

Kemikaalien ympäristökohtalon mallintaminen

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
8. kesäkuuta 2016
Tuomas Nurmi

Tiivistelmä

Ympäristö ja ihmiset altistuvat suurelle määrälle erilaisia antropogeenisiä haitta-aineita. Vaikka useiden ongelmallisten kemikaalien vaikutuksia on jo onnistuttu rajaamaan, uusia riskitekijöitä ilmenee tekniikan ja seurantamenetelmien kehittyessä. Suorien mittausten lisäksi ympäristön haitta-ainepitoisuuksia voidaan selvittää laskennallisesti mallintamalla. Mallinnus on lähtökohtaisesti nopea menetelmä ja mahdollistaa parhaimmillaan suurtenkin aineistojen läpikäynnin hyvin vähäisellä vaivalla. Toisaalta tulevaisuutta ja vielä toteutumattomia tilanteita voidaan arvioida ainoastaan laskennallisesti. Mackayn fugasiteettiperiaatteeseen pohjautuvat jakaumamallit ovat yleisesti käytetty ympäristökohtalomallityyppi. FATEMOD on eräs tällainen malli, joka on kehitetty varsinkin Suomen olosuhteisiin.

Erikoistyössä FATEMOD-mallista toteutettiin uusi, aiempia jakaumamalleja tarkempien ympäristöjen kuvaamisen mahdollistava versio, joka soveltuu myös yhdisteiden muuntumisketjujen tarkastelemiseen. Tietävästi toteutettu malli on ensimmäinen nämä ominaisuudet sisältävä fugasiteettiperiaatteen mukainen jakaumamalli. Mallista pyrittiin kehittämään helposti mahdollisimman moneen tilanteeseen laajennettava ja sovellettava. Mallin ominaisuuksia ja käyttömahdollisuuksia on esitelty erilaisissa ideaalisissa tilanteissa sekä sovellettu Pohjois-Päijänteen alueella tehtyjen lääkeaine- ja organotinamittausten tuloksiin.

Uudet ominaisuudet vaikuttavat mallinnusten perusteella olevan tärkeitä esimerkiksi lääkeaineita tutkittaessa. Perinteisten jakaumamallien mukaiset tulokset eroavat selvästi ympäristöstä mitatuista pitoisuuksista, mutta yhdisteiden muuntumisen huomioiminen sekä tarkempien ympäristöjen käyttäminen voi parantaa mallinnustulosten ja mittausten vastaavuutta merkittävästi. Malli soveltuu myös perusrungoksi erilaisille jatkokehityssuunnille. Eräitä mahdollisia kehitettäviä ominaisuuksia ovat Mackayn neljännen tason mukainen ajallisuus, tutkittavien yhdisteiden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien laskennallisen arvioinnin liittäminen kiinteästi malliin sekä tulosten automaattiset herkkyys- ja virhelähdeanalyysit.

Esipuhe

Olen toistuvasti huomannut tutkivani aihetta, joka herättää ihmisissä paljon tunteita ja ajatuksia. Työ on tullut puheeksi kerta toisensa jälkeen mitä erilaisemmissa tilanteissa, ja vastaanotto on ollut positiivisen kiinnostunutta niin alan ihmisiltä kuin maallikoiltakin. Kirjallisuustutkimus alkoi vähästä: tilaisuudesta, kiinnostuksesta, parista viitteestä ja muutamasta hakusanasta. Vähän kerrallaan aineistoa läpikäymällä ja viittauksia seuraamalla aihepiiristä alkoi hahmottua kokonaiskuva. Yhtenä keskeisenä suuntana oli myös professori Jaakko Paasivirran mallinnustutkimuksiin perehtyminen. Osa tästä aineistosta oli saatavilla helposti, osa vaikeasti, osa kansioissa syvällä arkistoissa ja osa arkistoista lainatuissa, palauttamatta jääneissä kansioissa.

Kirjallisuusosaa kirjoitettiin sisällöllisesti valmiiksi lokakuusta 2014 tammikuuhun 2015 ja erikoistyön mallinnusohjelmisto kehitettiin pääpiirteissään valmiiksi kevään 2015 aikana. Mallia kannatti kuitenkin kehittää pidemmälle. Tekstin ja mallin viimeistelyä sekä laajentamista jatkettiin syksyllä 2015 ja keväällä 2016. Tähän kuului myös mallinnusprosessin ja -tulosten perusteellinen läpikäynti toiminnan oikeellisuuden varmistamiseksi. Toteutettu kokonaisuus on hyvin suunniteltunakin monimutkainen, ja välillä tulosten epäkohtien syitä piti metsästää syvällä mallissa, yksittäinen laskutoimitus kerrallaan tarkistaen.

Kiitokseni ohjaajille, professori Juha Knuutiselle ja yliopistonlehtori Toni Kiljuselle, sekä lukuisille yhteistyökumppaneille ja tuttaville, jotka toimittivat aineistoa erikoistyöosaan, kommentoivat kirjoitettua tekstiä ja sytyttivät ajatuksia uudelta lähestymissuunnista aihepiiriin ja erikoistyön soveltamiseen. Kemian laitokselle esitän kiitokseni mahdollisuudesta kirjoittaa tutkielman alkuosa tutkimusavustajana ja saada näin panostettua riittävästi pohjatyöhön. Kauhajoen kulttuurisäätiötä sekä Maa- ja vesiteknikan tuki ry:tä tahdon kiittää minulle myönnettyistä apurahoista, jotka mahdollistivat erikoistyön mallin kehittämisen riittävän käyttökelpoiseksi ja laajaksi, tietyiltä osin jopa urauurtavaksikin ympäristömallinnuskokonaisuudeksi. Viimeisenä kiitän niin lähempää kuin kaukaisempaakin lähipiiriäni ja mainitsen erikseen laajoille osille tutkielmaa kirjoitusympäristönä toimineen ainejärjestötilan opiskelijatovereineen.

Sisältö

Kemikaalien ympäristökohtalon mallintaminen

Esipuhe	i
Sisällysluettelo	ii
Käytetyt lyhenteet	iv
I Kirjallinen osa	1
1 Johdanto	2
1.1 Haitalliset kemikaalit ympäristössä	4
1.1.1 Eräitä tyypillisiä haitta-aineita	6
1.1.2 Haitta-aineet Suomen ympäristössä	8
1.2 Uudet riskit ja niihin reagointi	9
1.3 Kemikaalien ja kemikaaliryhmien käyttäytyminen ja vaikutukset ympäristössä	12
1.4 Seurantamenetelmät	15
2 Ympäristökohtalon mallintaminen	18
2.1 Kemikaalien kulkeutumisen ja muuntumisen mallintaminen	19
2.1.1 Mackayn fugasiteettiperiaate	20
2.1.2 Mallinnuksessa tarvittavat tiedot	24
2.2 Mallintamisen käytännön toteutus	28
2.2.1 Käytettävät parametrit	29
2.2.2 Malleja kemikaalien käyttäytymisen ja ympäristökohtalon tarkasteluun	29

2.3	Kehityssuuntia ja uusia mahdollisuuksia	35
3	FATEMOD-malli	38
3.1	Mallinnusprosessi	39
3.2	Olosuhderiippuvuudet	39
3.3	Käyttöedellytyksiä ja -kohteita	42
4	Yhteenveto	44
II	Kokeellinen osa	47
5	FATEMOD-mallin kehittäminen	48
5.1	Tausta ja tavoitteet	48
5.2	Kehitetyn mallin ominaisuudet ja käyttö	49
5.2.1	Tekninen toteutus	51
5.3	Mallin soveltaminen	53
5.3.1	Perustoiminnan vertailu aiempaan FATEMOD-versioon . . .	54
5.3.2	Vertailu kaukokulkeutumisartikkeliin	56
5.3.3	DDT ja muuntumistuotteet	57
5.3.4	Lääkeaineet Päijänteellä	58
5.3.5	Organotinat Päijänteellä	63
5.3.6	Diklofenaakki jokivedessä	64
5.3.7	Merikontti	65
	Kirjallisuus	67
	Liite A Mackayn fugasiteettiperiaatteen laajempi tarkastelu	86
	Liite B Esitettyjen ja vastaavien mallien sovelluksia kirjallisuudessa	92
	Liite C FATEMODin parametrien arviointi ja olosuhdekorjaukset	98
	Liite D Yksinkertaisen mallinnuksen tarkempi läpikäynti	102
	Liite E Mallinnusten tarkemmat listaukset ja olosuhdetiedot	106

Käytetyt lyhenteet

DDD	Dichlorodiphenyldichloroethane
DDE	Dichlorodiphenyldichloroethylene
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane
EOC	Emerging Organic Contaminant
EPA	Environmental Protection Agency
ERA	Ecological Risk Assessment
EUSES	European Union System for the Evaluation of Substances
GIS	Geographic Information System
PBDE	Polybrominated Diphenyl Ether
PBT	Persistent Bioaccumulative Toxic
PCB	Polychlorinated Biphenyl
PCDD	Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -Dioxins
PCDF	Polychlorinated Dibenzofurans
PCP	Pentachlorophenol
POP	Persistent Organic Pollutant
QWASI	Quantitative Water Air Sediment Interaction
SPMD	Semipermeable Membrane Device
TEF	Toxicity Equivalent Factor

I

Kirjallinen osa

Luku 1

Johdanto

Kautta aikain ihmiset ja ympäristö ovat altistuneet lukuisten aineiden haittavaikutuksille. Kemikaalien runsaslukuisuus on lisääntynyt väestönkasvun ja teknologian kehityksen myötä: esimerkiksi vuonna 2001 kaupallisessa käytössä olevien kemikaalien määräksi esitettiin 50 000 – 80 000,¹ kasvun jatkuessa edelleen.² Kohonneet kemikaalipitoisuudet voivat aiheuttaa erilaisia haittavaikutuksia. Luontaisestikin esiintyvät aineet voivat häiritä eliöstön toimintaa, mutta synteettisten ja muuten antropogeenisten aineiden vaikutuksia arvioidaan usein tarkemmin ja kattavammin. Varsinkin antropogeenisista haitta-aineista ihmisväestölle aiheutuvat riskit ovat myös alttiita saavuttamaan laajaa julkista huomiota.

Yhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet määrittävät kunkin kemikaalin käyttäytymistä ja esiintymismuotoja luonnossa. Yksinkertaiset raskasmetallit eivät lähtökohtaisesti häviä aineena minnekään, kun taas orgaaniset yhdisteet voivat hajota tai muuntua useiksi muiksi yhdisteiksi eri nopeuksilla. POP- eli pysyviksi orgaanisiksi yhdisteiksi on luokiteltu useita tuhansia kemikaaleja.³ Pysyvät yhdisteet voivat kulkeutua ja rikastua pitkienkin matkojen päähän, ja hitaan hajoamisen vuoksi niiden pitoisuudet voivat pysyä kohonneina vuosikymmeniä päästölähteen poistumisenkin jälkeen.

Jatkuvaa seurantaa, tutkimusta ja kehitystä tarvitaan uusien haitta-aineista aiheutuvien ongelmien tunnistamiseksi. Haitta-aineiden määriä ja käyttäytymistä

voidaan seurata ja ennustaa monin eri tavoin, ja ekotoksikologian keinoin pyrkiä arvioimaan niistä ihmisille ja ympäristölle aiheutuvia riskejä. Kemikaalien muuntumisen ja kulkeutumisen mallinnus on eräs menetelmä, joka monissa tapauksissa antaa selvästi suoria ympäristömittauksia vähäisemmällä vaivalla jopa todenmukaisemman kuvan haitta-aineen pitoisuuksista ja käyttäytymisestä. Lisäksi mallinnusta voidaan käyttää erilaisten skenaarioiden ja muutosten vaikutusten ennustamiseen, joten se soveltuu myös monenkaltaisen suunnittelun apuvälineeksi.

1.1 Haitalliset kemikaalit ympäristössä

Haitta-aineet eroavat toisistaan lukuisin eri tavoin niin pysyvyydeltään, määriltään kuin muodostumisreiteiltäänkin. Usein tärkeässä roolissa on haitta-aineen lähteiden ja ominaisuuksien aiheuttama jakautuminen ympäristön eri osiin. Vesikierrolla on suunnaton merkitys maapallon eliöstölle. Vastaavasti tämän vuoksi yhdisteiden esiintymisen ja siirtymisen tarkastelu varsinkin vesistöissä ja vesieläimissä on keskeistä useille haitta-aineille. Toisaalta myös käyttäytyminen ilmakehässä tai maaperässä on monille kemikaaleille vaikutuksiltaan merkittävintä.

Raskasmetalleja on ollut maapallolla kauemmin kuin elämää, ja lukemattomia erilaisia orgaanisia yhdisteitä on muodostunut eliöstön kehittymisen myötä. Sen sijaan antropogeenisten orgaanisten yhdisteiden määrä alkoi kasvaa merkittävästi vasta kivihiilipohjaisten tuotteiden valmistuksen myötä 1800-luvun puolivälissä.² Yhdisteen pysyvyys ja muuntumattomuus olivat usein varhaiselle kemianteollisuudelle tavoiteltavia ominaisuuksia. Tietoisuus ympäristöön kerääntyvistä kemikaaleista ja niiden aikaansaamista riskeistä alkoi kuitenkin hiljalleen lisääntyä toisen maailmansodan jälkeen.¹

Aiemmin varsinkin torjunta-aineet vapautuivat ympäristöön laajoilta alueilta. Pistemäisten päästölähteiden merkitys on kuitenkin noussut esiin esimerkiksi polton päästöissä ja jätevedenpuhdistamojen ulosvirroissa. Monilla orgaanisilla yhdisteillä pysyvyys on suurta ja kulkeutumista sekä rikastumista tapahtuu ympäristön ja maapallon eri osiin. Lukuisten pysyvien yhdisteiden pitoisuudet ovat korkeita napa-alueilla, joiden olosuhteissa sinne kulkeutuneiden yhdisteiden hajoaminen on myös hitaampaa.⁴ Toisaalta joidenkin aineiden pysyvyys on suhteellisen vähäistä, eivätkä kohonneet pitoisuudet ehdi levitä laajemmille alueille. Kuitenkin tasaisen haitta-aineen lähteen, esimerkiksi jätevedenpuhdistamon ulosvirtauksen, vuoksi niiden pitoisuudet saattavat olla paikallisesti riittävän korkeita aiheuttamaan haittavaikutuksia eliöstössä.

Teollisuuden ja polton typpi- sekä rikkidioksidipäästöt aiheuttavat happamoitumista ja etenkin maanviljelystä ympäristöön pääsevät lannoitteet rehevöitymistä.² Niiden määrät ovat kertaluokkia monien muiden yhdisteiden määriä suurempia,

mutta välittömältä haitallisuudeltaan usein silti vähäisempiä. Happamoitumista ja rehevöitymistä aiheuttavia päästöjä olisi kuitenkin mahdollista tarkastella myös samoilla menetelmillä kuin pienempimääräisiä pysyviä yhdisteitä, mutta tämä ei yleensä ole tarkoituksenmukaista.

Perinteiset pysyvät orgaaniset yhdisteet voidaan kategorisoida pääpiirteissään torjunta-aineisiin ja teollisuuskemikaaleihin sekä polton ja teollisuuden päästöihin.⁴ Joitain harvoja samankaltaisia pysyviä yhdisteitä esiintyy myös luontaisesti, mutta valtaosalla näistä on vain antropogeenisiä lähteitä. Kattava aineisto eri aineiden globaaleista muodostumis- ja käyttömääristä edistää haitta-aineiden muodostamien riskien ymmärtämistä. Kokonaispäästömääriä ja massatasapainoa kattavasti kartoittamalla voidaan tietyin rajoituksin vertailla mitattuja ja mallintamalla arvioituja ilmakehäpitoisuuksia. Päästömäärät oikeiksi olettamalla voidaan tällöin arvioida mallinnustoteutuksen oikeellisuutta ja päinvastoin. Kokonaispäästömäärän merkitys korostuu sellaisilla pysyvillä yhdisteillä, jotka kerääntyvät tiettyihin ympäristön osiin, mutta olosuhteiden muuttuessa saattavat vapautua uudelleen kiertoon.

Useasti on voitu esittää päästömäärien kartoitusten ja mallinnusten oikeellisuutta tukevia tuloksia, mutta käytettävissä olevien tietojen ja menetelmien oikeellisuuden sekä tarkkuuden ja yleistettävyyden arviointi on aina haasteellista.⁴ Kartoitusten laadussa on vielä runsaasti kehitettävää, ja riittävän luotettavia aineistoja on maailmanlaajuisesti saatavilla vain harvojen yhdisteiden määristä. Muodostuvat päästömäärät ovat usein heikoiten tunnettu lähtötieto haitta-aineiden määrien ja käyttäytymisen tutkimuksessa: Nykyinen tietämys päästölähteistä ei esimerkiksi kykene selittämään polykloorattujen bifenyyliden jatkuvia kohonneita pitoisuuksia useissa maapallon ravintoketjuissa.

Kulkeutuminen eri tavoin pitkienkin matkojen päähän tekee monesta haitta-aineesta yhteisen kansainvälisen ongelman.⁴ Erilaisia alueellisia ja maailmanlaajuisia toimia on toteutettu ongelmien ja merkittävien riskien torjumiseksi. Esimerkiksi Euroopan unionin alueella voimassa oleva vesipuitteidirektiivi⁵ tähtää vesistöjen priorisoitujen haitallisten aineiden rajaamiseen ja REACH-asetuksella⁶ pyritään edistämään laajemmin yleistä kemikaaliturvallisuutta. Vuonna 1998 muodostettiin

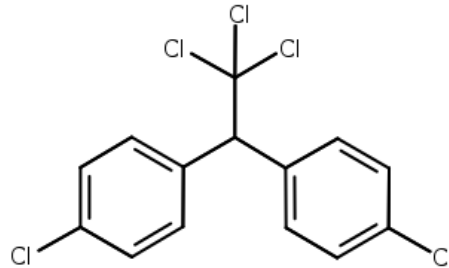
ensimmäinen, 16 pysyvän orgaanisen yhdisteen käytön ja muodostumisen rajaamiseen pyrkivä versio Aarhusin protokollasta ja vuonna 2001 Tukholman sopimuksen ensimmäinen, 12 yhdisteen kieltoon tai rajaukseen pyrkivä lista.⁴ Sopimukset ovat saavuttaneet laajan kansainvälisen ratifioinnin, mutta jättävät joidenkin listoilla olevien yhdisteiden käytön yhä sallituksi tietyissä olosuhteissa. Lisäksi etenkin jäljellejääneitä kiellettyjen yhdisteiden varastoja voidaan käyttää laittomasti pitkiäkin aikoja rajoitusten voimaantulon jälkeen.

1.1.1 Eräitä tyypillisiä haitta-aineita

Yleisesti ongelmallisia ja seurattuja raskasmetalleja ovat etenkin elohopea,^{7,8} fosforilannoitteiden käytön myötä maaperässä mahdollisesti rikastuva kadmium^{9,10} ja vuosisatojen mittaan esimerkiksi hiilenpoltosta, metallinjalostuksesta ja bensiniin lisäaineista vapautunut lyijy,^{11,12} jonka ilmakehäpitoisuuksien on Grönlannin jääkerrosten perusteella havaittu nousseen vajaassa 3000 vuodessa 400-kertaisiksi.² Raskasmetallien käyttäytymisessä korostuu orgaanisia yhdisteitä vähäisemmän haihtumisen vuoksi usein pohjaveden ja maaperävesien dynamiikka. Raskasmetallitkin voivat esiintyä yhdisteissä, mutta varsinaisesti ongelman muodostavien raskasmetalliatomien määrä ei vähene raskasmetalliyhdisteiden hajotessa. Sen sijaan raskasmetallipitoisuuksien oleelliset muutokset tapahtuvat näiden siirtymässä ympäristön väliaineesta ja osasta toiseen, ja esimerkiksi kasveihin siirtymisen merkitys on huomattava.¹³

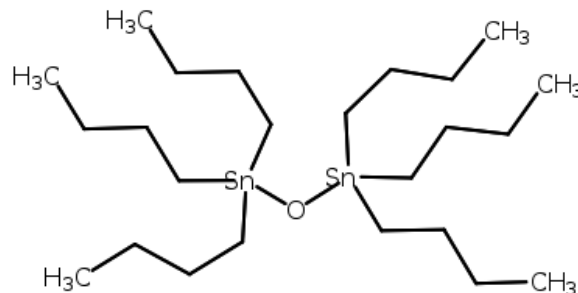
Diklooridifenyylitrikloorietaani (DDT, kuva 1.1) on eräs klassisista pysyvistä orgaanisista yhdisteistä.² Sen käyttö ja lainsäädännöllinen asema ovat kehittyneet samankaltaisesti kuin monella muullakin pysyvällä yhdisteellä, etenkin torjunta-aineella. Ihmisille vähäisesti toksisen yhdisteen hyönteismyrkkykäyttö aloitettiin 1940-luvulla. Käytön laajentuessa huoli yhdisteen ja hajoamistuotteiden pysyvyydestä ja kerääntymisestä eliöstöön nousi esiin 1960-luvulla, ja haittavaikutuksia alettiin todeta lintupopulaatioissa. Osa ongelmallisuudesta aiheutuu useille pysyville yhdisteille tyypillisestä rasvaliukoisuudesta: elimistön ollessa kykenemätön poistamaan DDT:a kerääntyy sitä ajan mittaan rasvakudoksiin, kertyneen yhdisteen rikastuessa edelleen ravintoketjussa. Myös hyönteisille kehittyneitä immuni-

teetteja havaittiin ensimmäisen kerran jo 1940-luvulla, ja ongelmien myötä DDT:n käyttöä alettiin rajata 1970-luvulla. Nykyään edullisen ja joissain tapauksissa yhä tehokkaan hyönteismyrkyn käyttö on monien muiden perinteisten pysyvien yhdisteiden tavoin painottunut lähinnä kehitysmaihin.



Kuva 1.1: Diklooridifenyylitrikloorietaani (DDT).

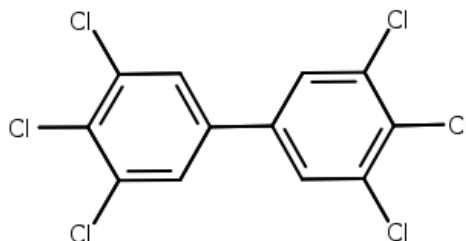
Organotinayhdisteet (kuva 1.2) ovat yhdistemäärältään runsaslukuisin kaupallisesti käytetty organometalliyhdisteryhmä.¹⁴ Eräitä merkittäviä sovelluskohteita ovat polyvinyylidikloridimuovien ja erikoismaalien lisäaineet sekä puunsuoja-aineet ja muut torjunta-aineet. Organotinayhdisteen haittavaikutukset riippuvat ratkaisevasti tinakationiin sitoutuneista orgaanisista ryhmistä. Moni organotinayhdiste on suhteellisen pysyvä ja voi jakautua eri ympäristön osiin ja eliöstöön.¹⁵ Organotinayhdisteet hajoavat yleensä peräkkäisillä dealkylaatioilla tai dearylaatioilla, mutta epäorgaaninen tina voi toisaalta myös uudelleenmetyloitua luonnossa.¹⁶



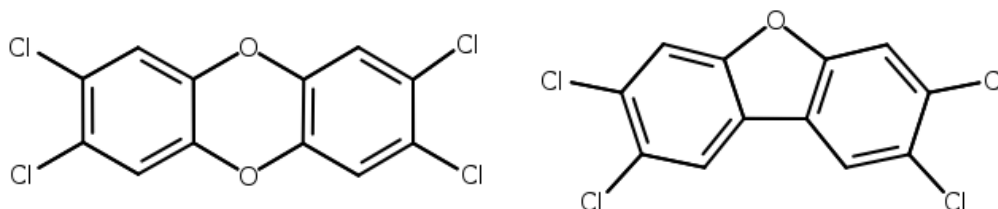
Kuva 1.2: Tributyylitinaoksidi, eräs yleisimmistä organotinayhdisteistä.

Useita muita keskeisiä pysyviä orgaanisten yhdisteiden ryhmiä, kuten polykloorattuja bifenyylejä (PCB, kuva 1.3), polykloorattuja dibentso-*p*-dioksiineja ja polykloorattuja dibentsofuraaneja (PCDD ja PCDF, kuva 1.4) sekä polysyklisiä aro-

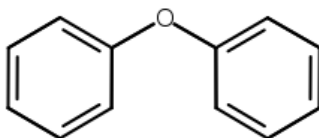
maattisia hiilivetyjä, käy läpi tarkemmin esimerkiksi O'Neill,² ja polybromattuja difenyyliettereitä (PBDE, kuva 1.5) sekä joitain torjunta-aineita Breivik *et al.*⁴



Kuva 1.3: 3,3',4,4',5,5'-heksaklooribifenyyl (PCB-169), eräs haitallisimmista bifenyylkongeneereista.



Kuva 1.4: Eräitä haitallisia dibentsodioksiini- ja dibentsofuraanikongeneereja: 2,3,7,8-tetraklooridibentso-*p*-dioksiini (2,3,7,8-TCDD) ja 2,3,7,8-tetraklooridibentsofuraani (2,3,7,8-TCDF).



Kuva 1.5: PBDE-yhdisteiden difenyylietterirunko.

1.1.2 Haitta-aineet Suomen ympäristössä

Haitta-aine- ja haitta-ainelähdetilanne on Suomessa melko samankaltainen kuin muissa läntisissä teollisuusmaissa, yhdyskuntajätevesien ollessa eräs merkityksellään kasvava tekijä.¹⁷ Runsaasti ravinnoksi käytettävän Itämeren kalan alttius haitta-aineiden rikastumiselle korostaa tarvetta seurata haitta-aineiden määrien

kehitystä. Kalastuksen onkin jopa arvioitu poistavan Itämerestä joitain haitta-aineita enemmän kuin niiden hajoamisreaktioiden.¹⁸ Eräs Suomen ympäristön erityispiirre on puunjalostuksessa muodostuneiden haitta-aineiden suuri rooli, joka voidaan havaita esimerkiksi Meriläisen *et al.*¹⁹ tutkimuksesta puunjalostusteollisuuden synnyn ja muutosten vaikutuksista Pääjängteen ekosysteemeihin. Laajasti käytössä ollut kloorifenoliseos Ky-5 epäpuhtauksineen on eräs merkittävä lähde etenkin Suomen luonnossa esiintyville dioksiineille.²⁰

Suomen ympäristöolosuhteista haitta-aineiden käyttäytymiseen vaikuttavat etenkin maantieteellinen sijainti sekä suhteellisen matalat lämpötilat.²¹ Itämeren eriosien haitta-ainepitoisuuksiin vaikuttavat yleensä varsinkin siihen laskevien jokien kuormat.²⁰ Itämeri on haitta-ainepitoisuuksiltaan ja näiden käyttäytymiselle oleellisilta ympäristöolosuhteiltaan maailman tutkituimpia vesistöjä.²² Eräs tapa seurata haitta-aineiden määrien kehitystä on eliöstön haitta-ainepitoisuuksien mittaaminen. Perinteisten pysyvien haitta-aineiden pitoisuuksien on havaittu laskeneen Itämeren silleissä joitain poikkeuksia lukuun ottamatta melko tasaisesti tutkitulla aikavälillä 1978 – 2009.²³

Jyväskylän yliopiston orgaanisen kemian professori Jaakko Paasivirta oli maineikas ja laaja-alainen Suomen ympäristön haitta-aineiden tutkija. Eräitä Paasivirran tutkimusaiheista olivat sellu- ja paperiteollisuuden haitta-ainepäästöjen käyttäytyminen ja ympäristökohtalo,²⁴ pysyvien yhdisteiden rikastuminen ja kohonneiden pitoisuuksien vaikutukset eliöstöön²⁵ sekä organoklooriyhdisteiden vaikutukset vesieläinten makuun.^{26,27} Paasivirta oli mukana niin mittauksien ja mallinnusten erilaisissa toteutuksissa^{28–30} kuin menetelmienkin kehityksessä.^{31–33}

1.2 Uudet riskit ja niihin reagointi

Ympäristössä esiintyvien haitta-aineiden aktiivista seuranta ja tutkimusta tarvitaan jatkuvasti. Uudet käyttöönotettavat kemikaalit voivat aiheuttaa uusia riskitekijöitä, samoin kuin uudet mittaukset tuoda esiin vanhoja, jo olemassa olleita riskejä. Usein kemikaalin haitallisuus on havaittu vasta sen jälkeen, kun yhdisteen teollinen tuotanto ja käyttö on kasvanut suureksi ja haittavaikutuksia on alkanut

ilmenemään laajasti ympäristössä. Haittojen aiheuttajan tunnistamisen jälkeen reaktio on selkeimmissä tapauksissa ollut parhaimmillaan kansainvälinen haitta-aineen valmistuksen ja käytön rajaaminen tai jopa täysi kieltäminen. Olemassaolevia haitta-aineiden riskejä soveltuvin eri tavoin^{34,35} kartoittamalla ja seuraamalla voidaan myös yhteiskunnan kehityksessä aktiivisesti pyrkiä sekundaarisesti suojaamaan väestöä mahdollisilta uhilta sekä myötävaikuttamaan varsinaisten primääristen uhkien estämiseen.

Yhdeksi riskien ennakkoinnin menetelmäksi on esitetty tunnettujen käytössä olevien yhdisteiden potentiaalisen pysyvyyden ja haitallisuuden arviointia yhdisteen ongelmallisuutta lisäävien fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien perusteella.³⁶ Suorimmin menetelmä on sovellettavissa perinteisiä pysyviä orgaanisia yhdisteitä muistuttaviin haitta-aineisiin. Toisaalta uudentyyppiset materiaalit voivat vaatia erityispiirteidensä mukaisia huomioinnin ja riskinarvioinnin menetelmiä, nanomateriaalien ollessa eräs esimerkki tällaisista.³⁷ Hyvin usein ympäristössä esiintyvien kemikaalien riskit liittyvät krooniseen matalille pitoisuuksille altistumiseen, jolloin haitallisuuden sekä haittavaikutusten tunnistaminen ja todentaminen tai etenkin kumoaminen luotettavasti voi olla käytännössä mahdotonta. Kuitenkin esimerkiksi silloin, kun onnistutaan osoittamaan aiemmin riskiksi arvioidun yhdisteen odotettua nopeampi hajoaminen, voidaan saavuttaa tarvittava varmuus yhdisteen haitattomuudesta.³⁸

Useiden perinteisten pysyvien orgaanisten haitta-aineiden pitoisuudet ovat useilla alueilla laskeneet jo pitkään.^{23,39} Sen sijaan uusia “nousevia haitta-aineita” (Emerging Pollutants, Emerging Organic Contaminant EOC) ovat erään määritelmän mukaan ne, joita vedenlaatusäännökset eivät vielä kata, joita ei ole tutkittu vielä laajemmin ja joiden arvioidaan olevan potentiaalisia haittavaikutusten aiheuttajia ympäristössä ja ihmisissä.⁴⁰ Nouseviksi haitta-aineryhmiksi on katsottu esimerkiksi erilaiset lääkeaineet ja hygieniatuotteet, palonestoaineet, polttoaineiden ja teollisten tuotteiden lisäaineet sekä pinta-aktiiviset aineet.⁴⁰ Pääosa uusien haitta-aineiden päästöistä muodostuu henkilökohtaisesta ja yhdyskunnallisesta käytöstä, minkä vuoksi niiden tärkeimpiä reittejä ympäristöön ovat yhdyskuntajätevedenpuhdistamot ja huuhtoutuminen ihmisympäristöistä.⁴⁰ Eri yhdisteiden määrät ja käyttäytyminen yhdyskuntajätevesien puhdistuksessa ovatkin nykyään keskei-

siä tutkimuskohteita.⁴¹ Monissa tapauksissa on syytä huomioida myös yhdisteiden muuntumistuotteet. Muuntumistuotteiden seuranta hankaloittaa kuitenkin niiden muodostumisen ja muodostumisreittien mahdollinen riippuvuus ympäristöstä ja olosuhteista.

Yhdyskuntajätevesien lääkeainejäämien ja muiden haitta-aineiden puhdistuksen tarpeesta kertoo se, että puhdistamolle tulevasta jätevedestä voidaan jopa arvioida luotettavasti lukuisten lääkkeiden ja huumausaineiden käyttömääriä tarkastelualueella.⁴² Vedenpuhdistamoiden läpi kulkevat yhdyskuntajätevesien mahdollisesti haitalliset komponentit ovatkin saavuttaneet yhä runsaampaa yhteiskunnallista huomiota. Teollisten tuotteiden lisäainekemikaaleista huolta ovat herättäneet esimerkiksi bisfenoli A ja eri ftalaatit. Vaikka suorasta ympäristökohtalon näkökulmasta näiden pysyvyys onkin vähäistä, tasaisen lisävirran läsnäollessa niiden pitoisuudet voivat nousta riittävän korkeiksi vaikuttamaan esimerkiksi vedenpuhdistamon alapuolisen joen eliöstöön.^{43,44} Ne yhdisteet, jotka eivät kulje puhdistamoprosessien läpi tai hajoa prosessissa, voivat sen sijaan jäädä muuntumattomina edelleen hyötykäytettävään puhdistamolietteeseen. Lietteen ongelmallisuutta lisäävien yhdisteiden pitoisuudet selviävät usein vain valittuja yhdisteitä erikseen etsimällä, mutta jo lietteen tärkeimpien haitta-ainekomponenttien tunnistaminen voi olla vaikeaa.⁴⁵

Haitta-ainepitoisuuksia tarkastellessa on havaittu yhdisteiden suuresta määrästä johtuva tarve kohdistaa seuranta rajattuun osaan mahdollisia yhdisteitä. Esimerkiksi yhdeksi EU:n vesipuitedirektiivin prioriteettiaineiden valitsemisperusteeksi on esitetty yhdisteestä käytettävissä olevaa tiedon määrää.⁴⁶ Samoin pelkästään erilaisten lääkeaineiden hyvin suuren lukumäärän vuoksi on esitetty lääkeainetyyppiin ja toimintamekanismiin perustuvia menetelmiä tarkemman kartoituksen suuntaamiseen.⁴⁷

Uusiin haitta-aineisiin reagoinnin ja uusien yhdisteiden olemassaoleviin seurantajärjestelmiin liittämisen puolesta on otettu vahvasti kantaa, olemassaoleviin teknistä taloudellisestikin mielekkäisiin vedenpuhdistusratkaisuihin viitaten.⁴⁸ Esimerkiksi otsonointi on todettu monille komponenteille merkittävästi perinteistä aktiivilieteprosessia tehokkaammaksi, melko realistisesti käyttöön otettavissa olevaksi puh-

distusmenetelmäksi.⁴⁹

Ilmastonmuutoksen vaikutukset haitta-aineiden käyttäytymiseen on myös eräs viime aikoina tutkituista suuremman mittakaavan uusista riskitekijätyypeistä. Armitage *et al.*⁵⁰ ovat arvioineet muuttuvan ilmaston mahdollisia vaikutuksia orgaanisten yhdisteiden käyttäytymiseen pohjoisella napa-alueella, esittäen erääksi tärkeäksi kehityskohteeksi suuremman väestön haitta-aineille altistumisen mallintamisen. Olemassaolevilla malleilla ei myöskään pystytty huomioimaan haitta-aineiden pitoisuuksiin epäsuorasti vaikuttavia tekijöitä, kuten yhteiskunnan, maankäytön sekä ympäristön tilan muutoksia, joiden merkityksen arvioitiin kuitenkin olevan useilta osin ympäristön olosuhteita suurempi. Myös vastaavia kemikaalien pitoisuuksia Itämeren ympäristössä on kartoitettu mallintamalla.⁵¹ Välittömien olosuhteiden kehittyessä eri tasoisten ilmastonmuutosskenaarioiden mukaisesti haitta-aineiden käyttäytymisen todettiin selvityksissä muuttuvan merkittävästi. Menetelmällä tarkastelun ulkopuolelle jäivät silti Itämerenkin alueella jotkin mahdollisesti oleelliset suorat sekä ilmastonmuutoksen lukuisat epäsuorat vaikutukset.

1.3 Kemikaalien ja kemikaaliryhmien käyttäytymisen ja vaikutukset ympäristössä

Ensimmäisiä erilaisia kohonneiden kemikaalipitoisuuksien vaikutuksia tunnistettiin ympäristössä 1900-luvun kuluessa.² Näitä tutkimaan kehittyi ekotoksikologia, joka tutkii haitta-aineiden vaikutuksia eliöpopulaatioiden ja ekosysteemien mittakaavassa. Ekotoksikologian pohjalta tehtävässä ekologisen riskin arvioinnissa (Ecological Risk Assessment ERA) arvioidaan haittavaikutusten ilmenemisen mahdollisuuksia kuormitusten alaisissa ekosysteemeissä.⁵²

Ekotoksikologia käyttää apuna toksikologiaa, joka tutkii aineiden haittavaikutuksia eliöihin.⁵³ Taulukossa 1.1 esitetään yleisiä kohonneiden pitoisuuksien haitallisuuden mittayksiköitä. Luotettavan haitallisuuden kokonaiskuvan muodostaminen on vaikeaa, sillä vaikutukset ilmenevät vain harvoin suoraan verrannollisesti altis-

tumismääriin nähden. Yleensä voidaan tunnistaa kynnyсарvo, jossa vaikutukset ilmenevät ensimmäisen kerran, mutta voivat voimistua tämän jälkeen nopeammin. Selkeimpiä vaikutuksia, kuten korkean pitoisuuden aiheuttamaa akuuttia kuolemaa, voidaan kartoittaa eläinkokeilla. Erot eri eläinlajien välillä sekä olosuhteiden merkitys aiheuttavat kuitenkin epävarmuutta, heikentäen tulosten vertailtavuutta realistisiin ympäristöihin ja varsinkin siirrettävyyttä muihin altistustilanteisiin. Käytännössä tutkimusten kohteena olevat haitta-aineiden pitoisuudet ovat melko harvoin välittömiä selkeitä oireita aiheuttavia. Pidempiaikaisille matalille pitoisuuksille altistumisen vaikutuksien tutkiminen on vielä tätä vaikeampaa.

