 3.1.1 laboratoriomittaukset). Käytetty ilmanpuhdistin oli sama, mitä käytettiin laboratoriosimulaatiossa (Electolux malli Z9124, Mølgaard ym., 2014). Tässä mittauskohteessa ilmanpuhdistimen käytöllä ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta hiukkas- ja VOC-pitoisuuksiin. Tähän vaikutti luultavasti häiriövirtaukset, jotka aiheutuivat kukkakaupan oven avaamisesta, ihmisten liikkumisesta aiheutuvista ilmavirtauksista ja tilan suuruudesta. Kukkakaupan ovi oli usein auki, jolloin ulkoilma pääsi huoneilmaan suodattamattomana. Todennäköisesti käytetyn ilmanpuhdistimen kapasiteetti ei riittänyt ilman puhdistamiseen tehokkaasti tässä tapauksessa. Suljetussa tilassa, jossa ulkoilma ei vaikuta yhtä voimakkaasti huoneilmaan, ilmanpuhdistimen käytöllä saattaa olla suurempi vaikutus ilman laatuun. Ilmanpuhdistimella voidaan vaikuttaa hiukkaspitoisuuden hallintaan kunhan suodatuskapasiteetti on riittävä tilan ominaisuuksiin nähden (vrt. simulaatiotesti). Tätä tulisi kuitenkin tutkia lisää todellisissa työympäristöissä. (Viitanen ym., 2015a.)

## 4 TULOSTEN TARKASTELU JA POHDINTA

### 4.1 Työympäristöjen pitoisuustasot

Nanohiukkasille ei ole asetettu työhygieenisiä raja-arvoja. Kuitenkin ympäristön pienhiukkasten arvioidaan olevan maailmanlaajuisesti riskitekijä terveydelle (Lim ym., 2012). Erityisesti nanohiukkasten tiedetään aiheuttavan negatiivisia terveysvaikutuksia (Oberdörster, 2001). Taulukkoon 6 on koottu tässä hankkeessa mitatut hiukkasten lukumääräpitoisuudet ja VOC-pitoisuudet. Vertailua tehtäessä eri mittausten välillä on huomioitava, että mittausten alaraja vaihtelee (esim. mittaustekniset syyt, kts. kapale 3). Tästä syystä tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia keskenään.

Hankkeen kohdetyöpaikkojen osalta tehtäessä työympäristöjen välistä keskinäistä vertailua esiintyivät suurimmat hiukkaspitoisuudet vieheiden valmistuksessa ja kukka-kaupassa. Taulukkoon 7 on kerätty kirjallisuudessa raportoituja hiukkaspitoisuuksia ja mahdollisia hiukkaslähteitä vastaavissa työympäristöissä ja ulkoilmassa. Hankkeessa todetut hiukkaspitoisuudet olivat samalla tasolla tai pienempiä kuin kirjallisuudessa raportoiduissa vertailussa käytetyissä työympäristöissä. Tehtäessä toimialakohtaista vertailua on kuitenkin huomioitava työympäristöjen erilaisuus myös saman toimialan sisällä. Lisäksi mittaustekniikat ja -strategiat vaihtelevat eri tutkimusten välillä, jolloin tulokset eivät ole keskenään täysin vertailukelpoisia.

Hiilinanoputkien pitoisuus määritettiin karkeasti laskemalla hiilinanoputkien määrä TEM-näytteestä. Tulosten perusteella ei voida arvioida 8 tunnin altistumista ja näin ollen vertailua tavoitetasoihin ei voida tässä tapauksessa tehdä. Tuloksista käy kuitenkin ilmi, että kun reaktoria käytettiin ilman kohdepoistoa, työntekijän altistuminen hiilinanoputkille kasvoi hetkellisesti merkittävästi. Myös siivoustoimenpiteet nostivat pitoisuutta. Tällä hetkellä ei ole tarpeeksi tietoa yksiseinämaisten taipuisien hiilinanoputkien karsinogeenisyydestä (IARC luokka 3, Grosse ym., 2014). Henkilökohtaisten hengityksen suojainten käyttö siivoustoimenpiteiden aikana sekä tilanteissa, joissa kohdepoisto ei ole käytössä, on tärkeää työntekijöiden altistumisen vähentämiseksi.

### 4.2 Ulkoilman vaikutus työympäristön pitoisuustasoihin

Ulkoilman taustahiukkaset kulkeutuvat sisätiloihin. Mittauskohteessa, joissa tuloilma oli suodatettu (nanoteollisuus), nanohiukkasten taustapitoisuudet olivat pääasiassa pienempiä kuin kohteissa, joissa tuloilmaa ei suodatettu (viehepaja, kukkakauppa). Liikenteen polttoperäiset nanohiukkaset kulkeutuvat työtiloihin suodattamattoman

korvausilman mukana tuuletusaukkojen ja vuotoilmana ovien ja ikkunoiden aukaisun yhteydessä. Liikenteen vaikutus sisäilman nanohiukkaspitoisuuksiin havaittiin erityisesti liikenteen ruuhka-aikoina, jolloin sisäilman hiukkaspitoisuudet nousivat (kukka-kauppa). Luonnollinen ilmanvaihto sekä ajoittain avonaiset ovet ja ikkunat altistavat työntekijät ulkoilman epäpuhtauksille. Erityisesti liikenteen läheisyydessä sijaitsevis- sa tiloissa työntekijöiden altistuminen liikenteen päästöille tulisi huomioida ja sitä tulisi pyrkiä pienentämään. Kansainvälinen syöpätutkimusjärjestö (IARC) on luokitellut sekä ulkoilman saasteet että diesel-moottoreiden päästöt syöpävaarallisiksi yhdisteiksi (IARC Luokka 1, Benbrahim-Tallaa ym., 2012; Loomis ym., 2013). Työterveyslaitos on laatinut tavoitetasot työympäristön dieselpakokaasuille (Työterveyslaitos, 2009). Tavoitetasot on tarkoitettu lakisääteisiä tasoja parempien työympäristöjen saavuttamiseksi. Hankkeen mittaustuloksia ei kuitenkaan voida suoraan vertailla tavoitetasoon, koska tavoitetasot on annettu alkuainehiilen ja typen oksidien pitoisuutena, joita tässä tutkimuksessa ei mitattu.