Taulukko 1.1: Haittavaikutusten ilmenemistä kuvaavia mittayksiköitä

LD ₅₀	Lethal Dose, 50%	Puolilla testatuista yksilöistä tappavaksi muodostunut annos painokiloa kohti
LC ₅₀	Lethal Concentration, 50%	Puolille yksilöistä tietyssä ajassa tappava pitoisuus vedessä tai ilmassa
EC ₅₀	Effective Concentration, 50%	Puolille yksilöistä määrätyn vaikutuksen ilmenemisen aiheuttava pitoisuus
NOEC	No Observed Effect Concentration	Korkein pitoisuus, jolla merkittäviä vaikutuksia ei havaita
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level	Korkein pitoisuus, jolla merkittäviä vaikutuksia ei havaita
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration	Matalin pitoisuus, jolla merkittäviä vaikutuksia havaitaan
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level	Matalin pitoisuus, jolla merkittäviä vaikutuksia havaitaan
MATC	Maximum Acceptable Toxicant Concentration	NOEC:n ja LOEC:n perusteella arvioitu kynnyspitoisuus, jossa vaikutukset alkavat ilmetä
TDI	Tolerable Daily Intake	Haitattoman pitkäkestoisen altistumisen raja
PEC	Predicted Environmental Concentration	Laskennallisesti arvioitu pitoisuus ympäristössä

Yhdessä esiintyvien yhdisteryhmien komponenttien haitallisuudet eroavat toisistaan merkittävästi.⁴ Useille ryhmille on kehitetty menetelmiä tunnettujen päästö-määrien yhteistoksisuutta kuvaavan toksisuusekvivalenttikertoimen (Toxicity Equivalent Factor TEF) laskemiseksi. Ekvivalenttikerroin lasketaan komponenttien erilaisen käyttäytymisen vuoksi aina tarkasteltavan hetken pitoisuuksien perusteella. Yksinkertaisen kertoimen laskeminen ei kuitenkaan anna aina kovin kattavaa kuvaa reaalisesta tilanteesta.

Myös aivan erilliset haitta-aineet voivat tehostaa tai heikentää toistensa vaikutuksia. Käytännössä altistuminen ympäristössä tapahtuu aina suurelle joukolle eri pitoisuuksina esiintyviä haitta-aineita, minkä vuoksi eri haitta-aineyhdistelmien yhteisvaikutusten tunnistaminen voi olla erittäin tärkeää oikean vaikutuspotentiaalın selvittämiseksi. Erilaisia menetelmiä seosten yhteistoksisuuden arvioimiseksi ovat käyneet läpi esimerkiksi Altenburger *et al.*⁵⁴ sekä De Zwart ja Posthuma.⁵⁵

Monet haitta-aineet, kuten POP-yhdisteet, ovat alttiita jakaantumaan ympäristön eri osiin, kulkeutuen näiden välillä kohti olosuhteista riippuvaa suhteellista tasapainotilaa.³ Haitta-aineet voivat kaukokulkeutua jopa koko maapallon mittakaavassa, ja tilapäisesti pysähtytyäänkin vapautua olosuhteiden muuttuessa uudelleen kiertoon. Tämän vuoksi monia haitta-aineita voi esiintyä jonkintasoisina pitoisuuksina käytännössä missä tahansa maapallolla, riippumatta alueen paikallisesta historiasta ja alueelle suoraan vapautuneiden aineiden määrästä. Rasvaliukoiset aineet voivat rikastua ravintoketjuissa²⁵ ja monilla haitta-aineilla tulisi tarkastella myös muuntumistuotteiden käyttäytymistä.⁴⁰

Perinteisesti väestön arvioitiin altistuvan pysyville haitta-aineille etenkin ravinnon kautta. Myöhemmin on kuitenkin osoitettu, että pääaltistumisreitti voi monille yhdisteille olla jokin muu, esimerkiksi huoneilma ja -pöly.⁵⁶ Haitta-aineiden vaikutukset ilmenevät kuitenkin yleensä ensin ja väestöä selkeämmin ympäristössä. Havaittavia vaikutuksia voivat olla esimerkiksi lintujen munankuorien heikkeneminen,²⁵ lisääntymis- ja hautomiskäyttäytymisen muutokset,⁵⁷ kasvu- ja kehityshäiriöt⁵⁸ sekä vaikutukset vuorokausirytmien säätelyyn.⁵⁹ Jones ja de Voogt³ käyvät läpi laajemmin POP-yhdisteiden ja O'Neill² raskasmetallien lukuisia mahdollisia haittavaikutuksia.

Lukuisten yhdisteiden, esimerkiksi nonyylifenolien, organoklooritorjunta-aineiden, ftalaattien² sekä lääkeainejäämien,⁴⁷ on havaittu vaikuttavan eliöstöön endokriinitoimintaa häiritsevästi, muuttaen näin lukuisin tavoin eliöiden kehitystä ja fysiologiaa.² Yhteisvaikutusten arvioinnin merkitys korostuu usein endokriinijärjestelmän toimintaa häiritsevillä haitta-aineilla niiden suuren lukumäärän ja samankaltaisten vaikutusreittien vuoksi. Vaikka toksisuusekvivalenttikerroinmenetelmät voivat jättää huomioimatta merkittäviä yhteisvaikutusten yksityiskohtia, vaikutus-

ten samankaltaisuuden perusteella tehdyn ryhmittelyn on esitetty olevan toistaiseksi riittävän hyvä menetelmä ainakin endokriinihäiritsijöiden yhteisvaikutusten arviointiin.⁶⁰

1.4 Seurantamenetelmät

Pitoisuuksien pitkäaikaisten trendien seuranta ja ympäristön palautuminen akustisesti korkeasta pitoisuudesta ovat kaksi erilaista lähtökohtaa haitta-aineen käyttäytymisen tutkimiseen. Ympäristöstä otettavien näytteiden luonteet vaihtelevat suurestikin riippuen toteutettavan tutkimuksen yksityiskohdista ja mittausympäristöstä. Erilaisten näytteiden pitoisuusmittausmenetelmiä ovat koonneet julkaisuunsa esimerkiksi El-Shahawi *et al.*⁶¹ Ympäristöpitoisuuden selvittämisen ohella oleellista on usein tutkittavan aineen nykyisten ja aiempien muodostumismäärien tunteminen.⁵⁶ Luotettavia tietoja yhdisteiden valmistus- ja käyttömääristä on harvoin helposti saatavilla, ja monissa tilanteissa hyödyllinen ympäristöönvapautumisajan ja -paikan yksilöiminen on merkittävästi vaikeampaa kuin pelkkä massatasapainoperusteinen yhdisteen kokonaismäärän kartoitus.

Ravintoketjussa rikastuvien yhdisteiden pitoisuuksien kehitystä voidaan seurata mittaamalla pitoisuuksia eliöstössä.⁵⁶ Käytännön haasteen asettaa usein kattavan aineiston saamisen lisäksi pysyvien yhdisteiden tapauksessa uudelleen kiertoön vapautuminen. Monissa tilanteissa syntyvän uuden aineen ja uudelleen kulkeutumaan lähtevän vanhan aineen määrien suhde voi olla vaikea selvittää, jolloin massatasapainon huomioimisen merkitys korostuu. Useiden napa-alueilla muodostumattomien yhdisteiden kulkeutuminen mahdollistaa joissain määrin niiden globaalimäärän arvioinnin napa-alueella mitattavien pitoisuuksien perusteella. Toisaalta yhdisteryhmien komponenttien ainemääräsuhteiden perusteella voidaan tietyissä tilanteissa arvioida haitta-aineen lähteitä²⁸ ja tunnistaa tapahtunutta kaukokulkeutumista ilmakehässä.⁶²

Vesistöjen sedimentoitumisprosessien perusteella voidaan pyrkiä selvittämään eri aikoina vallinneita pitoisuuksia.¹⁹ Kun sedimentoitumisen nopeus tiedetään, voidaan vesistön pohjasedimentistä otetusta näytteestä tutkia tietynä aikana laskeu-

tuneen sedimentin yhdistepitoisuus. Eliöstöön rikastumista, sedimentoitumista ja useaa muuta prosessia vastaavaa aineiden kerääntymistä voidaan simuloida puoliläpäisevää kalvoa käyttävillä passiivisilla mittauksilla (Semipermeable Membrane Device SPMD).⁶³ Näiden käyttöä ja käytön rajoituksia ympäristöpitoisuuksien mittauksissa vedestä, maaperästä ja sedimenteistä sekä ilmasta on tutkittu runsaasti, ja menetelmä on monikäyttöisyytensä ja sovellettavuutensa ansiosta päädytty ottamaan laajasti käyttöön orgaanisten haitta-aineiden mittauksissa.⁶⁴

Pitkäaikaisten trendien ja aikavälien keskiarvopitoisuuksien mittaamisen sijaan monessa tilanteessa oleellista on ilman, veden tai maaperän haitta-aineiden hetkellisten määrien seuranta. Kuitenkin yksittäisestä pisteestä yksittäisenä hetkenä tehty mittaus voi epäonnistua kuvaamaan vaihtelevan pitoisuuden todellista tasoa. Gevaert *et al.*⁶⁵ ovat esittäneet, että laskennallinen tarkastelu voi antaa säännöllisiä kuukausittaisia mittauksia parempaa tietoa EU:n vesipuitteidirektiivin käsittelemästä vesistön tilasta, etenkin teollisuuden päästöjä suurempaa ajallista vaihtelua ilmentävissä yhdyskuntien päästöissä. Vesistöjen tilan arvioimismenetelmäksi kehitetty eliöstössä havaittavien biologisten vaikutusten seuranta voi toisaalta antaa monissa tilanteissa käytännössä arvokkainta tietoa.⁶⁶

Ravinto on yleensä yksi keskeisistä altistumisreiteistä, minkä vuoksi ruoka-aineiden haitta-ainepitoisuuksien mittaaminen on suoraviivainen tapa saada tietoa väestöön kohdistuvista haitta-ainekuormista. Tiettyjen pysyvien haitta-aineiden määriä tutkittaessa tärkeimmäksi lähteeksi suomalaisessa ruokavaliossa on osoittautunut kala.⁶⁷ Lähialueilla tilanne on melko samankaltainen. Hieman laajemmassa Ruotsissa tehdyssä vastaavassa tutkimuksessa eräiden muiden yhdisteiden tärkeimmäksi lähteeksi tunnistettiin lisäksi maitotuotteet.⁶⁸ Luoteis-Venäjälläkään vastaavien mittausten ja ruokavalioarvioiden tulokset eivät poikkea ratkaisevasti.⁶⁹ Tuloksissa voidaan kuitenkin havaita kalan hieman pienempi rooli sekä lisäksi erikseen esille nostettu matala muuntumistuotteiden ja DDT:n suhde: DDT:n muuntumistuotteiden suhteellisen vähäinen määrä verrattuna muuntumattomaan pitoisuuteen osoittaa, että muuntumista ei ole tapahtunut odotuksien mukaan, vaan DDT:n käyttö on jatkunut oletettua myöhempään.

Yhdisteiden käyttäytymisestä saatua tietoa voidaan soveltaa myös pitoisuuksien

muutosten ennustamiseen. Toteutunutta käyttäytymistä voi kuitenkin olla vaikea tutkia tarkasti monimutkaisissa reaaliympäristöolosuhteissa. Eräs ratkaisuksi kehitetty menetelmä on kemikaalin luonnossa tapahtuvan jakautumisen ja hajoamisen simulointi todellista ympäristöä jäljittelevällä laboratorioinstallaatiolla.³¹

Haitta-aineiden käyttäytymisen mallintaminen on usein käyttökelpoisia tuloksia antava seurantamenetelmä, joka on tietyin edellytyksin sovellettavissa äärimmäisen moneen erilaiseen tilanteeseen hyvin pienin panostuksin.¹ Mallinnus vaatii kohteesta ja toteutuksesta riippuen tietoja tutkittavan yhdisteen määrästä ja ominaisuuksista sekä ympäristöstä. Kun tarvittavat parametrit on koottu, saadaan tulokset käytännössä välittömästi, mutta mallinnettujen ja mitattujen pitoisuuksien vastaavuudet ja eroavaisuudet sekä tulosten luotettavuus saattavat vaatia huolellista ja valistunutta tarkastelua.⁷⁰

Luku 2

Ympäristökohtalon mallintaminen

Ympäristön eri ominaisuuksia on pyritty kuvaamaan ja tarkastelemaan laskennallisesti jo vuosikymmeniä. Wania ja Mackay⁷¹ esittävät Streeterin ja Phelpsien vuonna 1925 kehittämän jokien liuenneen hapen määrän arviointimenetelmän olevan ensimmäinen massatasapainoympäristömalli. Vastaavaa massatasapainoperiaatetta alettiin soveltaa 1900-luvun jälkipuolella laajemmin kemikaalien käyttäytymisen ja ympäristökohtalon mallintamiseen. Mallintamisen voidaan katsoa olevan suoria mittauksia nopeampi ja monissa tapauksissa luotettavampikin tapa selvittää haitta-aineen ympäristössä toteutuvia pitoisuuksia.⁷² Mallintamalla pystytään myös ennustamaan ympäristön tilaa vielä toteutumattomissa skenaarioissa.

Mallintamista tutkitaan ja kehitetään runsaasti eri näkökulmista, ja usein paikalliset intressit ja ympäristöolosuhteet ilmenevät tutkimusten yksityiskohtissa. Malleja voidaan tarpeen vaatiessa kehittää myös hyvin yksityiskohtaisiksi. Yksinkertaisuuteen ja niukkuuteen pyrkimisellä voidaan yleensä kuitenkin helpottaa mallin käyttämistä ja toiminnan ymmärtämistä sekä alentaa käytön vaatimia resursseja tulosten säilyessä yhä käyttökelpoisina.⁷³ Aineen muodostumista, kulkeutumista ja taipumusta palata uudelleen kiertoon tarkasteleva mallinnus ei anna suoraan tietoa riskeistä, mutta tuloksia voidaan edelleen toksikologian ja ekotoksikologian menetelmiin yhdistämällä käyttää riskien tunnistamiseen ja arviointiin.

2.1 Kemikaalien kulkeutumisen ja muuntumisen mallintaminen

Kemikaalien käyttäytymistä voidaan tutkia monista eri lähtökohdista.¹ Pääsuuntina voidaan erotella päästölähteestä vapautuvan kemikaalimäärän kulkeutuminen ja ympäristökeskeisesti tietyn kemikaalimäärän jakautuminen ja muuntuminen tutkittavan ympäristön eri osissa. Ideaalitulanteessa molemmilla tavoilla saatavat tulokset ovat keskenään vastaavia; käytännössä tulosten erot ja oikeellisuus vaihtelevat sovelluskohteen ja -yksityiskohtien mukaan huomattavasti.

Kemikaalin kulkeutumisen laskentamenetelmät ovat yleensä yksityiskohtaisempia ja laskentatehollisesti vaativampia kuin ympäristökeskeiset multimediamassatasa-paino- eli jakaumamallit.⁷² Niukkuuteen pyrkivät jakaumamallit ovat sovellettavissa pienemmällä vaivalla uusiin kohteisiin, eivätkä periaatteessa edes pyri samanaasteiseen tarkkuuteen kuin kulkeutumismallit. Kuitenkin jakaumamallit voivat käytännössä antaa vastaavissa tilanteissa jopa todenmukaisempaa tietoa tietyllä alueella toteutuvista ympäristöpitoisuuksista.⁷² Mallinnettavan aineen fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien merkitys on osoitetusti ympäristön ominaisuuksien vaikutusta suurempi.⁷⁴ Lämpötilaa lukuun ottamatta ympäristön yksityiskohtien tarkempi huomiointi jääkin yleensä vaikutuksiltaan vähäiseksi, eikä näin tuo merkittävää lisäarvoa.

Erilaisiin tarpeisiin sekä tiettyjen näkökulmien huomioimiseen ja tarkasteluun on kehitetty suuri joukko kemikaalien käyttäytymistä tutkivia malleja. Mallinnusprosessin luonnetta ja toteutusta sanelevat keskeisesti käytettävissä olevat tiedot ja mallintajan tavoite.⁷³ Mahdollisia mallintajaryhmiä ovat varsinkin viranomaistahot, teollisuus ja tutkimus. Vastaavia mallinnusperiaatteita on sovellettu useisiin mittakaavoihin: koko maailman, mantereiden, maiden ja alueiden malleista aina merkittävästi pienempien mikroympäristöjen haitta-aineiden käyttäytymisen tarkasteluun.⁷⁵ Jakaumamallit lienevät jonkin verran yleisempiä laajemmassa kemikaalien ympäristössä esiintymisen tutkimuksessa. Kulkeutumismallina on sen sijaan useammin toteutettu tiettyjä yksittäisiä ympäristön osia tarkastelevia malleja, kuten järvi-, ilmakehä- ja pohjavesimalleja. Usein tutkimuksen ensisijaise-

na kohteena on pitoisuuksien kasvu tai aineen poistuminen kokonaan tutkitusta ympäristöstä ja edelleen hajoaminen lopullisesti. Siinä missä aineen pitkäaikaisen käyttäytymisen ja lopullisen ympäristökohtalon tutkimisessa olennaisempia ovat usein koko maailman kattavat jakaumamallit, voidaan esimerkiksi tietylle alueelle onnettomuudessa syntyvän kemikaalipäästön ja alueen hetkellisten pitoisuuksien kartoittamisessa soveltaa molempia mallityyppejä. Erityyppisiä malleja voidaan myös yhdistää toisiinsa. Kun esimerkiksi tutkittavan kemikaalin jakautuminen ympäristöosien välille on saavuttanut riittävän vakaan tilan, voidaan jakaumamallilla saatavia pitoisuuksia käyttää yksittäisten ympäristöosien sisäisten mallinnusten lähtötietoina.

Mallin toiminnan todentaminen luotettavaksi on tärkeää, mutta epävarmuustekijöille herkkää.⁴ Usein tutkittavan aineen tarkkoja muodostumismääriä on vaikea selvittää, mikä hankaloittaa myös mallintamalla saatujen tulosten varmentamista vertailemalla ympäristöstä mitattuihin pitoisuuksiin. Toisaalta poistumis- ja hajoamisnopeuksien olosuhderiippuvuuksien huomioimatta jääminen voi piilottaa massatasapainotarkastelussa merkittäviäkin tunnistamattomia haitta-ainevarantoja, joista yhdiste saattaa olosuhteiden muuttuessa vapautua täysin uudelleen kiertoon.

2.1.1 Mackayn fugasiteettiperiaate

G.N. Lewisin vuonna 1901 esittämä fugasiteetti-käsite on kemikaalin osapaineen kaltainen suure, joka alunperin huomioi tarkasteltavan aineen poikkeaman ideaalikaasusta.¹ Mackay esitti 1979 fugasiteetin käyttämistä apuvälineenä kemikaalien ympäristössä käyttäytymisen arviointiin.⁷⁶ Sittemmin eri mallien kautta kehittynyt periaate vuonna 1991 julkaistuine kirjoineen on toiminut pohjana lukuisille kemikaalien ympäristökäyttäytymistä tarkasteleville malleille.

Tutkittavan komponentin valitusta väliaineympäristöstä poistumisen taipumustakin kuvaava fugasiteetti f (Pa) muistuttaa osapainetta, ollen kuitenkin luontevammin soveltuva esimerkiksi kemikaalitason ilmaisemiseen eliössä.¹ Tarkasteltava kemikaali ajautuu fugasiteettiperiaatteen mukaan kohti tilannetta, jossa tälle vallit-

see eri ympäristön osissa yhtä suuri fugasiteetti. Fugasiteetin lisäksi keskeisiä periaatteessa käytettyjä suureita ovat Z - ja D -arvot: fugasiteettikapasiteetit Z kuvaavat kunkin ympäristöosan taipumusta sitoa tutkittavaa kemikaalia ja D -arvoiksi muuntamalla eri pitoisuusmuutosprosessit saadaan muodoltaan yhteneviksi.

Fugasiteettiperiaatteen toteutus on alun perin jaettu neljälle tasolle.¹ Ensimmäisen tason menetelmillä voidaan laskea pysyvän yhdisteen jakauma ympäristön osien, esimerkiksi maaperän, veden sekä ilman, välillä tasapainotilassa. Toisella tasolla tarkasteltava kemikaali voi lisäksi kulkeutua sekä muodostua ja hajota. Kolmannella tasolla ympäristön eri osat eivät ole keskinäisessä tasapainossa, ja neljännellä tasolla kemikaalivirtaukset voivat myös vaihdella ajallisesti. Fugasiteettikapasiteettien pohjana käytettävien ilma- ja vesiväliaine-ympäristöjen fugasiteettikapasiteettien johtamista sekä muuta fugasiteettiperiaatteen perustaa käydään tarkemmin läpi liitteessä A.

Ensimmäinen taso

Eri ympäristön osille muodostetaan kemikaalikohtainen fugasiteettikapasiteetti Z ($\text{mol}/(\text{m}^3\text{Pa})$), jonka suhdetta fugasiteettiin Mackay havainnollistaa vertaamalla tätä lämpökapasiteetin ja lämpötilan suhteeseen.¹ Kemikaalin konsentraatio väliaineessa on näin $c = Zf$. Koska ympäristöosien fugasiteetit muuttuvat kohti keskinäistä tasapainotilaa, saadaan kunkin ympäristöosan konsentraatio tasapainotilassa tasapainofugasiteetin ja kunkin osan fugasiteettikapasiteetin tulona. Kullekin tarkasteltavalle ympäristöosalle on pystyttävä laskemaan riittävän oikea fugasiteettikapasiteetti, ja erilaisten väliaineiden fugasiteettikapasiteettien arviointi eri kemikaaleille onkin keskeisessä roolissa mallinnuksessa.

Ilmaväliaineen fugasiteettikapasiteetin voidaan ideaalikaasulakien perusteella yleensä approksimoida olevan $Z_A = 1/RT$ ja fugasiteetin yhtä kuin tarkasteltavan komponentin osapaineen.¹ Vesiliuoksissa fugasiteettikapasiteetiksi on johdettu $Z_W = 1/H$, missä H on Henryn lain kerroin tarkasteltavalle kemikaalille. Ilma- ja vesiympäristöjen fugasiteettikapasiteettien pohjalta voidaan kehittää menetelmiä eri ympäristöosien välisten jakautumiskerrointen selvittämiseen. Tasapainofugasiteettia hyödyntämällä voidaan johtaa kemikaalin jakaantumiskertoimen ilman ja veden

välillä olevan $K_{AW} = H/RT = Z_A/Z_W$. Samoin nestemäisten faasien välisen jakautumiskertoimen voidaan osoittaa olevan kemikaalin liukoisuuksien suhde. Esimerkiksi veden ja yleisesti lipidiaineen kuvaamiseen käytetyn 1-oktanolin suhde on näin $K_{OW} = S_O/S_W$, missä S_O on kemikaalin liukoisuus oktanoliin ja S_W veteen. Edelleen oktanolin ja ilman välisen jakautumiskertoimen voidaan osoittaa noudattavan yhtälöä $K_{OA} = S_O/S_A = Z_O/Z_A$, missä S_A on aineen suuriman mahdollisen ilmväliaineen osapaineen ja ilman fugasiteettikapasiteetin tulo.

Jakautumiskertoimeksi veden ja sedimenttien sekä muun orgaanisen aineksen välille (K_{OC}) on alunperin esitetty empiirisiin havaintoihin perustuvia approksimaatioita, esimerkiksi $K_{OC} = 0,41K_{OW}$.¹ Kalojen ja veden väliseksi jakautumiskertoimeksi on kalojen arvioidun 4,8 % lipidiosuuden perusteella esitetty $K_{FW} = 0,048K_{OW}$. Samoin on käyty läpi menetelmiä ja vaatimuksia muiden oleellisten jakautumiskerrointen laskemiseksi. Jakautumiskerrointen ohella voidaan pyrkiä pohjatiedoiksi selvittämään esimerkiksi kemikaalin vesi- ja oktanoliliukoisuus sekä höyrynpaine. Mitattujen arvojen oikeellisuutta voidaan näin selvittää vertaamalla eri väliaineiden välisten kerrointen ja liukoisuuksien suhteita toisiinsa.

Liuoksessa dissosioituvat hapot ja emäkset sekä muut erilaisissa muodoissa esiintyvät yhdisteet voivat vaatia erillisen huomioinnin laskentamenetelmissä.¹ Liuoksen fugasiteettikapasiteetti on tällöin yhdisteen eri muotojen fugasiteettikapasiteettien summa. Vastaavankaltaisesti voidaan tarkastella erilaisia dispergoituneita faaseja, kuten suspendoituneita sedimenttejä vedessä ja aerosoleja ilmassa, jolloin fugasiteettikapasiteetti on eri faasien fugasiteettikapasiteettien summa.

Toinen taso

Toisella tasolla malliin otetaan mukaan kemikaalin muodostuminen ja hajoaminen sekä advektio, eli virtaama ympäristön väliaineen mukana tarkastelualueelle ja -alueelta.¹ Muutosprosesseille lasketaan pitoisuusmuutoskapasiteettia kuvaavat D -arvot siten, että fugasiteetilla kerrottaessa D -arvo kertoo kemikaalin ainemäärävirtausnopeuden, eli kemikaalimäärän muutosnopeudeksi saadaan Df kullekin reitille. Väliaineiden virroille pätee $D_{adv} = GZ$, missä G on väliaineen tilavuusvirta. Hajoamisen voidaan käytännössä aina katsoa tapahtuvan ensimmäisen kertaluvun

kinetiikalla, jolloin hajoamisreaktiot voidaan muuntaa ympäristöosan tilavuus V , fugasiteettikapasiteetti Z ja hajoamisreaktion nopeusvakio k keskenään kertomalla D -arvoksi ($D_R = VZk$).

Hajoamisreitit voidaan jaotella usein eri tavoin. Erään määritelmän mukaan hajoamisreittejä ovat biohajoaminen, hydrolyysi, fotolyysi, hapettuminen ilmakehässä sekä hapettuminen ja pelkistyminen vedessä.¹ Näiden ja mahdollisesti muiden oleellisten reittien olemassaolo ja merkitys riippuu suuresti sekä yhdisteen ominaisuuksista että ympäristöstä. Sinkkonen ja Paasivirta⁷⁷ ovat esittäneet tietylle yhdistejoukolle merkittäviksi hajoamisreaktioiksi fotolyysin, johon myös ilmakehässä hapettumisen on katsottu sisältyvän, sekä biohajoamisen. Kun tiedetään yhdisteen lisääntymisen ja vähenemisen kokonaismäärät, voidaan laskea myös viipymä $\tau = M/E$, missä M on tarkasteltavan kemikaalin kokonaismäärä ja E korvaantumisnopeus.

Kolmas taso

Kolmannella tasolla eri ympäristön osat eivät ole keskenään fugasiteettitasapainossa, vaan kemikaalia kulkeutuu osien välillä kohti tasapainofugasiteettitilaa.¹ Kemikaalia voi kulkeutua eri osien välillä eri tavoin ja nopeuksin. Väliainevirran mukana ajautumisen lisäksi laskennassa huomioidaan pelkän kemikaalin diffusivinen tai muu suora kulkeutuminen. Samoin eroja on ulosvirtauksessa ja yhdisteen hajoamisnopeudessa eri osissa. Virtaus voidaan ilmoittaa lähtöympäristöosan suhteen muodossa $D = k_M AZ$, missä k_M on olosuhteista riippuvainen osan kulkeutumiskerroin, Z osan fugasiteettikapasiteetti ja A osien välinen pinta-ala, jolla siirtyminen tapahtuu. Joillekin siirtymisprosesseista on aiheellista muodostaa myös vastakkaissuuntainen siirtyminen, toisille taas virtauksen voi approksimoida yksisuuntaiseksi. Kolmannen tason mallin käyttöarvoa lisää mahdollisuus arvioida tarkasteltavan ympäristön palautumista kuormituksesta.

Neljäs taso

Neljännellä tasolla vakiotilamassatasapainoyhtälöiden sijaan muodostetaan differentiaaliyhtälöitä, joissa aineen määrän muutokset voivat olla ajan funktioita.¹ Näin voidaan huomioida ajallinen muutos ympäristön olosuhteissa.

Ilmenneet kehitystarpeet

Vuonna 1983 käyttöön otettu QWASI (Quantitative Water Air Sediment Interaction) on laajasti sovellettu fugasiteettiperiaatteeseen perustuva malli.¹ Mackay *et al.*⁷⁸ julkaisivat aiemmissä versioissa ilmenneiden heikkouksien perusteella merkittävästi päivitetyn version vuonna 2014. Alun perin BASIC-ohjelmana käytetty malli toteutettiin tuolloin käytön ja sovellusten helpottamiseksi laskentataulukkomuotoon. Aiempi kemikaalin orgaaniseen aineeseen kerääntymistä ilmentävän K_{OC} -arvon suora numeerinen arviointi on todettu riittämättömäksi. Uudessa mallin toteutuksessa arvo on syötettävä manuaalisesti, esimerkiksi empiirisiä mittauksia tai erilaisia tarkempia laskennallisen kemian työkaluja lähteenä käyttäen. Lisäksi mallin laskentataulukoiden rakenteella on pyritty edistämään hyvien mallinnustapojen⁷³ mukaista työskentelyä, esimerkiksi varaamalla erikseen riittävästi tilaa mallinnuksen dokumentoinnille.

2.1.2 Mallinnuksessa tarvittavat tiedot

Tutkittaessa kemikaalien käyttäytymistä ideaalisessa yksikkömaailmassa mallinnukseen riittävät tiedot tietyistä kemikaalien fysikaalis-kemiallisista parametreista. Näitä voidaan selvittää erilaisin suorien ja epäsuorien mittauksin sekä kemikaalin rakenteeseen perustuvien laskennallisten menetelmin. Kun tutkitaan reaalista tilanteita, tarvitaan tietoja myös päästö määrästä ja mallinnettavista ympäristöistä. Edellisistä on eri kemikaaleille saatavilla vaihtelevissa määrin eritasoisia kartoituksia; jälkimmäiseen voidaan soveltaa suurta määrää erilaista maantieteellistä aineistoa. On itsestään selvää, että mahdollisimman todenmukaisten mallinnustulosten saamiseksi on pyrittävä käyttämään mahdollisimman laadukkaita ja huolellisesti

tarkasteltuja lähtötietoja.⁷³

Mallinnettava ympäristö

Mackayn alkuperäisissä malleissa eri ympäristön osia eroteltiin yksinkertaisimmassa neljä (maaperä, vesi, ilma ja sedimentit) ja laajemmassa versiossa kahdeksan (lisäksi aerosolit, vesi- ja maaeliöstö sekä sedimentit eroteltuna pohja- ja suspendoituneisiin sedimentteihin).¹ Myös suuri osa muista jakaumamalleista on rakennettu vastaavalle pohjalle. Mallin pitäminen mahdollisimman yksinkertaisena ja pelkistettynä on järkevää, ja uusien osien lisääminen mallinnukseen on perusteltua vain silloin, kun niiden avulla saadaan selvästi luotettavampia tuloksia. Toisaalta aineen ominaisuuksista ja mallinnuksen tavoitteista riippuen myös jotkin edellämämainituista osista voidaan jättää kokonaan pois tarkastelusta.⁷⁹

Eräitä tietyissä olosuhteissa mallinnustuloksiin merkittävästi vaikuttavia uusia ympäristön osia on havaittu olevan esimerkiksi kaupunkiympäristöissä sisätilat⁸⁰ ja urbaanien alueiden pinnoille muodostuvat orgaanisen aineen kalvot.⁸¹ Sedimenteissä ja maaperässä yhdisteiden käyttäytymiseen voivat vaikuttaa huomattavasti esimerkiksi humushapot⁸² ja vahvasti orgaanisia haitta-aineita sitova musta hiiliaines.⁸³ Kaiken kaikkiaan aidosti merkittäväksi osoittautuvien lisäympäristöjen ennustaminen on vaikeaa. Esimerkki tästä on Mackayn aikoinaan tärkeäksi kehityssuunnaksi esittämä¹ eliöstön huomioiminen mallinnettaessa, mikä on tutkittaessa kuitenkin osoittautunut merkitykseltään melko rajalliseksi.⁸³

Yksinkertaisimmillaan mallinnuksessa tutkitaan ideaalista yksikköympäristöä.⁸⁴ Ensimmäisenä tarkentavana toimena osien suhteet voidaan säätää tutkittavan alueen ympäristön mukaisiksi. Ideaalista tai alueellista ympäristöä voidaan edelleen tarkentaa jakamalla ympäristön osia pienempiin soluihin, asettaen mahdollisesti kullekin solulle tarkempia maantieteellisiä parametreja. Varsinkin kemikaalimäärän kulkeutumisen mallintamisessa voidaan usein soveltaa myös suoraa GIS (Geographic Information System) -aineistoa. Jakaumamallien pelkistetyin ympäristöjen kuvaamisen arvoa on toisinaan kyseenalaistettu, mutta esimerkiksi Webster *et al.*⁸⁵ ovat huomauttaneet yksinkertaistenkin ympäristöolosuhdeparametrien asettamisen tarkentavan malleilla saatavia tuloksia huomattavasti.

Useat kemikaalin mallinnuksessa käytettävät ominaisuudet ovat merkittävästi lämpötilariippuvaisia.⁸⁶ Sen lisäksi että lämpötila vaikuttaa kemikaalin käyttäytymiseen ja hajoamisnopeuteen tietyllä alueella, voi esimerkiksi vuodenaikojen välinen lämpötilavaihtelu ohjata kemikaalin kulkeutumista.⁸⁷ Lämpötilan ja ympäristön osien kokosuhteiden lisäksi keskeisiä ympäristön parametreja ovat esimerkiksi alueen tuulet ja sademäärät sekä vesistöjen virtaamat.⁸⁵ Muita osittain ympäristöstä riippuvaisia ilmiöitä ovat esimerkiksi kemikaalin hajoaminen ja eliöstöön kulkeutuvat määrät sekä sedimentoituminen ja aerosoleihin kiinnittyminen.

Kemikaalin määrä

Mallinnusprosessin ja -tuloksen todenmukaisuus riippuu ratkaisevasti tiedoista kemikaalin alkuperäisestä määrästä ja tietyiltä osin lähtöpaikasta.⁴ Pysyvien yhdisteiden alhaisten pitoisuuksien arviointiin laajoilla alueilla voivat vaikuttaa jo yhdisteen teollisen valmistuksen alkamisen aikaiset määrät. Koko maailman kattavia riittävän laajoja ja luotettavia kartoituksia kokonaismäärästä onkin saatavilla vain harvoille kemikaaleille. Lyhytikäisempien yhdisteiden kohonneiden pitoisuuksien tarkasteluun sen sijaan riittää kohtuullisempi määrä tietoa pienemmältä alueelta. Esimerkiksi onnettomuustilanteessa tietoja kemikaalimäärästä on todennäköisesti välittömästi saatavilla, jolloin muodostuneen yksittäisen tunnetun suuruisen päästön mallintaminen on tältä osin pysyvien yhdisteiden kulkeutumisen mallintamista helpompaa.

Kemikaalin ominaisuudet

Mallinnuksessa keskeisiä kemikaalin ominaisuuksia ovat moolimassa, höyrynpaine, vesi- ja oktanoliliukoisuus, jakautumiskerroin oktanolin ja veden välillä, Henryn lain kerroin sekä hajoamisnopeudet eri ympäristöissä.¹ Seurattavien kemikaalien suuren ja kasvavan määrän vuoksi mallinnustoiminta vaatii paljon tietoja aineiden keskeisistä fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista eri olosuhteissa. Suorien mitausten ohella useita ominaisuuksia voidaan arvioida usein riittävän luotettavasti erilaisin kemikaalin rakenteeseen perustuvien laskennallisten menetelmin.

Hajoamisnopeudet ovat osaltaan riippuvaisia ympäristöstä.¹ Kiinteän aineen ja nesteen höyrynpaine, Henryn lain kerroin, vesiliukoisuus ja muut liukoisuudet sekä jakautumiskertoimet riippuvat ympäristön lämpötilasta. Muuttuneiden ominaisuuksien rooli korostuu tutkittavien olosuhteiden etääntyessä etenkin standardiympäristötilan mukaisesta 25 °C lämpötilasta. Vaikka vaikutus kohteessa on käytännössä riippuvainen altistuksesta kaikille haitta-aineille, voidaan aineiden käyttäytymistä tarkastella yksitellen vain ympäröivästä ympäristöstä riippuen, sillä pienten pitoisuuksiensa vuoksi mallinnettavat haitta-aineet eivät yleensä vaikuta toisiinsa. Paasivirran ja Sinkkosen PCB-yhdisteiden parametrien keruu⁸⁸ on eräs esimerkki yhdisteryhmän tarvittavien suorien ominaisuuksien ja lämpötilariippuvuuksien kokoamisesta kirjallisuustutkimuksella, mittauksilla ja laskennallisilla arviointimenetelmillä.

Vallitseva käytäntö on käyttää mallinnuksessa laskennallisesti selvitettyjen parametrien sijasta kokeellisesti mitattuja arvoja, mikäli niitä on saatavilla. Laskennallisesti arvioitujen ja mitattujen parametrien on kuitenkin osoitettu tuottavan sovellettaessa melko vastaavia tuloksia.⁸⁹ Myös parametrien mittauksessa on läsnä merkittäviä epävarmuustekijöitä, minkä vuoksi on ehdotettu, että kansainvälisissä säädöksissä tyypillisten kiinteiden pitoisuusrajojen käyttöä tulisi kehittää tulosten epävarmuuden tasoa huomioivaksi.⁸⁹ Käytettävien kemikaalien ominaisuuksien luotettavuuden tarkastelu on keskeisessä roolissa koko mallinnuksen epävarmuuden arvioinnissa. Eliöstöön ja muihin orgaanisiin väliaineisiin jakautumista kuvaava ja tuloksiin melko suoraan vaikuttava K_{OC} on eräs Mackayn alkuperäisten periaatteiden laajimmin uudelleentarkasteltuja yksityiskohtia. Baker *et al.*⁹⁰ ovat todenneet oktanolin ja veden välisen jakautumiskertoimen (K_{OW}) perusteella arvioinnin olevan riittävän tarkka menetelmä lähinnä vesiliukoisemmille yhdisteille. Tätä toimivammaksi maaperäkäyttötymisen selvittämisen menetelmäksi on esitetty yhdisteen rakenteeseen perustuvaa arviointia.⁹¹

Yhdisteen fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien laskennallinen arviointi on laajasti eri tasoilla tutkittu aihepiiri, jonka eri lähestymissuuntia on käynyt läpi esimerkiksi Katritzky *et al.*⁹² Molekyylin rakenteen vaikutuksia ympäristössä käyttäytymisen kannalta oleellisiin ominaisuuksiin voidaan perusteellisimmillaan pyrkiä ennustamaan kvanttikemiallisten menetelmien tasolta lähtien. Kuitenkin yksin-

kertaisuuteen pyrkiiviin käyttäytymismalleihin soveltuvat usein yksinkertaisemmat menetelmät, kuten arviointi käyttäen apuna suoraan rakenteesta tunnistettavien eri funktionaalisten ryhmien ja molekyyliarakenteiden tyypillisiä vaikutuksia yhdisteen ominaisuuksiin.⁹³

Hajoamisnopeuksien suuri vaihtelu olosuhteiden ja ympäristön osan mukaan asettaa merkittäviä ongelmia yhdisteiden pysyvyyden tarkastelulle. Ratkaisuksi on esitetty yhdisteiden luokittelua käyttäytymismallilla arvioidun pysyvyyden mukaan.⁹⁴ Pysyvyyttä käyttäen voidaan jakaumamallilla myös arvioida kemikaalin kaukokulkeutumispotentiaalia ja tämän aiheuttamaa riskiä.⁹⁵ Toisaalta kemikaalin kulkeutumista seuraavien mallien on esitetty soveltuvan jakaumamallia paremmin kaukokulkeutumispotentiaalin määrittämiseen.⁹⁶

2.2 Mallintamisen käytännön toteutus

Toisiaan vastaavalla laskennalla ja samoilla lähtötiedoilla toteutetut erilaiset mallin versiot antavat periaatteessa aina keskenään vastaavia tuloksia. Kuitenkin eri ominaisuuksien toteutettavuus riippuu suuresti käytetyistä teknisistä menetelmistä. Teoriassa mallinnukset voisi suorittaa jopa käsin, mutta vaadittu suunnaton työmäärä tekisi tällöin etenkin yksityiskohtaisempien kokonaisuuksien laskennasta käytännössä täysin mahdotonta. Pääsääntönä voidaan sanoa monimutkaisemman toteutustekniikan mahdollistavan laajemman yksityiskohtaisuuden, tehokkaamman suorituskyvyn sekä paremman ymmärrettävyyden ja ylläpidettävyyden.