Työntekijöiden altistumiseen ulkoilmasta peräisin oleville nanohiukkasille voidaan vaikuttaa suodattamalla tuloilma. Tehokkaalla tuloilman suodatuksella ja ilmanvaihdolla voidaan parantaa sisäilman laatua.

### 4.3 Työympäristöjen sisälähteet

Työprosesseita peräisin olevilla nanohiukkaspäästöillä on vaikutus työympäristön nanohiukkasten pitoisuuteen ja työntekijöiden altistumiseen. Prosessien, joihin liittyy korkeita lämpötiloja (muovin sulatus/kukkakauppa, irrotuskemikaalin höyrystyminen/viehepaja) osoitettiin nostavan työtilan nanohiukkasten pitoisuutta. Korkeita lämpötiloja sisältävät prosessit, joissa on mahdollista tapahtua kemikaalien höyrystymistä, ovat tyyppillisiä hiukkaslähteitä työympäristössä (esim. Starck ym., 2008). Esimerkiksi muovin sulatuksen on osoitettu aiheuttavan nanohiukkasten emissiota esimerkiksi 3D-tulostamista tutkittaessa (Stephens ym., 2013). Työterveyslaitos on laatinut tavoitetasot muovien työstössä syntyville epäpuhtauksille kuten parafiinihuuruja muistuttaville muoviaerosoleille (Työterveyslaitos, 2011). Kemikaaleista vapautuvat kaasumaiset yhdisteet voivat muodostaa nanohiukkasia työympäristössä (esim. Hämeri ym., 2009). Kohteissa, joissa ilmaan on mahdollista vapautua kaasumaisia yhdisteitä (vrt. maalitehdas, viehepaja) nanohiukkasten mahdollinen muodostuminen tulisi huomioida.

Nanohiukkasten lisäksi työprosesseista ja -vaiheista voi vapautua pieniä ja karkeita hiukkasia. Jauhemaisten raaka-aineiden käsittely nosti yli 300 nm:n hiukkasten pitoisuuksia (maalitehdas). Tämä on osoitettu myös toisessa vastaavassa mittauskohteessa (Koivisto ym., 2015). Nestemäisten kemikaalien suihkuttamisen todettiin niin

ikään nostavan yli 300 nm:n hiukkasten pitoisuuksia (kirkastesuihke/kukkakauppa, ruiskumaalaus/viehepaja). Spray-maalauksen hiukkaskokojakauman on raportoitu aikaisemmassa tutkimuksessaolevan karkeasti 1–10 µm (Sabty-Daily ym., 2005).

Työntekijän altistumista lähdekohtaisille päästöille voidaan hallita huolehtimalla tehokkaasta ilmanvaihdosta esimerkiksi kohdepoistojen tai vetokaappien avulla. Myös henkilökohtaisten suojainten käyttö voi olla tarpeellista erityisesti käsiteltäessä teollisesti tuotettuja nanohiukkasia.

## 4.4 Uusien hiukkasten syntyminen

Verrattaessa laboratoriossa tehtyjä työn simulaatiotestejä ja kukkakauppaa keskenään havaittiin hiukkasten pitoisuuden nousu pienimmissä nanohiukkasissa laboratoriotesteissä, mutta kukkakaupassa suihkekemikaalien käytön aikana pienimmissä hiukkasissa samanlaista pitoisuuden nousua ei havaittu. Laboratoriossa simulaatiotestien aikaiset taustahiukkaspitoisuudet suodatetun tuloilman takia olivat huomattavasti alhaisempia kuin kukkakaupan taustahiukkaspitoisuudet. Tämä voisi antaa viitteitä siitä, että kukkakaupassa suihkekemikaalin käytössä syntyvät pienet hiukkaset kiinnittyvät taustahiukkasiin muodostaen suurempia hiukkasia.

Jos ilmassa on vähän taustahiukkasia on uusien hiukkasten syntyminen todennäköisempää, kuin jos taustahiukkasia on paljon (Starck ym., 2008). Laboratorio-olosuhteissa taustahiukkasten määrä oli vähäinen taustahiukkasten suodatuksen takia, jolloin on mahdollista, että uusia hiukkasia syntyi ja pienimmät hiukkaset erottuivat mittaustuloksissa. Laboratorio-olosuhteissa on todettu sisäilmassa uusien hiukkasten muodostumista liuotinaineiden (tärpähti) ja otsonin yhteisvaikutuksesta (Lazaridis ym., 2015). Maalin valmistuksessa mahdollisesti syntyneitä hiukkasia ei kuitenkaan pystytty toteamaan tutkimuksessa käytetyillä menetelmillä, koska nanohiukkasten pitoisuuden muutoksia ei nähdä yhtenevinä VOC-pitoisuuksien kanssa. Hiukkasten muodostumista havaittiin laboratoriotestien lisäksi myös käsityöteollisuudessa kemikaalin pirstottuessa valun yhteydessä kuumalle pinnalle (kts. kappale 3.2.3).