Luvussa 2.2.2 ja liitteessä B läpikäytyjen mallien perusteella voidaan havaita aiemmin tyypillisten BASIC-ohjelmien korvaantuneen varsinkin 1990-luvun kuluessa muutamalla selkeästi toisistaan eroavalla teknisen toteutuksen tyypillä. Yksinkertaisemmista monimutkaisempiin mallit ovat pääasiassa yksinkertaisia taulukkolaskentatiedostoja, taulukkolaskentatiedostoja laskentaa tukevilla makrokomennoilla, mallien toteutuksia matemaattisissa laskentaympäristöissä ja erillisiä, paikallisesti tai etäpalvelimella suoritettavia itsenäisiä ohjelmia.

2.2.1 Käytettävät parametrit

Kemikaalin mallinnuksessa kemikaalien ominaisuuksia ja käyttäytymistä on aina tarkoituksenmukaista pyrkiä kuvaamaan mahdollisimman tarkasti. Tutkittavat kemikaalimäärät ja ympäristöt asetetaan usein todellisten skenaarioiden pohjalta, mutta käyttäytymistä voidaan mallintaa myös ideaalisessa yksikköympäristössä, jolloin voidaan helposti vertailla keskenään eri kemikaalien ominaisuuksien vaikutuksia.

Mallinnuksessa käytettäville parametreille on runsaasti mahdollisia lähteitä. Ympäristön määrittämisessä voidaan soveltaa laajasti erilaisia maantieteellisiä aineistoja ja tutkimustuloksia. Kattavia ja luotettavia kokonaismäärien kartoituksia pysyville yhdisteille on rajallisesti,⁴ mutta tietyn alueen nopeammin hajoavien yhdisteiden pitoisuuksien mallintamisen lähtötiedoiksi riittää paikallisempi aineisto. Kemikaalin ominaisuuksina voidaan käyttää syötettyjä tai laskennallisesti arvioituja parametreja. Käsin syöttämisen ja laskennallisten menetelmien lisäksi usean mallin mukana toimitetaan jonkinsuuruinen parametritietokanta. Jotkin mallit voivat myös hakea mallinnusparametreja soveltuvaan aineistoa tarjoavista verkkopalveluista.⁹⁷

2.2.2 Malleja kemikaalien käyttäytymisen ja ympäristökohdan tarkasteluun

Kemikaalien käyttäytymiseen erilaisissa ympäristöissä ja niiden yhdistelmissä on kehitetty runsaasti erilaisia malleja, joista eräitä esitetään taulukossa 2.1. Tavoiteltu tieto ja tutkittavien yhdisteiden ominaisuudet huomioiden käyttöön voidaan valita sopivin mallityyppi, jolla voidaan tarkastella tutkimukselle oleellisimpia ympäristön osia. Jakaumamallit voivat pyrkiä kuvaamaan kemikaalien käyttäytymistä ja jakautumista laajemmin eri ympäristön osissa hyvinkin pienen alueen tasolta aina koko maailman laajuuteen. Tarkemmin rajattuihin ympäristön osiin on lukuisia erilaisia lähestymissuuntia: mm. vesistöjen virtaus- ja sedimentoitumismallit, pohjavesimallit, vedenpuhdistamomallit ja ilmakehämallit sekä eliöstö-, ravintoketju- ja torjunta-ainemallit. Malleja voidaan käyttää ja soveltaa eri tilanteisiin, mutta

usein jakaumamalli on soveltuvin kemikaalin käyttäytymisen ja ympäristökohtalon arviointiin.

Taulukko 2.1: Eräitä kemikaalien käyttäytymisen malleja

Malli	Tietoja	Julkaisu
QWASI	Fugasiteettiperiaatteen mukainen kemikaalin jakautuminen ja kohtalo sekä parametrien herkkyys järviympäristön vedessä, sedimenteissä ja ilmassa.	Mackay <i>et al.</i> ⁷⁸
OECD Tool	Muiden jakaumamallien yhteneväisyyksien pohjalta muodostettu malli. Etenkin suhteellisen pysyvyyden ja kaukokulkeutumispotentiaalin arviointi.	Wegmann <i>et al.</i> ⁹⁸
PBT Profiler	Internet-pohjaisesti käytettävä työkalu. Yhdisteiden rakenteeseen perustuva pysyvyyden ja ideaaliympäristössä jakautumisen arviointi.	Mayo-Bean ja Johnson ⁹⁹
AQUATOX	Kokonaisten vesistöjen lukuisten ominaisuuksien mallinnus, mm. orgaaniset haitta-aineet ja niiden kohtalo.	Park <i>et al.</i> ¹⁰⁰
GREAT-ER	Vesistöjen, varsinkin jokien haitta-ainepitoisuudet, esimerkiksi vesipuitteidirektiivin seurannan työkaluksi.	Kehrein <i>et al.</i> ¹⁰¹
CliMoChem	Leveyspiirijakoinen ideaalimaailman jakaumamalli, varsinkin ilmasto-olojen vaikutuksesta rikastumisen ajalliseen tutkimiseen.	Scheringer <i>et al.</i> ⁷⁹
SimpleBox	Eurooppalaiseen viranomaiskäyttöön suunnattu fugasiteettiperiaatteen kaltaisesti toimiva jakaumamalli. Paikallisen ja suurempien mittakaavojen tulokset.	Vermeire <i>et al.</i> ¹⁰²
POPCYCLING-Baltic	Itämeren alueen jakaumamalli. Mahdollisuus tarkastella ajallista kehitystä. Simuloiva toteutus mahdollistaa aikaresoluution valinnan.	Wania <i>et al.</i> ¹⁰³
BETR Global	Alueelliset maantieteelliset erot kuvaava, koko maailman kattava ruudukkojaettu ajallinen malli.	MacLeod <i>et al.</i> ¹⁰⁴
FATEMOD	Eri sovelluskohteisiin muunneltavaksi soveltuva fugasiteettiperiaatteen mukainen jakaumamalli.	Paasivirta <i>et al.</i> ³⁰

QWASI

Kanadan ympäristömallintamisen ja -kemian keskuksen (The Canadian Centre For Environmental Modelling and Chemistry) vaikutuspiirissä on toteutettu Mackayn fugasiteettiperiaatetta edelleen soveltaen lukuisia malleja eri käyttökohteisiin.¹⁰⁵ Alunperin vuonna 1983 esitelty QWASI-malli on toteutettu myöhemmin uudelleen makro-ohjelmin laajennettuna laskentataulukkona.⁷⁸ Malli on melko suoravivaisesti järviympäristöön sovellettu versio fugasiteettiperiaatteen ideaalimallista.

Syöttämällä tai valitsemalla melko rajallisista esimerkeistä kemikaalin ja ympäristön parametrit ja kemikaalin määrä saadaan tuloksena taulukossa Mackayn tason 3 mukaiset arvot ja graafinen diagrammi kemikaalin jakautumisesta.

OECD Tool

OECD Tool on makro-ohjelmilla laajennettu laskentataulukkopohjainen työkalu etenkin kemikaalin suhteellisen pysyvyyden ja kaukokulkeutumispotentiaalin arviointiin.⁹⁸ Malliin on pyritty koostamaan muiden käytettyjen mallien yhteiset tekijät, ja se käyttää laskennassa Mackayn periaatteiden mukaista kemikaalin jakautumista ideaaliympäristön eri osiin.

Malli ilmoittaa arvon pysyvyydelle ja kaukokulkeutumispotentiaalille puoliintumisaikojen ja ilma-vesi- sekä oktanoli-vesi-jakautumiskerrointen perusteella. Kaukokulkeuma voidaan laskea kemikaalin karakteristisena kulkeutumismatkana tai tietyn etäisyyden saavuttavan kemikaalin osuutena. Mallin mukana on tietokanta keskeisten pysyvien yhdisteiden ominaisuuksista, ja omien tietokantojen tuominen mallin käyttöön on tehty yksinkertaiseksi. Uusia aineita voidaan helposti vertailla tietokantojen sisältämiin kemikaaleihin. Malliin on myös integroitu Monte Carlo -simulaatio epävarmuustekijöiden analysointiin.

PBT Profiler

Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (Environmental Protection Agency EPA) kehittämä web-pohjainen PBT Profiler (Persistent Bioaccumulative Toxic Profiler) arvioi annetun yhdisteen pysyvyyttä, biokertyvyyttä ja toksisuutta rakenteen perusteella.⁹⁹ Malli pystyy tarvittaessa hakemaan yhdisteen rakenteen CAS-numeron perusteella.¹⁰⁶ Pysyvyyden arvioinnin osina voidaan käyttää mitattuja hajoamisnopeuksia sekä BIOWIN-ohjelmistoa ja muita erilaisia laskennallisia menetelmiä. Kemikaalin jakautuminen ympäristössä kartoitetaan Mackayn tason 3 mallia vastaavasti. Tähän vaaditut fysikaalis-kemialliset ominaisuudet arvioidaan rakenteen perusteella EPIWIN-ohjelmistokokonaisuudella.

Tuloksena ilmoitetaan yhdisteen jakautuminen ideaaliympäristössä veden, maaperän, sedimenttien ja ilman välillä, biokertyvyyskerroin ja ECOSAR-ohjelmistoon pohjautuva toksisuusarvio kaloille sekä arvioidut fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ja puoliintumisajat eri ympäristön osissa.¹⁰⁶ Ohjelmisto pyrkii myös yksinkertaisin menetelmin tunnistamaan mahdollisesti pohjavedessä pysyviä yhdisteitä. Ohjelmisto kykenee arvioimaan yhdisteen pysyvyyden, biokertymisen ja toksisuuden suuruusluokan melko luotettavasti, minkä vuoksi sitä voidaankin soveltaa nopeasti tehtäviin kartoituksiin.

AQUATOX

Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston kehittämä AQUATOX on laajasti vesistöjen eri prosesseja mallintava ohjelmistokokonaisuus.¹⁰⁰ Yksi toiminnallisuuksista on pysyvien orgaanisten yhdisteiden käyttäytymisen sekä samalla esimerkiksi niiden eliöstöön kohdistuvan toksisuuden mallintaminen. Mallia voidaan käyttää ekotoksikologian työkaluna, ja se kykenee mallintamaan myös kuormitusten erilaisia epäsuoria vaikutuksia. Vesistön ominaisuuksia sekä kemikaalin parametreja ja määrää säätämällä saadaan arvio kemikaalin pitoisuuden käyttäytymisestä tutkittavalla aikavälillä. Kerralla voidaan tarkastella enimmillään 20 yhdisteen pitoisuuksia, ja kokonaisuus sisältää laajan joukon eri kemikaalien ja vesistöjen tietoja. Ohjelmistokokonaisuuteen on myös integroitu helposti käytettäväksi työkalut graafisten kuvaajien luomiseen sekä epävarmuus- ja herkkyysanalyysiin.

GREAT-ER

GREAT-ER on eurooppalaisten jokien haitta-ainepitoisuuksien arviointiin kehitetty malli, jonka tekninen toteutus on vaihdellut jonkin verran mallin eri versioiden välillä.¹⁰¹ Malliin on integroitu ympäristötietolähteeksi GIS-järjestelmä, jonka avulla olemassaolevasta maantieteellisestä aineistosta voidaan myös luoda uusia tarkasteluympäristöjä. Esimerkiksi jätevedenpuhdistamoiden ja kemikaalin parametreihin perustuvan hajoamisen vaikutuksia yhdyskuntalähtöisten uusien haitta-aineiden pitoisuuksiin voidaan seurata vesistön eri kohdissa. Malli soveltuu näin

tukemaan Euroopan unionin vesipuitedirektiivin seurantaa.

CliMoChem

Muokattuun ideaaliympäristöön perustuva CliMoChem on kehitetty ensisijaisesti kemikaalien kaukokulkeutumisen ja eri leveyspiireille rikastumisen tutkimiseen.⁷⁹ Mallin ympäristön voidaan katsoa olevan leveyspiirisuunnassa jaettu pelkistetty projektio maapallosta. Vyöhykkeiden olosuhteet ja ympäristöosien suhteet vastaavat oikeita, jolloin malli antaa tietoja kemikaalien kulkeutumisesta pohjoinen-etelä-akselilla. Kemikaalin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ja määrät syöttämällä saadaan tuloksena jakauma haluttuna ajan hetkenä. Malli toteuttaa Mackayn tason 4, eli erilaisten ajallisten vaihteluiden huomiointi on mahdollista. Mallia voidaan näin käyttää sekä muodostuneiden päästöjen kartoittamiseen ja esittämiseen, että tulevaisuuden pitoisuuksien ennustamiseen näiden ja odotettujen uusien muodostumismäärien perusteella.¹⁰⁷

SimpleBox

Makro-ohjelmin laajennettuna laskentataulukkona toteutettu SimpleBox on Mackayn fugasiteettiperiaatteen kaltaisesti toimiva jakaumamalli etenkin Euroopan olosuhteisiin.¹⁰⁸ Malli käsittää hierarkkisesti sisäkkäiset paikallis-, manner- ja globaalin mittakaavan ympäristöt, joista globaali ympäristö koostuu edelleen arktisesta, lauhkeasta ja trooppisesta alueesta. Oletusasetuksilla paikallinen mittakaava kuvaa tiheään asuttua Länsi-Euroopan aluetta ja mannermittakaava koko Euroopan unionia. Paikallis- ja mannermittakaavan ympäristöt koostuvat kymmenestä osasta ja globaalin mittakaavan neljästä. Malli huomioi lämpötilan vaikutuksen parametreihin, säätää tarkasteltavan maaperäosan syvyyttä kemikaalin arvioidun maaperänläpäisykyvyn perusteella ja sisältää valinnaisesti kasvillisuuden ympäristön osana. Kemikaalin ominaisuudet ja lähtötasot syöttämällä saadaan tulokseksi Mackayn tason 3 mukainen ratkaisu. Liitettyjen lisämoduulien avulla pystytään toteuttamaan myös Mackayn tason 4 mukaisia mallinnuksia.

EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances) on Euroo-

pan unionin kemikaalilainsäädännön mukainen riskinarviointiohjelmistokokonaisuus. Versiossa 1 on integroituna jakaumamalli SimpleBox2¹⁰⁸ ja versiossa 2 SimpleBox3.¹⁰²

POPCYCLING-Baltic

POPCYCLING-Baltic on Itämerta ja sen valuma-alueita kuvaava jakaumamalli.¹⁰³ Mallin kehityksessä on pyritty mahdollisuuteen arvioida tapahtuvien, vanhojen ja kaukokulkeutuneiden päästöjen osuuksia Itämeren yleisesti korkeahkoissa haitta-ainepitoisuuksissa. Malli sisältää kattavat kuukausittaiset tiedot Itämeren alueen ympäristöistä osien ollessa jaettuna valuma-alueisiin, meren osiin ja neljään ilmakehäosaan. Kemikaalin parametrit voidaan syöttää tai valita mukana tulevasta perinteisiä orgaanisia yhdisteitä sisältävästä tietokannasta. Mallinnus toimii simuloitiperiaatteella. Aika-askelta voidaan säätää tunnin ja vuorokauden välillä ja mallinnettavaa aikaväliä vapaasti vuosina ja vuoden osina. Saatuja arvoja voidaan tarkastella graafisesti usein eri tavoin.

BETR Global

BETR Global on koko maapallon $15^\circ \times 15^\circ$ -ruudukkona kuvaava ohjelmisto varsinkin pysyvien yhdisteiden laajojen alueiden käyttäytymisen ja kohtalon tutkimiseen.¹⁰⁴ Mallin ruutujen ympäristöolosuhteet on kerätty maantieteellisestä aineistosta, ja se huomioi ympäristön osien suhteen lisäksi esimerkiksi veden ja ilman virtaukset, lämpötilan sekä ilmakehän hydroksyyliiradikaalien kuukausittaiset keskiarvot, mahdollistaen näin vuodenaikojen vaihtelun huomioimisen. Mallille syötetään fugasiteettiperiaatteen vaatimat kemikaalin parametrit, arviot pysyvyydestä eri ympäristöissä ja maantieteellisesti sijoitetut arviot yhdisteen muodostumismääristä. Tuloksena saadaan ympäristöpitoisuudet mallin eri ruuduissa.

FATEMOD

Professori Jaakko Paasivirran kehittämää FATEMOD-mallia käsitellään tarkemmin luvussa 3.

Muita malleja

Erilaisten näkökulmien ja ympäristöjen huomioimiseksi on kehitetty runsaasti muitakin eri malleja. Myös raskasmetallien mallintaminen jakaumamalleilla on mahdollista,¹² mutta melko harvinaista. Useat muut mallityypit muistuttavat melko paljon jakaumamalleja, ja niistä eräiden liittäminen jakaumamallin osaksi saattaisi olla hyödyllistä. Pohjavesi voi olla merkittävä tekijä kemikaalien kulkeutumisessa maaperässä ja maaperästä, mutta jakaumamallit eivät tavallisesti juurikaan huomioi yhdisteiden käyttäytymistä pohjavedessä. Sen sijaan pohjavesien tutkimiseen käytetään usein itsenäisiä pohjavesimallikokonaisuuksia, kuten MT3DMS.¹⁰⁹ Samoin jätevedenpuhdistamoja on mallinnettu runsaasti; myös jätevesimallin liittäminen jakaumamallin osaksi voisi tietyissä tilanteissa olla kannattava ratkaisu.¹¹⁰

Muita enemmän tai vähemmän samankaltaisia ja jakaumamalliin liitettävissä olevia mallityyppejä on huomattava määrä: Pohjavesien ja vedenpuhdistamojen lisäksi mallinnuskohteina voivat olla esimerkiksi erilaiset vesistöt, ravintoketjut ja viljelysmaan torjunta-aineet. Lisää malleja ja mallinnussovelluksia käydään läpi liitteessä B.

2.3 Kehityssuuntia ja uusia mahdollisuuksia

Mallin käyttöarvolle on ensisijaisen tärkeää, että sitä tarvitsevat tahot pystyvät sitä käyttämään. Riittävän selkeän prosessin lisäksi soveltuvien parametrien on oltava riittävän helposti saatavilla. Tutkimuskäytössä parametrien selvittämiseen voidaan tarvittaessa käyttää aikaa. Jos mallinnusta sen sijaan käytetään esimerkiksi hätätilanteissa reagoinnin apuvälineenä, on tutkittavassa tilanteessa kemikaalimääristä luultavasti melko hyvä käsitys. Sen sijaan riittävän luotettavien kemikaali- ja ym-

päristöparametrien välitön saatavuus on tällöin äärimmäisen oleellista. Perinteisten pysyvien orgaanisten yhdisteiden ja muiden vastaavien haitta-aineiden lisäksi samoja mallinnusmenetelmiä voidaan soveltaa uusiinkin kemikaaliryhmiin yleensä hyvin helposti. Yhteiskunnan kehitys ja uusien potentiaalisten riskien sekä muiden vastaavien väestön huolenaiheiden jatkuva seuranta tarjoavat laajan kentän menetelmien käytölle ja saavutetun tiedon soveltamiselle.

Mallinnusmenetelmiä on vuosikymmenten mittaan pyritty kehittämään useisiin eri suuntiin, mutta yleisesti tärkeitä uusia mallinuksessa huomioitavia yksityiskohtia on löydetty suhteellisen vähän. Vaikka kemikaalikeskeisiä kulkeumamalleja on esitetty jakaumamalleja paremmaksi ratkaisuksi useisiin tilanteisiin¹¹¹ ja vastaavat mallit ovat runsaassa käytössä monissa muissa ympäristön tapahtumien mallinuksessa, ne eivät ole juurikaan vaikuttaneet jakaumamallien asemaan kemikaalien käyttäytymisen tutkimuksessa. Osa aiemmin arvioiduista jakaumamallien potentiaalisista kehityssuunnista on osoittautunut vaikutukseltaan rajallisiksi, osan pysyessä pitkiäkin aikoja vain toteutumattomina suunnitelmina.

1990-luvun lopulla esitettiin⁷¹ herkimpien parametrien tunnistamista tärkeäksi kehityssuunnaksi, jotta tutkimus voidaan kohdentaa eniten vaikuttaviin mallinnuksen yksityiskohtiin. Ratkaisuja tähän onkin kehitetty useisiin eri malleihin. Sen sijaan samassa yhteydessä tarkasteltua ajatusta pysyvien yhdisteiden kokonaisuudostumismääristä riippumattomista mallinnusmenetelmistä ei ole saatu sovellettua tehokkaasti käytäntöön. Myös kasvillisuuden huomioinnin on ennustettu¹ tarkentuvan mallinuksessa, mutta tätä ei ole toistaiseksi tapahtunut kovinkaan laajasti. Lumen ja jään ominaisuudet ja vaikutukset¹¹² on jätetty usein pois tarkastelusta, mutta Stocker *et al.*¹¹³ ovat esittäneet niiden muuttavan tuloksia merkittävästi ainakin globaalin mittakaavan mallinuksessa.

Kemikaalien lähteiden, kohtalon ja toksisten vaikutusten kvantitatiivisuuden roolin on ennustettu kasvavan.⁷⁶ Fugasiteettiperiaatetta on esitetty apuvälineeksi kemikaalin käyttäytymisen ja vaikutusten tutkimiseen myös eliöstössä. Samoin on pohdittu ajatusta fugasiteetin mittaamisesta ympäristössä pitoisuuksien sijaan. Yhteiskunnassa käytettävien kemikaalien lähteiden, kohtalon ja vaikutusten arviointi riittävällä tarkkuudella tulee edelleen vaatimaan eri tahojen yhteistyötä,

ja erilaisilla rakenteeseen perustuvilla arviointimenetelmillä ja fugasiteettimalleilla voidaan odottaa olevan kasvava rooli vähintään tutkimattomien ja uusien kemikaalien ongelmallisuuden kartoituksessa. Myös väestön toteutuvien altistusten ja vaikutusten suurempi arviointi on nimetty tarpeelliseksi kehityskohteeksi.¹¹⁴

Keskeinen kysymys aina mallintaessa on se, ovatko käytetyt mallit itse asiassa toimivia ja saadaanko niillä todellisuutta vastaavia tuloksia.⁷¹ Ideaalitulanteessa eri tavoin toteutetut täydelliset mallit antavat samoilla lähtötiedoilla samat, oikeita ympäristöpitoisuuksia vastaavat tulokset. Vaikka tarkkaan tulosten ja ympäristömittausten vastaavuuteen pyrkiminen ei ole tarkoituksenmukaista eikä tavoitteen saavuttaminen kovinkaan realistista, on saatavat tulokset silti pystyttävä osoittamaan käyttökelpoisen tarkoiksi. Mittaus- ja mallinnustulosten erot voivat kuitenkin vaihdella merkittävästi, eikä eri vaiheiden epävarmuuden lähteitä useinkaan saada tunnistettua kattavasti ilman suurta panostusta.⁷⁰

Uusien kokonaisuuksien kytkeminen olemassaoleviin malleihin on mahdollista ja tietyissä tilanteissa oletettavasti erittäin hyvin toimiva ratkaisu. Esimerkiksi lietteen sijoituksen huomioiva vedenpuhdistamomalli olisi kytkettävissä jakaumamallin ympäristöön useistakin kohdista, osan sisäänvirtaavista haitta-aineista hajotessa ja osan päätyessä suoraan vesistöön tai hyötykäytettävien lietteiden mukana maaperään. Samoin yleensä erillisenä käytettävät pohjavesimallit voisivat tietyissä tilanteissa täydentää ja tarkentaa jakaumamallia. Äärimmilleen vietynä jakaumamalli voisi toimia osana kokonaista ympäristömallinnusalustaa.¹¹⁵ Tämänkaltaisissa kehityssuunnissa saavutetaan uusia mahdollisuuksia, mutta menetetään jakaumamallien tyypillistä yksinkertaisuutta.

Useat hajoamistuotteita huomioivat menetelmät^{116,117} voivat käsitellä kerralla vain pientä määrää hajoamistuotteita. Vaikka tämä riittää monissa tilanteissa, dynamisemmalla mallitoteutuksella pystyttäisiin samassa mallinnuksessa tarkastelemaan mielivaltaista määrää jopa alkuperäisiä yhdisteitä suurempina pitoisuuksina esiintyviä⁴⁰ muuntumistuotteita. Parhaimmillaan näiden ominaisuudet voitaisiin arvioida suoraan kemiallisesta rakenteesta. Useampien erillisten yhdisteiden liittäminen samaan mallinnukseen sen sijaan helpottaisi muita tulosten perusteella tehtäviä analyysejä, kuten riskikartoituksia ja yhteisvaikutusten arviointeja.

Luku 3

FATEMOD-malli

Professori Jaakko Paasivirran 1990-luvulta alkaen kehittämä FATEMOD-ympäristökohtalomalli pohjautuu Mackayn esittämiin fugasiteettimallinnusperiaatteisiin. Mallia on testattu esimerkiksi taistelukaasujen pysyvyyden arviointiin¹¹⁸ ja torjunta-aineiden kaukokulkeutumisen tutkimiseen.³⁰ FATEMOD oli ensimmäinen malli, joka korjasi automaattisesti lämpötilan vaikutuksen yhdisteen Henryn lain kertoimeen, höyrynpaineeseen, vesi- ja oktanoliliukoisuuteen sekä hajoamisnopeuteen.³³ Lisäksi se huomioi happojen ja emästen dissosioitumisen vaikutusta tutkittavissa yhdisteissä. Mallin oheen on myös kerätty toimintaperiaatteiltaan liitteessä C esiteltyjä työkaluja yhdisteiden fysikaalis-kemiallisten parametrien laskennalliseen arvioimiseen sekä tietokanta lukuisten orgaanisten aineiden mallinnuksessa relevanteista ominaisuuksista (esimerkiksi Paasivirta ja Sinkkonen⁸⁸) ja etenkin Suomen ja lähialueiden ympäristöparametreista.

Useiden muiden kemikaalien ympäristökohtalomallien pyrkiessä jopa koko maailman kuvaamiseen tai hyvin tarkkaan yhden ympäristön osan kuvaamiseen, on FATEMOD melko yksinkertaisena kokonaisuutena hallittava ja toimintaperiaatteiltaan läpinäkyvä, integroitujen parametritietokantojen madaltaessa osaltaan käyttövaatimuksia. Vaikka vastaavia ominaisuuksia on kehitetty useisiin muihinkin malleihin, on FATEMOD toimintaperiaatteiltaan yhä käyttökelpoinen pohja mallinnukselle. Se voidaan helposti toteuttaa uudelleen modernimmaksi sekä kehittää edelleen uusia tärkeiksi ilmenneitä – ja mahdollisesti tärkeäksi ilmeneviä – yksi-

tyiskohtia huomioivaksi.

3.1 Mallinnusprosessi

FATEMOD-toteutusten ominaisuudet vaihtelevat jonkin verran. Tyypillisesti ympäristö on jaettu ilmaan, veteen, maaperään, pohja- ja suspendoituneisiin sedimentteihin, kaloihin sekä aerosoleihin. Ensimmäisellä ja toisella tasolla osia tarkastellaan erikseen, kolmannella tasolla suspendoituneet sedimentit ja kalat sisältyvät vesiosaan ja aerosolit ilmaan. Tarvittavat parametrit syötetään käsin tai valitaan tietokannasta. Ensimmäisellä tasolla asetetaan ympäristön sekä erillisellä ohjelmalla laskettujen lämpötilariippuvuusvakioiden perusteella korjatut kemikaalin ominaisuudet. Ympäristön osille lasketaan fugasiteettikapasiteetit, jotka korjataan tarvittaessa huomioimaan pH-arvo. Näiden suhteiden perusteella esitetään kemikaalimäärän jakauma.

Mackayn toisella tasolla ympäristön katsotaan olevan tasapainossa sisään- ja ulosvirtausten suhteen. Malli laskee ympäristön osille advektioiden sekä kemikaalin muodostumisen ja hajoamisen perusteella vakiintuvan tasapainon pitoisuustasot ja esitetään erilaisia arvioita esimerkiksi kemikaalin viipymästä sekä hajoamisen ja advektioiden vaikutusten osuudesta kemikaalin poistumiseen. Kolmannella tasolla ympäristön osat eivät ole keskenään tasapainossa, ja näiden välisille kemikaalin kulkeutumisprosesseille määritetään D -arvot. Nämä ympäristöosakohtaisiin virtauksiin yhdistämällä saadaan kemikaalin fugasiteetti-arvot vedessä, ilmassa, maaperässä ja pohjasedimenteissä. Fugasiteeteista lasketaan edelleen kemikaalin pitoisuudet, kulkeutumis- ja hajoamiset eri osissa. Lopuksi taulukoidaan arvoja yhdisteen poistumisesta tarkasteltavasta ympäristöstä.

3.2 Olosuhderiippuvuudet

Paasivirta esittää^{86,118,119} kiinteän ja nestemäisen aineen höyrönpaineiden P_S ja P_L lämpötilariippuvuuksien logaritmuotoisiksi Clausius-Clapeyronin yhtälöiksi

$$\log P_S = A_{P_S} - \frac{B_{P_S}}{T} \quad \text{ja} \quad (3.1)$$

$$\log P_L = A_{P_L} - \frac{B_{P_L}}{T}. \quad (3.2)$$

Höyrynpaineiden lämpötilariippuvuusvakiot $A_{P_{S/L}}$ ja $B_{P_{S/L}}$ saadaan haihtuville yhdisteille määrittämällä kiinteän aineen tai nesteen höyrynpaine eri lämpötiloissa tai yhden mitatun höyrynpaineen perusteella laskennallisesti arvioimalla. Heikosti haihtuville yhdisteille vakiot voidaan selvittää epäsuorasti kaasukromatografialla vertaamalla yhdisteitä höyrynpaineeltaan tunnettuihin näytteisiin. Kun vain kiinteän aineen höyrynpaine tunnetaan, vastaavat arvot alijäähtyneelle nesteelle saadaan sulamisentropiaa ΔS_f ja sulamispistettä T_M käyttäen yhtälöillä

$$A_{P_L} = A_{P_S} - \frac{\Delta S_f}{\ln 10 \cdot R} \quad \text{ja} \quad (3.3)$$

$$B_{P_L} = B_{P_S} - \frac{\Delta S_f \cdot T_M}{\ln 10 \cdot R}. \quad (3.4)$$

Myös vesiliukoisuuden S , oktanoli-vesi-jakaantumiskertoimen K_{OW} ja Henryn lain kertoimen H lämpötilariippuvuusyhtälöt ovat höyrynpaineen yhtälöitä vastaavasti

$$\log S = A_S - \frac{B_S}{T}, \quad (3.5)$$

$$\log K_{OW} = A_{K_{OW}} - \frac{B_{K_{OW}}}{T} \quad \text{ja} \quad (3.6)$$

$$\log H = A_H - \frac{B_H}{T}. \quad (3.7)$$

Henryn lain kertoimen lämpötilariippuvuusvakiot saadaan veteen niukkaliukoisille yhdisteille höyrynpaineen ja vesiliukoisuuden vakioiden perusteella yhtälöillä

$$A_H = A_{P_L} - A_S \quad \text{ja} \quad (3.8)$$

$$B_H = B_{P_L} - B_S. \quad (3.9)$$

Mallin joidenkin toteutusten mukana on myös työkaluja parametrien arvioimiseen yhdisteen rakenteen perusteella. Näiden käyttämiä menetelmiä höyrynpaineen vakioiden A_{PS} , B_{PS} , A_{PL} ja B_{PL} , vesiliukoisuuden vakioiden A_S ja B_S sekä oktanolivesi-jakautumiskertoimen vakioiden A_{OW} ja B_{OW} laskennalliseen arvioimiseen käydään läpi liitteessä C.

Vesiliuoksessa selkeästi happamia ja emäksisiä yhdisteitä tarkasteltaessa ympäristön pH vaikuttaa fugasiteettikapasiteetteihin. FATEMOD käyttää Trappin ja Matthieksen¹²⁰ mukaista dissosioitumisen käsittelyä, jolloin Hendersonin–Hasselbachin yhtälöä hyödyntävällä yhtälöllä

$$\Phi_{\text{pH}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = [1 + 10^{a(\text{pH} - \text{p}K_a)}]^{-1} \quad (3.10)$$

voidaan laskea dissosioitumattomien molekyylien osuus Φ tutkittavassa pH-arvossa. Tällöin $[\text{HA}]$ ja $[\text{A}^-]$ ovat dissosioitumattomien ja dissosioituneiden molekyylien konsentraatiot, a happamille yhdisteille 1 ja emäksisille -1, pH tarkasteltavan ympäristön arvo ja $\text{p}K_a$ tarkasteltavan yhdisteen happovakion mukainen. Dissosioituvan yhdisteen vesiliukoisuus riippuu suoraan ympäristön pH-arvosta, joten tähän osaksi pohjautuva veden fugasiteettikapasiteetti tulee korjata vastaamaan olosuhteita yhtälön

$$Z_{\text{w,pH}} = \frac{1/H}{\Phi_{\text{pH}}} \quad (3.11)$$

mukaisesti dissosioitumattomien molekyylien osuudella jakamalla. Happamien ja emäksisten yhdisteiden dissosioitumista mallinnuksessa tarkastellaan perusteellemmin liitteessä C.

Eri ympäristöosien hajoamisnopeuskorjaukset tehdään yhtälön

$$HL_{\text{corr}} = HL_{\text{ref}} \cdot y^{(T_{\text{HL}} - T)/10} \quad (3.12)$$

mukaan siten, että HL_{ref} on puoliintumisajan lähtöarvo, T_{HL} tämän mittauslämpötila, T vallitseva lämpötila, HL_{corr} lämpötilakorjattu puoliintumisaika ja y ympäristöosasta riippuvainen vakio, joka on ilmassa 1,2 ja muissa ympäristön osissa 2.

3.3 Käyttöedellytyksiä ja -kohteita

Erilaisia kulkeutumismalleja on kehitetty pitkälle ja niitä sovelletaan ensisijaisina menetelminä monissa ympäristön käyttäytymisen kysymyksissä.⁷² Jakaumamallien käyttö kemikaalien kulkeutumisen ja kohtalon arvioinnissa on kuitenkin edelleen usein perusteltua. FATEMOD:in yksinkertainen rakenne mahdollistaa käytön useantyyppisiin kohteisiin. Esimerkkeinä tästä mallia on sovellettu sekä matalampien pitoisuuksien kaukokulkeutumisen arviointiin mallintamalla toksafeenikomponenttien kulkeutumista Itä-Euroopasta Barentsinmerelle³⁰ että äkillisistä korkeista pitoisuuksista palautumisen ja reagoitotarpeiden arviointiin taistelukaasujen ja torjunta-aineiden pysyvyyksiä arvioimalla.¹¹⁸ Vaikka koko maapallonkin kattavan ympäristön koostaminen on mahdollista, on edelleenkin rajatun alueen tutkimiseen keskittyminen luultavasti palkitsevampi kehityssuunta.

Suomen paikallisten erityispiirteiden vaikutus mallin kehitykseen näkyy lämpötilariippuvuuksien huomioinnin lisäksi malliin kuuluvassa integroidussa parametritietokannassa, joka sisältää joukon valmiita ympäristötietoja eri Suomen osista sekä useista muista kehityksessä ja tutkimuksessa vuosien mittaan kuvatuista alueista. Lisäksi tietokannassa on melko kattavasti tarvittavia parametreja useista kemikaaleista, etenkin perinteisistä pysyvistä yhdisteistä. Tietokantaan ei kuitenkaan ole suoraan liitetty tallennettujen tietojen lähteitä. Sen sijaan näitä löytyy hajanaisesti eri julkaisuista ja sekalaisista muistiinpanoista, joten tallennettujen kemikaalien ominaisuuksien luotettavuuden selvittäminen voi vaatia jonkin verran ylimääräistä vaivannäköä.

Mallin ympäristöjä voidaan soveltaa halutuiksi ja mallin toteutusta kehittää mahdollistamaan myös uudentyyppisiä ympäristön osia. Mallin tähänastiset toteutukset kattavat laajennetun Mackayn tason 3, lisäten tähän ympäristön poikkeamista palautumiseen kuluvan ajan arvioinnin. Ajallisuus laajemmin toteuttamalla palautumisajan laskennassa pystyttäisiin kemikaalin lähteiden ajallisen vaihtelun lisäksi huomioimaan myös ympäristön olosuhteiden vaihtelu.

Mallissa toteutettu dissosioitumisen huomiointi on erittäin oleellinen ominaisuus joidenkin yhdisteryhmien tarkastelussa. Dissosioitumiskorjausten tarkkuus vaikut-

taisi kuitenkin suhteellisen rajalliselta, ja menetelmän soveltuvuus erilaisiin käyttökohteisiin voi vaatia varmennusta.³³ Lisäksi yhdisteen eri muotojen tai muuntumistuotteiden samanaikainen yksittäinen erottelu ei ole mahdollista. Mallia voidaan yleisesti kehittää ohjaamaan käyttäjää tekemään mahdollisimman laadukasta mallinnusta.⁷³ Helpottamalla parametrien lähteen tallentamista voidaan tietoja parametrien luotettavuudesta saada mukaan tuloksiin täysin ilman lisävaivaa. Samoin voidaan kehittää käytännössä automaattisia integroituja menetelmiä erilaisten epävarmuustekijöiden kartoittamiseksi.

Luku 4

Yhteenveto

Mahdollisesti haittavaikutuksia aiheuttavia kemikaaleja on esiintynyt ympäristössä antropogeenisina varsinkin teollistumisen jälkeen. Torjunta-aineet ovat tunnetuin ongelmia aiheuttanut kemikaaliryhmä, mutta niiden ja monien muiden perinteisten pysyvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet ovat pääasiassa kääntyneet laskuun onnistuneiden rajoitusten ja korvaavien vaihtoehtojen kehityksen myötä. Suuria määriä pysyviä yhdisteitä on kuitenkin kertyneenä toistaiseksi vakaasti esimerkiksi sedimentteihin, joista niitä olosuhteiden muuttuessa voi vapautua veteen vielä pitkänkin ajan kuluttua. Sen sijaan esimerkiksi yhdyskuntalähtöiset päästöt, eräänä tärkeänä komponenttinaan lääkeaineet muuntumistuotteineen, voivat kulkeutua jätevedenpuhdistamoidenkin läpi ympäristöön ja osoitetusti aiheuttaa haittavaikutuksia eliöstössä. Yhdyskuntalähtöisten haitta-aineiden ainemäärät ja moninaisuus kasvavat edelleen, ja useissa tapauksissa keskeiseksi nousevat myös eri yhdisteiden yhteisvaikutukset.

Laskennallista mallintamista käytetään useiden positiivisten ominaisuuksiensa vuoksi laajasti kemikaalien pitoisuuksien ja käyttäytymisen arviointiin. Käyttökelpoisten ja etenkin optimaalisten tulosten saavuttaminen vaatii käyttökohteelle parhaiten soveltuvan yksinkertaisuuden ja tarkkuuden tasapainon hakemista. Mackayn fugasiteettiperiaatteen mukaisia laskennallisia malleja on kehitetty varsinkin 1990-luvulta alkaen, ja erilaisia versioita on toteutettu etenkin laajojen alueiden ja koko maapallon mittakaavan kulkeutumisen mallintamiseen sekä yhdisteiden

käyttäytymisen erojen ja kaukokulkeutumispotentiaalien selvittämiseen. Mallien kehitys on jatkunut, mutta useat ennustetut kehityssuunnat eivät välttämättä ole toteutuneet vuosikymmenienkään kuluessa, tai ovat toteuduttuaan osoittautuneet täysin epäoleellisiksi. Kemikaalien ominaisuuksien on havaittu vaikuttavan tuloksiin selkeimmin, ja pienemmässä roolissa olevien ympäristön parametrien hyödyntämistä on pyritty kehittämään mahdollisimman tehokkaaksi.

Mackayn periaatteen mukaisten mallien on havaittu soveltuvan useisiin käyttökohteisiin. Vaikka uudet tilanteet ja kohteet vaativat aina riittävän soveltuvuuden arvioinnin, on perusperiaate havaittu kerta toisensa jälkeen hyväksi ja toimivaksi. Alueelliseen arviointiin sovelletaan usein kemikaalikeskeisiä kulkeutumismalleja. Tarkoitukseen optimoitua jakaumapohjaista mallia voidaan kuitenkin potentiaalisesti käyttää vähäisellä vaivalla yksittäisen päästölähteen, kuten teollisuuslaitoksen, yhdyskunnan aiheuttaman kuormituksen tai alueellisen onnettomuustilanteen muodostamien pitoisuuksien arviointiin. Varsinkin kaikkien olosuhteiden vapaalla muutettavuudella ajan suhteen voidaan mahdollistaa aitojen skenaarioiden kuvaaminen, ja ajallisten vaihteluiden mahdollisuus onkin toteutettu eri tavoin myös useisiin jakaumamalleihin.

Tulosten epävarmuuden arviointi on tärkeää. Mikäli mallinnetut pitoisuudet eivät vastaa ympäristöstä mitattuja, on tälle välttämättä olemassa selittäviä tekijöitä. Jakaumamallien laskentateholliset vaatimukset ovat kohtuulliset, joten erilaiset tulosten luotettavuudelle ja mallinnusprosessin kehittämiseksi kriittiset herkkyyksi- ja epävarmuusanalyysit ovat toteutettavissa tehokkaasti. Tarkempien mallinnuksen yksityiskohtien muuttaminen muusta kokonaisuudesta eristetyksi sen sijaan mahdollistaa suuremman erilaisten menetelmien toimivuuden ja erojen arvioinnin. Muuntumistuotteet samaan mallinnukseen liittämällä voidaan helpottaa kokonaiskuvan saamista ja lisäksi ”seostoksisuuden“ arviointia. Tietävästi menetelmiä puuttuvien lähtötietojen tai nykytilanteeseen johtaneen kehityksen mallintamiseen ei ole tutkittu laajasti. Näiden selvittäminen nykytilanteen ja tunnettujen muutosnopeuksien perusteella olisi mahdollista liittää osaksi kemikaalimallia.

Luotettavuuden lisäksi tärkeää on mallinnuksen ja tulosten ymmärrettävyys sekä hallittavuus, minkä vuoksi erilaisten oletettujen käyttäjien huomioiminen mallin

käyttöprosessien ja tulosten esittämisen suunnittelussa on ratkaisevan tärkeää. Itse pitoisuuksien lisäksi tavoitteena on usein selvittää myös arvioitujen pitoisuuksien vaikutuksia, ja ekotoksikologisten kartoitusten tekemisen suoraan mallinnuksen perusteella onkin oltava mahdollisimman yksinkertaista. FATEMOD on mahdollinen pohja laajasti eri sovelluskohteisiin sopivalle alueelliselle mallille, ja sen käyttöä, saavuttamia tuloksia ja menetelmää lämpötilan vaikutusten huomioimiseen on jo tarkasteltu ja arvioitu jonkin verran.

Laskennallinen mallintaminen on noidankehille altis menetelmä: Huonosti toteutettuna tulokset ovat heikkolaatuisia, mikä syö toiminnan uskottavuutta, jolloin tuleva panostus mallintamiseen voi negatiivisten kokemusten myötä vähentyä edelleen. Valveutunut luonnontieteiden harjoittaja tunnistaa kuitenkin jo arkielämässä ja yhteiskunnassa toistuvasti sellaisia kemikaalien käyttäytymiseen liittyviä kokonaisuuksia, joista voitaisiin saada helposti arvokasta lisätietoa hyvillä laskennallisilla menetelmillä. Hyvän menetelmän täytyy olla mukautettavissa mitä erilaisimpiinkin tilanteisiin ja yksityiskohtiin, ja hyvääkin menetelmää voi mielekkäästi käyttää ainoastaan jokainen, joka pystyy saavuttamaan sillä hyviä tuloksia ja ymmärtämään niiden merkityksen ja epävarmuuden.

II

Kokeellinen osa

Luku 5

FATEMOD-mallin kehittäminen

5.1 Tausta ja tavoitteet

Aiemmista FATEMOD-versioista voidaan erottaa kolme osiota: Mackayn alkupe-
räisen fugasiteettiperiaatteen mukainen jakaumamalli lämpötila- ja dissosioitumis-
korjauksilla, työkaluja yhdisteiden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien arvioin-
tiin sekä parametritietokanta. Aiemmat toteutukset ovat teknisten yksityiskohtien-
sa vuoksi vaikeita sekä muokata että laajentaa: esimerkiksi mallin erillisten ympä-
ristöosien määrää ei käytännössä voi muuttaa ja erilainen käyttöliittymä vaatisi
uudistuksia suureen osaan mallin ohjelmakoodista. Vanhojen versioiden jatko-
kehityksen ei arvioitu olevan kannattavaa, vaan tavoitteeksi otettiin kehittää mallis-
ta modernimpi versio pyrkien laadukkaamman tietotekniikan periaatteiden mukaiseen
toteutukseen.

Teknisen rakenteen huolellisella suunnittelulla mahdollistetaan mallin yksinkertai-
nen soveltaminen ja laajennettavuus erilaisiin ympäristöihin ja käyttötarkoituk-
siin. Useampien yhdisteiden samanaikaisella mallintamisella voidaan helpottaa esi-
merkiksi muuntumistuotteiden ja haitta-aineiden kokonaisvaikutusten arvioimista.
Työn aikana kehitettävien ominaisuuksien lisäksi tavoitteena oli tunnistaa poten-
tiaalisia myöhemmin lisättäviä toiminnallisuuksia ja pyrkiä valmistamaan mallin
rakenteeseen tarvittavat edellytykset näiden lisäämiseksi myöhemmin mahdolli-

simman vaivattomasti.

Aiemmissä versioissa mallinnus voidaan tarvittaessa suorittaa valitsemalla yhdiste ja olosuhteet valmiista tietokannoista ja syöttämällä yksi kemikaalin kokonaismäärä tai virtausnopeus. Tavoitteeksi otettiin kehittää tämän käyttötavan oheen vaihtoehto kokonaismäärän sijasta yksittäiseen ympäristöpitoisuuteen pohjautuvalle mallintamiselle. Käytettävyyden parantamiseksi edelleen pyrittiin varmistamaan myös mahdollisuus luoda helposti pelkistetympiä, vain kullekin käyttäjälle ja mallinnuskohteelle keskeisimpiä mallin parametreja esittäviä ohjelmaversioita.

5.2 Kehitetyn mallin ominaisuudet ja käyttö

Vastaavan toiminnan varmistamiseksi aiempien FATEMOD-versioiden mallinnusprosessi käytiin läpi ja rakennettiin soveltuvilta osin mahdollisimman samankaltaisena uuteen toteutukseen. Aiemman parametritietokannan sisältöä voidaan hyödyntää helposti uudessa malliversiossa, ja myös lämpötilakorjausmenetelmät voitiin ottaa käyttöön vastaavasti. Vanhat malliversiot määrittävät osan fugasiteetikapasiteeteista eri tasoilla eri tavoin, eivätkä kykene laskemaan kaikkien ympäristöosien pitoisuuksia kolmannella tasolla. Näissä kohdissa vanhaa toiminnallisuutta ei jäljitelty, vaan uusi malli laskee oletusarvoisesti ympäristöosien ominaisuudet samalla tavalla jokaisella tasolla. Myös aiempien versioiden dissosioitumiskorjauksissa havaittiin epäkohtia, joita korjattiin uuteen malliin. Liitteessä D on käyty läpi yksinkertaisen mallinnuksen toteuttamisen vaiheet uudella mallilla.

Mallin muokattavuutta havainnollistamaan toteutettiin vain tiettyjä ominaisuuksia tarvitsevalle mallintajalle kohdennettu yksinkertaisempi käyttöliittymäversio. Normaali-version käytettävyyttä on suuresti lisääntyneiden ominaisuuksien vuoksi vaikea vertailla aiempaan, mutta sen voidaan arvioida olevan vähintään yhtä hyvä. Useampien yhdisteiden sekä yhdisteen eri muuntumistuotteiden samanaikaisen mallintamisen edellytyksiä on parannettu ratkaisevasti kehittämällä yksinkertainen tapa yhdisteiden välisten reaktioiden määrittämiseen ja yhdisteiden kaikkien keskenään riippuvaisten muotojen kokonaismäärien tutkimiseen samanaikaisesti. Kemikaalien ja ympäristön parametrien yhteyteen taas voidaan dokumentoi-

da käytetyt tietolähteet suoraan mallinnustulokseen liitettäviksi. Tämä helpottaa tulosten ja mallinnuksen epätarkkuuksien tunnistamista, mikä puolestaan parantaa edellytyksiä laadukkaaseen mallinnukseen.⁷³

Uusi malliversio on selkeästi vanhoja modulaarisempi. Aiemmissä FATEMOD-versioissa käytetyt yhdisteiden ominaisuuksien arvioinnin työkalut ovat mallista irrallisia, ja näillä saadut tulokset on siirrettävä malliin manuaalisesti. Uudessa mallissa yksittäisiä osia ja mallinnuksen vaiheita voidaan muokata ja vaihtaa vaikuttamatta muiden osien toimintaan. Tämän ansiosta siihen olisi yksinkertaista luoda esimerkiksi ominaisuus kunkin fysikaalis-kemiallisen parametrin lähteen valitsemiseksi manuaalisesti syötetyn, tietokannasta haetun ja laskennallisesti yhdisteen rakenteesta arvioidun välillä. Uuden mallin rakenne sallii aiempaa vapaammin muokattavat mallinnuksen yksityiskohdat, kuten eri lämpötilan kullekin ympäristön osalle. Lisäksi aiempien kiinteiden arvojen sijaan esimerkiksi veden ja ilman tiheys lasketaan vallitsevien olosuhteiden perusteella. Samoin ympäristöissä ja ympäristöjen sisällä käyttäytymiseen voidaan helposti ottaa käyttöön uudentyyppisiä laskentamenetelmiä. Työssä kehitetty malli on tiettävästi myös ensimmäinen jakaumaympäristökohtalomalli, jossa ympäristöjä pystytään rakentamaan vapaavalintaisesta määrästä eri osia. Tämän ansiosta esimerkiksi pohjavesi voitaisiin liittää uuteen malliin yksinkertaisimmillaan lisäämällä tätä kuvaava ympäristöosa ja arvioimalla yhdisteiden siirtymisnopeusparametrit maan pintakerroksesta pohjaveteen.

Jo uutta mallia suunniteltaessa tunnistettiin useita mahdollisia kehityskohteita, kuten automaattinen täyden raportin luonti sekä herkkyys- ja virhelähdetarkastelu, joita ei kuitenkaan ehdittäisi toteuttaa tämän työn puitteissa. Malli kehitettiin siten, että näiden lisääminen tarvittaessa myöhemmin on mahdollisimman yksinkertaista. Samoin tulosten jälkikäsitteilyyn liitettävien lisäosien kehitys on tois- taiseksi sivuutettu, mutta raportointiin luotiin jo joitain erilaisia automaattisia taulukonluonti- ja tuloslistaustyökaluja. Toteuttamalla vapaavalintaisilla aika-askeleilla suoritettava mallinnus voitaisiin saavuttaa Mackayn neljättä tasoa vastaava ajallisuus. Lisäksi tällöin voitaisiin huomioida erilaiset muut ajalliset vaihtelut, kuten lämpötilan, tuulten ja hydroksyyli- ja radikaalien vuosi- ja päivätason vaihtelu sekä päästö- ja lämpö- ja hiilidioksidimäärien kehitys. Vaikka neljännen tason ajallisen mallintamisen las-

kentamenetelmät ovat selkeästi erilaisia kuin alempien tasojen, myös uuden tason lisäämiselle myöhemmin pystyttiin valmistelevaan hyvät tekniset lähtökohdat.

5.2.1 Tekninen toteutus

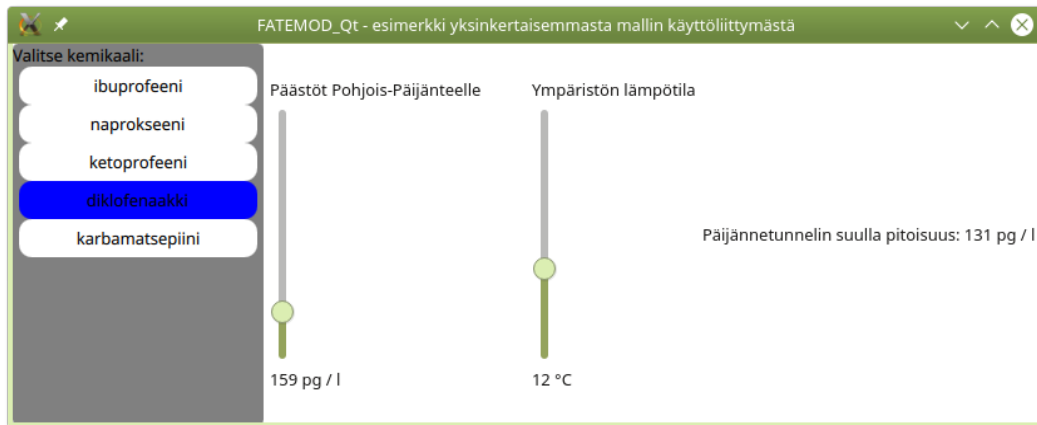
Uusi versio kehitettiin alusta alkaen C++-kielellä olio-ohjelmoinnin periaatteiden mukaisesti käyttäen Qt- ja eigen-kirjastoja. Mallin keskeisiksi teknisiksi osakokonaisuuksiksi voidaan käyttäliittymäosien lisäksi eritellä komponentit *Kemikaali*, *Ympäristöosa*, *Virtaus* sekä *Ympäristö*.

Käyttäliittymä

Kuvan 5.1 nykyisellä varsinaisella käyttäliittymällä ohjataan mallin sisempiä rakenteita ja toimintaa. Malliin on mahdollista toteuttaa tarpeen mukaan vähäisellä vaivalla erilaisia käyttäliittymiä erilaisille käyttäjille. Kuvassa 5.2 on esitetty luonnos yksinkertaisemmasta malliversiosta.



Kuva 5.1: Kehitetyn mallin täyden käyttäliittymän pääikkuna.



Kuva 5.2: Havainnekuva yksinkertaisemmasta mallin käyttöliittymästä.

Kemikaali

Kemikaali-kokonaisuudet sisältävät fysikaalis-kemialliset parametrit kustakin yhdisteestä ja laskevat näille mallinnuksen mukaiset lämpötilakorjaukset.

Ympäristöosa

Tietyyntyyppistä ympäristön osaa kuvaava *Ympäristöosa*-rakenne laskee osan tyyppin ja fyysisten ominaisuuksien perusteella fugasiteettikapasiteetin kullekin kemikaalille osassa. Aiempien malliversioiden kolmannen tason mukaisesti asetettiin maaperän osien normaaliksi koostumukseksi 50 % maa-ainesta, 30 % maaperän vettä ja 20 % ilmaa sekä sedimenttien koostumukseksi 20 % kiinteää ainesta ja 80 % vettä. Aiempiin toteutuksiin verrattuna ylempien tasojen mallinnuksen fugasiteettikapasiteetissa on tekninen ero: aiemmissa malleissa aerosolit yhdistetään kolmannella tasolla painotetulla keskiarvolla laskien ilmaan, ja vesieliöt sekä suspendoituneet sedimentit yhdistetään veteen. Uudessa mallissa nämä saadaan laskettua yksittäin ja kunkin tulokset pysyvät erillisinä kaikilla tasoilla. Tämän vuoksi uuden ja vanhojen mallien tulokset ovat lähtökohtaisesti vastaavia kolmannella tasolla. Ensimmäisen ja toisen tason tarkempi vastaavuus saadaan halutessa aikaan vaihtamalla uusi malli tarkastelemaan sisempiä osia omina kokonaisuuksinaan.

Virtaus

Virtaukset jakaantuvat kemikaalien muuntumis-, hajoamis- ja siirtymisvirtauksiin sekä väliaineiden virtauksiin ympäristön osien välillä. Muuntumis- ja hajoamisreaktiot voidaan valinnaisesti asettaa aiempien malliversioiden kaltaisesti lämpötilariippuvaisiksi. Sen lisäksi että malliin voi määrittää käsin mielivaltaisen määrän erilaisia virtauksia, aputyökalulla voidaan luoda puoliautomaattisesti Mackayn oletusarvoihin perustuvat kolmannen tason osien väliset siirtymät. Kunkin virtauksen osuutta kemikaalin kaikesta kulkeutumisesta voidaan vertailla mallinnustuloksen muiden virtausten osuuksiin.

Ympäristö

Ympäristö-kokonaisuudet sisältävät mallinnettavat ympäristön osat. Aiemmissä FATEMOD-versioissa mallinnettava ympäristö koostui kiinteästi neljästä tai seitsemästä osasta. Uudessa mallissa ympäristö voidaan rakentaa täysin vapaasti erityyppisistä osista. Osien välistä kemikaalin kulkeutumista kuvaavista D -arvoista koostetaan matriisi, joka ratkaistaan vakionopeuksisten virtausten suhteen. Tuloksena saadaan kunkin osan fugasiteettiarvo ja tästä edelleen kemikaalin pitoisuus.

5.3 Mallin soveltaminen

Tärkeimmiksi tämän työn puitteissa esiteltäviksi mallin ominaisuuksiksi arvioitiin vastaavuus aiempien malliversioiden tulosten kanssa, muuntumisketjut sekä vapaasti muokattavat ympäristöt. Eri tasojen tuloksia vertailtiin FATEMOD-versioiden kesken, jotta voitiin varmistaa uuden mallin toiminnan vastaavuus aiempien malliversioiden kanssa. Lisäksi tarkasteltiin eräitä mielenkiintoisia ideaalisia ja autenttisia muuntumisketjuista ja muokattavista ympäristöistä hyötyviä kemikaalien käyttäytymisen skenaarioita.

5.3.1 Perustoiminnan vertailu aiempaan FATEMOD-versioon

Mallin versioiden vastaavuuden todentamiseksi suoritettiin yksinkertaiset p,p' -DDT- ja pentakloorifenolimallinnukset aiemmalla ja kehitetyllä mallilla. Ympäristönä käytettiin kaukokulkeutumismallinnuksen³⁰ pohjoista Keski-Suomea. Eri tasojen tulokset esitetään taulukoissa 5.1 ja 5.2 ja laajempia parametritietoja liitteessä E.

Kemikaalimäärinä käytettiin vanhaan FATEMOD-tietokantaan tallennettuja mielivaltaisia ympäristöjen oletusarvoja. Ensimmäisellä tasolla kemikaalin kokonaismäärä oli 10 t, toisella tasolla sisäänvirtaus 6 kg/h ja kolmannella virtaukset 6,3 kg/h ilmaan, 884 g/h veteen ja 5850 kg/h maahan. Vanhojen FATEMOD-versioiden käyttämät D -arvot eroavat jonkin verran Mackayn alkuperäisistä¹ esimerkkiarvoista. Tämän vuoksi kolmannen tason mallinnusparametreja optimoitiin erikseen aiempien FATEMOD-versioiden D -arvoja mahdollisimman hyvin vastaaviksi.

Vertailutulokset mallinnettiin web-pohjaisella vuoden 2009 versiolla, jonka havaittiin käyttävän virheellistä matemaattisen vakion arvoa höyrynpainelaskujen alkuvaiheessa. Tulosten vastaavuuden saavuttamiseksi myös uusi malli asetettiin tässä mallinnuksessa käyttämään väärää vakiota. Tämän havaittiin olosuhteista riippuen muuttavan pitoisuuksia noin 20 %, ilmassa matalammiksi ja muualla korkeammiksi. Uusi malli laskee vedelle lämpötilasta riippuvan tiheyden ja ilmaosan tiheyttä laskettaessa käyttää tarkempaa kaasuvakion arvoa sekä normaalitilan mukaista ilmanpainetta (1 bar) eikä normaali-ilmakehää (1 atm). Molemmat käyttävät kuitenkin ilmalle vakiotiheyttä, eikä kemikaalien ympäristökohtaloa mallintaessa ole yleensä ollut tarpeen huomioida esimerkiksi ilmankosteuden vaihteluita. Lähinnä nämä tarkennukset luovat ensimmäisen tason p,p' -DDT-tuloksiin suuruusluokaltaan enimmillään promillen kymmenesosien eroja. Koska advektio ilmasta on mallinnetussa tilanteessa tärkein poistumisreitti, kertautuu ilman tiheyden vaikutus toisella tasolla noin promillen eroiksi. Toisen ja kolmannen tason erojen välinen muutos syntyy ympäristöosien välisten siirtymien D -arvoista, joista osa on laskettu malliversioissa hieman eri parametrein.

Taulukko 5.1: Tasojen I, II ja III DDT-mallinnukset pohjoisessa Keski-Suomessa

Pitoisuus (g/l)		ilma	vesi	maaperä	sedimentit	susp.	kala
Taso I 10 t	Vanha	$1,60 \cdot 10^{-13}$	$2,19 \cdot 10^{-11}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$
	Uusi	$1,60 \cdot 10^{-13}$	$2,19 \cdot 10^{-11}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$
Taso II 6 kg/h	Vanha	$1,01 \cdot 10^{-12}$	$1,38 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$9,19 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$
	Uusi	$1,01 \cdot 10^{-12}$	$1,38 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$9,19 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$
Taso III 5,9 t/h	Vanha	$1,40 \cdot 10^{-11}$	$9,84 \cdot 10^{-7}$	0,0864	0,0138	-	0,0540
	Uusi	$1,40 \cdot 10^{-11}$	$9,97 \cdot 10^{-7}$	0,0864	0,0144	0,0471	0,0547

Pentakloorifenolimallinnuksissa nähdään kertaluokkia DDT-tuloksia suurempia eroja, jotka syntyvät varsinkin dissosioitumiskorjausten eroista. Lisäksi vanha malli toimii ensimmäisellä tasolla yksittäisten osien mukaisesti, mutta uusi käyttää maaperässä maa-aineksen, ilman ja veden mukaisia menetelmiä. Päinvastoin kuin aiemman version tuloksissa, uuden mallin tuloksissa voidaan kuitenkin havaita maaperään päätyvän happaman yhdisteen määrän lisääntyvän maaperän pH:n noustessa, mikä on selvästi oikeansuuntainen vaikutus. Tarkempi perustelu uuden dissosioitumiskorjausmenetelmän oikeellisuudelle käydään läpi liitteessä C. Mallinnettujen pentakloorifenolipitoisuuksien voidaan kuitenkin todeta olevan keskenään samansuuntaisia ja valtaosan yhdisteen kokonaismäärästä sijoittuvan molemmilla mallinnustulossarjoissa samoihin osiin. Laskentamenetelmien selkeiden toimintaerojen lisäksi laskentamenetelmien keskenään erilaiset tekniset yksityiskohdat ja epätarkkuudet saavat aikaan vähäisen määrän tulosten välisistä poikkeamista.

Taulukko 5.2: Tason I pentakloorifenolimallinnuksia eri olosuhteissa pohjoisessa Keski-Suomessa

Pitoisuus (g/l)		ilma	vesi	maaperä	sedimentit	susp.	kala
pH _W 4,9	Vanha	$1,52 \cdot 10^{-12}$	$8,15 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$
	Uusi	$2,84 \cdot 10^{-12}$	$1,26 \cdot 10^{-10}$	$1,4301 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,91 \cdot 10^{-6}$
pH _S 4,9	Vanha	$8,39 \cdot 10^{-14}$	$9,00 \cdot 10^{-9}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$9,72 \cdot 10^{-8}$	$7,39 \cdot 10^{-8}$	$8,59 \cdot 10^{-8}$
	Uusi	$2,83 \cdot 10^{-12}$	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$1,4271 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$
pH _W 6,5	Vanha	$2,02 \cdot 10^{-13}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$
	Uusi	$2,83 \cdot 10^{-12}$	$2,50 \cdot 10^{-9}$	$1,4271 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$
pH _S 5,5	Vanha	$5,95 \cdot 10^{-14}$	$6,38 \cdot 10^{-9}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$6,89 \cdot 10^{-8}$	$5,24 \cdot 10^{-8}$	$6,09 \cdot 10^{-8}$
	Uusi	$2,83 \cdot 10^{-12}$	$2,50 \cdot 10^{-9}$	$1,4272 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$

5.3.2 Vertailu kaukokulkeutumisartikkeliin

Pitkien matkojen kaukokulkeutumista on tutkittu ketjuttamalla peräkkäin useiden FATEMOD-ympäristöjen tuloksia.³⁰ Kustakin ympäristöstä muodostuvaa poistuvan advektion pitoisuutta on käytetty seuraavan ympäristön sisääntulevan advektion pitoisuutena, ja näin on esitetty torjunta-aineina käytettyjen toksafeenien kulkeutumista Keski-Aasiasta Barentsinmerelle asti. Kolmen eri toksafeenikongeneerin (Parlar 26, Parlar 50 ja Parlar 62) Barentsinmerellä toteutuvat pitoisuudet laskettiin alkuperäisessä tutkimuksessa korkeiden ja matalien käyttömäärien tilanteissa.

Kaukokulkeutumismallinnuksen korkeiden käyttömäärien tilanne rekonstruoiitiin uudella FATEMOD-versiolla toiminnan vertailemiseksi laajemmassa mittakaavassa. Kolmannen tason osienvälisissä D -arvoissa pyrittiin käyttämään uuden mallin oletusarvoja. Kuitenkin sademäärä, diffuusio- ja sedimentoitumisnopeudet sekä viimeisen ympäristön aerosolien laskeutumisnopeus valittiin tulosten vastaavuuden parantamiseksi vanhan mallinnuksen mukaisiksi. Samoin esimerkiksi kaloja kuvaavien osien lämpötilana pidettiin muun ympäristön lämpötila, vaikka uusi malli mahdollistaisi osien lämpötilan säätämisen yksittäin. Uudet ja alkuperäiset tulokset sekä näiden erot esitetään taulukossa 5.3 ja kunkin ympäristön advektiomäärät liitteessä E. Näistä nähdään, että uuden mallin tulokset vastaavat pidemmällekkin sovellettuina hyvin vanhan malliversion arvoja ja osienväliset D -arvot saadaan tarvittaessa aiempia malleja vastaaviksi.

Taulukko 5.3: Toksafeenimallinnuksen alkuperäiset ja uudet tulokset kulkeutumisketjun loppupisteessä Barentsinmerellä³⁰

Pitoisuus (g/l)		ilma	vesi	maa	sedimentit	kala
Parlar 26	Alkuperäinen	$2,15 \cdot 10^{-14}$	$4,02 \cdot 10^{-12}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$5,14 \cdot 10^{-9}$	$7,26 \cdot 10^{-8}$
	Uusi	$2,15 \cdot 10^{-14}$	$3,98 \cdot 10^{-12}$	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$5,20 \cdot 10^{-9}$	$7,19 \cdot 10^{-8}$
Parlar 50	Alkuperäinen	$3,31 \cdot 10^{-14}$	$3,08 \cdot 10^{-11}$	$4,77 \cdot 10^{-8}$	$3,44 \cdot 10^{-8}$	$4,84 \cdot 10^{-7}$
	Uusi	$3,31 \cdot 10^{-14}$	$3,05 \cdot 10^{-11}$	$4,70 \cdot 10^{-8}$	$3,49 \cdot 10^{-8}$	$4,80 \cdot 10^{-7}$
Parlar 62	Alkuperäinen	$1,44 \cdot 10^{-14}$	$8,98 \cdot 10^{-12}$	$8,91 \cdot 10^{-9}$	$8,29 \cdot 10^{-9}$	$1,89 \cdot 10^{-7}$
	Uusi	$1,45 \cdot 10^{-14}$	$8,91 \cdot 10^{-12}$	$8,80 \cdot 10^{-9}$	$8,33 \cdot 10^{-9}$	$1,87 \cdot 10^{-7}$

5.3.3 DDT ja muuntumistuotteet

Malliin kehitettyä muuntumistuotteiden käsittelyä havainnollistettiin kuvaamalla DDT:n ja kahden tämän muuntumistuotteen käyttäytymistä tavallisessa pohjoista Keski-Suomea mukailevassa ympäristössä sekä 500 kilometrin kulkeutumista oletetun merialueen yli noin 15 °C kylmemmälle napa-alueelle. DDT:n käyttömäärä mallinnuksessa oli 100 kg/h, joka kohdistui maaperäosaan. Oletettiin p,p' -DDT:n häviävän vain muuntumalla ja muuntumisen tapahtuvan p,p' -DDD:ksi sekä p,p' -DDE:ksi, kummaksikin yhtä nopeasti. Yksittäisten muuntumisreaktioiden puoliintumisajat oletettiin näin kaksinkertaisiksi FATEMOD-tietokannassa p,p' -DDT:n hajoamiselle määritetystä. Muuntumisten puoliintumisajoiksi asetettiin 25 °C:n lämpötilassa ilmassa 34 000 h ja muualla 110 000 h kummallekin reaktioista p,p' -DDT \rightarrow p,p' -DDD sekä p,p' -DDT \rightarrow p,p' -DDE ja p,p' -DDE:n sekä p,p' -DDD:n hajoamisen puoliintumisajoiksi p,p' -DDT:n hajoamisen mukaisesti ilmassa 17 000 h ja muualla 55 000 h.

Tasapainotilan mukainen tulos esitetään kaukokulkeutumisen kannalta keskeisimmiltä osin taulukossa 5.4 ja tarkempia yksityiskohtia liitteessä E. Toisen ja kolmannen tason tulosten suurehkoja eroja voidaan selittää helposti vertailemalla virtauksien D -arvojen ja toteutuvien ainemäärävirtojen suuruuksia. Kolmannella tasolla kemikaalin suhteellisen hidas siirtyminen maaperästä muihin ympäristön osiin ja suhteellisen nopea palaaminen ilmasta maahan painottaa kemikaalin sijoittumista maaperään. Varsinkin toisen tason tuloksissa voidaan havaita viitteitä potentiaalista rikastua kylmemmille leveyspiireille, mikä on useilla pysyvillä yhdisteillä tunnettu ilmiö.⁷⁹ Toisen ja kolmannen tason tuloksissa voidaan myös havaita fugasiteettikapasiteettien ja yhdisteiden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien aikaansaamat muuntumistuotteiden pitoisuuserot. On huomioitava, että esitetyt tulokset perustuvat oletusarvoilla tehtyihin pelkistettyihin laskuihin ja jättävät lisäksi huomiotta esimerkiksi jään ja lumen vaikutuksen fugasiteettikapasiteettiin. Tuloksiin tuleekin suhtautua vain muuntumisreaktioiden ja muuntumistuotejakaumien mallintamista havainnollistavina esimerkkeinä.

Taulukko 5.4: DDT:n kulkeutuminen ja muuntuminen eri lämpötila-alueista koostuvassa ympäristössä

Pitoisuus (g/l)	ilma	vesi	maa	ilma #2	meri	ilma*	maa*
Taso II DDT	$2,01 \cdot 10^{-9}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-9}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$2,09 \cdot 10^{-9}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$
DDD	$7,95 \cdot 10^{-10}$	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$7,98 \cdot 10^{-10}$	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$8,29 \cdot 10^{-10}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$
DDE	$2,53 \cdot 10^{-9}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-9}$	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$2,64 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$
Taso III DDT	$2,85 \cdot 10^{-10}$	$5,31 \cdot 10^{-6}$	1,35	$1,29 \cdot 10^{-11}$	$4,78 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-11}$	$5,16 \cdot 10^{-2}$
DDD	$2,70 \cdot 10^{-10}$	$2,72 \cdot 10^{-6}$	0,610	$2,37 \cdot 10^{-11}$	$4,67 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-11}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$
DDE	$3,33 \cdot 10^{-9}$	$3,07 \cdot 10^{-6}$	0,606	$9,89 \cdot 10^{-10}$	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-10}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$

Ilma #2 meren yläpuolinen ilmatila, ilma* kylmemmän alueen ilmatila ja maa* kylmemmän alueen maaperä.

5.3.4 Lääkeaineet Päijänteellä

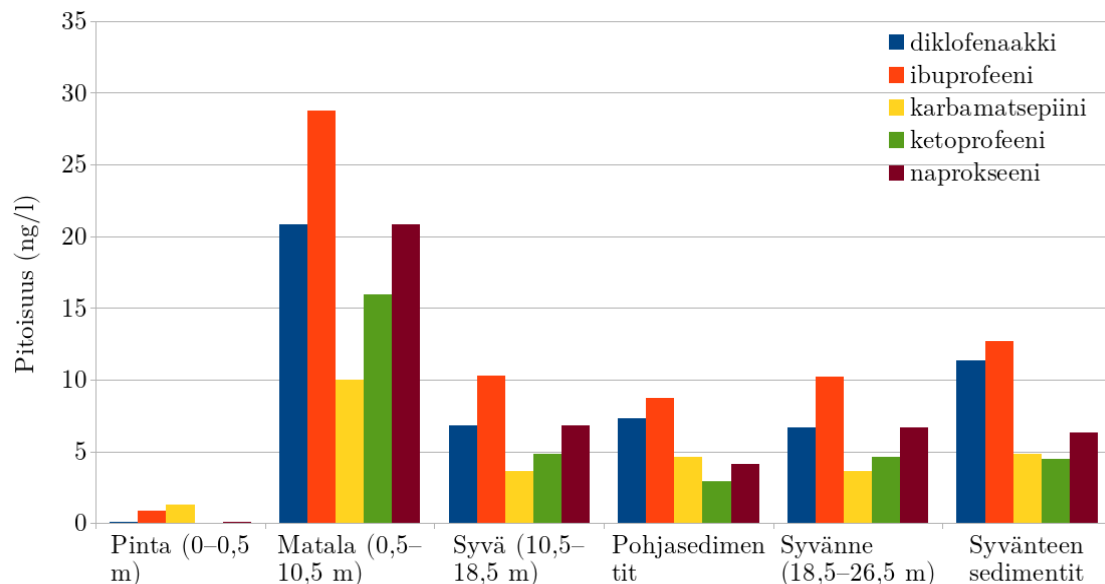
Mallinnettiin Lindholm-Lehdon *et al.*¹²¹ tutkimia lääkkeitä Päijänteellä. Mittauksissa tutkittujen lääkeaineiden pitoisuudet yhdyskuntajätevedenpuhdistamon ulosvirtauksessa vaihtelivat tyypillisesti kymmenistä nanogrammoista muutamaan mikrogrammaan litrassa ja purkupuutkesta lähimmän järiveden mittauspisteen pitoisuuskeskiarvot olivat välillä 6,3–180 ng/l.

Mallinnuksessa tarkasteltiin varsinkin Nenäinniemen edustaa, joka jaettiin pintaan, matalalla olevaan ja syvällä olevaan vesikerrokseen sekä syvänteeseen. Alueelle laskeva jätevedenpuhdistamon purkupuutke sijoitettiin matalalla olevaan vesikerrokseen. Lisäksi alueen pohjalle ja erikseen syvänteen pohjalle asetettiin sedimenttiosat. Muu Päijänne jaettiin tämän alueen pohjois- ja eteläpuolisiin vesialueisiin siten, että eteläpuolelle jäävät osat arvioitiin noin 10 % pohjoisia osia suuremmiksi. Lääkeainepitoisuudet valittiin heinäkuun 2013 lopussa mitattuja arvoja mukaillen siten, että Pohjois-Päijänteelle asetettiin muodostuvaksi lisäksi kymmenesosa Nenäinniemen purkupuutken lääkeainepitoisuuksista.