## 4.5 Ilmanpuhdistimen vaikutus pitoisuustasoihin

Ilmanpuhdistimella voidaan suodattaa sisäilman epäpuhtauksia ja markkinoilla on saatavilla useita malleja (esim. Mølgaard ym., 2014). Hankkeen aikana testattiin yhden ilmanpuhdistimen toimintaa sekä laboratorio-olosuhteissa että todellisessa työympäristössä. Laboratoriossa tehtyjen simulaatiotestien aikana hiukkaspitoisuudet pienenevät nopeammin, kun tilaan asetettiin kaupallinen ilmanpuhdistin kuin ilman ilmanpuhdistinta. Käytetty suodattava ilmanpuhdistin kierrätti testitilan työilmaa suo-

dattimen läpi, jolloin hiukkaset adsorboituivat, takertuvat, suodatinmateriaalin pinnalle. Työympäristössä (kukkakauppa) ilmanpuhdistimen käytöllä ei havaittu olevan merkittäviä vaikutuksia hiukkas- ja VOC-pitoisuuksiin. Tähän vaikutti luultavasti häiriövirtaukset, kuten avoimet ovet, ihmisten aiheuttamat virtaukset ja tilan liian suuri koko puhdistimen suodatuskapasiteettiin nähden. Sisäilmasuodattimella voidaan mahdollisesti vaikuttaa hiukkaspitoisuuksien hallintaan, jos suodatuskapasiteetti on riittävä tilan ominaisuuksiin nähden. Kuitenkin myös hyvästä tuloilman suodatuksesta tulisi huolehtia ensisijaisesti, mikäli ilmanlaatua on tarpeen parantaa. Ilmanpuhdistimien käyttöä nanohiukkaspitoisuuksien hallinnassa tulisi tutkia lisää todellisissa työympäristöissä, joissa häiriötekijät ovat laboratorio-olosuhteita hallitsemattomampia.

## 4.6 Mittaustekniikat ja strategiat

Nanohiukkasten mittaamiseen työympäristössä ei ole olemassa standardoituja mittausmenetelmiä tai -strategioita. Nanohiukkasten mittaamiseen voidaan soveltaa esimerkiksi Työterveyslaitoksen mittausstrategiaa (Työterveyslaitos, 2013a).

Tällä hetkellä kaupallisesti saatavilla olevat hiukkasmittalaitteet eivät pysty erottamaan hiukkasten kemiallista koostumusta. Kokoluokittelevilla mittalaitteilla saadaan tietoa hiukkasten jakautumisesta eri kokoluokkiin, jonka perusteella voidaan arvioida mitattujen hiukkasten alkuperää. Mikroskooppisin menetelmin saadaan tietoa hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta ja muodosta. Erityisesti teollisesti tuotettujen nanohiukkasten todentamiseen työympäristön ilmasta tarvitaan mikroskooppisia menetelmiä (vrt. maalitehdas, nanoteollisuus). Eri menetelmien rinnakkainen käyttö altistumisen arvioinnissa mahdollistaa kattavat ja luotettavat tulokset.

Hiukkasmittalaitteiden pienimmän havaittavan hiukkaskoon alaraja vaihtelee laitekohtaisesti. Tämä tulisi huomioida vertailtaessa eri mittauskohteissa mitattuja tuloksia, sillä mittausten alaraja vaikuttaa voimakkaasti mitatun lukumääräpitoisuuden suuruuteen (vrt. kukkakauppa).

Kiinteistä mittauspisteistä saadut mittaustulokset edustavat työympäristössä esiintyneitä hiukkaspitoisuuksia, jotka eivät suoraan kuvaa työntekijän altistumista. Työntekijöiden altistumista tulisi jatkossa tutkia henkilöön kiinnitettävillä mittalaitteilla altistumisen arvionnin tarkentumiseksi.

## 4.7 Mallinnus

Mitattujen hiukkaspitoisuuksien analyysi on mahdollista tehdä käyttämällä sisäilmamallia. Malli kuvaa kaikki keskeiset prosessit, jotka vaikuttavat mitattuun tulokseen. Mallin hyödyntäminen edellyttää kuitenkin, että kaikki malliparametrit tunnetaan ja

tuntematon suure, kuten päästölähteen voimakkuus (emissio/aikayksikkö) voidaan ratkaista. Yleensä mallin parametrit tunnetaan kohtuullisesti vain kontrolloiduissa laboratorioskokeissa. Kenttämittauksissa osa parametreista voidaan mitata tai muutoin arvioida kohtuullisen luotettavasti, mutta usein osa parametreista tunnetaan liian huonosti.

Mallin tulosten käyttökelpoisuutta voidaan parantaa mittaamalla pitkä aikasarja kustakin kohteesta sekä käyttämällä muissa kohteissa määritettyjä parametrien arvoja hyödyksi. Huonosti tunnetuista parametreista huolimatta voidaan mallia aina käyttää vertailun ja suuruusluokka-arvioiden apuna.

Taulukko 6. Hankkeessa tutkittujen työympäristöjen työpäivien ja taustan keskiarvojen vaihteluväli sekä mitatut minimi- ja maksimipitoisuudet.

Osaprosessi	Mittausten hiukkaskoon alarajan vaihtelu nm	Hiukkaset, vaihteluväli		Hiukkaset (tausta), vaihteluväli	VOC, vaihteluväli		VOC (tausta), vaihteluväli
		# / cm <sup>3</sup> (min.-maks.)	# / cm <sup>3</sup> (min.-maks.)		ppm (min.-maks.)	ppm (min.-maks.)	
Tutkimus, nanoteollisuus	2,5	1400–17500 (100–567 600)	1400	1400	0,8–1,1 (0,6–22)	0,7–0,8 (0,7–0,8)	
Kemianteollisuus, maalin valmistus	2,5–10	1900–25700 (600–71150)	ei saatavilla	ei saatavilla	2–11 (<1–80)	ei saatavilla	
Käsityöteollisuus, vieheiden valmistus	2,5–7	2100–38000 (300–150 000)	500–2900	500–2900	19–41 (3–140)	1,1–3,1 (7–85)	
Palveluala, kukkakauppa	2,5	10700–37 300 (900–115 200)	2300–13 600 (500–57 200)	2300–13 600 (500–57 200)	0,6–5 (0,1–11,9)	0,3–0,7 (0,2–1,2)	



Taulukko 7. Kirjallisuusarvoja nanohiukkasten pitoisuuksista eri työympäristöissä.

Työympäristö	Mittausten hiukkaskoon alarajan vaihtelu nm	Hiukkaset, vaihteluväli # /cm <sup>3</sup> (min.–maks.)	Mahdollisia pitoisuuslähteitä	Viite
Palvelusektori, ravintola, keittiö	8–20	9 100–773 000 (2 600– ei ilmoitettu)	ruuan valmistus	Park ym., 2010a; Park ym., 2010b; See ja Balasubramanian, 2006
Palvelusektori, ravintola tarjoilualue	20	1 400–176 000 (5 000–254 000)	tupakan savu, liikenne, ruuan valmistus	Levy ym., 2002; Park ym., 2010a; Park ym., 2010b; Valente ym., 2007
Toimistorakennus	6–10	2 500–12 100 (700–18 100)	ulkoilma, tulostus	Tran Ngoc ym., 2013; Vosburgh ym., 2011
Hitsaustyö	10–20	33 000–151 000	hitsausahuuru	Eilhn ja Berg, 2009; Eilhn ym., 2011; Lehnert ym., 2012
Teollisuusympäristö	10	15 000–160 000	hitsaus, valu, hionta, poraus	Eilhn ym., 2011
Kemianteollisuus, kumin valmistus	7–20	ei ilmoitettu – 184 000 (<100 000–545 000)		Kim ym., 2013
Ulkoilmapitoisuus	ei ilmoitettu	48 000 (tienvarsi) 10 700 (kaupunki) 11 800 (maaseutu)	liikenne, teollisuus, luonnolliset lähteet	Morawska ym., 2008

## 5 TULOSTEN HYÖDYNNETTÄVYYS

Tutkimushankkeen tulokset kertovat eri ammattialoilta valikoitujen kohteiden nanohiukkasten pitoisuustasot. Vastaavista mittauskohteista on tehty vain joitain samantyyppisiä mittauksia.

Tutkimushankkeessa havaittiin sisätilojen epäpuhtauslähteitä sekä saavutettiin tietoa työntekijöiden altistumisesta sisälähteistä peräisin oleville hiukkasille. Epäpuhtauslähteistä on tiedotettu hankkeeseen osallistuneille yrityksille sekä suurelle yleisölle tämän loppuraportin välityksellä.

Hankkeen tulokset on raportoitu tutkijayhteisölle tieteellisten artikkelien sekä seminaarijulkaisujen muodossa. Näin hankkeen tutkimustulokset ovat hyödynnettävissä kansallisesti ja kansainvälisesti arvioitaessa työntekijöiden altistumista nanohiukkasille. Lisäksi tulokset toimivat referenssiarvoina vastaavissa työympäristöissä tehtäville tutkimuksille tulevaisuudessa.

Mittausten tulkinnessa hyödynnettiin sisäilmamallia, joka soveltuu kokoluokitellun mittaustuloksen käsittelyyn. Kokoluokittelun vahvuus on mahdollisuus määrittää hiukkasten depositio eri osiin hengityselimistöä. Tuloksia on esitelty toistaiseksi tutkijatapaamisissa ja tuloksia hyödynnetään jatkossa tarkempaa riskien hallintaa käsiteltäessä.

Tutkimustulokset palvelevat myös työterveyshuoltoa: Tutkimustulokset auttavat työterveyshuoltoa vastaamaan työntekijöiden kysymyksiin nanohiukkasista. Hankkeen tulosten perusteella on mahdollista tunnistaa sellaisia työvaiheita, joissa työntekijöiden on mahdollista altistua nanohiukkasille. Työterveyshuolloille ollaan valmistelemassa tietopakettia nanomateriaaleista, niille altistumisen terveysriskeistä sekä ohjeita nanomateriaaleilta suojautumiseen. Tämän hankkeen tuloksia tullaan hyödyntämään tietopaketin sisällön tuottamisessa. Suomenkielinen opas valmistuu syksyllä 2015 ja se tulee olemaan vapaasti tulostettavissa Työterveyslaitoksen Nanoturvallisuuskeskuksen nettisivuilta. Myös painettu versio opaslehtisestä on suunnitteilla.

Työterveyslaitoksella kehitettyyn työ-altistematriisiin (The Finnish job exposure matrix (FINJEM), Kauppinen ym., 1998) kerätään mittausdataa työympäristön altisteista. Työ-altistematriisi mahdollistaa epidemiologisten tutkimusten tekemisen. Hankkeen mittaustulokset toimivat osaltaan pohjana, kun työ-altistematriisia tullaan tulevaisuudessa täydentämään nanohiukkasten pitoisuuksilla.

Kun tietoisuus nanohiukkasista ja niiden terveysvaikutuksesta lisääntyy, nanohiukkasten riskien arviointi sekä niiden turvallisuuteen liittyvä valvonta työpaikoilla tu-

levat ajankohtaisemmiksi. Hankkeen mittaustulokset ja -kokemus toimivat pohjana työhygieenisen palvelun perustamiselle tulevaisuudessa. Tuloksia hyödynnetään myös nanohiukkasten riskinhallintatyökaluja kehitettäessä (Stoffenmanager, 2015). Mittaustulokset viedään kansainväliseen altistustietokantaan, jonka pohjalta voidaan kansainvälisesti luoda yhteisiä standardeja nanohiukkasten turvallisuuteen liittyen (Nano exposure and contextual information data-base NECID, Perosh, 2015).