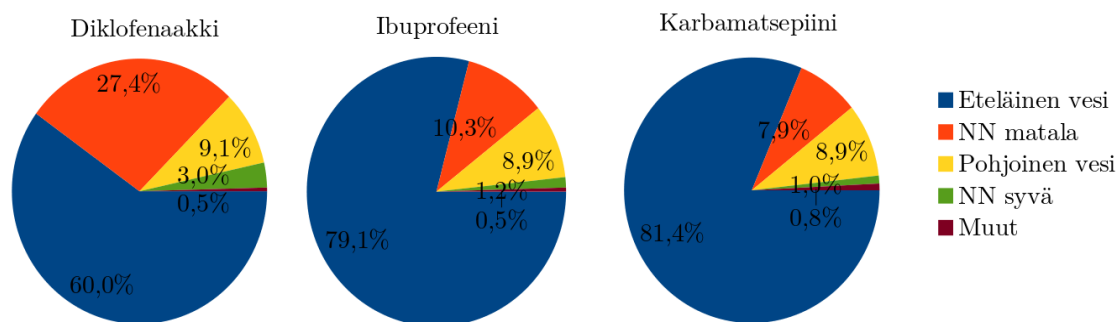
Nenäinniemen edustan veden pintakerroksessa puoliintumisaikoina käytettiin kirjallisuusarvoja mukaillen karbamatsepiinille 200 h,¹²² ibuprofeenille 36 h ja ketoprofeenille 2 h¹²³ sekä naprokseenille ja diklofenaakille 4 h.¹²⁴ Muiden vesiosien puoliintumisaikoina käytettiin vähäisemmän auringonvalon huomioimiseksi aluksi kymmenkertaisia puoliintumisaikoja. Alustavien tulosten perusteella vastaavuus mitattujen arvojen kanssa parani kuitenkin jonkin verran, kun puoliintumisaajat

nostettiin veden pintakerroksen puoliintumisaikoihin verrattuna kaksisataakertaisiksi. Hajoaminen sedimenteissä arvioitiin osien tilavuuksien ja yhdisteiden jakaumien perusteella merkitykseltään vähäiseksi, ja hajoamisen puoliintumisajaksi asetettiin kullekin yhdisteelle 20 000 tuntia. Tarkasteltavan alueen läpi kulkeva vesimääräksi arvioitiin aluksi noin kymmenesosa kaikesta pohjoispuolelta etelään virtaavasta vedestä, mutta myös tätä arvoa laskettiin alustavien tulosten perusteella noin kahdeskymmenesosaan.

Nenäinniemen edustan tulokset esitetään kuvassa 5.3, kolmen lääkeaineen kokonaismäärän jakaumat kuvassa 5.4 sekä kaikkien ympäristön osien ominaisuudet ja mallinnetut pitoisuudet liitteessä E. Mitattujen pitoisuuksien suurehkoista vaihteluista nähdään, että tilanne vastaa vain rajoitetusti Mackayn kolmannen tason mukaista tasapainotilaa. Kuitenkin tasapainotilan voidaan arvioida kuvaavan riittävän hyvin pitoisuuksien tyypillisiä arvoja. Pitoisuudet muissa kuin kuvan 5.3 ympäristön osissa ovat kertaluokkia näitä pienempiä: yhdisteiden pieni höyrynpaine vähentää niiden poistumista vedestä ilmaan ja tarkemmalta Nenäinniemen alueelta eteenpäin siirryttäessä pitoisuudet laimenevat huomattavasti. Lisäksi ympäristöön ei ole kuvattu tarkastelualueen alapuolelle enempää päästölähteitä.



Kuva 5.3: Viiden lääkeaineen mallinnetut pitoisuudet Nenäinniemen edustalla.



Kuva 5.4: Diklofenaakin, ibuprofeenin ja karbamatsepiinin jakautuminen lääkeainemallinnuksen eri ympäristöisiin.

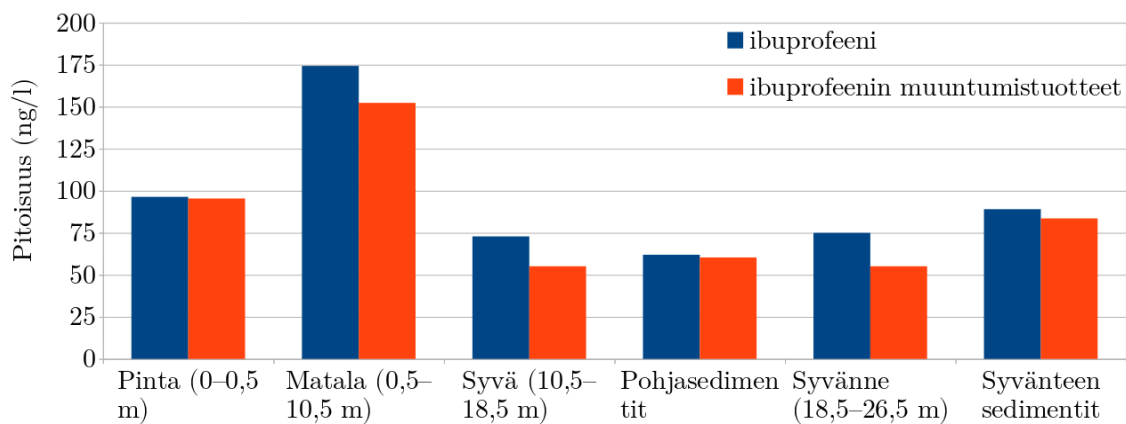
Eri vesikerrosten pitoisuuksiin vaikuttaa suuresti kerrostenvälisen sekoittumisen nopeus; tässä mallinnuksessa eroteltujen vesikerroksien asetettiin sekoittuvan keskenään hieman yli kuukauden aikana. Kuvan 5.3 pitoisuuksien nähdään olevan kertaluokkaa mitattuja pienempiä. Virtausten turbulentsuutta ja hitaammin virtaavia alueita kuvaamaan luotiin erillinen osa, jonka kautta valtaosa pintavedestä asetettiin laskennallisesti kulkemaan ja palaamaan uudelleen Nenäinniemen edustalle. Tällä ei kuitenkaan havaittu olevan merkittävää vaikutusta tuloksiin.

Tarkasteltiin erikseen ibuprofeenia siten, että tämän rinnalle lisättiin ibuprofeenin muuntumistuotteita¹²¹ kuvaava mallinnettava kemikaaliryhmä, joka kykenee muuntumaan myös takaisin ibuprofeeniksi. Ibuprofeenin lisäksi jätevedenpuhdistamon purkuputkesta oletettiin vapautuvan viisinkertainen pitoisuus erilaisia muuntumistuotteita, mikä vastaa joitain prosentteja puhdistamon sisään- ja ulosvirtausten ibuprofeenimäärien¹²¹ erotuksista. Näiden muuntumisnopeus ibuprofeeniksi asetettiin ensin samaksi kuin ibuprofeenin hajoamiselle asetettu, mutta mallinnus- ja mittaustulosten suhteen perusteella puoliintumisaika nostettiin kymmenkertaiseksi 360 tuntiin. Tämä paransi tulosten vastaavuutta selkeästi.

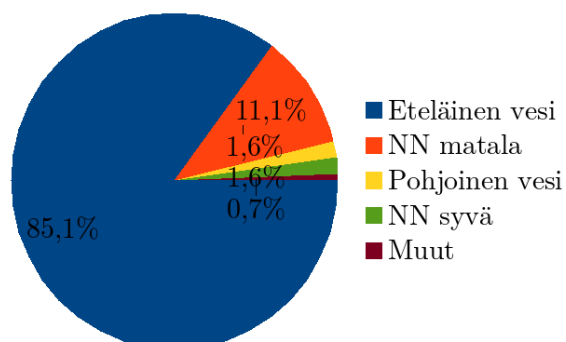
Kuvissa 5.5 ja 5.7 esitetään tulokset muuntumisreaktioilla sekä muuntumisreaktioilla ja erillisellä kiertäviä virtauksia kuvaavalla osalla sekä kuvissa 5.6 ja 5.8 jakaumat näissä tilanteissa. Muuntumistuotteiden voidaan havaita muuttavan tuloksia selkeästi lähemmäs kohti mittauksia. Lisäksi kiertäviä virtauksia kuvaavan osan ibuprofeenipitoisuudet ovat merkittävästi lähtöosaa korkeampia. Kierto-osa käyttää melko mielivaltaisia parametreja ja saavuttaa epätodennäköisen korkean

pitoisuuden. Nähdään kuitenkin, että tämänkaltaiset poikkeamat virtauksissa sekä muuntumistuotteiden muuntuminen takaisin tutkittavaksi yhdisteeksi tai muu samankaltainen yhdisteen tilapäisesti mittauksilta peittävä ilmiö ovat mahdollisia osaselityksiä päästölähteen yläpuolisille korkeammille pitoisuuksille. Toisaalta kiertävän virtauksen kaltainen vaikutus ilmenee myös silloin, kun muuntumistuotteet tulevat virtausten mukana kauempaa ylävirralta.

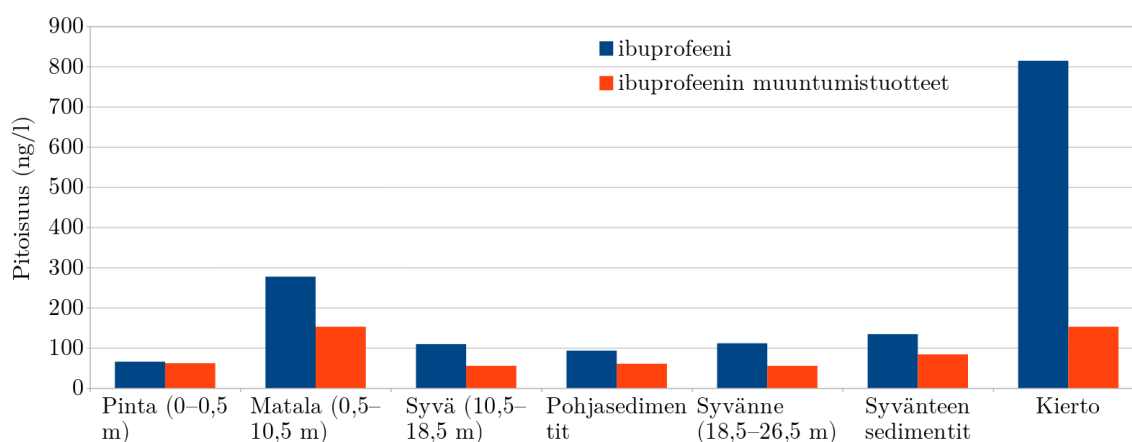
Esimerkkilaskuihin valitulle ibuprofeenille takaisinmuuntumista ei tiettävästi ole erikseen osoitettu merkittäväksi prosessiksi. Tulosten perusteella havaitaan kuitenkin, että ainakin tiettyjä lääkeaineita laskennallisesti tarkasteltaessa muuntumisreaktioiden¹²⁵ ja neliosaista jakaumamallia tarkempi ympäristön yksityiskoh- tien huomioiminen vaikuttaa välttämättömältä. Mallinnetuissa tuloksissa nähdään myös kokonaiskuvan tärkeydestä kertova monille ympäristön haitta-aineille tyypil- linen^{40,125} tilanne, missä mitatun haitta-ainepitoisuuden lisäksi havaitsematta jää suurempi määrä muuntumistuotteita, joista osa voi olosuhteiden vaikutuksesta muuntua myöhemmin myös takaisin alkuperäiseksi yhdisteeksi.



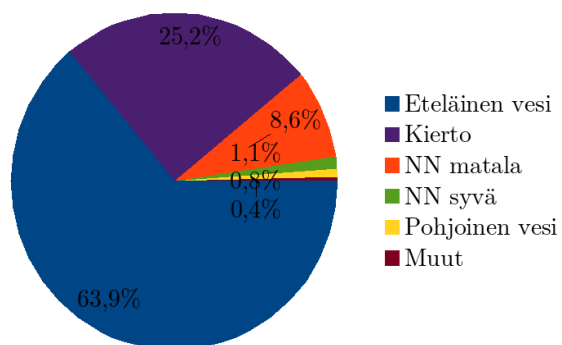
Kuva 5.5: Ibuprofeenin pitoisuudet muuntumistuotteellisen lääkeainemallinnuksen eri ympäristöosissa.



Kuva 5.6: Ibuprofeenin jakautuminen muuntumistuotteellisen lääkeainemallinnuksen eri ympäristöisiin.



Kuva 5.7: Ibuprofeenin jakautuminen muuntumistuotteellisen ja kiertävävirtauksisen lääkeainemallinnuksen eri ympäristöissä.

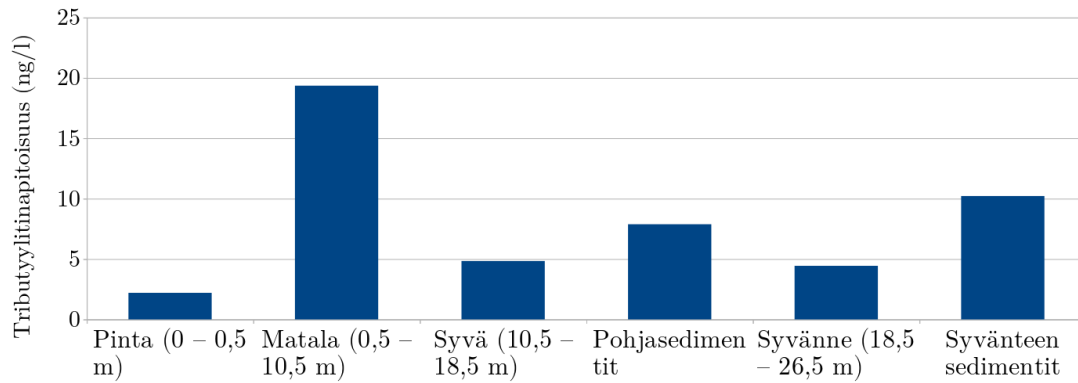


Kuva 5.8: Ibuprofeenin jakautuminen muuntumistuotteellisen ja kiertävävirtauksisen lääkeainemallinnuksen eri ympäristöisiin.

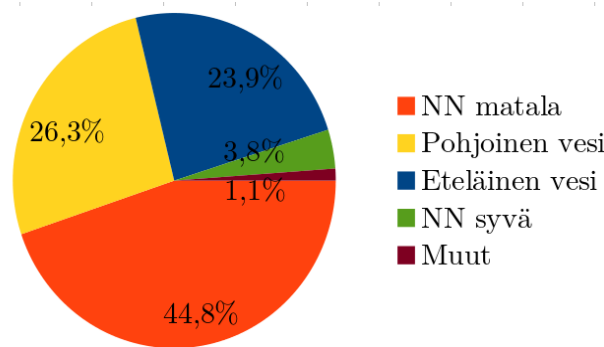
5.3.5 Organotinat Päijänteellä

Päijänteen alueella mitattuja¹²⁶ järviveden butyylytinojen yhteispitoisuuksia välillä 0,1 – 25 ng/l pyrittiin toistamaan mallintamalla. Ympäristönä käytettiin aiemmassa lääkeaineiden mallinnuksessa käytettyä osiin jaettua Päijänteen aluetta. Butyylytinalajien välisten muuntumisnopeuksien puuttuessa tarkasteltiin kaikkia butyylytinoja tributyylitinaoksidina, jonka puoliintumisajaksi vedessä oletettiin 10 päivää¹²⁷ ja tämän perusteella sedimenteissä 100 päivää. Malliin on hahmoteltu mahdollisuutta puuttuvien tietojen automaattiseksi selvittämiseksi. Tätä ei ole kuitenkaan vielä toteutettu toiselle ja kolmannelle tasolle, joten sopivia päästömääriä haettiin näitä manuaalisesti varioimalla.

Organotinojen pitoisuudet tarkemmin erotellun Nenäinniemen vesialueiden ulkopuolella ovat kertaluokkia pienempiä. Tähän vaikuttavat varsinkin yhdisteiden alhainen höyrynpaine ja malliympäristössä tapahtuva suuri laimenema, kun Nenäinniemeltä laskeva vesi sekoittuu eteläiseen Päijänteeseen. Organotinojen muualta kuin jätevedenpuhdistamoista tulevien päästöjen osuus on mahdollisesti jonkin verran suurempi kuin lääkeaineilla.¹⁴ Tätä huomioitiin päästöarvoja etsittäessä siten, että Pohjois-Päijänteelle laskevaksi päästömääräksi arvioitiin kolmasosa jätevedenpuhdistamolta vapautuvasta pitoisuudesta. Kuvan 5.9 pitoisuudet saatiin mallinnuksen tuloksiksi, kun Pohjois-Päijänteelle muodostuvaksi pitoisuudeksi asetettiin 1 g/h ja Nenäinniemelle 3 g/h. Kerrostenväliselle sekoittumiselle valitut nopeudet vaikuttavat merkittävästi myös organotinojen pitoisuuseroihin eri vesikerrosten välillä. Tributyylytinaoksidin jakauma osien välillä on esitetty kuvassa 5.10 ja tarkemmat esitettyjen osien ominaisuudet sekä mallinnetut pitoisuudet liitteessä E.



Kuva 5.9: Tributyyylitinan mallinnetut pitoisuudet Nenäinniemen alueella.

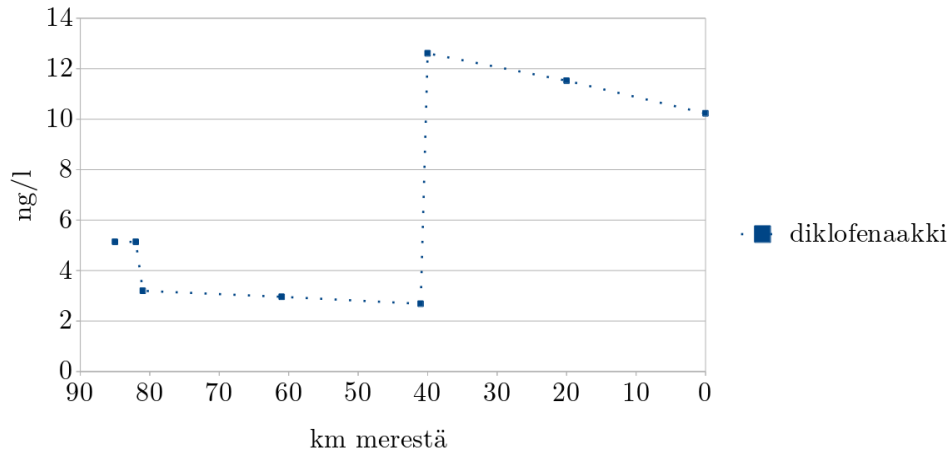


Kuva 5.10: Tributyyylitinan jakautuminen mallinnuksen eri ympäristöisiin.

5.3.6 Diklofenaakki jokivedessä

Haaitta-aineiden käyttäytymistä jokiympäristöissä on usein tarkasteltu erillisillä jokimalleilla. Uusi FATEMOD-toteutus mahdollistaa kuitenkin myös jokea kuvaavien ympäristöjen mallintamisen fugasiteettiperiaatteen mukaisesti. Tätä havainnollistamaan rakennettiin kuvitteellinen noin 85 kilometriä pitkä jokiympäristö, jossa virtauksen ja joen leveyden valittiin kasvavan vaiheittain kohti merta laskeessa. Kuvasta 5.11 nähdään mallinnustulos diklofenaakkipitoisuuksista eri kohdissa jokea kuvatunkaltaisissa olosuhteissa. Toisen ja kolmannen arvopisteen välillä jokeen yhtyy pienempi puhtasvetinen sivuhaara ja viidennen ja kuudennen merkin väliin on kuvattu jokeen johdettu suurehkon yhdyskuntajätevedenpuhdistamon ulosvirtaus. Joen virtaus tällöin on noin $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$, josta puhdistamolta laskettava $10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ sisältää $3,38 \text{ mg}/\text{m}^3$ diklofenaakia. Joen ylävirralle diklofe-

naakkia on asetettu muodostuvaksi 3 g/h, ja koko joen virtaama kasvaa yhtymäkohdan $3,3 \cdot 10^5 + 5,5 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$:sta lopun noin $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$:iin. Diklofenaakin vedessä hajoamisen puoliintumisaikana käytettiin kahta tuntia.



Kuva 5.11: Diklofenaakin mallinnetut pitoisuudet jokea esittävässä kuvitteellisessa ympäristössä.

5.3.7 Merikontti

Torjunta-aineiden käyttö pitkän matkan rahtiliikenteessä aiheuttaa riskejä ja vaaroja kohdemaissa.¹²⁸ Toisena esimerkkinä uudentyyppisestä jakaumamallilla tarkasteltavasta ympäristöstä rakennettiin yksinkertainen standardimerikontin¹²⁹ mukainen malliympäristö, jossa tarkasteltiin yleisesti fumigaatiotorjunta-aineena käytettyä fosfiinia. LC_{50} -pitoisuuksiin¹³⁰ vaadittavia torjunta-ainemääriä selvitettiin uudella ensimmäisen tason tavoitteenhakumallinnusmenetelmällä. Kontin kuvattiin koostuvan rahdista ja tyhjästä ilmatilasta. Kun fugasiteettikapasiteetiltaan eliöstöä vastaavaksi arvioitu rahti asetettiin täyttämään 80 % kontista, ilmatilan neljän tunnin LC_{50} -pitoisuus 11 ppm muodostui 230 mg fosfinimäärällä ja viiden minuutin LC_{50} 1000 ppm 20,3 grammalla. Kirjallisuudessa on esitetty¹³¹ tyypilliseksi fosfiinin käyttömääräksi 4–6 grammaa viljatonna kohti. Merikontti voi sisältää kymmeniä tonneja rahtia, joten esitetyt ensimmäisen tason tasapainotilan vaatimat torjunta-ainemäärät vaikuttavat helposti saavutettavilta.

Mallinnettujen tulosten mukaan suhteellisen pieni osa fosfiinista päätyy rahtiin.

Rahdin fugasiteettikapasiteettityypin vaihtaminen muuttaa kuitenkin tätä osuutta huomattavan paljon. Suljetussa kontissa torjunta-aineiden hajoamisen voidaan myös olettaa olevan selkeästi erilaista ja todennäköisesti hitaampaa kuin ympäristöolosuhteissa. Tilanteen tarkastelua edistäisikin soveltuvan fugasiteettikapasiteetin määrittäminen rahdille tai erilaisille rahtityypeille. Mikäli fugasiteettikapasiteetti osoittautuisi merkittäväksi, tilannetta voitaisiin edelleen tutkia kehittämällä mallinnuksen ajallisuutta: kuinka suuri osa torjunta-aineesta ehtii hajota kuljetuksen aikana, ja millä nopeudella torjunta-aine vapautuu kyllästetystä rahdista, kun kontti avataan. Tämän perusteella saataisiin suoraan myös mallinnusarvio siitä, miten pitkän tuulettamisen jälkeen rahdista ei enää vapaudu haittavaikutuksia aiheuttavia fosfiinipitoisuuksia.

Kirjallisuus

- [1] Mackay, D.: *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. CRC Press, 2. painos, 2001.
- [2] O'Neill, P.: *Environmental Chemistry*. CRC Press, 3. painos, 1998.
- [3] Jones, K.C. ja de Voogt, P.: *Persistent organic pollutants (POPs): state of the science*. *Environmental Pollution*, 100(1):209–221, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00098-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6).
- [4] Breivik, K., Alcock, R., Li, Y.F., Bailey, R.E., Fiedler, H. ja Pacyna, J.M.: *Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories*. *Environmental Pollution*, 128(1):3–16, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.031>.
- [5] *Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY yhteisön vesipolitiikan puitteista*. Euroopan yhteisöjen virallinen lehti, 2000.
- [6] *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetetus (EY) 1907/2006 yhteisön vesipolitiikan puitteista*, 2006.
- [7] Knightes, C.D.: *Development and test application of a screening-level mercury fate model and tool for evaluating wildlife exposure risk for surface waters with mercury-contaminated sediments (SERAFM)*. *Environmental Modelling & Software*, 23(4):495–510, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2007.07.002>.
- [8] Sweijen, T., Hartog, N., Marsman, A. ja Keijzer, T.J.S.: *The transport behaviour of elemental mercury DNAPL in saturated porous media: Analysis of field observations and two-phase flow modelling*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 161:24–34, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.03.001>.
- [9] Chen, W., Chang, A.C. ja Wu, L.: *Assessing long-term environmental risks of trace elements in phosphate fertilizers*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67(1):48–58, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.12.013>.

- [10] Bonten, L. T. C., Kroes, J. G., Groenendijk, P. ja van der Grift, B.: *Modeling diffusive Cd and Zn contaminant emissions from soils to surface waters*. Journal of Contaminant Hydrology, 138:113–122, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.06.008>.
- [11] dos Santos, D. R., Cambier, P., Mallmann, F. J. K., Labanowski, J., Lamy, I., Tessier, D. ja van Oort, F.: *Prospective modeling with Hydrus-2D of 50 years Zn and Pb movements in low and moderately metal-contaminated agricultural soils*. Journal of Contaminant Hydrology, 145:54–66, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.12.001>.
- [12] Kondo, A., Yamamoto, M., Inoue, Y. ja Ariyadasa, B.: *Evaluation of lead concentration by one-box type multimedia model in Lake Biwa-Yodo River basin of Japan*. Chemosphere, 92(5):497–503, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.013>.
- [13] Legind, C. N., Rein, A., Serre, J., Brochier, V., Haudin, C. S., Cambier, P., Houot, S. ja Trapp, S.: *Simultaneous simulations of uptake in plants and leaching to groundwater of cadmium and lead for arable land amended with compost or farmyard manure*. PloS ONE, 7(10):e47002, 2012. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0047002>.
- [14] Hoch, M.: *Organotin compounds in the environment—an overview*. Applied Geochemistry, 16(7):719–743, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00067-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00067-6).
- [15] Amouroux, D., Tessier, E. ja Donard, O. F. X.: *Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments*. Environmental Science & Technology, 34(6):988–995, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/es981025p>.
- [16] de Carvalho Oliveira, R. ja Santelli, R. E.: *Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: a review*. Talanta, 82(1):9–24, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.046>.
- [17] Vieno, N.: *Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla -hankkeen loppuraportti*. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 34, 2014.
- [18] MacKenzie, B. R., Almesjö, L. ja Hansson, S.: *Fish, fishing, and pollutant reduction in the Baltic Sea*. Environmental Science & Technology, 38(7):1970–1976, 2004. <http://dx.doi.org/10.1021/es034297n>.
- [19] Meriläinen, J. J., Hynynen, J., Palomäki, A., Veijola, H., Witick, A., Mäntykoski, K., Granberg, K. ja Lehtinen, K.: *Pulp and paper mill pollution and subsequent ecosystem recovery of a large boreal lake in Finland: a paleolimnological analysis*. Journal of Paleolimnology, 26(1):11–35, 2001. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011154532160>.
- [20] Verta, M., Salo, S., Korhonen, M., Assmuth, T., Kiviranta, H., Koistinen, J., Ruokojärvi, P., Isosaari, P., Bergqvist, P. A. ja Tysklind, M.: *Dioxin concentrations in sediments of the Baltic Sea—A survey of existing data*. Chemosphere, 67(9):1762–1775, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.125>.

- [21] Mackay, D. ja Wania, F.: *Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models*. Science of the Total Environment, 160:25–38, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04342-X](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04342-X).
- [22] Breivik, K. ja Wania, F.: *Evaluating a model of the historical behavior of two hexachlorocyclohexanes in the Baltic Sea environment*. Environmental Science & Technology, 36(5):1014–1023, 2002. <http://dx.doi.org/10.1021/es001971h>.
- [23] Airaksinen, R., Hallikainen, A., Rantakokko, P., Ruokojärvi, P., Vuorinen, P. J., Parmanne, R., Verta, M., Mannio, J. ja Kiviranta, H.: *Time trends and congener profiles of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Baltic herring off the coast of Finland during 1978–2009*. Chemosphere, 114:165–171, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.097>.
- [24] Rantio, T. ja Paasivirta, J.: *Modeled and observed fate of chlorocymenes*. Chemosphere, 33(3):453–466, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00211-1](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(96)00211-1).
- [25] Paasivirta, J.: *Bioaccumulation of POPs in Baltic sea wildlife as possible source of ecological damages*. Toxicological & Environmental Chemistry, 66(1-4):71–80, 1998. <http://dx.doi.org/10.1080/02772249809358585>.
- [26] Paasivirta, J., Knuutinen, J., Tarhanen, J., Kuokkanen, T., Surma-Aho, K., Paukku, R., Kääriäinen, H., Lahtiperä, M. ja Veijanen, A.: *Potential off-flavour compounds from chlorobleaching of pulp and chlorodisinfection of water*. Water Science & Technology, 15(6-7):97–104, 1983. <http://www.iwaponline.com/wst/01506/wst015060097.htm>.
- [27] Paasivirta, J., Rantalainen, A. L., Welling, L., Herve, S. ja Heinonen, P.: *Organochlorines as environmental tainting substances: taste panel study and chemical analyses of incubated mussels*. Water Science & Technology, 25(2):105–113, 1992. <http://www.iwaponline.com/wst/02502/wst025020105.htm>.
- [28] Koistinen, J., Paasivirta, J., Suonperä, M. ja Hyvärinen, H.: *Contamination of pike and sediment from the Kymijoki River by PCDEs, PCDDs, and PCDFs: contents and patterns compared to pike and sediment from the Bothnian Bay and seals from Lake Saimaa*. Environmental Science & Technology, 29(10):2541–2547, 1995. <http://dx.doi.org/10.1021/es00010a013>.
- [29] Vuorinen, P. J., Paasivirta, J., Keinänen, M., Kositinen, J., Rantio, T., Hyötyläinen, T. ja Welling, L.: *The M74 syndrome of baltic salmon (salmo salar) and organochlorine concentrations in the muscle of female salmon*. Chemosphere, 34(5):1151–1166, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00415-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00415-3).
- [30] Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Nikiforov, V., Kryuchkov, F., Kolehmainen, E., Laihia, K., Valkonen, A. ja Lahtinen, M.: *Long-range atmospheric transport of three toxaphene congeners across Europe. Modeling by chained single-box FATEMOD program*. Environmen-

- tal Science and Pollution Research, 16(2):191–205, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-008-0084-2>.
- [31] Mikkelsen, P., Herve, S., Paasivirta, J. ja Heinonen, P.: *Ecotest device for estimation of environmental fate of chemicals in the laboratory*. Chemosphere, 31(8):3857–3871, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00258-A](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00258-A).
- [32] Herve, S., Heinonen, P. ja Paasivirta, J.: *Survey of organochlorines in Finnish watercourses by caged mussel method*. Resources, Conservation and Recycling, 35(1):105–115, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449\(01\)00125-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00125-2).
- [33] Paasivirta, J.: *Estimation of vapour pressure, solubility in water, Henry's law function, and Log Kow as a function of temperature for prediction of the environmental fate of chemicals*. Teoksessa Kungolos, A., Brebbia, C., Samaras, C. ja Popov, V. (toimittajat): *Environmental Toxicology*, sivut 11–21. WIT Press, 2006.
- [34] Rivett, M. O., Turner, R. J. ja Cuthbert, M. O.: *The legacy of chlorinated solvents in the Birmingham aquifer, UK: Observations spanning three decades and the challenge of future urban groundwater development*. Journal of Contaminant Hydrology, 140:107–123, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.08.006>.
- [35] Perles Roselló, M. J., Vías Martínez, J. M. ja Andreo Navarro, B.: *Vulnerability of human environment to risk: Case of groundwater contamination risk*. Environment International, 35(2):325–335, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.08.005>.
- [36] Muir, D. C. G. ja Howard, P. H.: *Are there other persistent organic pollutants? A challenge for environmental chemists*. Environmental Science & Technology, 40(23):7157–7166, 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/es061677a>.
- [37] Alvarez, P. J. J., Colvin, V., Lead, J. ja Stone, V.: *Research priorities to advance eco-responsible nanotechnology*. ACS Nano, 3(7):1616–1619, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/nm9006835>.
- [38] Straub, J. O.: *An environmental risk assessment for oseltamivir (Tamiflu) for sewage works and surface waters under seasonal-influenza-and pandemic-use conditions*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 72(6):1625–1634, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.011>.
- [39] Rigét, F., Bignert, A., Braune, B., Stow, J. ja Wilson, S.: *Temporal trends of legacy POPs in Arctic biota, an update*. Science of the Total Environment, 408(15):2874–2884, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.036>.
- [40] la Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L. ja Barceló, D.: *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*. Trends in Analytical Chemistry, 27(11):991–1007, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>.

- [41] Onesios, K. M., Jim, T. Y. ja Bouwer, E. J.: *Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review*. *Biodegradation*, 20(4):441–466, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/s10532-008-9237-8>.
- [42] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. ja Guwy, A. J.: *Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment—Forensic applications of environmental data. Part 1: Estimation of the usage of drugs in local communities*. *Environmental Pollution*, 157(6):1773–1777, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.017>.
- [43] Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T. ja Harris, L. R.: *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*. *Chemosphere*, 36(10):2149–2173, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10133-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10133-3).
- [44] Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. ja Adams, W. J.: *The environmental fate of phthalate esters: a literature review*. *Chemosphere*, 35(4):667–749, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00195-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00195-1).
- [45] Kasurinen, V., Munne, P., Mehtonen, J., Türkmen, A., Seppälä, T., Mannio, J., Verta, M. ja Äystö, L.: *Orgaaniset haitta-aineet puhdistamolietteisissä*. Suomen ympäristökeskuksen raportteja, 6, 2014. <http://hdl.handle.net/10138/43224>.
- [46] von der Ohe, P. C., Dulio, V., Slobodnik, J., De Deckere, E., Kühne, R., Ebert, R. U., Ginebreda, A., De Cooman, W., Schüürmann, G. ja Brack, W.: *A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive*. *Science of the Total Environment*, 409(11):2064–2077, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.054>.
- [47] Caldwell, D. J., Mastrocco, F., Margiotta-Casaluci, L. ja Brooks, B. W.: *An integrated approach for prioritizing pharmaceuticals found in the environment for risk assessment, monitoring and advanced research*. *Chemosphere*, 115:4–12, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.021>.
- [48] Plósz, B. G., Benedetti, L., Daigger, G. T., Langford, K. H., Larsen, H. F., Monteith, H., Ort, C., Seth, R., Steyer, J. ja Vanrolleghem, P. A.: *Modelling micro-pollutant fate in wastewater collection and treatment systems: status and challenges*. *Water Science and Technology*, 67(1):1, 2012. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2012.562>.
- [49] Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A. ja Fernández-Alba, A. R.: *Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation*. *Water Research*, 44(2):578–588, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>.
- [50] Armitage, J. M., Quinn, C. L. ja Wania, F.: *Global climate change and contaminants - An overview of opportunities and priorities for modelling the potential implications for*

- long-term human exposure to organic compounds in the Arctic*. Journal of Environmental Monitoring, 13(6):1532–1546, 2011. <http://dx.doi.org/10.1039/C1EM10131E>.
- [51] Kong, D., MacLeod, M. ja Cousins, I. T.: *Modelling the influence of climate change on the chemical concentrations in the Baltic Sea region with the POPCYCLING-Baltic model*. Chemosphere, 110:31–40, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.044>.
- [52] Chen, S., Chen, B. ja Fath, B. D.: *Ecological risk assessment on the system scale: A review of state-of-the-art models and future perspectives*. Ecological Modelling, 250:25–33, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2012.10.015>.
- [53] Timbrell, J.: *Principles of Biochemical Toxicology*. CRC Press, 3. painos, 2000.
- [54] Altenburger, R., Nendza, M. ja Schüürmann, G.: *Mixture toxicity and its modeling by quantitative structure-activity relationships*. Environmental Toxicology and Chemistry, 22(8):1900–1915, 2003. <http://dx.doi.org/10.1897/01-386>.
- [55] de Zwart, D. ja Posthuma, L.: *Complex mixture toxicity for single and multiple species: proposed methodologies*. Environmental Toxicology and Chemistry, 24(10):2665–2676, 2005. <http://dx.doi.org/10.1897/04-639R.1>.
- [56] Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J. ja Muir, D.: *Global fate of POPs: current and future research directions*. Environmental Pollution, 150(1):150–165, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>.
- [57] Tartu, S., Angelier, F., Wingfield, J. C., Bustamante, P., Labadie, P., Budzinski, H., Weimerskirch, H., Bustnes, J. O. ja Chastel, O.: *Corticosterone, prolactin and egg neglect behavior in relation to mercury and legacy POPs in a long-lived Antarctic bird*. Science of the Total Environment, 505:180–188, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.008>.
- [58] Antizar-Ladislao, B.: *Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review*. Environment International, 34(2):292–308, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2007.09.005>.
- [59] Prokkola, J. M., Nikinmaa, M., Lubiana, P., Kanerva, M., McCairns, R. J. S. ja Götting, M.: *Hypoxia and the pharmaceutical diclofenac influence the circadian responses of three-spined stickleback*. Aquatic Toxicology, 158:116–124, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.11.006>.
- [60] Kortenkamp, A.: *Ten years of mixing cocktails: a review of combination effects of endocrine-disrupting chemicals*. Environmental Health Perspectives, 115(Suppl 1):98–105, 2007. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.9357>.