## 6 YHTEENVETO

Työsuojelurahaston rahoittamassa tutkimushankkeessa *Nanohiukkasten arviointi ja hallinta mittauksien ja sisäilmamallin avulla* tutkittiin nanohiukkasten sekä pienten ja karkeiden hiukkasten ja kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksia erilaisissa työympäristöissä. Kattavat hiukkasmittaukset suoritettiin neljässä eri työympäristössä, jotka sijoittuvat nanoteollisuuteen, kemianteollisuuteen sekä käsityö- ja palvelualaan. Lisäksi suoritettiin työsimulaatiomittauksia laboratorio-olosuhteissa.

Mittaustulosten perusteella tunnistettiin hiukkasten sisä- ja ulkolähteitä, niiden voimakkuuksia sekä työympäristön pitoisuustasoja. Merkittävimmät nanohiukkasten sisälähteet esiintyivät sellaisten prosessien yhteydessä, joihin liittyi korkeita lämpötiloja. Liikenteen päästöjen todettiin olevan merkittävin ulkolähde, jonka merkitys sisäilman ilmanlaatuun korostui erityisesti silloin, kun tuloilmaa ei suodatettu. Tunnistettujen päästölähteiden voimakkuuksia mallinnettiin käyttäen sisäilmamallia. Torjuntateknisiä keinoja nanohiukkaspitoisuuksien hallitsemiseksi esitettiin tapauskohtaisesti.

## LÄHTEET

- Aitken, R. J., Creely, K. S., Tran, C. L. (2004). *Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review*. HSE Books.
- Asbach, C., Kaminski, H., Fissan, H., Monz, C., Dahmann, D., Mülhopt, S., . . . Kuhlbusch, T. J. (2009). Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *Journal of Nanoparticle Research*. 11, 1593–1609.
- Asbach, C., Kaminski, H., Von Barany, D., Kuhlbusch, T. A. J., Monz, C., Dziurawitz, N., . . . Dahmann, D. (2012). Comparability of Portable Nanoparticle Exposure Monitors. *Annals of Occupational Hygiene*. 56, 606–621.
- Baron, P. A., Willeke, K. (2001). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- Benbrahim-Tallaa, L., Baan, R. A., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., . . . Straif, K. (2012). Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes. Int Agcy Res Canc Monograph. *Lancet Oncology*. 13, 663–664.
- Brouwer, D., van Duuren-Stuurman, B., Berges, M., Jankowska, E., Bard, D., Mark, D. (2009). From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *Journal of Nanoparticle Research*. 11, 1867–1881.
- CEN (1993). European Standards, EN 481, Workplace atmospheres – Size fraction definitions for measurement of airborne particles. European Committee for standardization.
- Elihn, K., Berg, P. (2009). Ultrafine Particle Characteristics in Seven Industrial Plants. *Annals of Occupational Hygiene*. 53, 475–484.
- Elihn, K., Berg, P., Liden, G. (2011). Correlation between airborne particle concentrations in seven industrial plants and estimated respiratory tract deposition by number, mass and elemental composition. *Journal of Aerosol Science*. 42, 127–141.
- Fierz, M., Houle, C., Steigmeier, P., Burtscher, H. (2011). Design, Calibration, and Field Performance of a Miniature Diffusion Size Classifier. *Aerosol Science and Technology*. 45, 1–10.
- Fonseca, A. S., Viitanen, A.-K., Koivisto, A. J., Kangas, A., Huhtiniemi, M., Hussein, T., . . . Hämeri, K. (2014). Characterization of Exposure to Carbon Nanotubes in an Industrial Setting. *Annals of Occupational Hygiene*.

- Gomes, J. F., Albuquerque, P. C., Miranda, R. M., Santos, T. G., Vieira, M. T. (2012). Comparison of deposited surface area of airborne ultrafine particles generated from two welding processes. *Inhalation Toxicology*. 24, 774–781.
- Grosse, Y., Loomis, D., Guyton, K. Z., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., . . . Straif, K. (2014). Carcinogenicity of fluoro-edenite, silicon carbide fibres and whiskers, and carbon nanotubes. *The Lancet Oncology*. 15, 1427–1428.
- Han, M. D., Kim, K. Y., Hong, S. C. (2011). Assessment of the Charged Aerosol Value in Copy Centers. *Industrial Health*. 49, 107–115.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, Inc.
- Hussein, T. (2005). *Indoor and Outdoor Aerosol Particle Size Characterization in Helsinki*. Doctoral Thesis. University of Helsinki, Report Series in Aerosol Science N:o 74, Helsingin yliopiston verkkojulkaisut. <http://ethesis.helsinki.fi>.
- Hussein, T., Londahl, J., Paasonen, P., Koivisto, A. J., Petaja, T., Hameri, K., Kulmala, M. (2013). Modeling regional deposited dose of submicron aerosol particles. *Science of the Total Environment*. 458, 140–149.
- Hussein, T., Mølgaard, B., Hameri, K. (2011). User Influence on Indoor Aerosol Model Calibration. *Aerosol and Air Quality Research*. 11, 310–315.
- Hussein, T., Wierzbicka, A., Löndahl, J., Lazaridis, M., Hänninen, O. (2015). Indoor Aerosol Modeling for Assessment of Exposure and Respiratory Tract Deposited Dose. *Atmospheric Environment* In Press.
- 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 Toxicology*. 21, 17–24.
- ISO (1995). ISO 7708 Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling: 1995.
- Kauppinen, T., Toikkanen, J., Pukkala, E. (1998). From cross-tabulations to multipurpose exposure information systems: A new job-exposure matrix. *American Journal of Industrial Medicine*. 33, 409–417.
- Kim, B., Lee, J. S., Choi, B.-S., Park, S.-Y., Yoon, J.-H., Kim, H. (2013). Ultrafine Particle Characteristics in a Rubber Manufacturing Factory. *Annals of Occupational Hygiene*. 57, 728–739.

- Koivisto, A. J., Hussein, T., Niemelä, R., Tuomi, T., Hämeri, K. (2010). Impact of particle emissions of new laser printers on modeled office room. *Atmospheric Environment*. 44, 2140–2146.
- Koivisto, A. J., Jensen, A. C. O., Levin, M., Kling, K. I., Dal Maso, M., Nielsen, S. H., . . . Koponen, I. K. (2015). Testing the near field/far field model performance for prediction of particulate matter emissions in a paint factory. *Environmental Science-Processes & Impacts*. 17, 62–73.
- Koivisto, A. J., Lyyranen, J., Auvinen, A., Vanhala, E., Hämeri, K., Tuomi, T., Jokiniemi, J. (2012). Industrial worker exposure to airborne particles during the packing of pigment and nanoscale titanium dioxide. *Inhalation Toxicology*. 24, 839–849.
- Koivisto, A. J., Palomaki, J. E., Viitanen, A.-K., Siivola, K. M., Koponen, I. K., Yu, M., . . . Hämeri, K. J. (2014). Range-Finding Risk Assessment of Inhalation Exposure to Nanodiamonds in a Laboratory Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 11, 5382–5402.
- Kondratyev, K. Y., Ivlev, L. S., Krapivin, V. F. (2006). *Atmospheric Aerosol Properties: Formation, Processes and Impacts*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, Dordrecht.
- Koponen, I. K., Koivisto, A. J., Jensen, K. A. (2015). Worker exposure and high time-resolution analyses of process-related submicrometer particle concentrations at mixing stations in two paint factories. *Annals of Occupational Hygiene*. Accepted.
- Laakso, L., Hussein, T., Aarnio, P., Komppula, M., Hiltunen, V., Viisanen, Y., Kulmala, M. (2003). Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland. *Atmospheric Environment*. 37, 2629–2641.
- Lazaridis, M., Serfozo, N., Chatoutsidou, S. E., Glytsos, T. (2015). New particle formation events arising from painting materials in an indoor microenvironment. *Atmospheric Environment*. 102, 86–95.
- Lehnert, M., Pesch, B., Lotz, A., Pelzer, J., Kendzia, B., Gawrych, K., . . . Weldox Study, G. (2012). Exposure to Inhalable, Respirable, and Ultrafine Particles in Welding Fume. *Annals of Occupational Hygiene*. 56, 557–567.
- Levy, J. I., Dumyahn, T., Spengler, J. D. (2002). Particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in indoor and outdoor microenvironments in Boston, Massachusetts. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*. 12, 104–114.

- Lim, S. S., Vos, T., Flaxman, A. D., Danaei, G., Shibuya, K., Adair-Rohani, H., . . . Ezzati, M. (2012). A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990–2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. *Lancet*. 380, 2224–2260.
- Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., . . . Straif, K. (2013). The carcinogenicity of outdoor air pollution. *Int Agcy Res Canc Monograph. Lancet Oncology*. 14, 1262–1263.
- McGarry, P., Morawska, L., He, C. R., Jayaratne, R., Falk, M., Tran, Q., Wang, H. (2011). Exposure to Particles from Laser Printers Operating within Office Workplaces. *Environmental Science & Technology*. 45, 6444–6452.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Keogh, D. U., Ling, X. (2008). Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment*. 42, 8113–8138.
- Mølgaard, B., Koivisto, A. J., Hussein, T., Haemeri, K. (2014). A New Clean Air Delivery Rate Test Applied to Five Portable Indoor Air Cleaners. *Aerosol Science and Technology*. 48, 409–417.
- Mølgaard, B., Viitanen, A.-K., Kangas, A., Huhtiniemi, M., Vanhala, E., Hussein, T., . . . Koivisto, A. J. (2015). Exposure to Airborne Particles and Volatile Organic Compounds from Polyurethane Molding, Spray Painting, Lacquering, and Gluing in a Workshop. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 12, 3756–3773.
- NIOSH (2010). Current Intelligence Bulletin 65: Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers. National Institute for Occupational Safety and Health Education and Information Division. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-145/> (27.2. 2015).
- NIOSH (2011). Current Intelligence Bulletin 63: Occupational Exposure to Titanium Dioxide. National Institute for Occupational Safety and Health Education and Information Division. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/> (27.2. 2015).
- Oberdörster, G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 74, 1–8.
- Oksa, P., Virtema, P., Linnainmaa, M., Sauni, R., Uitti, J., Työntekijöiden hengitystieoireet ja -sairaudet teräs- ja rautavalimoissa. Loppuraportti Työsuojelurahastolle. Työterveyslaitos, Tampere., 2008.