- [61] El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A. S. ja Al-Saggaf, W. T.: *An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants*. *Talanta*, 80(5):1587–1597, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.055>.
- [62] Sinkkonen, S. ja Paasivirta, J.: *Polychlorinated organic compounds in the Arctic cod liver: trends and profiles*. *Chemosphere*, 40(6):619–626, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00309-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00309-4).
- [63] Prest, H. F., Huckins, J. N., Petty, J. D., Herve, S., Paasivirta, J. ja Heinonen, P.: *A survey of recent results in passive sampling of water and air by semipermeable membrane devices*. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4):306–312, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00146-E](http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X(95)00146-E).
- [64] Petty, J. D., Orazio, C. E., Huckins, J. N., Gale, R. W., Lebo, J. A., Meadows, J. C., Echols, K. R. ja Cranor, W. L.: *Considerations involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants*. *Journal of Chromatography A*, 879(1):83–95, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00315-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00315-0).
- [65] Gevaert, V., Verdonck, F., Benedetti, L., De Keyser, W. ja De Baets, B.: *Evaluating the usefulness of dynamic pollutant fate models for implementing the EU Water Framework Directive*. *Chemosphere*, 76(1):27–35, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.046>.
- [66] Lehtonen, K. K., Sundelin, B., Lang, T. ja Strand, J.: *Development of tools for integrated monitoring and assessment of hazardous substances and their biological effects in the Baltic Sea*. *Ambio*, 43(1):69–81, 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s13280-013-0478-3>.
- [67] Kiviranta, H., Ovaskainen, M. L. ja Vartiainen, T.: *Market basket study on dietary intake of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Finland*. *Environment International*, 30(7):923–932, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.002>.
- [68] Törnkvist, A., Glynn, A., Aune, M., Darnerud, P. O. ja Ankarberg, E. H.: *PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005—levels and dietary intake estimations*. *Chemosphere*, 83(2):193–199, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.042>.
- [69] Polder, A., Savinova, T. N., Tkachev, A., Løken, K. B., Odland, J. O. ja Skaare, J. U.: *Levels and patterns of Persistent Organic Pollutants (POPs) in selected food items from Northwest Russia (1998–2002) and implications for dietary exposure*. *Science of the Total Environment*, 408(22):5352–5361, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.036>.
- [70] Hauck, M., Huijbregts, M. A. J., Hollander, A., Hendriks, A. J. ja van de Meent, D.: *Modeled and monitored variation in space and time of PCB-153 concentrations in air, sediment, soil*

- and aquatic biota on a European scale. *Science of the Total Environment*, 408(18):3831–3839, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.037>.
- [71] Wania, F. ja Mackay, D.: *The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment*. *Environmental Pollution*, 100(1):223–240, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00093-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00093-7).
- [72] MacLeod, M., Scheringer, M., McKone, T. E. ja Hungerbühler, K.: *The state of multimedia mass-balance modeling in environmental science and decision-making*. *Environmental Science & Technology*, 44(22):8360–8364, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/es100968w>.
- [73] Buser, A. M., MacLeod, M., Scheringer, M., Mackay, D., Bonnell, M., Russell, M. H., Depinto, J. V. ja Hungerbühler, K.: *Good modeling practice guidelines for applying multimedia models in chemical assessments*. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 8(4):703–708, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/ieam.1299>.
- [74] Fenner, K., Scheringer, M. ja Hungerbühler, K.: *Prediction of overall persistence and long-range transport potential with multimedia fate models: robustness and sensitivity of results*. *Environmental Pollution*, 128(1):189–204, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.028>.
- [75] Srivastava, A. ja Singh, R.: *Use of multimedia mass balance model to predict concentrations of benzene in microenvironment in air*. *Environmental Modelling & Software*, 20(1):1–5, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2004.04.003>.
- [76] Mackay, D.: *Finding fugacity feasible, fruitful, and fun*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(10):2282–2289, 2004. <http://dx.doi.org/10.1897/03-465>.
- [77] Sinkkonen, S. ja Paasivirta, J.: *Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling*. *Chemosphere*, 40(9):943–949, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00337-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00337-9).
- [78] Mackay, D., Hughes, L., Powell, D. E. ja Kim, J.: *An updated Quantitative Water Air Sediment Interaction (QWASI) model for evaluating chemical fate and input parameter sensitivities in aquatic systems: Application to D5 (decamethylcyclopentasiloxane) and PCB-180 in two lakes*. *Chemosphere*, 111:359–365, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.033>.
- [79] Scheringer, M., Wegmann, F., Fenner, K. ja Hungerbühler, K.: *Investigation of the cold condensation of persistent organic pollutants with a global multimedia fate model*. *Environmental Science & Technology*, 34(9):1842–1850, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/es991085a>.
- [80] Cousins, A. P.: *The effect of the indoor environment on the fate of organic chemicals in the urban landscape*. *Science of the Total Environment*, 438:233–241, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.034>.

- [81] Diamond, M. L., Priemer, D. A. ja Law, N. L.: *Developing a multimedia model of chemical dynamics in an urban area*. Chemosphere, 44(7):1655–1667, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00509-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00509-9).
- [82] De Paolis, F. ja Kukkonen, J.: *Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material*. Chemosphere, 34(8):1693–1704, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00026-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00026-X).
- [83] Mattila, T. J. ja Verta, M.: *Modeling the importance of biota and black carbon as vectors of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Baltic Sea ecosystem*. Environmental Science & Technology, 42(13):4831–4836, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/es800278m>.
- [84] Pistocchi, A., Sarigiannis, D. A. ja Vizcaino, P.: *Spatially explicit multimedia fate models for pollutants in Europe: state of the art and perspectives*. Science of the Total Environment, 408(18):3817–3830, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.046>.
- [85] Webster, E., Mackay, D., Di Guardo, A., Kane, D. ja Woodfine, D.: *Regional differences in chemical fate model outcome*. Chemosphere, 55(10):1361–1376, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.061>.
- [86] Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Mikkelsen, P., Rantio, T. ja Wania, F.: *Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature*. Chemosphere, 39(5):811–832, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00016-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00016-8).
- [87] Ono, J., Takahashi, D., Guo, X., Takahashi, S. ja Takeoka, H.: *A numerical study on the seasonal variability of polychlorinated biphenyls from the atmosphere in the East China Sea*. Chemosphere, 89(4):389–397, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.049>.
- [88] Paasivirta, J. ja Sinkkonen, S.: *Environmentally relevant properties of all 209 polychlorinated biphenyl congeners for modeling their fate in different natural and climatic conditions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 54(4):1189–1213, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/je800501h>.
- [89] Puzyn, T.: *On the replacement of empirical parameters in multimedia mass balance models with QSPR data*. Journal of Hazardous Materials, 192(3):970–977, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.078>.
- [90] Baker, J. R., Mihelcic, J. R. ja Shea, E.: *Estimating Koc for persistent organic pollutants: limitations of correlations with Kow*. Chemosphere, 41(6):813–817, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00550-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00550-0).
- [91] Baker, J. R., Mihelcic, J. R. ja Sabljic, A.: *Reliable QSAR for estimating Koc for persistent organic pollutants: correlation with molecular connectivity indices*. Chemosphere, 45(2):213–221, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00339-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00339-8).

- [92] Katritzky, A. R., Kuanar, M., Slavov, S., Hall, C. D., Karelson, M., Kahn, I. ja Dobchev, D. A.: *Quantitative correlation of physical and chemical properties with chemical structure: utility for prediction*. Chemical Reviews, 110(10):5714–5789, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900238d>.
- [93] Maria, C., Tociu, C. ja Maria, G.: *Improvement of aquatic pollutant partition coefficient correlations using 1D molecular descriptors - chlorobenzene case study*. Chemical Papers, 67(2):173–185, 2013. <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-012-0257-9>.
- [94] Webster, E., Mackay, D. ja Wania, F.: *Evaluating environmental persistence*. Environmental Toxicology and Chemistry, 17(11):2148–2158, 1998. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620171104>.
- [95] Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F. ja Webster, E.: *Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants*. Environmental Science & Technology, 34(4):699–703, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/es990207w>.
- [96] Leip, A. ja Lammel, G.: *Indicators for persistence and long-range transport potential as derived from multicompartment chemistry–transport modelling*. Environmental Pollution, 128(1):205–221, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.035>.
- [97] Koormann, F., Rominger, J., Schowanek, D., Wagner, J. O., Schröder, R., Wind, T., Silvani, M. ja Whelan, M. J.: *Modeling the fate of down-the-drain chemicals in rivers: an improved software for GREAT-ER*. Environmental Modelling & Software, 21(7):925–936, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.04.009>.
- [98] Wegmann, F., Cavin, L., MacLeod, M., Scheringer, M. ja Hungerbühler, K.: *The OECD software tool for screening chemicals for persistence and long-range transport potential*. Environmental Modelling & Software, 24(2):228–237, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2008.06.014>.
- [99] Mayo-Bean, K. ja Johnson, M.: *Estimating Persistence, Bioaccumulation, and Toxicity using the PBT Profiler*. Teoksessa *Sustainable Futures / P2 Framework Manual 2012*. US Environmental Protection Agency, Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, 2012.
- [100] Park, R. A., Clough, J. S. ja Wellman, M. C.: *AQUATOX: Modeling environmental fate and ecological effects in aquatic ecosystems*. Ecological Modelling, 213(1):1–15, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2008.01.015>.
- [101] Kehrein, N., Berlekamp, J. ja Klasmeier, J.: *Modeling the fate of down-the-drain chemicals in whole watersheds: New version of the GREAT-ER software*. Environmental Modelling & Software, 64:1–8, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.10.018>.
- [102] Vermeire, T., Rikken, M., Attias, L., Boccardi, P., Boeije, G., Brooke, D., de Bruijn, J., Comber, M., Dolan, B., Fischer, S., Heinemeyer, G., Koch, V., Lijzen, J., Müller, B.,

- Murray-Smith, R. ja Tadeo, J.: *European union system for the evaluation of substances: the second version*. Chemosphere, 59(4):473–485, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.062>.
- [103] Wania, F., Persson, J., Di Guardo, A. ja McLachlan, M. S.: *The POPCYCLING-Baltic Model - A non-steady state multicompartiment mass balance model of the fate of persistent organic pollutants in the Baltic Sea environment*. Norwegian Institute for Air Research Report NILU OR, 10:2000, 2000.
- [104] MacLeod, M., von Waldow, H., Tay, P., Armitage, J. M., Wöhrnschimmel, H., Riley, W. J., McKone, T. E. ja Hungerbühler, K.: *BETR Global-A geographically-explicit global-scale multimedia contaminant fate model*. Environmental Pollution, 159(5):1442–1445, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.038>.
- [105] Webster, E., Mackay, D., Wania, F., Arnot, J., Gobas, F., Gouin, T., Hubbarde, J. ja Bonnell, M.: *Development and application of models of chemical fate in Canada*. CEMN Report 200501, 2005. <http://www.trentmagazine.ca/academic/aminss/envmodel/CEMNReport200501.pdf>.
- [106] *PBT Profiler Methodology*. <http://pbtprofiler.net/Methodology.asp>. Viitattu 11.1.2015.
- [107] Schenker, U., Scheringer, M. ja Hungerbühler, K.: *Investigating the global fate of DDT: model evaluation and estimation of future trends*. Environmental Science & Technology, 42(4):1178–1184, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/es070870h>.
- [108] Brandes, L. J., den Hollander, H. ja van de Meent, D.: *SimpleBox 2.0: a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals*. RIVM Rapport 719101029, 1996. <http://rivm.openrepository.com/rivm/handle/10029/257935>.
- [109] Zheng, C. ja Wang, P. P.: *MT3DMS: a modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide*. DTIC Document, 1999. <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA373474>.
- [110] Snip, L. J. P., Flores-Alsina, X., Plósz, B. G., Jeppsson, U. ja Gernaey, K. V.: *Modelling the occurrence, transport and fate of pharmaceuticals in wastewater systems*. Environmental Modelling & Software, 62:112–127, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.08.007>.
- [111] Valsaraj, K. T. ja Thibodeaux, L. J.: *On the physicochemical aspects of the global fate and long-range atmospheric transport of persistent organic pollutants*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(11):1694–1700, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/jz100450f>.

- [112] Herbert, B. M. J., Villa, S. ja Halsall, C. J.: *Chemical interactions with snow: Understanding the behavior and fate of semi-volatile organic compounds in snow*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1):3–16, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.05.012>.
- [113] Stocker, J., Scheringer, M., Wegmann, F. ja Hungerbühler, K.: *Modeling the effect of snow and ice on the global environmental fate and long-range transport potential of semivolatile organic compounds*. *Environmental Science & Technology*, 41(17):6192–6198, 2007. <http://dx.doi.org/10.1021/es062873k>.
- [114] Cowan-Ellsberry, C. E., McLachlan, M. S., Arnot, J. A., MacLeod, M., McKone, T. E. ja Wania, F.: *Modeling exposure to persistent chemicals in hazard and risk assessment*. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5(4):662–679, 2009. http://dx.doi.org/10.1897/IEAM_2008-084.1.
- [115] Whelan, G., Kim, K., Pelton, M. A., Castleton, K. J., Laniak, G. F., Wolfe, K., Parmar, R., Babendreier, J. ja Galvin, M.: *Design of a component-based integrated environmental modeling framework*. *Environmental Modelling & Software*, 55:1–24, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.01.016>.
- [116] Sudicky, E. A., Hwang, H. T., Illman, W. A., Wu, Y. S., Kool, J. B. ja Huyakorn, P.: *A semi-analytical solution for simulating contaminant transport subject to chain-decay reactions*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 144(1):20–45, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.10.001>.
- [117] Cahill, T. M., Cousins, I. ja Mackay, D.: *General fugacity-based model to predict the environmental fate of multiple chemical species*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(3):483–493, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620220304>.
- [118] Paasivirta, J.: *Environmental Fate Modeling In The Estimation Of Prolonged Hazard From Contamination By Toxic Chemicals*. Teoksessa Kujala, E., Laihia, K. ja Nieminen, K. (toimittajat): *NBC 2000, Symposium on Nuclear, Biological and Chemical Threats in the 21st Century, 13-15 June, 2000, Espoo, Finland*, sivut 2–7. Department of Chemistry, University of Jyväskylä Research Report 75, 2000.
- [119] Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Rantalainen, A. L., Broman, D. ja Zebühr, Y.: *Temperature dependent properties of environmentally important synthetic musks*. *Environmental Science and Pollution Research*, 9(5):345–355, 2002. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02987579>.
- [120] Trapp, S. ja Matthies, M.: *Dynamik von Schadstoffen - Umweltmodellierung mit CemoS: Eine Einführung*. Springer-Verlag, 1996.
- [121] Lindholm-Lehto, P. C., Ahkola, H. S. J., Knuutinen, J. S. ja Herve, S. H.: *Occurrence of pharmaceuticals in municipal wastewater, in the recipient water, and sedimented particles of northern Lake Päijänne*. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21):17209–17223, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-4908-6>.

- [122] Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A. ja Sekizawa, J.: *Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments*. *Water Research*, 43(2):351–362, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>.
- [123] Lin, A. Y. C. ja Reinhard, M.: *Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(6):1303–1309, 2005. <http://dx.doi.org/10.1897/04-236R.1>.
- [124] Packer, J.L., Werner, J.J., Latch, D.E., McNeill, K. ja Arnold, W.A.: *Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen*. *Aquatic Sciences*, 65(4):342–351, 2003. <http://dx.doi.org/10.1007/s00027-003-0671-8>.
- [125] Celiz, M.D., Tso, J. ja Aga, D.S.: *Pharmaceutical metabolites in the environment: analytical challenges and ecological risks*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12):2473–2484, 2009. <http://dx.doi.org/10.1897/09-173.1>.
- [126] Julkaisematon tulosaineisto, Suomen ympäristökeskus, 2013.
- [127] Seligman, P.F., Valkirs, A.O. ja Lee, R.F.: *Degradation of Tributyltin in San Diego Bay, California, Waters*. *Environmental Science & Technology*, 20(12):1229–1235, 1986. <http://dx.doi.org/10.1021/es00154a006>.
- [128] Preisser, A.M., Budnik, L.T. ja Baur, X.: *Health effects due to fumigated freight containers and goods: how to detect, how to act*. *International Maritime Health*, 63(3):133–139, 2012.
- [129] *Shipping Container Dimensions*. Allport Cargo Services Limited, <http://allportcargoservices.com/knowledge/intermodal-container-sizes/shipping-container-dimensions/>. Viitattu 14.3.2016.
- [130] *Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH): Phosphine*. The National Institute for Occupational Safety and Health, <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/7803512.html>. Viitattu 14.3.2016.
- [131] Benhalima, H., Chaudhry, M.Q., Mills, K.A. ja Price, N.R.: *Phosphine resistance in stored-product insects collected from various grain storage facilities in Morocco*. *Journal of Stored Products Research*, 40(3):241–249, 2004. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-474X\(03\)00012-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-474X(03)00012-2).
- [132] Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S. ja Cowan, C.E.: *Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(9):1627–1637, 1996. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620150929>.
- [133] Atkins, P. ja de Paula, J.: *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 9. painos, 2010.

- [134] Li, Q., Zhu, T., Qiu, X., Hu, J. ja Vighi, M.: *Evaluating the fate of p,p'-DDT in Tianjin, China using a non-steady-state multimedia fugacity model*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(2):196–203, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.06.003>.
- [135] Kong, D., MacLeod, M., Li, Z. ja Cousins, I. T.: *Effects of input uncertainty and variability on the modelled environmental fate of organic pollutants under global climate change scenarios*. *Chemosphere*, 93(9):2086–2093, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.049>.
- [136] Breivik, K. ja Wania, F.: *Expanding the applicability of multimedia fate models to polar organic chemicals*. *Environmental Science & Technology*, 37(21):4934–4943, 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/es034454i>.
- [137] Praetorius, A., Scheringer, M. ja Hungerbühler, K.: *Development of environmental fate models for engineered nanoparticles - A case study of TiO₂ nanoparticles in the Rhine river*. *Environmental Science & Technology*, 46(12):6705–6713, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/es204530n>.
- [138] Batiha, M. A., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., Fisal, Z., Wan Daud, W. R. ja Batiha, M. M.: *Modeling the fate and transport of non-volatile organic chemicals in the agro-ecosystem: A case study of Cameron Highlands, Malaysia*. *Process Safety and Environmental Protection*, 87(2):121–134, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2008.09.001>.
- [139] Batiha, M. A., Kadhum, A. A. H., Batiha, M. M., Takriff, M. S. ja Mohamad, A. B.: *MAFRAM—a new fate and risk assessment methodology for non-volatile organic chemicals*. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1):1080–1087, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.125>.
- [140] Csiszar, S. A., Diamond, M. L. ja Thibodeaux, L. J.: *Modeling urban films using a dynamic multimedia fugacity model*. *Chemosphere*, 87(9):1024–1031, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.044>.
- [141] Csiszar, S. A., Daggupaty, S. M., Verkoeyen, S., Giang, A. ja Diamond, M. L.: *SO-MUM: A coupled atmospheric transport and multimedia model used to predict intraurban-scale PCB and PBDE emissions and fate*. *Environmental Science & Technology*, 47(1):436–445, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/es3033023>.
- [142] Gouin, T. ja Harner, T.: *Modelling the environmental fate of the polybrominated diphenyl ethers*. *Environment International*, 29(6):717–724, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00116-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00116-8).
- [143] Scheringer, M., Held, G. ja Stroebe, M.: *Chemrange 2.1 – A Multimedia Transport Model for Calculating Persistence and Spatial Range of Organic Chemicals*. <http://www.sust-chem.ethz.ch/tools/chemrange>. Viitattu 25.4.2015.

- [144] van Jaarsveld, J. A., van Pul, W. A. J. ja de Leeuw, F. A. A. M.: *Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region*. Atmospheric Environment, 31(7):1011–1024, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00251-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00251-8).
- [145] Wania, F., Breivik, K., Persson, N. J. ja McLachlan, M. S.: *CoZMo-POP 2-A fugacity-based dynamic multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants*. Environmental Modelling & Software, 21(6):868–884, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.04.003>.
- [146] Westgate, J. N. ja Wania, F.: *Model-based exploration of the drivers of mountain cold-trapping in soil*. Environmental Science: Processes & Impacts, 15(12):2220–2232, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/C3EM00385J>.
- [147] Wania, F.: *Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions*. Environmental Science & Technology, 37(7):1344–1351, 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/es026019e>.
- [148] Wöhrnschimmel, H., MacLeod, M. ja Hungerbühler, K.: *Emissions, fate and transport of persistent organic pollutants to the Arctic in a changing global climate*. Environmental Science & Technology, 47(5):2323–2330, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/es304646n>.
- [149] Prevedouros, K., MacLeod, M., Jones, K. C. ja Sweetman, A. J.: *Modelling the fate of persistent organic pollutants in Europe: parameterisation of a gridded distribution model*. Environmental Pollution, 128(1):251–261, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.041>.
- [150] Bakker, J., Brandes, L. J., den Hollander, H. A. ja Struijs, J.: *Validating Simplebox-computed steady-state concentration ratios*. RIVM rapport 607220010, 2004. <http://rivm.openrepository.com/rivm/handle/10029/9015>.
- [151] Martínez, I., Grifoll, J., Giralt, F. ja Rallo, R.: *Multimedia environmental chemical partitioning from molecular information*. Science of the Total Environment, 409(2):412–422, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.10.016>.
- [152] Klepper, O. ja den Hollander, H. A.: *A comparison of spatially explicit and box models for the fate of chemicals in water, air and soil in Europe*. Ecological Modelling, 116(2):183–202, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3800\(98\)00161-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3800(98)00161-6).
- [153] Hollander, A., Sauter, F., den Hollander, H., Huijbregts, M., Ragas, A. M. J. ja van de Meent, D.: *Spatial variance in multimedia mass balance models: Comparison of LOTOS-EUROS and SimpleBox for PCB-153*. Chemosphere, 68(7):1318–1326, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.035>.
- [154] Verbruggen, E., van de Meent, D., Beusen, A. H. W. ja den Hollander, A.: *GLOBETOX Modelling the global fate of micropollutants*. GLOBO Report Series No. 14, 1997.

- [155] Sleeswijk, A. W. ja Heijungs, R.: *GLOBOX: A spatially differentiated global fate, intake and effect model for toxicity assessment in LCA*. Science of the Total Environment, 408(14):2817–2832, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.044>.
- [156] Xu, F. L., Qin, N., Zhu, Y., He, W., Kong, X. Z., Barbour, M. T., He, Q. S., Wang, Y., Ou-Yang, H. L. ja Tao, S.: *Multimedia fate modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lake Small Baiyangdian, Northern China*. Ecological Modelling, 252:246–257, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2012.04.010>.
- [157] Sommerfreund, J. K., Gandhi, N., Diamond, M. L., Mugnai, C., Frignani, M., Capodaglio, G., Gerino, M., Bellucci, L. G. ja Giuliani, S.: *Contaminant fate and transport in the Venice Lagoon: results from a multi-segment multimedia model*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 73(3):222–230, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.11.005>.
- [158] Ulrich, M. M., Imboden, D. M. ja Schwarzenbach, R. P.: *MASAS—A user-friendly simulation tool for modeling the fate of anthropogenic substances in lakes*. Environmental Software, 10(3):177–198, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0266-9838\(95\)00012-A](http://dx.doi.org/10.1016/0266-9838(95)00012-A).
- [159] Figueiredo, K., Mäenpää, K., Leppänen, M. T., Kiljunen, M., Lyytikäinen, M., Kukkonen, J. V. K., Koponen, H., Biasi, C. ja Martikainen, P. J.: *Trophic transfer of polychlorinated biphenyls (PCB) in a boreal lake ecosystem: Testing of bioaccumulation models*. Science of the Total Environment, 466:690–698, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.033>.
- [160] Schowanek, D., Price, O. R., Ricks, B., Heinecke, A. ja Koormann, F.: *Development of GREAT-ER 3.0, an entirely Open Source Software for river and sediment exposure modeling*.
- [161] Berlekamp, J., Lautenbach, S., Graf, N., Reimer, S. ja Matthies, M.: *Integration of MONE-RIS and GREAT-ER in the decision support system for the German Elbe river basin*. Environmental Modelling & Software, 22(2):239–247, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.07.021>.
- [162] Cladière, M., Bonhomme, C., Vilmin, L., Gasperi, J., Flipo, N. ja Tassin, B.: *Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River—part 1: Determination of in-situ attenuation rate constants*. Science of the Total Environment, 468:1050–1058, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.028>.
- [163] Focks, A., ter Horst, M., van den Berg, E., Baveco, H. ja van den Brink, P. J.: *Integrating chemical fate and population-level effect models for pesticides at landscape scale: New options for risk assessment*. Ecological Modelling, 280:102–116, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2013.09.023>.

- [164] Holvoet, K., Seuntjens, P. ja Vanrolleghem, P. A.: *Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale*. Ecological Modelling, 209(1):53–64, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2007.07.030>.
- [165] O’Driscoll, K., Ilyina, T., Pohlmann, T., Mayer, B. ja Damm, P.: *Modelling the fate of persistent organic pollutants (POPs) in the North Sea system*. Procedia Environmental Sciences, 6:169–179, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2011.05.018>.
- [166] Shen, J., Hong, B., Schugam, L., Zhao, Y. ja White, J.: *Modeling of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Baltimore Harbor*. Ecological Modelling, 242:54–68, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2012.05.025>.
- [167] Morais, S. A., Delerue-Matos, C., Gabarrell, X. ja Blázquez, P.: *Multimedia fate modeling and comparative impact on freshwater ecosystems of pharmaceuticals from biosolids-amended soils*. Chemosphere, 93(2):252–262, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.074>.
- [168] Mostrąg, A., Puzyn, T. ja Haranczyk, M.: *Modeling the overall persistence and environmental mobility of sulfur-containing polychlorinated organic compounds*. Environmental Science and Pollution Research, 17(2):470–477, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-009-0257-7>.
- [169] Zhang, L., Liu, J., Li, Y. ja Zhao, Y.: *Applying AQUATOX in determining the ecological risk assessment of polychlorinated biphenyl contamination in Baiyangdian Lake, North China*. Ecological Modelling, 265:239–249, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2013.06.003>.
- [170] Vanhooren, H., Meirlaen, J., Amerlinck, Y., Claeys, F., Vangheluwe, H. ja Vanrolleghem, P. A.: *WEST: Modelling biological wastewater treatment*. Journal of Hydroinformatics, 5(1):27–50, 2003.
- [171] Vezzaro, L., Benedetti, L., Gevaert, V., De Keyser, W., Verdonck, F., De Baets, B., Nopens, I., Cloutier, F., Vanrolleghem, P. A. ja Mikkelsen, P. S.: *A model library for dynamic transport and fate of micropollutants in integrated urban wastewater and stormwater systems*. Environmental Modelling & Software, 53:98–111, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2013.11.010>.
- [172] Marín-Benito, J. M., Pot, V., Alletto, L., Mamy, L., Bedos, C., Barriuso, E. ja Benoit, P.: *Comparison of three pesticide fate models with respect to the leaching of two herbicides under field conditions in an irrigated maize cropping system*. Science of the Total Environment, 499:533–545, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.143>.
- [173] Jarvis, N. J., Hollis, J. M., Nicholls, P. H., Mayr, T. ja Evans, S. P.: *MACRO—DB: a decision-support tool for assessing pesticide fate and mobility in soils*. Environmental Modelling & Software, 12(2):251–265, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S1364-8152\(97\)00147-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1364-8152(97)00147-3).

- [174] Ruuttunen, P. ja Laitinen, P. (toimittajat): *Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskit perunanviljelyssä*. Numero 119. Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus, 2008. <http://www.mtt.fi/met/pdf/met119.pdf>.
- [175] Tediosi, A., Whelan, M. J., Rushton, K. R. ja Gandolfi, C.: *Predicting rapid herbicide leaching to surface waters from an artificially drained headwater catchment using a one dimensional two-domain model coupled with a simple groundwater model*. Journal of Contaminant Hydrology, 145:67–81, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.12.003>.
- [176] Chaves, R., López, D., Macías, F., Casares, J. ja Monterroso, C.: *Application of System Dynamics technique to simulate the fate of persistent organic pollutants in soils*. Chemosphere, 90(9):2428–2434, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.082>.
- [177] Şengör, S. S. ja Ünlü, K.: *Modeling contaminant transport and remediation at an acrylonitrile spill site in Turkey*. Journal of Contaminant Hydrology, 150:77–92, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.02.010>.
- [178] Bai, C., Eskridge, K. M. ja Li, Y.: *Analysis of the fate and transport of nC60 nanoparticles in the subsurface using response surface methodology*. Journal of Contaminant Hydrology, 152:60–69, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.06.001>.
- [179] Henzler, A. F., Greskowiak, J. ja Massmann, G.: *Modeling the fate of organic micropollutants during river bank filtration (Berlin, Germany)*. Journal of Contaminant Hydrology, 156:78–92, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.10.005>.
- [180] Shin, H. M., Vieira, V. M., Ryan, P. B., Detwiler, R., Sanders, B., Steenland, K. ja Bartell, S. M.: *Environmental fate and transport modeling for perfluorooctanoic acid emitted from the Washington Works Facility in West Virginia*. Environmental Science & Technology, 45(4):1435–1442, 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/es102769t>.
- [181] Uotila, L.: *A Review of Fugacity Calculations to Environmental Modelling*. Publications in Laboratory for Industrial Environmental Technology 1/2002, Helsinki University of Technology.
- [182] Wania, F. ja Dugani, C. B.: *Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models*. Environmental Toxicology and Chemistry, 22(6):1252–1261, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620220610>.
- [183] Fenner, K., Scheringer, M., MacLeod, M., Matthies, M., McKone, T., Stroebe, M., Beyer, A., Bonnell, M., Le Gall, A. C., Klasmeier, J., Mackay, D., van de Meent, D., Pennington, D., Scharenberg, B., Suzuki, N. ja Wania, F.: *Comparing estimates of persistence and long-range transport potential among multimedia models*. Environmental Science & Technology, 39(7):1932–1942, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/es048917b>.
- [184] Hauck, M., Huijbregts, M. A. J., Armitage, J. M., Cousins, I. T., Ragas, A. M. J. ja van de Meent, D.: *Model and input uncertainty in multi-media fate modeling: Benzo[a]pyrene*

- concentrations in Europe*. Chemosphere, 72(6):959–967, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.014>.
- [185] Armitage, J. M., Cousins, I. T., Hauck, M., Harbers, J. V. ja Huijbregts, M. A. J.: *Empirical evaluation of spatial and non-spatial European-scale multimedia fate models: results and implications for chemical risk assessment*. Journal of Environmental Monitoring, 9(6):572–581, 2007. <http://dx.doi.org/10.1039/B700680B>.
- [186] Lammel, G., Klöpffer, W., Semeena, V. S., Schmidt, E. ja Leip, A.: *Multicompartmental fate of persistent substances*. Environmental Science and Pollution Research, 14(3):153–165, 2007. <http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.11.363>.
- [187] Ruelle, P. ja Kesselring, U. W.: *Aqueous solubility prediction of environmentally important chemicals from the mobile order thermodynamics*. Chemosphere, 34(2):275–298, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(96\)00377-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(96)00377-3).
- [188] Pinsuwan, S., Li, A. ja Yalkowsky, S. H.: *Correlation of octanol/water solubility ratios and partition coefficients*. Journal of Chemical and Engineering Data, 40(3):623–626, 1995. <http://dx.doi.org/10.1021/jc00019a019>.

Liite A

Mackayn fugasiteettiperiaatteen laajempi tarkastelu

Tärkeimmät fugasiteettiperiaatteen mukaisissa laskuissa käytetyt suureet on esitetty taulukossa A.1. Laskentamenetelmiä ja tyypillisiä parametrien arvoja on käyty läpi myös Mackayn¹ kirjassa sekä hieman tiiviimmin esimerkiksi Mackayn *et al.*¹³² EQC-mallia esittelevässä artikkelissa.

Taulukko A.1: Fugasiteettiperiaatteessa käytettyjä suureita

Merkintä	Selitys
f	Fugasiteetti; tasoilla I ja II koko ympäristön tasapainofugasiteetti, tasoilla III ja IV kunkin osan oma.
H	Henryn lain kerroin $H = P_S/S_W$, missä P_S on kiinteän yhdisteen höyrynpaine ja S_W yhdisteen liukoisuus veteen.
Z_A	Ilman fugasiteettikapasiteetti $Z_A = \frac{1}{RT}$.
Z_W	Veden fugasiteettikapasiteetti $Z_W = \frac{1}{H}$.
Z_E	Maaperän fugasiteettikapasiteetti $Z_E = Z_W K_{OC} \rho \phi$, missä K_{OC} on yhdisteen orgaanisen hiilen ja veden välinen jakaumakerroin, ρ maaperän tiheys ja ϕ orgaanisen hiilen osuus maaperästä.
E	Tarkasteltavan yhdisteen sisäänvirtausmäärä; tasolla II ympäristöön yhteensä ja tasoilla III ja IV kuhunkin osaan erikseen.
D_A	Kemikaalin advektiovirtaus.
D_R	Kemikaalin hajoamisreaktiota kuvaava virtaus; uudessa malliversiossa myös muuntumisreaktiot muiksi tutkittaviksi yhdisteiksi.

Fugasiteetti

$$\Delta_r G = \mu_f - \mu_i, \Delta_r G = 0 \iff \mu_f = \mu_i \quad (\text{A.1})$$

$$f_y = y_y P_T \phi = p_y \phi \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta_r G = f_f - f_i, \Delta_r G = 0 \iff f_f = f_i \quad (\text{A.3})$$

$$c_m = Z_m f_y \quad (\text{A.4})$$

joissa $\Delta_r G$ on prosessin Gibbsin energia, μ_f prosessin lopputilan ja μ_i alkutilan kemiallinen potentiaali, f_y yhdisteen fugasiteetti, y_y yhdisteen mooliosuus ja p_y yhdisteen osapaine seoksessa, P_T kokonaispaine, ϕ yhdisteen fugasiteettikerroin, f_f prosessin lopputilan ja f_i alkutilan fugasiteetti, c_m yhdisteen konsentraatio väliaineessa sekä Z_m yhdisteen fugasiteettikapasiteetti väliaineessa.

Kemiallisen prosessin termodynamiikkaa voidaan tarkastella Gibbsin energian avulla. Kun prosessin alku- ja lopputilan kemiallista potentiaalia tarkastellaan yhtälön (A.1) mukaisesti, nähdään tasapainotilan syntyvän, kun alku- ja lopputilojen kemiallinen potentiaali on yhtä suuri.¹³³

Fugasiteetti f on osapaineen kaltainen suure, joka kuvaa tutkittavan yhdisteen potentiaalia poistua ympäröivästä väliaineesta.¹ Mikäli yhdisteen väliaineiden välisen kulkeutumisen tarkastelussa kemiallisen potentiaalin sijaan tasapainoehdona käytetään yhtälön (A.2) määritelmän mukaista fugasiteettia, prosessia ja sen tasapainotilaa voidaan tarkastella fugasiteettien muutoksilla. Tällöin voidaan selvästi todeta yhtälön (A.3) mukaisesti tasapainotilan syntyvän silloin, kun yhdisteen potentiaali poistua kustakin väliaineesta on yhtä suuri. Edelleen väliaineille yhtälön (A.4) täyttävät fugasiteettikapasiteetit muodostamalla yhdisteen konsentraatio kussakin väliaineessa voidaan selvittää yhdisteen fugasiteettikapasiteetin ja fugasiteetin tulona $c = Zf$, ja päinvastoin määrittää fugasiteettikapasiteetit konsentraation ja fugasiteetin osamääränä $Z = c/f$.

Fugasiteettikapasiteetit

$$p_y V = y_y n R T \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{p_y}{R T} = \frac{y_y n}{V} = c_A \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{c_A}{f} = \frac{p_y}{R T f} = Z_A = \frac{\phi^{-1}}{R T} \quad (\text{A.7})$$

$$f_y = x_y \gamma_y f_R \quad (\text{A.8})$$

$$f_y = c_y v_W \gamma_y f_R \quad (\text{A.9})$$

$$c_y = \frac{1}{v_W \gamma_y f_R} f_y \quad (\text{A.10})$$

$$Z_W = (v_W \gamma_y f_R)^{-1} \quad (\text{A.11})$$

$$(v_W \gamma_y f_R)^{-1} = (S_W^{-1} f_R)^{-1} = \frac{S_W}{P_S} \quad (\text{A.12})$$

$$Z_E = Z_W K_{OC} \rho \theta \quad (\text{A.13})$$

$$K_{OC} = 0,41 K_{OW} \quad (\text{A.14})$$

missä p_y on yhdisteen osapaine, V systeemin tilavuus, y_y yhdisteen mooliosuus, n kokonaisainemäärä, T lämpötila, c_A yhdisteen konsentraatio ilmassa ja ϕ fugasiteettikerroin sekä f_y liuennan aineen fugasiteetti, x_y liuennan aineen mooliosuus, γ_y liuennan aineen aktiivisuuskerroin, f_R liuennan aineen höyrynpaine puhtaana nestemuodossa, c_y liuennan aineen konsentraatio, v_W veden molaarinen tilavuus, ρ maaperän tiheys, θ orgaanisen hiilen osuus maaperästä ja R kaasuvakio.

Daltonin laki ja ideaalikaasulaki yhdistämällä saadaan yhtälö (A.5), jota muokkaamalla ja yhtälön (A.2) fugasiteetin määritelmää käyttämällä saadaan yhtälön (A.6) välivaiheiden kautta yhdisteen konsentraatio ilmassa. Tästä voidaan yhtälön (A.7) välivaiheilla yhtälön (A.4) mukaisesti erottaa ilman fugasiteettikapasiteetti Z_A . Ympäristöolosuhteissa tutkittava yhdiste voidaan yleensä approksimoida ideaalisesti käyttäytyväksi ja fugasiteettikertoimeksi näin $\phi = 1$, jolloin ilman fugasiteettikapasiteetti on $Z_A = 1/(RT)$.

Liuennan aineen fugasiteetti voidaan ilmaista yhtälöllä (A.8).¹ Kun liuennan aineen tilavuus oletetaan pieneksi, liuennan aineen mooliosuus x_i voidaan muun-

taa liunneen aineen konsentraation c_i ja veden molaarisen tilavuuden $18 \cdot 10^{-6}$ m³/mol tuloksi ja fugasiteettiyhtälö muuntaa näin yhtälöksi (A.9). Edelleen konsentraatioyhtälöstä (A.10) voidaan yhtälöllä (A.4) todeta veden fugasiteettikapasiteetti yhtälön (A.11) mukaiseksi. Liukoisuus veteen on $S_W = (v_W \gamma_i)^{-1}$ ja $f_R = P_S$, joten veden fugasiteettikapasiteetti voidaan yhtälön (A.12) välivaiheilla muuttaa muotoon $Z_W = S_W/P_S = 1/H$.

Veden fugasiteettikapasiteetista voidaan oktanoli-vesi-jakautumiskertoimella laskea edelleen yhtälön (A.13) mukaisesti myös maaperän ja muiden vastaavankaltaisten ympäristön osien fugasiteettikapasiteetit. Mackay arvioi alunperin veden ja orgaanisen hiilen väliset jakaumakertoimet K_{OC} suoraviivaisesti yhtälöllä (A.14),¹ mutta on myöhemmin suositellut käyttämään luotettavampia menetelmiä.⁷⁸

D-arvot

$$N = Gc \quad (\text{A.15})$$

$$Gc = GZf = D_A f \quad (\text{A.16})$$

$$N = Vck \quad (\text{A.17})$$

$$Vck = VZfk = D_R f \quad (\text{A.18})$$

joissa N on yhdisteen ainemäärävirta, G väliaineen tilavuusvirta, c yhdisteen konsentraatio väliaineessa, f yhdisteen fugasiteetti, V yhdistettä ympäröivän väliaineen kokonaistilavuus ja k reaktion nopeusvakio.