- Park, J. Y., Ramachandran, G., Raynor, P. C., Eberly, L. E., Olson, G. (2010a). Comparing Exposure Zones by Different Exposure Metrics Using Statistical Parameters: Contrast and Precision. *Annals of Occupational Hygiene*. 54, 799–812.
- Park, J. Y., Ramachandran, G., Raynor, P. C., Olson, G. M. (2010b). Determination of Particle Concentration Rankings by Spatial Mapping of Particle Surface Area, Number, and Mass Concentrations in a Restaurant and a Die Casting Plant. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 7, 466–476.
- PEN (2015). Consumer Products Inventory, An inventory of nanotechnology-based consumer products introduced on the market. Project on Emerging Nanotechnologies. <http://www.nanotechproject.org/cpi/> (3.3. 2015).
- Perosh (2015). Partnership for European Research in Occupational Safety and Health, Nano exposure and contextual information database (NECID). <http://www.perosh.eu/development-of-a-nano-exposure-and-contextual-information-database-necid/> (3.3. 2015).
- RAE (Systems 2001). Operation and maintenance manual Document No: 011-4001 Rev. C 2001
- Rossi, E. M., Pylkkänen, L., Koivisto, A. J., Vippola, M., Jensen, K. A., Miettinen, M., . . . Alenius, H. (2010). Airway Exposure to Silica-Coated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Induces Pulmonary Neutrophilia in Mice. *Toxicological Sciences*. 113, 422–433.
- Rydman, E. M., Ilves, M., Koivisto, A. J., Kinaret, P. A. S., Fortino, V., Savinko, T. S., . . . Alenius, H. (2014). Inhalation of rod-like carbon nanotubes causes unconventional allergic airway inflammation. *Particle and Fibre Toxicology*. 11.
- Sabty-Daily, R. A., Hinds, W. C., Froines, J. R. (2005). Size distribution of chromate paint aerosol generated in a bench-scale spray booth. *Annals of Occupational Hygiene*. 49, 33–45.
- Savolainen, K., Pylkkänen, L., Norppa, H., Falck, G., Lindberg, H., Tuomi, T., . . . Seipenbusch, M. (2010). Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety – A review. *Safety Science*. 48, 957–963.
- See, S. W., Balasubramanian, R. (2006). Risk assessment of exposure to indoor aerosols associated with Chinese cooking. *Environmental Research*. 102, 197–204.
- SER (2012). Provisional nano reference values for engineered nanomaterials. Social and Economic Council. [http://www.ser.nl/~media/files/internet/talen/engels/2012/2012\\_01/2012\\_01.ashx](http://www.ser.nl/~media/files/internet/talen/engels/2012/2012_01/2012_01.ashx) (27.2 2015).

SFS (1995). SFS-EN 689. Työpaikan ilma. Ohje hengitysteiste tapahtuvan kemiallisille tekijöille altistumisen arvioimiseksi raja-arvojen avulla sekä ohje mittaussstrategiaksi. Suomen standardisoimisliitto.

Sisäilmastoluokitus (2000). LVI 05-10318, RT 07-10790, Ratu 424-T, KH-00337.

Starck, J., Kalliokoski, P., Kangas, J., Pääkkönen, R., Rantanen, S., Riihimäki, V., Karhula, A.-L. (2008). *Työhygieniä*. Työterveyslaitos, Suomi.

Stephens, B., Azimi, P., El Orch, Z., Ramos, T. (2013). Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmospheric Environment*. 79, 334–339.

STM (2014). HTP-arvot 2014, Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 2014:2. [www.stm.fi/julkaisut](http://www.stm.fi/julkaisut)

Stoffenmanager (2015). Stoffenmanager Nanomoduli. <https://stoffenmanager.nl/> (3.3. 2015).

Tran Ngoc, Q., He, C., Morawska, L., Knibbs, L. D. (2013). Influence of ventilation and filtration on indoor particle concentrations in urban office buildings. *Atmospheric Environment*. 79, 41–52.

Työterveyslaitos (2011). Polystyreenin työstöstä muodostuvien ilman epäpuhtauksien tavoitetasoperustelumuistio. Tavoitetaso TY-02-2011. [www.ttl.fi/tavoitetasot](http://www.ttl.fi/tavoitetasot) (13.3. 2015).

Työterveyslaitos (2013a). Nanomateriaaleille altistumisen arviointi. Ohje altistumisen arviointiin ja torjuntateknisiin mittauksiin käsiteltäessä teollisesti tuotettuja nanomateriaaleja. [http://www.ttl.fi/partner/nanoturvallisuuskeskus/Nanomateriaalien\\_kasittely/altistuminen/Documents/Nanomateriaali\\_altistumisen\\_arviointi\\_ohje\\_20122013.pdf](http://www.ttl.fi/partner/nanoturvallisuuskeskus/Nanomateriaalien_kasittely/altistuminen/Documents/Nanomateriaali_altistumisen_arviointi_ohje_20122013.pdf) (17.2. 2015).

Työterveyslaitos (2013b). Teollisesti tuotettujen nanomateriaalien tavoitetasoperustelumuistio. Tavoitetaso TY-02-2013. [www.ttl.fi/tavoitetasot](http://www.ttl.fi/tavoitetasot) (17.2. 2015).

Valente, P., Forastiere, F., Bacosi, A., Cattani, G., Di Carlo, S., Ferri, M., . . . Zuccaro, P. (2007). Exposure to fine and ultrafine particles from secondhand smoke in public places before and after the smoking ban, Italy 2005. *Tobacco Control*. 16, 312–317.

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. *Journal of Nanoparticle Research*. 14, 25.

Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H. E., Siivola, E., . . . Kulmala, M. (2011). Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology*. 45, 533–542.

Viitanen, A.-K., Kangas, A., Huhtiniemi, M., Boor, B. E., Maragidou, A., Hussein, T., . . . Koivisto, A. J. (2015a). Particulate matter and gas phase compounds in a naturally ventilated shop. *Valmisteilla*.

Viitanen, A.-K., Kangas, A., Huhtiniemi, M., Vanhala, E., Fonseca, A. S., Mølgaard, B., . . . Koivisto, A. J. (2015b). *Ultrapienet hiukkaset ja kaasumaiset yhdisteet erilaisissa työympäristöissä*. Sisäilmastoyhdistys, raportti 33, toim. Säteri, J. ja Ahola, M., Bookwell Oy, Juva.

Vincent, J. H. (1995). *Aerosol Science for Industrial Hygienists*. Pergamon, Amsterdam.

Vosburgh, D. J. H., Boysen, D. A., Oleson, J. J., Peters, T. M. (2011). Airborne Nanoparticle Concentrations in the Manufacturing of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Apparel. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 8, 139–146.