Kemikaalin advektiovirtausmäärä väliaineen mukana on yhtälön (A.15) mukainen. Konsentraatio voidaan yhtälön (A.2) perusteella erottaa yhtälön (A.16) mukaisesti väliaineen fugasiteettikapasiteetin ja vallitsevan fugasiteetin tuloksi ja väliaineen tilavuusvirta sekä fugasiteettikapasiteetti edelleen yhdistää advektiota kuvaavaksi D_A -arvoksi. Kun ympäristössä tapahtuvat reaktiot oletetaan ensimmäisen kertaluvun reaktioiksi, niiden nopeutta voidaan tarkastella ainemäärävirtana yhtälön (A.17) mukaisesti ja tästä samoin erottaa fugasiteetin määritelmän perusteella yhtälön (A.18) mukaisesti reaktion D_R -arvo.

Esitettyjen tarkasteltavan systeemin rajat ylittävien virtausten lisäksi vastaavamuotoisia D -arvoja voidaan muodostaa diffuusioille ja muille yhdisteen siirtymisprosesseille ympäristön osien välillä. Mackay on esittänyt joukon yleisesti kolmannen ja neljännen tason mallinuksissa käytettyjä osienvälisiä D -arvoja,^{1,132} jotka muodostetaan osien rajapinnan ja prosessikohtaisten nopeusparametrien perusteella. D -arvoiksi muunnettuina kaikkia konsentraatioriippuvaisia ainemääriin vaikuttavia prosesseja voidaan tarkastella yhdenmuotoisesti, niiden nopeuksia summata ja kukin muuttaa ainemäärävirraksi yhdisteen lähteen fugasiteetilla kertomalla.

Ympäristön ja muuntumistuotteiden tasapainotilan määrittäminen

$$f = \frac{n}{\sum V_i Z_i} \quad (\text{A.19})$$

$$E = f \Sigma D \quad (\text{A.20})$$

joissa n on tunnettu yhdisteen kokonaisainemäärä ympäristössä, V_i kunkin ympäristöosan tilavuus ja Z_i kunkin fugasiteettikapasiteetti sekä E yhdisteen sisäänvirtausmäärä tarkasteltavaan ympäristöön.

Mackay on käyttänyt ensimmäisen tason tasapainofugasiteetin selvittämiseen yhtälön (A.19) mukaista kemikaalien kokonaismäärän jakamista fugasiteettikapasiteettien ja ympäristöosien tilavuuksien tulojen summalla.¹ Menetelmä perustuu suoraan fugasiteetin ja fugasiteettikapasiteetin tulon sekä konsentraation yhtäsuuruuteen. Toisen tason tasapainotilassa yhdisteen sisään- ja ulosvirtaukset ovat yhtälön (A.20) mukaisesti yhtä suuret. Tasapainotilan fugasiteetti saadaan täten selville samalla yhtälöllä. Kolmannella tasolla vakionopeuksiset sisäänvirtaukset sekä muista osista tarkasteltavaan osaan kohdistuvat ainemääräriippuvaiset virtaukset todetaan tasapainotilassa yhtä suuriksi kuin virtaukset osasta pois. Tällöin osien fugasiteettien keskinäisten riippuvuuksien perusteella voidaan ratkaista fugasiteettien arvot. Mackay on esittänyt fugasiteettiyhtälöiden ratkaisukaavan neljästä osasta koostuvalle vakioympäristölle.

Uudessa FATEMOD-versiossa virtauksista muodostetaan lineaarinen yhtälöryhmä, jossa kunkin osan fugasiteettia vastaa yksi yhtälö. Yhtälössä on yksi fugasiteetin ja D -arvojen summan tulosta muodostettu termi virtauksille kustakin osasta

sekä kyseisestä osasta ulosvirtaavien D -arvojen ja osan fugasiteetin tulon muodostama negatiivinen termi. Yhtälön arvoksi asetetaan osaan kohdistuvien vakionopeuksisten ainemäärävirtausten summa. Yhtälöryhmästä koostetaan matriisi niin, että riveille on sijoitettu ainemääräriippuvat virtausten D -arvot kuhunkin osaan ja sarakkeisiin virtaukset kustakin osasta. Diagonaalille tulee tällöin osan ainemääräriippuvaisten ulosvirtausten D -arvojen summa. Matriisi ratkaistaan vakionopeuksilla, jolloin tuloksena saadaan kunkin osan fugasiteetti tasapainotilassa. Myös kemikaalien muuntuminen lasketaan samalla menetelmällä: Matriisiin lisätään jokaista kemikaalin ja ympäristön osan yhdistelmää kohden rivi ja sarake, eli ratkaistava matriisi on aina $n \times n$ -neliömatriisi, missä n on ympäristön osien ja muuntuvien kemikaalien määrän tulo. Uusi malliversio käyttää Mackayn alkuperäisen laskumenetelmän sijasta matriisiratkaisua myös toisen tason tasapainon selvittämiseen, sillä tämä mahdollistaa muuntumisreaktioiden mallintamisen jo toisella tasolla.

Liite B

Esitettyjen ja vastaavien mallien sovelluksia kirjallisuudessa

“Development and Application of Models of Chemical Fate in Canada”-mallinnusohje käy läpi kemikaalien mallinnuksen periaatteita ja Mackayn mukaisia fugasiteettilaskuja.¹⁰⁵ Mallinnusohjeessa esitellään useita fugasiteettipohjaisia jakaumamallisovelluksia sekä hieman erityyppisinä malleina haitta-aineiden rikastumista vesieliöiden ravintoketjuissa arvioivat AQUAWEB ja BAF-QSAR sekä jätevedenpuhdistamoja kuvaava STP Model. Mackay on julkaissut alkuperäiset fugasiteettiperiaatteseen pohjautuvat Level I, Level II ja Level III -jakaumamallit, muttei varsinaista Level IV -mallia. Tällainen on kuitenkin toteutettu esimerkiksi Mathematica-laskentaympäristöön p,p' -DDT-pitoisuuksien mallintamiseksi Koillis-Kiinassa.¹³⁴

Webster *et al.*⁸⁵ ovat koostaneet Level III -malliin Kanadan eri osia kuvaavat ympäristöt ja esitelleet ChemCAN-mallillaan ympäristöparametrien merkittävää vaikutusta mallinnustuloksiin. ChemCAN-mallilla on kuvattu myös muiden alueiden ympäristöjä, kuten Japania, jonka perusteella Kong *et al.*¹³⁵ ovat kartoittaneet ilmastomuutoksen vaikutuksia PCB-yhdisteiden ympäristökohtaloon. LSER-Level III sen sijaan on Breivikin ja Wanian¹³⁶ muokkaama jakaumamalliversio, jossa voidaan käyttää vaihtoehtoisia menetelmiä fugasiteettikapasiteettien arviointiin. Eräs

esimerkki jakaumamallinnusperiaatteen käytöstä uusien yhdistetyyppien kanssa on Praetoriuksen *et al.*¹³⁷ sovellus nanohiukkasten ympäristökohtalon arvioimiseen. Kondo *et al.*¹² ovat myös tutkineet lyijypäästöjä massatasapainoyhtälöpohjaiseksi muokatulla Level III -mallilla.

Mackay esittelee eri kemikaalityyppejä ja niiden jakautumisen tarkastelun periaatteita Equilibrium Criterion- eli EQC-mallin yhteydessä.¹³² Hieman alkuperäisistä malleista¹ yksinkertaistettu EQC sisältää tasot I, II ja III, mutta mallin ympäristöä ei voi muokata, vaan se on tarkoitettu eri kemikaalien käyttäytymisen keskinäiseen vertailuun. Mallista on esitelty myös tarkasteltavan yhdisteen enintään kolmen hajoamistuotteen pitoisuuksia laskeva malliversio.¹¹⁷ Batiha *et al.*¹³⁸ ovat muokanneet alkuperäisestä EQC-mallista edelleen haihtumattomille yhdisteille suunnatun, kasvillisuuden sisältävän version EQC-2V. Samoin MAFRAM on EQC-pohjainen malli, joka on suunnattu varsinkin maatalousympäristöön ja arvioi myös muodostuvaa ekologista riskiä.¹³⁹

Mackayn kolmannen tason malliin pohjautuva Multimedia Urban Model (MUM) lisää mallinnukseen kasvillisuuden ja yhdyskuntien päästöistä muodostuvat urbaanien alueiden orgaaniset kalvot pintojen päällä.⁸¹ Csiszar *et al.*¹⁴⁰ ovat esitelleet tästä ajalliseksi laajennettua malliversiota sekä ylimmistä osista ilmakehämalliin kytkettyä Spatially Oriented Multimedia Urban Model (SO-MUM) -mallia, jota voidaan näin käyttää myös kemikaalin kulkeutumisen ja alueellisen jakautumisen arvioimiseen.¹⁴¹ Samankaltainen Stockholm Multimedia Urban Fate (SMURF) puolestaan kattaa urbaanien kalvojen lisäksi erilaisia ympäristön mustan hiilen muotoja sekä sisätilat, joissa vapautuvien haitta-aineiden viipymät vaikuttaisivat mahdollisesti hyvinkin pitkiltä.⁸⁰

Myös kaukokulkeutumiseen ja yhdisteiden pysyvyyden kartoittamiseen on useita lähestymissuuntia. Beyerin *et al.*⁹⁵ TaPL3 (Transport and Persistence Level III) on EQC-pohjainen malli, jota esimerkiksi Gouin ja Harner¹⁴² ovat soveltaneet tarkemmin polybromattuihin difenyyliettereihin. Scheringerin *et al.*¹⁴³ Chemrange-jakaumamalli koostuu toisiinsa liitetyistä peräkkäisistä ympäristöistä, ja pysyvyyttä ja kulkeutumispotentiaalia arvioidaan mallinnetun jakauman mukaan.⁷⁴ Myös OECD Tool tarkastelee pysyvyyttä ja kaukokulkeutumispotentiaalia jakaumapoh-

jaisesti, mutta tekee sen yksittäisen ympäristön perusteella.⁹⁸ Jakaumamalleja käytetään lähinnä kaukokulkeutumispotentiaalin kartoittamiseen ideaaliympäristöissä. Esimerkkejä kulkeutumismallipohjaisesta reaalisten ympäristöjen arvioinnista ovat Leipin ja Lammelin pysyvyyden ja kaukokulkeutumisen mallintaminen ECHAM4-ilmakehämalliin pohjautuvalla ympäristökohtalomallilla⁹⁶ sekä lindaanin ja bentso[a]pyreenin kulkeutumisen arviointi alun perin happamoitumisen tutkimiseen kehitetyllä EUTREND-mallilla.¹⁴⁴ Kuitenkin esimerkiksi Paasivirta *et al.*³⁰ ovat tutkineet kaukokulkeutumista jakaumamallilla reaalisisissa ympäristöissä ketjuttamalla peräkkäisten FATEMOD-ympäristöjen tuloksia.

Wanian *et al.*¹⁴⁵ ajallisen CoZMo-POP2-jakaumamallin ympäristöt koostuvat enintään 19 ennaltamääritellystä ympäristöosasta. Malli on suunniteltu kuvaamaan varsinkin rannikkoalueita, mutta sitä voidaan käyttää myös muunlaisiin ympäristöihin. MountainPOP2 on CoZMo-POPin kaltainen, vuoristoalueen eri korkeusvyöhykkeisiin jakava malli.¹⁴⁶ Wanian Globo-POP jakaa maapallon kymmeneen leveysvyöhykkeeseen ja nämä edelleen neljään ilmakehän kerrokseen sekä viiteen muuhun aliosaan, ja sitä voidaan soveltaa esimerkiksi napa-alueille rikastumisen arviointiin.¹⁴⁷ BETR Global sen sijaan jakaa maailman $15^\circ \times 15^\circ$ ruutuihin ja huomioi useampia erilaisia ympäristöparametreja kuin useat muut mallit.¹⁰⁴ Myös tähän perustuvaa BETR Researchia on käytetty ilmastonmuutoksen vaikutuksien arviointiin pysyvien yhdisteiden napa-alueiden pitoisuuksissa.¹⁴⁸ Toista BETR-versiota, alun perin Pohjois-Amerikan valuma-alueiden mukaisesti jakavaa BETR-North Americaa, on Euroopassa sovellettu $5^\circ \times 5^\circ$ -ruutuihin jaetulla ympäristöllä.¹⁴⁹

SimpleBox-jakaumamallin¹⁰⁸ toimivuutta ja oikeellisuutta on pyritty arvioimaan kattavasti,¹⁵⁰ ja se otettiin myöhemmin osaksi EUSES-riskinarviointiohjelmistokokonaisuutta.¹⁰² SimpleBoxia on sovellettu monissa erilaisissa tutkimuskohteissa, esimerkiksi mikroympäristön haitta-aineiden tarkastelussa,⁷⁵ kemikaalien ympäristökohtaloa laskennallisesti yhdisteen rakenteen perusteella arvioidessa¹⁵¹ ja kemikaalipitoisuuksien alueellisten vaihteluiden mallintamisen tutkimuksessa.^{152,153} SimpleBoxin pohjalta kehitettyjä malleja ovat esimerkiksi GlobeTOX, joka kattaa pitoisuuksien ajalliset vaihtelut ja jonka aluejako on tehty maapallon mantereiden mukaan¹⁵⁴ sekä EUSES-pohjainen GLOBOX, jonka mallinnusympäristö koostuu

sadoista rinnakkaisista valtioista sekä maa- ja merialueista, joita voidaan tarkastella erikseen.¹⁵⁵

QWASI-järvimallin on todettu päivitetyn version esittelyssä toimivan useissa käyttökohteissa hyvin,⁷⁸ mutta varsinkin suuremmista järvistä mainitaan saatavan tarkempia pitoisuuksia ympäristön pienempiin osiin jakavilla ja vuodenaikojen vaihtelun huomioivilla malleilla. Xu *et al.*¹⁵⁶ ovat kiinalaisjärven polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä tutkiessaan liittäneet malliin parametrien lämpötilakorjaukset ”Paasivirran yhtälöillä”⁸⁶ ja Sommerfreund *et al.*¹⁵⁷ QWASI-pohjaiseen orgaanisten yhdisteiden malliin menetelmiä metalliyhdisteiden tutkimiseksi. Toisena järvimalliesimerkinä MASAS yhdistelee jonkin verran eri mallityyppien ominaisuuksia ja kattaa myös kemikaalien käyttäytymisen ajallisen tarkastelun.¹⁵⁸ Haitta-aineiden käyttäytymistä vesistöjen ravintoketjuissa voidaan arvioida edelleen järvimallin pohjalta erillisillä biokertymismalleilla, kuten BIO ja AQUAWEB,¹⁵⁹ tai esimerkiksi erikseen elohopeaa ja elohopeayhdisteitä vesistöissä laskevalla SERAFM-massatasapainomallilla.⁷

CemoS-ohjelmisto koostuu useista erilaisista yksinkertaisista ympäristöjä ja ympäristöosia kuvaavista malleista.¹²⁰ Esimerkiksi Rantio ja Paasivirta²⁴ ovat vertailleet vesistöille suunnatun CemoS WATER- sekä QWASI-pohjaisen Pulp and Paper Effluent Fate (PPEFF) -mallin tuloksia toisiinsa sekä ympäristöstä mitattuihin kloorikymeenipitoisuuksiin ja arvioineet pitoisuuksien ajallisen vaihtelun tärkeimmäksi eroja aiheuttavaksi tekijäksi. Eurooppalaisten jokien haitta-ainepitoisuuksien arviointiin kehitetystä GREAT-ER-mallista on toteutettu useita teknisesti erilaisia versioita.^{97,101,160} GREAT-ER on lisäksi esimerkiksi liitetty Elbe-jokea kuvaavaan malliympäristöön.¹⁶¹ Toinen esimerkki suurta jokea erikseen kuvaavasta mallikokonaisuudesta on Seine-joen tarkasteluun luotu ProSe.¹⁶² Focks *et al.*¹⁶³ yhdistivät ekotoksikologisia vaikutuksia tarkastelevan MASTEP-mallin vesistöjen CASCADE-TOXSWA-ympäristökohtalomallin, joka on myös Euroopan unionin torjunta-aineita pintavesissä tutkivan FOCUS-työryhmän suosittama.¹⁶⁴ Holvoet *et al.*¹⁶⁴ esittelevät myös useita muita valuma-alueita ja jokien vedenlaatua kuvaavia malleja.

Itämeren valuma-alueineen kattava fugasiteettipohjainen POPCYCLING-Baltic-

jakaumamalli soveltuu kemikaalien jakautumisen lisäksi ajallisten muutosten tarkasteluun.¹⁰³ Esimerkiksi Breivik ja Wania²² ovat mallintaneet sillä heksakloorisykloheksaanien pitoisuuksien muutoksia ja Kong *et al.*⁵¹ ilmastonmuutoksen vaikutuksia erilaisten kemikaalityyppien käyttäytymiseen. Usein merten mallintamiseen käytetään jakaumamallien sijaan kuitenkin kulkeutumispohjaisia menetelmiä, kuten Pohjanmeren HAMSOM- ja FANTOM-¹⁶⁵ sekä Etelä-Kiinan meren ECS-merimallit⁸⁷ tai yleisemmät työkalut ympäristön virtausten laskemiseen.¹⁶⁶

Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto EPA on kehittänyt useita laajasti käytettyjä työkaluja yhdisteiden ominaisuuksien ja hajoamisnopeuksien arvioimiseen. Esimerkiksi Morais *et al.*¹⁶⁷ ovat käyttäneet mallinnusparametreja kerätessään apuna useita EPA:n ohjelmistoja: BIOWIN yhdisteen biohajoamiseen, GCSOLAR suoraan fotolyysiin ja AOPWIN OH-radikaalien kautta hajoamiseen. Samoin EPA:n kartoitusmalli PBT Profiler käyttää sisäisesti samoja parametrienarviointityökaluja.⁹⁹ PBT Profileria on edelleen sovellettu esimerkiksi OECD Tool -mallinnuksen lähtötietojen selvittämiseen.¹⁶⁸ Myös viraston haitta-aineet kattava vesistömalli AQUATOX¹⁰⁰ on yleisesti käytetty: Esimerkiksi Zhang *et al.*¹⁶⁹ ovat tarkastelleet sen soveltuvuutta PCB-yhdisteiden ekotoksikologisen riskin arviointiin kiinalaisjärven vesiekosysteemissä.

Kemikaalien käyttäytymistä jätevedenpuhdistamoissa voidaan tarkastella alusta asti rakennettujen malliohjelmistojen lisäksi esimerkiksi Matlab-laskentaympäristössä kuten Snip *et al.*¹¹⁰ tai pohjana käyttäen esimerkiksi WEST-jätevesimallinnusympäristöä.¹⁷⁰ Plósz *et al.*⁴⁸ ovat liittäneet yhdyskuntajätevesi- ja kemikaalimallin Matlab-ympäristöön ja Vezzaro *et al.*¹⁷¹ vastaavasti WEST-mallinnukseen. Morais *et al.*¹⁶⁷ ovat edelleen tutkineet lääkeaineiden vapautumista hyötykäytystä puhdistamolietteestä muiden mallien tietoja hyödyntäen. Myös torjunta-aineiden kulkeutumiseen käyttökohteesta pinta- ja pohjavesiin sekä kasvillisuuteen on kehitetty useita malleja, kuten PRZM, PEARL ja MACRO.¹⁷² Näistä esimerkiksi viimeisen eri versioita on käytetty lukuisissa eri kohteissa vuoden 1997 julkaisusta¹⁷³ aina nykypäivään asti.^{174,175} Hieman erilainen lähestymissuunta on mallintaa torjunta-aineiden käyttäytymistä maaperässä järjestelmädynamiikkaan (System Dynamics) luoduilla laskentaympäristöillä.¹⁷⁶ MT3DMS on yleisesti kemikaalien pohjavedessä kulkeutumisen mallintamiseen käytetty ohjelmisto.¹⁰⁹ Mallia

käytetään usein yhdistettynä muihin laskennallisiin työkaluihin ja näin on mallinnettu esimerkiksi akrylonitriilin¹⁷⁷ ja nanohiukkasten¹⁷⁸ kulkeutumista sekä yhdyskuntien nousevien haitta-aineiden käyttäytymistä vedenpuhdistuksessa.¹⁷⁹ Yksittäisiä ympäristön osia kuvaavia malleja käytetään melko harvoin yhdistettynä toisiinsa vastaaviin. Kuitenkin esimerkiksi Shin *et al.*¹⁸⁰ ovat tutkineet perfluorioksaanihapon käyttäytymistä yhdistelemällä erillisten ilmakehä-, torjunta-aine-, pohjavesi- sekä pintavesimallien tuloksia.

Myös Uotila¹⁸¹ ja Pistocchi *et al.*⁸⁴ ovat esitelleet kemikaalien käyttäytymiseen ja ympäristökohtaloon kehitettyjä malleja, jälkimmäisen keskittyessä varsinkin ympäristöparametrien tarkkuuden ja GIS-aineiston käyttämisen arviointiin. Cowan-Ellsberry *et al.*¹¹⁴ ovat sen sijaan listanneet esimerkkejä luotettavia ja soveltuvan tarkkoja tuloksia antaneista toteutetuista mallinnoista. Wania ja Dugani¹⁸² sekä Fenner *et al.*¹⁸³ ovat vertailleet useita pysyvyys- ja kaukokulkeutumispotentiaali-malleja. Valsaraj ja Thibodeaux¹¹¹ ovat käyneet läpi erityyppisiä malleja ja laskentatyökaluja parametrien selvittämiseen sekä arvioineet eri parametrien tyypillistä epätarkkuutta. Samoin Hauck *et al.*¹⁸⁴ ovat todenneet parametrien epätarkkuuden suuren vaikutuksen eri malleilla, kuten myös Armitage *et al.*¹⁸⁵ sekä Lammel *et al.*¹⁸⁶ Edelliset ovat esittäneet ilmakehän ja maanpintatason välisten siirtymien sekä todenmukaisten hajoamisnopeuksien tarvitsevan lisätutkimusta, jälkimmäiset ilmakehän kaukokulkeutumisen vaikutuksen jäävän mallinnoissa liian vähäiseksi suppean tuuli- sekä muiden olosuhteiden ajallisen ja paikallisen vaihtelun huomioidun vuoksi.

Liite C

FATEMODin parametrien arviointi ja olosuhdekorjaukset

Parametrien arviointi

$$P_S(T) = e^{\ln P_S(T_1) + Kf[8,75 + 1,987(\ln T_1 - \ln P_s(T_1))] \frac{1 - (3 - (2T/T_1))^M (T_1/T) - 2M(3 - (2T/T_1))^{M-1} \ln(T/T_1)}{1,927}} \quad (C.1)$$

$$A_S = \frac{\Delta S_f}{(R \cdot \ln 10)} - 0,036 \cdot V_b - 0,217 \cdot \ln V_b + \Sigma N_{OH} \frac{(2 + b_{OH})}{\ln 10} + a_{Acc} + a_{Don} + 5,154 \quad (C.2)$$

$$B_S = \frac{\Delta S_f \cdot T_M}{(R \cdot \ln 10)} + \frac{(DB - 20,5)^2 \cdot V_b}{R \cdot \ln 10 \cdot (1 + MAXW/18,1)} \quad (C.3)$$

$$a_{Acc} = \Sigma v_{Acc}(i) \cdot \log \frac{1 + K_{AccW}(i)}{18,1} \quad (C.4)$$

$$a_{Don} = \Sigma v_{Don}(i) \cdot \log \frac{1 + K_{DonW}(i)}{18,1} \quad (C.5)$$

$$A_{OW} = \Delta B + \Delta F + \Delta Acc + \Delta Don \quad (C.6)$$

$$B_{OW} = \frac{V_b}{R \cdot \ln 10} \cdot \frac{(DB - 20,5)^2}{(MAXW/(18,1))} - \frac{(DB - 16,38)^2}{1 + MAXO/124,2} \quad (C.7)$$

$$\Delta B = \frac{0,5 \cdot V_b \cdot (1/124,2 - 1/18,1) + 0,5 \cdot \ln(18,1/124,2)}{\ln 10} \quad (C.8)$$

$$\Delta F = \frac{V_b \cdot (r_w/18,1 - r_o/124,2) - \Sigma N_{OH}(j) \cdot (b_{OH} + r_w - r_o)}{\ln 10} \quad (C.9)$$

$$\Delta Acc = \Sigma v_{Acc}(i) \cdot \log \frac{1 + K_{AccO}(i)/124,2}{1 + K_{AccW}(i)/18,1} \quad (C.10)$$

$$\Delta Don = \Sigma v_{Don}(i) \cdot \log \frac{1 + K_{DonO}(i)/124,2}{1 + K_{DonW}(i)/18,1} \quad (C.11)$$

joissa T_1 on tunnetun arvon lämpötila, T vallitseva lämpötila, Kf rakennetyyppiparametri, M vakioarvo 0,8, V_b moolitilavuus nestemäisenä, ΣN_{OH} hydroksyyliyhymien määrä, vakio b_{OH} primaarisille ryhmille 1, sekundaarisille 2 ja tertiaarisille 2,9, $MAXW$ suurin K_{AccW} :n tai K_{DonW} :n saama arvo, DB muokattu Ruellen koheesioparametri, a_{Acc} ja a_{Don} järjestäytymistermejä, 18,1 veden moolitilavuus, $K_{AccW}(i)$ ja $K_{DonW}(i)$ protoninvastaanottaja- ja -luovuttajaryhmien vakausvakiot vedessä sekä $v_{Acc}(i)$ ja $v_{Don}(i)$ aktiivisten ryhmien määrät, 124,2 veden suhteen kylläisen 1-oktanolin redusoitu moolitilavuus, r_w veden rakennekerroin 2, r_o kylläisen 1-oktanolin rakennekerroin 1,275, $K_{AccO}(i)$ ja $K_{DonO}(i)$ protoninvastaanottaja- ja -luovuttajaryhmien vakausvakiot oktanolissa sekä $MAXO$ suurin vakausvakioiden saamista arvoista.

Joidenkin FATEMOD-versioiden mukana on työkaluja höyrynpaineen, vesiliukoisuuden sekä oktanoli-vesi-jakautumisen arvioimiseen yhdisteen rakenteen perusteella.¹¹⁹ Höyrynpainetyökalulla voidaan yhden lämpötilan tunnetun arvon perusteella arvioida höyrynpainetta muissa lämpötiloissa. Yhtälön (C.1)⁸⁶ arvot eri lämpötiloissa sovittamalla saadaan höyrynpaineen lämpötilariippuvuuden A- ja B-parametrit. Vesiliukoisuuden sekä oktanoli-vesi-jakautumisen vakiot lasketaan Ruellen ja Kesselringin¹⁸⁷ liukenemisen termodynaamiseen tarkasteluun pohjautuvilla yhtälöillä (C.2) – (C.11).¹¹⁹

Mallinnuksen pH-korjaukset

$$COR_W = 1 + e^{(a \cdot (pH_W - pK_a)) \cdot \ln 10} \quad (C.12)$$

$$COR_E = 1 + e^{(a \cdot (pH_E - pK_a)) \cdot \ln 10} \quad (C.13)$$

$$Z_{\text{korjattu}} = Z / COR_W \quad (C.14)$$

$$Z_{E, \text{korjattu}} = Z_E / COR_E \quad (C.15)$$

$$Z_{b,E} = 0,3Z_W + 0,2Z_{A, \text{ korjattu}} + 0,5Z_{E, \text{ korjattu}} \quad (\text{C.16})$$

joissa COR_W on veden pH:n mukainen korjauskerroin, COR_E maaperän pH:n mukainen korjauskerroin, a hapoille 1 ja emäksille -1, pH_W veden pH, pH_E maaperän pH, pK_a tutkittavan yhdisteen happovakio ja Z kunkin ympäristöosan, $Z_{b,E}$ maa-aineksesta, ilmasta ja vedestä koostuvan maaperäosakokonaisuuden sekä Z_E erikseen maaperän, Z_W veden ja Z_A ilman fugasiteettikapasiteetti.

Mallinnuksen pH-riippuvuuksissa kohdataan toisinaan epävarmuutta määritelmisissä ja parametrien mittaolosuhteissa. Aiemmat FATEMOD-versiot tekevät korjaukset yhtälöiden (C.12) – (C.16) mukaan. Yhtälön (C.14) korjaus tehdään kaikille muille fugasiteettikapasiteeteille paitsi vedelle ja maaperälle. Ensimmäisen ja toisen tason maaperän fugasiteettikapasiteetissa käytetään yhtälön (C.15) mukaista korjausta ja veden fugasiteettikapasiteettia ei korjata lainkaan. Kolmannen tason vedestä, ilmasta ja maa-aineksesta koostuvan maaperäkokonaisuuden fugasiteettikapasiteetti lasketaan yhtälön (C.16) mukaan. Yhtälöissä voidaan havaita epäkohta: vaikka yhtälöllä (C.14) korjataan kaikki muut osat veden pH:n mukaan, yhtälöllä (C.16) korjataan maaperän fugasiteettikapasiteetti maaperän pH:n mukaan, jolloin korjauksen vaikutus on päinvastainen. Tällöin esimerkiksi taulukon 5.2 mukaisesti happaman yhdisteen pitoisuus vedessä laskee veden pH:n laskiessa, mutta nousee maaperässä maaperän pH:n laskiessa, mikä voidaan selvästi havaita vääräksi toiminnaksi.

$$\Phi_{pH} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = [1 + 10^{\alpha(pH - pK_a)}]^{-1} \quad (\text{C.17})$$

$$K_{OW}(HA + A^-, pH_{\text{mittaus}}) = K_{OW}(HA) \cdot \Phi(pH_{\text{mittaus}}) \quad (\text{C.18})$$

$$K_{OW}(HA) = \frac{K_{OW}(HA + A^-, pH_{\text{mittaus}})}{\Phi(pH_{\text{mittaus}})} \quad (\text{C.19})$$

$$K_{OW}(HA + A^-, pH_{\text{mallinnus}}) = \frac{K_{OW}(HA)}{\Phi(pH_{\text{mallinnus}})} \quad (\text{C.20})$$

joissa Φ on neutraalien molekyylien osuus, HA neutraali ja A^- dissosioitunut molekyylin muoto, pK_a yhdisteen happovakio ja K_{OW} yhdisteen oktanoli-vesi-jakautumiskerroin.

Trapp ja Matthies¹²⁰ esittävät jakautumiskerrointen pH-riippuvuuden yhtälöiden (C.17) – (C.20) mukaiseksi. Oktanoli- ja vesiliukoisuuden suhde vastaa yleensä yhdisteen jakautumiskerrointa näiden välillä.¹⁸⁸ Mackayn mukaan¹ kahden osan välinen jakautumiskerroin on osien fugasiteettikapasiteettien suhde, esimerkiksi $K_{OW} = Z_O/Z_W$. Fugasiteettikapasiteetti yhdisteelle vedessä on $1/H = 1/(P_L/S_W)$ ja oktanolissa $Z_W \cdot K_{OW}$.

$$COR_W = \frac{\Phi_{pH_7}}{\Phi_{pH_{\text{mallinnus}}}} \quad (\text{C.21})$$

$$Z_W = H^{-1} = \left(\frac{P_L}{S_W \cdot COR_W} \right)^{-1} \quad (\text{C.22})$$

Uudessa malliversiossa pH-korjaukset tehdään yhtälöiden (C.17), (C.21) ja (C.22) mukaan veden sekä maaperän ja sedimenttien vesiosuuksien fugasiteettikapasiteettia laskettaessa. Kun katsotaan oktanoli-vesi-jakautumiskertoimen K_{OW} kuvaavan neutraalimuotoisten molekyylien jakautumista oktanolin ja veden välillä pH:ssa 7 ja käytetään parametreina näin mitattuja tai tähän muunnettuja arvoja, ainut pH-riippuvainen suure on yhdisteen vesiliukoisuus S_W . Näin ollen pH-korjausta vaativat ainoastaan vesityyppisten osien fugasiteettikapasiteetit. Tämä voidaan tehdä vesiliukoisuus vallitsevan pH:n mukaiseksi korjaamalla. Samoin havaitaan, että pelkkää vesiliukoisuutta tarkastellessa korjaukset tulee tehdä käänteisesti verrattuna tilanteeseen, jossa veden liukoisuusarvo on nimittäjänä. Valittu pH-korjausmenetelmä toimii vain yhdenarvoisille hapoille ja emäksille ja korjausten laskemiselle on myös useita vaihtoehtoisia menetelmiä.¹⁶⁷ Mallin tämänhetkessä versiossa on eroteltu kuitenkin vain yksinkertaisesti happo-emäs-dissosioituvat yhdisteet, ja ideaalitalanteen mukainen korjaus arvioitiin näille yleisesti riittävän soveltuvaksi menetelmäksi.

Liite D

Yksinkertaisen mallinnuksen tarkempi läpikäynti

Mallinnuksen toteutus alkaa tarkasteltavan ympäristön rajaamisella ja kemikaalien valinnalla. Mackay *et al.*¹³² ovat eritelleet erilaisia yhdistetyyppejä, menetelmien soveltuvuutta näille ja näiden mallinnukseen liittyviä yksityiskohtia. Uusi FATEMOD-toteutus sisältää kuitenkin lukuisia ominaisuuksia, joiden ansiosta esitetyt yksityiskohdat ja rajoitukset eivät täysin vastaa uuden mallin käyttöä: Uusi malli toimii tai voidaan vähäisellä vaivalla muokata vähintään joissain määrin toimivaksi kaikkien yhdistetyyppien mallintamiseen. Höyrynpaineeltaan alhaisia yhdisteitä tarkasteltaessa on huomioitava, että mallinnuksessa käytetty Henryn lain kerroin lasketaan höyrynpaineesta. Höyrynpainetta ja Henryn lain kerrointa käytetään kuitenkin laskentamenetelmässä ilmaosien fugasiteettikapasiteettia lukuun ottamatta kaikkien parametrien suhteen suoraan verrannollisesti, joten höyrynpaine mielivaltaisen pieneksi positiiviseksi arvoksi asettamalla osien välille saadaan ilmaa lukuun ottamatta oikeat jakautumissuhteet.

Mallinnettavalle yhdisteelle tulee selvittää moolimassa, sulamispiste, vesiliukoisuus, höyrynpaine ja oktanoli-vesi-jakautuminen sekä tarvittaessa happovakio ja sulamisentropia. Vesiliukoisuudelle, höyrynpaineelle ja oktanoli-vesi-jakautumiskertoimelle on hyödyllistä määrittää myös arvojen lämpötilariippuvuusparametrit.

Joitain ominaisuuksista voidaan usein laskea epäsuorasti muista saatavilla olevista parametreista. Arvoja voidaan mitata itse, etsiä kirjallisuudesta ja arvioida laskennallisesti. Esimerkkimallinnuksessa käytetään FATEMOD-tietokannan yhdisteitä p,p' -DDT ja p,p' -DDE.

Ympäristö rakennetaan kuvaamaan tarkasteltavaa aluetta mallinnuksen tavoitteista riippuen. Tyypillisimmillään jakaumamallien ympäristöt ovat suuruusluokaltaan sadoista miljooniin neliökilometreihin ja koostuvat ilmasta, maan pintakerroksesta, vesistöistä ja sedimenteistä. Esimerkkinä rakennetaan 1000 km² alueen kattava ilmasta, maanpinnasta ja vesistöistä koostuva ideaaliympäristö. Mallinnettaessa fugasiteettikapasiteetit määräytyvät osille Mackayn periaatteiden mukaan, minkä lisäksi malli tekee kemikaalien parametreille tarvittavat lämpötilakorjaukset osien olosuhteiden perusteella. Ensimmäisen tason mallinnustulos saadaan, kun asetetaan kiinteiksi tarkasteltaviksi kemikaalimääräksi 1 kg kumpaakin yhdistettä ja lasketaan näiden jakautuminen alueelle.

Kun kiinteän määrän sijaan tarkastellaan ympäristön sisäisesti tasapainoista tilaa, yhdisteille määritetään muuntumis- ja hajoamisreaktiot sekä ympäristön osille viipymät. Esimerkkitilanteessa ilman viipymäksi alueella valitaan 100 h ja veden 1 000 h. Alueelle asetetaan tulevan ilman mukana 1 g DDT:a tunnissa ja tämän muuntuvan DDE:ksi maaperässä FATEMOD-tietokannan mukaisella 55 000 tunnin puoliintumisajalla sekä DDE:n hajoavan maassa ja vedessä samalla nopeudella. Toisen tason mallinnustulos kertoo lopullisen tasapainotilan pitoisuudet ympäristössä.

Mikäli yhdisteiden fugasiteettien eri ympäristön osissa halutaan olevan realistisemmin epätasapainossa keskenään, määritetään osien välillä tapahtuville siirtymille nopeudet. Mallin virtauksenluontityökalulla säädetään tapahtuvan ilmasta maahan aerosolien laskeutuminen ja maasta vesistöihin huuhtouma sadeveden mukana. Nopeuksina käytetään oletusarvoja: aerosolien laskeutumisnopeus 10,8 m/h, aerosolien tilavuusosuus ilmasta $3 \cdot 10^{-11}$ ja veden huuhtoutumisnopeus maaperässä $3,9 \cdot 10^{-5}$. Kun rakennetusta ympäristöstä ajetaan kolmannen tason mallinnus, malli rakentaa kokonaisuudesta matriisin siten, että sarakkeissa on D -arvoina kunkin kemikaalin virtaukset kustakin ympäristöosasta ja riveillä virtaukset kuhunkin

kemikaaliin kussakin ympäristöosassa. Matriisi ratkaistaan vakionopeuksien suhteen ja tuloksena saadaan kunkin kemikaalin fugasiteetti kussakin ympäristöosassa, josta edelleen voidaan laskea kemikaalin pitoisuus osassa. Alla on esitetty eri tasojen mallinnetut pitoisuudet ja kolmannen tason täysi mallinnuslistaus.