Ympäristöministeriö (2012). D2 Suomen rakentamismääräyskokoelma, Rakennusten sisäilmasto ja ilmanvaihto. [http://www.finlex.fi/data/normit/37187-D2-2012\\_Suomi.pdf](http://www.finlex.fi/data/normit/37187-D2-2012_Suomi.pdf) (3.3. 2015).

Yokel, R. A., MacPhail, R. C. (2011). Engineered nanomaterials: exposures, hazards, and risk prevention. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*. 6.

## LIITE 1.

*Mittauksissa käytetyt mittalaitteet, niiden mittaama suure sekä mitta-alue.*

<b>Mittalaite</b>	<b>Mittausmenetelmä / mitattava suure</b>	<b>Mittausalue</b>	<b>Mittauskohde</b>
SMPS (TSI Inc)	sähköinen hiukkaskokoluokittelija / hiukkasten kokojakauma ja kokonaislukumäärä	7 nm–320 nm	vieheiden valmistus, kukkakauppa
OPS 3330 (TSI Inc)	optinen hiukkaslaskuri / hiukkasten lukumäärä, laskentaan perustuva massa	300 nm–10 µm	simulaatio, nanoteollisuus, maalien valmistus, vieheiden valmistus, kukkakauppa
PSM A10 (Airmodus Oy)	hiukkaskokoluokittelija / hiukkasten kokojakauma  hiukkasten kokonaislukumäärä	1 nm–2,5 nm  1 nm →	kukkakauppa
N-WCPC 3788 (TSI Inc)	kondensaatiolaskuri / hiukkasten lukumäärä	2,5 nm–3 µm	simulaatio, nanoteollisuus, maalien valmistus, vieheiden valmistus, kukkakauppa
ELPI (Dekati Oy)	sähköinen alipaineimpaktori/ hiukkasten kokojakauma ja kokonaislukumäärä	7 nm–10 µm	nanoteollisuus, maalin valmistus
CPC 3007 (TSI Inc)	hiukkasten kokonaislukumäärä	10 nm–1 µm	simulaatio, nanoteollisuus, maalin valmistus, vieheiden valmistus, kukkakauppa
NanoScan (TSI Inc)	sähköinen hiukkaskokoluokittelija / hiukkasten kokojakauma ja kokonaislukumäärä	10 nm – 420 nm	simulaatio, nanoteollisuus, maalin valmistus, vieheiden valmistus, kukkakauppa
SMPS+C (Grimm series 5.400)	sähköinen hiukkaskokoluokittelija / hiukkasten kokojakauma ja kokonaislukumäärä	5,5 nm–350 nm	simulaatio, vieheiden valmistus

→

<b>Mittalaite</b>	<b>Mittausmenetelmä / mitattava suure</b>	<b>Mittausalue</b>	<b>Mittauskohde</b>
Dust Monitor Model 1.109 (Grimm Aerosol Technik GmbH)	optinen hiukkaslaskuri / hiukkasten kokojakauma ja kokonaislukumäärä sekä laskennallinen kokonaisuus	265 nm–31 µm	maalin valmistus, vieheiden valmistus
CPC3776 (TSI Inc.)	kondensaatiolaskuri / hiukkasten kokonaislukumäärä	2,5 nm–3 µm	simulaatio, vieheiden valmistus, kukkakauppa
Dust Monitor Model 1.008 (Grimm Aerosol Technik GmbH)	optinen hiukkaslaskuri / hiukkasten lukumäärä, laskentaan perustuva massa (työhygieeniset jakeet)	0,3 µm–20 µm	maalin valmistus
DiSCmini (Matter Aerosol AG)	diffusiovaraaja / hiukkasten aktiivinen pinta-ala ja kokonaislukumäärä	20–300 nm	simulaatio, vieheiden valmistus, kukkakauppa
vakiovirtauspumppu ja syklonikeräin	pölyn massapitoisuus	alveolijae, 4–10 µm	maalin valmistus
ppbRAE3000 PGM-7340 (Rae Systems)	fotoionisaatio / haihtuvat orgaaniset yhdisteet	1 ppb–10000 ppm	simulaatio, maalin valmistus, vieheiden valmistus, kukkakauppa
MiniRAE 200 PGM-7600 (Rae Systems)	fotoionisaatio / haihtuvat yhdisteet		simulaatio, maalin valmistus, vieheiden valmistus
Vaisala MI70 sensorit: GMP70 ja HMP75 (Vaisala)	hiilidioksidi, suhteellinen kosteus, paine ja lämpötila	CO <sub>2</sub> 0–5000 ppm rH 0–100 %	simulaatio, nanoteollisuus, maalin valmistus, vieheiden valmistus, kukkakauppa
vakiovirtauspumppu – suodatin - TEM-EDS (SKC Inc., JEOL Ltd., Thermo Scientific)	hiukkasten kemiallinen koostumus ja morfologia		nanoteollisuus, maalin valmistus, vieheiden valmistus, kukkakauppa
Graywolf IQ-410 (Graywolf Sensing Solutions)	sähkökemiallinen kenno / hiilimonoksidi	ppm	nanoteollisuus
Sabio 2030 (Sabio engineering Inc.)	UV-absorptio / otsoni	ppb	simulaatio, nanoteollisuus, kukkakauppa

## **TYÖTERVEYSLAITOS**

Työterveyslaitos  
Arbetshälsoinstitutet  
Finnish Institute of Occupational Health

Topeliuksenkatu 41 a A, 00250 Helsinki

**[www.ttl.fi](http://www.ttl.fi)**

ISBN 978-952-261-523-7  
ISBN 978-952-261-524-4

(nid.)  
(PDF)



**Työterveyslaitos**