Pitoisuus (g/l)	DDT ilma	DDT maa	DDT vesi	DDE ilma	DDE maa	DDE vesi
Taso I	$1,39 \cdot 10^{-12}$	$6,09 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$3,83 \cdot 10^{-12}$	$5,95 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-10}$
Taso II	$1,11 \cdot 10^{-11}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-9}$	$4,85 \cdot 10^{-13}$	$7,54 \cdot 10^{-7}$	$5,80 \cdot 10^{-11}$
Taso III	$1,00 \cdot 10^{-11}$	0,107	$3,28 \cdot 10^{-8}$	0	0,096	$7,85 \cdot 10^{-8}$

Kolmannen tason listaus kuvailulle mallinnukselle

Ympäristöosat:

ilma, tyyppi: ilma, lxxs (m): 1000x1000x9000, tilavuus: $9e+09 \text{ m}^3$, tiheys: $1,19797 \text{ kg/m}^3$, lämpötila $18 \text{ }^\circ\text{C}$
 maa, tyyppi: maa, lxxs (m): 1000x900x0,1, tilavuus: 90000 m^3 (kokonaistilavuus 162000 m^3), tiheys: $1499,96 \text{ kg/m}^3$ (osatyyppin oma tiheys 2400 kg/m^3), lämpötila $15 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6, orgaanista hiiltä 5 %
 vesi, tyyppi: vesi, lxxs (m): 1000x100x30, tilavuus: $3e+06 \text{ m}^3$, tiheys: $999,219 \text{ kg/m}^3$, lämpötila $14 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6,5

Ympäristössä esiintyy seuraavia kemikaaleja:

p-p'-DDT (FATEMODin php-version tietokannasta (Paasivirta et al.)), yhteensä 17,3 t, |
 fugasiteettikapasiteetti yhteensä $2,98178e+08 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$
 p-p'-DDE (FATEMODin php-version tietokannasta (Paasivirta et al.)), yhteensä 15,5 t, |
 fugasiteettikapasiteetti yhteensä $1,07899e+08 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$

Tason III mallinnustulos:

Kemikaalin p-p'-DDT vakiosisäänvirtaus yhteensä 1 g/h, josta muodostumista 1 g/h
 Osassa ilma (tyyppi ilma, Z $0,000413094 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$, VZ $3,71785e+06$) kemikaalin p-p'-DDT fugasiteetti |
 $6,8421e-08 \text{ Pa}$, pitoisuus $2,82643e-11 \text{ mol/m}^3$, 10 pg/l, yht. 90,2 g
 Osassa maa (tyyppi maa, Z $1816,68 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$, VZ $2,94303e+08$) kemikaalin p-p'-DDT fugasiteetti |
 $0,000165659 \text{ Pa}$, pitoisuus $0,30095 \text{ mol/m}^3$, 107 mg/l, yht. 17,3 t
 Osassa vesi (tyyppi vesi, Z $0,0523666 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$, VZ 157100) kemikaalin p-p'-DDT fugasiteetti $1,76477e-06$ |
 Pa , pitoisuus $9,24149e-08 \text{ mol/m}^3$, 32,8 ng/l, yht. 98,3 g

Kemikaalin p-p'-DDE vakiosisäänvirtaus yhteensä 0 g/h, josta muodostumista 0 g/h

Osassa ilma (tyyppi ilma, Z $0,000413094 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$, VZ $3,71785e+06$) kemikaalin p-p'-DDE fugasiteetti 0 Pa |
 , pitoisuus 0 mol/m³, 0 g/l, yht. 0 g
 Osassa maa (tyyppi maa, Z $642,178 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$, VZ $1,04033e+08$) kemikaalin p-p'-DDE fugasiteetti |
 $0,000467505 \text{ Pa}$, pitoisuus $0,300221 \text{ mol/m}^3$, 95,5 mg/l, yht. 15,5 t
 Osassa vesi (tyyppi vesi, Z $0,0494214 \text{ mol/m}^3\text{Pa}$, VZ 148264) kemikaalin p-p'-DDE fugasiteetti $4,99139e-06$ |
 Pa , pitoisuus $2,46681e-07 \text{ mol/m}^3$, 78,5 ng/l, yht. 235 g

Ympäristössä on seuraavat virtaukset:

Kemikaalin p-p'-DDE hajoaminen ympäristöosassa maa reaktion nopeusvakiolla $1,26027e-05$, |
 puoliintumisaika $5.5e+04 \text{ h}$, virtausmäärä tasapainotilassa: p-p'-DDT: 0 mol/h D=0 (0 % kemikaalin D-|

summasta, 0 % toteutuvista virtauksista) p-p'-DDE: 0,306471 mol/h D=656 (1,70907 % kemikaalin D-summasta, 99,5166 % toteutuvista virtauksista)

Kemikaalin p-p'-DDE hajoaminen ympäristöosassa vesi reaktion nopeusvakiolla $1,26027e-05$, | puoliintumisaika $5.5e+04$ h, virtausmäärä tasapainotilassa: p-p'-DDT: 0 mol/h D=0 (0 % kemikaalin D-summasta, 0 % toteutuvista virtauksista) p-p'-DDE: 4,35099e-06 mol/h D=0,872 (0,0022726 % kemikaalin D-summasta, 0,00141284 % toteutuvista virtauksista)

Väliaineen virtaus ympäristöosasta ilma ympäristöosaan Ulkopuolelle nopeudella $9e+07$ m³/h, virtausmäärä | tasapainotilassa: p-p'-DDT: 0,00254379 mol/h D= $3,72e+04$ (85,9741 % kemikaalin D-summasta, 0,819017 % toteutuvista virtauksista) p-p'-DDE: 0 mol/h D= $3,72e+04$ (96,9277 % kemikaalin D-summasta, 0 % toteutuvista virtauksista)

Väliaineen virtaus ympäristöosasta vesi ympäristöosaan Ulkopuolelle nopeudella 3000 m³/h, virtausmäärä | tasapainotilassa: p-p'-DDT: 0,000277245 mol/h D=157 (0,363289 % kemikaalin D-summasta, 0,0892637 % toteutuvista virtauksista) p-p'-DDE: 0,000740044 mol/h D=148 (0,386539 % kemikaalin D-summasta, 0,240306 % toteutuvista virtauksista)

Väliaineen virtaus ympäristöosasta Ulkopuolelta ympäristöosaan ilma nopeudella $9e+07$ m³/h

Väliaineen virtaus ympäristöosasta Ulkopuolelta ympäristöosaan vesi nopeudella 3000 m³/h

Kemikaalin p-p'-DDT muuntuminen osassa maa kemikaaliksi p-p'-DDE kohteeseen maa reaktion | nopeusvakiolla $1,26027e-05$, puoliintumisaika $5.5e+04$ h, virtausmäärä tasapainotilassa: p-p'-DDT: | 0,307215 mol/h D= $1,85e+03$ (4,28848 % kemikaalin D-summasta, 98,9132 % toteutuvista virtauksista) p-p'-DDE: 0 mol/h D=0 (0 % kemikaalin D-summasta, 0 % toteutuvista virtauksista)

Kemikaalin p-p'-DDT muodostuminen ympäristöosaan ilma nopeudella 1 g/h

kuivalaskeuma: osasta ilma -> maa virtaus lähteestä ilma kohteeseen maa 900000 m rajapinnan yli nopeudella | $3,24e-10$ m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p-p'-DDT: 0,000277245 mol/h D= $4,05e+03$ (9,37022 % | kemikaalin D-summasta, 0,0892637 % toteutuvista virtauksista) p-p'-DDE: 0 mol/h D=372 (0,970289 % | kemikaalin D-summasta, 0 % toteutuvista virtauksista)

veden huuhtoutuminen: osasta maa -> vesi virtaus lähteestä maa kohteeseen vesi 900000 m rajapinnan yli | nopeudella $3,9e-05$ m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p-p'-DDT: 0,000277245 mol/h D=1,67 | (0,00387012 % kemikaalin D-summasta, 0,0892637 % toteutuvista virtauksista) p-p'-DDE: 0,000744395 | mol/h D=1,59 (0,0041512 % kemikaalin D-summasta, 0,241719 % toteutuvista virtauksista)

Liite E

Mallinnusten tarkemmat listaukset ja olosuhdetiedot

Mallinnuslistaus: Perustoiminnan vertailun ympäristö sekä kolmannen tason virtaukset ja DDT-pitoisuudet

Ympäristöosat:

ilma, tyyppi: ilma, lxxxs (m): 100000x630000x8800, tilavuus: 5,544e+14 m³, tiheys: 1,21045 kg/m³, lämpötila 15 °C

Aliosa: aerosoli, tyyppi: aerosoli, tilavuus: 11088 m³, tiheys: 2000 kg/m³, lämpötila 15 °C

vesi, tyyppi: vesi, lxxxs (m): 100000x44250x2, tilavuus: 8,85e+09 m³, tiheys: 999,075 kg/m³, lämpötila 15 °C, pH | 6,5

Aliosa: kala, tyyppi: kala, tilavuus: 8850 m³, tiheys: 1000 kg/m³, lämpötila 15 °C, lipidiosuus 5 %

Aliosa: suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 44200 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 15 °C, orgaanista hiiltä 7 %

maa, tyyppi: maa, lxxxs (m): 100000x585000x0,1, tilavuus: 5,85e+09 m³ (kokonaistilavuus 1,053e+10 m³), tiheys: | 1499,96 kg/m³ (osatyypin oma tiheys 2400 kg/m³), lämpötila 15 °C, pH 5,5, orgaanista hiiltä 5 %

sedimentti, tyyppi: sedimentti, lxxxs (m): 10000x442500x0,02, tilavuus: 8,85e+07 m³ (kokonaistilavuus 4,425e+08 m³), tiheys: 1259,26 kg/m³ (osatyypin oma tiheys 2300 kg/m³), lämpötila 15 °C, pH 6,5, orgaanista hiiltä 6 %

Ympäristössä esiintyy seuraavia kemikaaleja:

p,p'-DDT (FATEMODin php-version tietokannasta (Paasivirta et al.)), yhteensä 9,16e+05 t, | fugasiteetikapasiteetti yhteensä 1,99631e+13 mol/m³Pa

Tason III mallinnustulos:

Kemikaalin p,p'-DDT vakiosisäänvirtaus yhteensä 5,86 t/h, josta muodostumista 5,86 t/h

Osassa ilma (tyyppi ilma, Z 0,000417395 mol/m³Pa, VZ 2,31404e+11) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 5,13229e| -08 Pa, pitoisuus 4,28606e-11 mol/m³, 15,2 pg/l, yht. 8,42 t

Osassa vesi (tyyppi vesi, Z 0,0476805 mol/m³Pa, VZ 4,2197e+08) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 3,93233e-05 Pa| , pitoisuus 2,64452e-06 mol/m³, 937 ng/l, yht. 8,3 t

Osassa maa (tyyppi maa, Z 1816,68 mol/m³Pa, VZ 1,91297e+13) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 0,000134135 Pa,| pitoisuus 0,243682 mol/m³, 86,4 mg/l, yht. 9,1e+05 t

Osassa sedimentti (tyyppi sedimentti, Z 835,707 mol/m³Pa, VZ 3,698e+11) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti | 4,55834e-05 Pa, pitoisuus 0,0380943 mol/m³, 13,5 mg/l, yht. 5,98e+03 t

Osassa kala (tyyppi kala, Z 3692,42 mol/m³Pa, VZ 3,26779e+07) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 3,93233e-05 Pa,| pitoisuus 0,145198 mol/m³, 51,5 mg/l, yht. 455,509 kg

Osassa suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 3179,17 mol/m³Pa, VZ 1,40519e+08) kemikaalin p,p'-DDT |

fugasiteetti $3,93233e-05$ Pa, pitoisuus $0,125016$ mol/m³, 44,3 mg/l, yht. 1,96 t
Osassa aerosoli (tyyppi aerosoli, Z $2,08861e+07$ mol/m³Pa, VZ $2,31585e+11$) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti |
 $5,13229e-08$ Pa, pitoisuus $1,07194$ mol/m³, 380 mg/l, yht. 4,21 t

Ympäristössä on seuraavat virtaukset:

Kemikaalin p,p'-DDT hajoaminen ympäristöosassa ilma reaktion nopeusvakiolla $3,39778e-05$, puoliintumisaika $2.04e+04$ h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $0,807379$ mol/h $D=1,57e+07$ ($0,280666$ % kemikaalin D-summasta, $0,00459294$ % toteutuvista virtauksista)

Kemikaalin p,p'-DDT hajoaminen ympäristöosassa maa reaktion nopeusvakiolla $6,30134e-06$, puoliintumisaika $1.1e+05$ h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 16169 mol/h $D=1,21e+08$ ($2,15062$ % kemikaalin D-summasta, $91,981$ % toteutuvista virtauksista)

Kemikaalin p,p'-DDT hajoaminen ympäristöosassa sedimentti reaktion nopeusvakiolla $6,30134e-06$, |
puoliintumisaika $1.1e+05$ h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $106,22$ mol/h $D=2,33e+06$ ($0,0415742$ % |
kemikaalin D-summasta, $0,604255$ % toteutuvista virtauksista)

Kemikaalin p,p'-DDT hajoaminen ympäristöosassa vesi reaktion nopeusvakiolla $6,30134e-06$, puoliintumisaika $1.1e+05$ h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $0,147476$ mol/h $D=3,75e+03$ ($6,69107e-05$ % kemikaalin D-summasta, $0,000838951$ % toteutuvista virtauksista)

Väliaineen virtaus ympäristöosasta ilma ympäristöosaan Ulkopuolelle nopeudella $5,544e+12$ m³/h, virtausmäärä |
tasapainotilassa: p,p'-DDT: $237,619$ mol/h $D=4,63e+09$ ($82,6027$ % kemikaalin D-summasta, $1,35175$ % |
toteutuvista virtauksista)

Väliaineen virtaus ympäristöosasta sedimentti ympäristöosaan Ulkopuolelle nopeudella $44,25$ m³/h, virtausmäärä |
tasapainotilassa: p,p'-DDT: $1,68567$ mol/h $D=3,7e+04$ ($0,000659767$ % kemikaalin D-summasta, $0,00958931$ % |
toteutuvista virtauksista)

Väliaineen virtaus ympäristöosasta vesi ympäristöosaan Ulkopuolelle nopeudella $2,95e+06$ m³/h, virtausmäärä |
tasapainotilassa: p,p'-DDT: $7,80133$ mol/h $D=1,98e+05$ ($0,0035395$ % kemikaalin D-summasta, $0,0443795$ % |
toteutuvista virtauksista)

Väliaineen virtaus ympäristöosasta Ulkopuolelta ympäristöosaan ilma nopeudella $5,544e+12$ m³/h

Väliaineen virtaus ympäristöosasta Ulkopuolelta ympäristöosaan sedimentti nopeudella $44,25$ m³/h

Väliaineen virtaus ympäristöosasta Ulkopuolelta ympäristöosaan vesi nopeudella $2,95e+06$ m³/h

diffuusio: osasta ilma -> maa virtaus lähteestä ilma kohteeseen maa $5,85e+10$ m rajapinnan yli nopeudella 5 m/h, |
virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $0,0263968$ mol/h $D=5,14e+05$ ($0,00917621$ % kemikaalin D-summasta, |
 $0,000150164$ % toteutuvista virtauksista)

diffuusio: osasta ilma -> vesi virtaus lähteestä ilma kohteeseen vesi $4,425e+09$ m rajapinnan yli nopeudella 5 m/h, |
virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $0,252725$ mol/h $D=4,92e+06$ ($0,0878538$ % kemikaalin D-summasta, |
 $0,00143768$ % toteutuvista virtauksista)

diffuusio: osasta maa -> ilma virtaus lähteestä maa kohteeseen ilma $5,85e+10$ m rajapinnan yli nopeudella $0,02001$ |
m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $68,9895$ mol/h $D=5,14e+05$ ($0,00917621$ % kemikaalin D- |
summasta, $0,392461$ % toteutuvista virtauksista)

diffuusio: osasta sedimentti -> vesi virtaus lähteestä sedimentti kohteeseen vesi $4,425e+09$ m rajapinnan yli |
nopeudella $0,0001$ m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $0,961692$ mol/h $D=2,11e+04$ ($0,000376403$ % |
kemikaalin D-summasta, $0,00547079$ % toteutuvista virtauksista)

diffuusio: osasta vesi -> ilma virtaus lähteestä vesi kohteeseen ilma $4,425e+09$ m rajapinnan yli nopeudella $0,05$ m/ |
h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $193,637$ mol/h $D=4,92e+06$ ($0,0878538$ % kemikaalin D-summasta, |
 $1,10154$ % toteutuvista virtauksista)

diffuusio: osasta vesi -> sedimentti virtaus lähteestä vesi kohteeseen sedimentti $4,425e+09$ m rajapinnan yli |
nopeudella $0,0001$ m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $0,829622$ mol/h $D=2,11e+04$ ($0,000376403$ % |
kemikaalin D-summasta, $0,00471948$ % toteutuvista virtauksista)

kiinteän aineen huuhtoutuminen: osasta maa -> vesi virtaus lähteestä maa kohteeseen vesi $5,85e+10$ m rajapinnan |
yli nopeudella $1e-08$ m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $285,105$ mol/h $D=2,13e+06$ ($0,0379215$ % |
kemikaalin D-summasta, $1,62188$ % toteutuvista virtauksista)

kuivalaskeuma: osasta ilma -> maa virtaus lähteestä ilma kohteeseen maa $5,85e+10$ m rajapinnan yli nopeudella |
 $3,24e-10$ m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $20,3175$ mol/h $D=3,96e+08$ ($7,06289$ % kemikaalin D- |
summasta, $0,11558$ % toteutuvista virtauksista)

kuivalaskeuma: osasta ilma -> vesi virtaus lähteestä ilma kohteeseen vesi $4,425e+09$ m rajapinnan yli nopeudella |
 $3,24e-10$ m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: $1,53684$ mol/h $D=2,99e+07$ ($0,534244$ % kemikaalin D- |

summasta, 0,00874261 % toteutuvista virtauksista)
 Kemikaalin p,p'-DDT muodostuminen ympäristöosaan ilma nopeudella 6,3 kg/h
 Kemikaalin p,p'-DDT muodostuminen ympäristöosaan maa nopeudella 5,85 t/h
 Kemikaalin p,p'-DDT muodostuminen ympäristöosaan vesi nopeudella 884 g/h
 märkälaskema: osasta ilma -> maa virtaus lähteestä ilma kohteeseen maa 5,85e+10 m rajapinnan yli nopeudella |
 2,94e-10 m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 18,4362 mol/h D=3,59e+08 (6,40892 % kemikaalin D-
 summasta, 0,104878 % toteutuvista virtauksista)
 märkälaskema: osasta ilma -> vesi virtaus lähteestä ilma kohteeseen vesi 4,425e+09 m rajapinnan yli nopeudella |
 2,94e-10 m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 1,39454 mol/h D=2,72e+07 (0,484777 % kemikaalin D-
 summasta, 0,00793311 % toteutuvista virtauksista)
 sadeliukoisuus: osasta ilma -> maa virtaus lähteestä ilma kohteeseen maa 5,85e+10 m rajapinnan yli nopeudella 4,9|
 e-05 m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 0,00701462 mol/h D=1,37e+05 (0,00243847 % kemikaalin D-
 -summasta, 3,99042e-05 % toteutuvista virtauksista)
 sadeliukoisuus: osasta ilma -> vesi virtaus lähteestä ilma kohteeseen vesi 4,425e+09 m rajapinnan yli nopeudella 4,9|
 e-05 m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 0,000530593 mol/h D=1,03e+04 (0,000184448 % kemikaalin|
 D-summasta, 3,01839e-06 % toteutuvista virtauksista)
 sedimentoituminen: osasta vesi -> sedimentti virtaus lähteestä vesi kohteeseen sedimentti 4,425e+09 m rajapinnan |
 yli nopeudella 5e-07 m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 276,597 mol/h D=7,03e+06 (0,125493 % |
 kemikaalin D-summasta, 1,57348 % toteutuvista virtauksista)
 uudelleensuspendoituminen: osasta sedimentti -> vesi virtaus lähteestä sedimentti kohteeseen vesi 4,425e+09 m |
 rajapinnan yli nopeudella 2e-07 m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 168,56 mol/h D=3,7e+06 |
 (0,0659737 % kemikaalin D-summasta, 0,958887 % toteutuvista virtauksista)
 veden huuhtoutuminen: osasta maa -> vesi virtaus lähteestä maa kohteeseen vesi 5,85e+10 m rajapinnan yli |
 nopeudella 5e-05 m/h, virtausmäärä tasapainotilassa: p,p'-DDT: 18,7073 mol/h D=1,39e+05 (0,00248823 % |
 kemikaalin D-summasta, 0,10642 % toteutuvista virtauksista)

Vertailu kaukokulkeutumisarikkeliin

Toksifeenimallinnusten kongeneerien advektiomäärät (kg/h) kustakin ympäristöstä:

Ympäristö	Aiempi P26	Uusi P26	Aiempi P50	Uusi P50	Aiempi P62	Uusi P62
Source 1	47,32	47,35	97,04	97,13	137,50	137,53
NWB	18,44	18,27	37,81	35,19	42,39	41,67
Source 2	40,97	46,64	97,62	99,98	136,53	138,33
KAZ	12,06	13,76	27,76	28,60	31,94	32,59
CWRU	5,99	6,72	15,56	13,38	13,07	12,70
NEVA	6,50	6,81	13,29	12,66	11,61	11,29
CFI	4,17	4,36	8,01	6,81	5,90	5,72
KemR	3,00	3,15	5,28	4,53	3,34	3,27
F/L	2,33	2,48	3,77	3,34	2,05	2,09

Mallinnuslistaus: DDT:n ja muuntumistuotteiden osat ja kolmannen tason pitoisuudet

Ympäristöosat:

ilma, tyyppi: ilma, lxxxs (m): 100000x630000x8800, tilavuus: 5,544e+14 m³, tiheys: 1,21045 kg/m³, lämpötila 15 °C
 vesi, tyyppi: vesi, lxxxs (m): 100000x44250x2, tilavuus: 8,85e+09 m³, tiheys: 999,075 kg/m³, lämpötila 15 °C, pH 7
 Aliosa: kala, tyyppi: kala, tilavuus: 8850 m³, tiheys: 1000 kg/m³, lämpötila 28 °C, lipidiosuus 7 %
 Aliosa: suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 44200 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 15 °C, orgaanista|
 hiiltä 7 %

maa, tyyppi: maa, lxxs (m): 100000x585000x0,1, tilavuus: 5,85e+09 m³ (kokonaistilavuus 1,053e+10 m³), tiheys: | 1499,69 kg/m³ (osatyyppin oma tiheys 2400 kg/m³), lämpötila 20 °C, pH 7, orgaanista hiiltä 5 %
 sedimentti, tyyppi: sedimentti, lxxs (m): 100000x442000x0,1, tilavuus: 4,42e+09 m³ (kokonaistilavuus 2,21e+10 m³ |), tiheys: 1259,26 kg/m³ (osatyyppin oma tiheys 2300 kg/m³), lämpötila 15 °C, pH 7, orgaanista hiiltä 6 %
 ilmakanava, tyyppi: ilma, lxxs (m): 500000x50000x8800, tilavuus: 2,2e+14 m³, tiheys: 1,21466 kg/m³, lämpötila 14 | °C
 meri, tyyppi: vesi, lxxs (m): 100000x50000x100, tilavuus: 5e+11 m³, tiheys: 999,473 kg/m³, lämpötila 12 °C, pH 7
 napailma, tyyppi: ilma, lxxs (m): 200000x200000x8000, tilavuus: 3,2e+14 m³, tiheys: 1,26305 kg/m³, lämpötila 3 ° | C
 napamaa, tyyppi: maa, lxxs (m): 200000x200000x0,2, tilavuus: 8e+09 m³ (kokonaistilavuus 1,44e+10 m³), tiheys: | 1500,25 kg/m³ (osatyyppin oma tiheys 2400 kg/m³), lämpötila 1 °C, pH 7, orgaanista hiiltä 5 %

Ympäristössä esiintyy seuraavia kemikaaleja:

p,p'-DDD (FATEMODin php-version tietokannasta (Paasivirta et al.)), yhteensä 6,78e+06 t, | fugasiteettikapasiteetti yhteensä 1,47153e+14 mol/m³Pa
 p,p'-DDE (FATEMODin php-version tietokannasta (Paasivirta et al.)), yhteensä 6,73e+06 t, | fugasiteettikapasiteetti yhteensä 4,39442e+13 mol/m³Pa
 p,p'-DDT (FATEMODin php-version tietokannasta (Paasivirta et al.)), yhteensä 1,5e+07 t, fugasiteettikapasiteetti | yhteensä 1,34483e+14 mol/m³Pa

Tason III mallinnustulos:

Osassa ilma (tyyppi ilma, Z 0,000417395 mol/m³Pa, VZ 2,31404e+11) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti 2,01728e | -06 Pa, pitoisuus 8,42002e-10 mol/m³, 270 pg/l, yht. 149 t
 Osassa vesi (tyyppi vesi, Z 0,0681791 mol/m³Pa, VZ 6,03381e+08) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti 9,59273e-05 | Pa, pitoisuus 8,50376e-06 mol/m³, 2,72 µg/l, yht. 24,1 t
 Osassa maa (tyyppi maa, Z 1371,2 mol/m³Pa, VZ 1,44388e+13) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti 0,00138875 Pa, | pitoisuus 1,90427 mol/m³, 610 mg/l, yht. 6,42e+06 t
 Osassa sedimentti (tyyppi sedimentti, Z 971,333 mol/m³Pa, VZ 2,14665e+13) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti | 3,33733e-06 Pa, pitoisuus 0,00324166 mol/m³, 1,04 mg/l, yht. 2,29e+04 t
 Osassa kala (tyyppi kala, Z 2014,79 mol/m³Pa, VZ 1,78309e+07) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti 9,59273e-05 Pa, | pitoisuus 0,193273 mol/m³, 61,9 mg/l, yht. 547,521 kg
 Osassa suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 3695,08 mol/m³Pa, VZ 1,63323e+08) kemikaalin p,p'-DDD | fugasiteetti 9,59273e-05 Pa, pitoisuus 0,354459 mol/m³, 113 mg/l, yht. 5,02 t
 Osassa ilmakanava (tyyppi ilma, Z 0,000418849 mol/m³Pa, VZ 9,21467e+10) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti | 1,76765e-07 Pa, pitoisuus 7,40378e-11 mol/m³, 23,7 pg/l, yht. 5,21 t
 Osassa meri (tyyppi vesi, Z 0,0889815 mol/m³Pa, VZ 4,44908e+10) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti 1,63881e-06 | Pa, pitoisuus 1,45824e-07 mol/m³, 46,7 ng/l, yht. 23,3 t
 Osassa napailma (tyyppi ilma, Z 0,000435533 mol/m³Pa, VZ 1,39371e+11) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti | 9,84946e-08 Pa, pitoisuus 4,28976e-11 mol/m³, 13,7 pg/l, yht. 4,39 t
 Osassa napamaa (tyyppi maa, Z 7690,24 mol/m³Pa, VZ 1,10739e+14) kemikaalin p,p'-DDD fugasiteetti 9,46288e | -06 Pa, pitoisuus 0,0727718 mol/m³, 23,3 mg/l, yht. 3,35e+05 t
 Osassa ilma (tyyppi ilma, Z 0,000417395 mol/m³Pa, VZ 2,31404e+11) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti 2,50489e | -05 Pa, pitoisuus 1,04553e-08 mol/m³, 3,33 ng/l, yht. 1,84e+03 t
 Osassa vesi (tyyppi vesi, Z 0,0453639 mol/m³Pa, VZ 4,01468e+08) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti 0,000187288 | Pa, pitoisuus 9,66556e-06 mol/m³, 3,07 µg/l, yht. 27,2 t
 Osassa maa (tyyppi maa, Z 422,123 mol/m³Pa, VZ 4,44496e+12) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti 0,0045111 Pa, | pitoisuus 1,90424 mol/m³, 606 mg/l, yht. 6,38e+06 t
 Osassa sedimentti (tyyppi sedimentti, Z 295,432 mol/m³Pa, VZ 6,52904e+12) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti | 6,54517e-06 Pa, pitoisuus 0,00193365 mol/m³, 615 µg/l, yht. 1,36e+04 t
 Osassa kala (tyyppi kala, Z 631,878 mol/m³Pa, VZ 5,59212e+06) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti 0,000187288 Pa, | pitoisuus 0,118343 mol/m³, 37,6 mg/l, yht. 333,157 kg
 Osassa suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 1123,79 mol/m³Pa, VZ 4,96714e+07) kemikaalin p,p'-DDE | fugasiteetti 0,000187288 Pa, pitoisuus 0,210471 mol/m³, 67 mg/l, yht. 2,96 t
 Osassa ilmakanava (tyyppi ilma, Z 0,000418849 mol/m³Pa, VZ 9,21467e+10) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti |

7,42616e-06 Pa, pitoisuus 3,11044e-09 mol/m³, 989 pg/l, yht. 218 t
 Osassa meri (tyyppi vesi, Z 0,0587635 mol/m³Pa, VZ 2,93817e+10) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti 2,21796e-05 | Pa, pitoisuus 1,30335e-06 mol/m³, 415 ng/l, yht. 207 t
 Osassa napailma (tyyppi ilma, Z 0,000435533 mol/m³Pa, VZ 1,39371e+11) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti | 1,67426e-06 Pa, pitoisuus 7,29194e-10 mol/m³, 232 pg/l, yht. 74,2 t
 Osassa napamaa (tyyppi maa, Z 2255,38 mol/m³Pa, VZ 3,24774e+13) kemikaalin p,p'-DDE fugasiteetti 3,22147e-05 Pa, pitoisuus 0,0726564 mol/m³, 23,1 mg/l, yht. 3,33e+05 t

Osassa ilma (tyyppi ilma, Z 0,000417395 mol/m³Pa, VZ 2,31404e+11) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 1,92327e-06 Pa, pitoisuus 8,02764e-10 mol/m³, 285 pg/l, yht. 158 t
 Osassa vesi (tyyppi vesi, Z 0,0476805 mol/m³Pa, VZ 4,2197e+08) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 0,000229994 Pa, pitoisuus 1,499e-05 mol/m³, 5,31 µg/l, yht. 47 t
 Osassa maa (tyyppi maa, Z 1147,83 mol/m³Pa, VZ 1,20867e+13) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 0,00332064 Pa, pitoisuus 3,81154 mol/m³, 1,35 g/l, yht. 1,42e+07 t
 Osassa sedimentti (tyyppi sedimentti, Z 835,707 mol/m³Pa, VZ 1,84691e+13) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti | 7,99584e-06 Pa, pitoisuus 0,00668218 mol/m³, 2,37 mg/l, yht. 5,23e+04 t
 Osassa kala (tyyppi kala, Z 1617,23 mol/m³Pa, VZ 1,43125e+07) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 0,000229994 Pa, pitoisuus 0,371953 mol/m³, 132 mg/l, yht. 1,17 t
 Osassa suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 3179,17 mol/m³Pa, VZ 1,40519e+08) kemikaalin p,p'-DDT | fugasiteetti 0,000229994 Pa, pitoisuus 0,731191 mol/m³, 259 mg/l, yht. 11,5 t
 Osassa ilmanava (tyyppi ilma, Z 0,000418849 mol/m³Pa, VZ 9,21467e+10) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti | 8,67018e-08 Pa, pitoisuus 3,63149e-11 mol/m³, 12,9 pg/l, yht. 2,83 t
 Osassa meri (tyyppi vesi, Z 0,0632904 mol/m³Pa, VZ 3,16452e+10) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 2,13137e-06 | Pa, pitoisuus 1,34895e-07 mol/m³, 47,8 ng/l, yht. 23,9 t
 Osassa napailma (tyyppi ilma, Z 0,000435533 mol/m³Pa, VZ 1,39371e+11) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti | 8,33805e-08 Pa, pitoisuus 3,63149e-11 mol/m³, 12,9 pg/l, yht. 4,12 t
 Osassa napamaa (tyyppi maa, Z 7182,81 mol/m³Pa, VZ 1,03433e+14) kemikaalin p,p'-DDT fugasiteetti 2,0264e-05 | Pa, pitoisuus 0,145552 mol/m³, 51,6 mg/l, yht. 7,43e+05 t

Mallinnuslista: Lääkeaineille ja organotinoille käytetty Päijänteen ympäristö

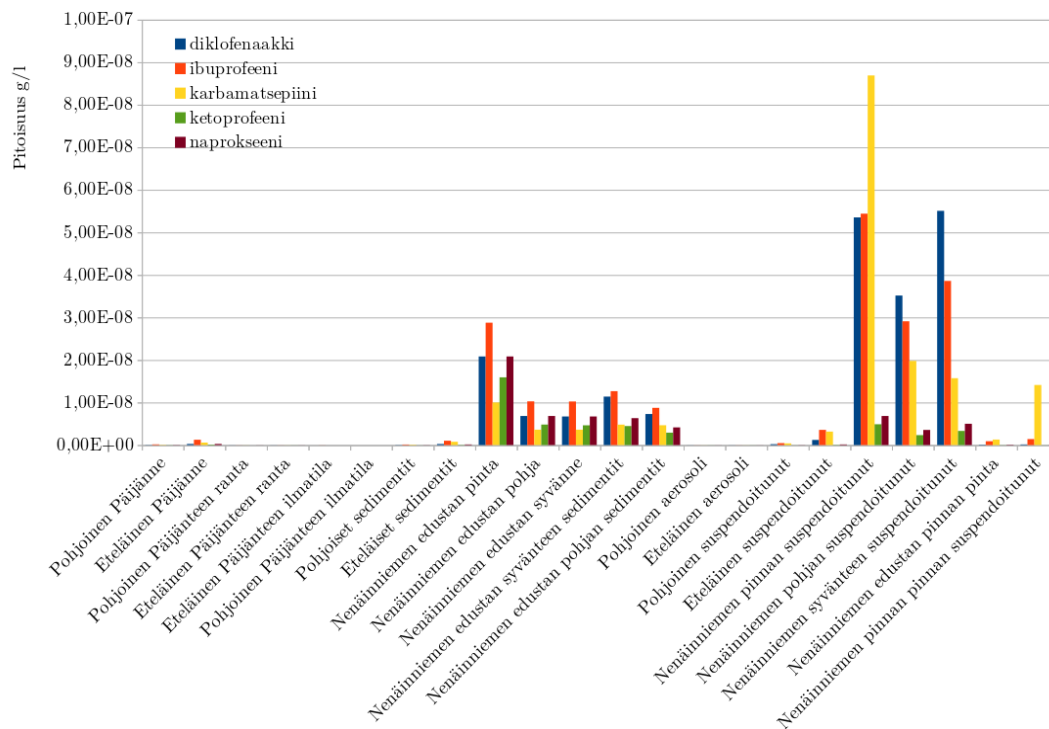
Ympäristöosat:

Pohjoinen Päijänne, tyyppi: vesi, lxxs (m): 50000x10000x16,2, tilavuus: 8,1e+09 m³, tiheys: 999,473 kg/m³, lämpötila 12 °C, pH 6,5
 Aliosa: Pohjoinen suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 40500 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 12 °C, orgaanista hiiltä 10 %
 Eteläinen Päijänne, tyyppi: vesi, lxxs (m): 55000x10000x16,2, tilavuus: 8,91e+09 m³, tiheys: 999,473 kg/m³, lämpötila 12 °C, pH 6,5
 Aliosa: Eteläinen suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 44550 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 12 °C, orgaanista hiiltä 10 %
 Pohjoinen Päijänteen ranta, tyyppi: maa, lxxs (m): 50000x1000x0,1, tilavuus: 5e+06 m³ (kokonaistilavuus 9e+06 m³), tiheys: 1499,92 kg/m³ (osatyyppin oma tiheys 2400 kg/m³), lämpötila 16 °C, pH 5,5, orgaanista hiiltä 5 %
 Eteläinen Päijänteen ranta, tyyppi: maa, lxxs (m): 55000x1000x0,1, tilavuus: 5,5e+06 m³ (kokonaistilavuus 9,9e+06 m³), tiheys: 1499,92 kg/m³ (osatyyppin oma tiheys 2400 kg/m³), lämpötila 16 °C, pH 5,5, orgaanista hiiltä 5 %
 Eteläinen Päijänteen ilmatila, tyyppi: ilma, lxxs (m): 55000x10000x9500, tilavuus: 5,225e+12 m³, tiheys: 1,19387 kg/m³, lämpötila 19 °C
 Aliosa: Eteläinen aerosoli, tyyppi: aerosoli, tilavuus: 142,5 m³, tiheys: 2000 kg/m³, lämpötila 19 °C
 Pohjoinen Päijänteen ilmatila, tyyppi: ilma, lxxs (m): 50000x10000x9500, tilavuus: 4,75e+12 m³, tiheys: 1,19387 kg/m³, lämpötila 19 °C
 Aliosa: Pohjoinen aerosoli, tyyppi: aerosoli, tilavuus: 142,5 m³, tiheys: 2000 kg/m³, lämpötila 19 °C
 Pohjoiset sedimentit, tyyppi: sedimentti, lxxs (m): 50000x10000x0,02, tilavuus: 1e+07 m³ (kokonaistilavuus 5e+07 m³), tiheys: 1259,87 kg/m³ (osatyyppin oma tiheys 2300 kg/m³), lämpötila 8 °C, pH 6,4, orgaanista hiiltä 5 %
 Eteläiset sedimentit, tyyppi: sedimentti, lxxs (m): 55000x10000x0,02, tilavuus: 1,1e+07 m³ (kokonaistilavuus 5,5e|

+07 m³), tiheys: 1259,87 kg/m³ (osatyypin oma tiheys 2300 kg/m³), lämpötila 8 °C, pH 6,4, orgaanista hiiltä 5 %
 Nenäinniemen edustan pinta, tyyppi: vesi, lxxs (m): 5000x1000x10, tilavuus: 5e+07 m³, tiheys: 999,075 kg/m³, lämpötila 15 °C, pH 6,7
 Aliosa: Nenäinniemen pinnan suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 250 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 15 °C, orgaanista hiiltä 10 %
 Nenäinniemen edustan pohja, tyyppi: vesi, lxxs (m): 3000x700x8, tilavuus: 1,68e+07 m³, tiheys: 999,678 kg/m³, lämpötila 10 °C, pH 6,5
 Aliosa: Nenäinniemen pohjan suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 84 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 10 °C, orgaanista hiiltä 10 %
 Nenäinniemen edustan syvänte, tyyppi: vesi, lxxs (m): 100x50x8, tilavuus: 40000 m³, tiheys: 999,94 kg/m³, lämpötila 6 °C, pH 6,4
 Aliosa: Nenäinniemen syvänteen suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 0,8 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 10 °C, orgaanista hiiltä 10 %
 Nenäinniemen edustan syvänteen sedimentit, tyyppi: sedimentti, lxxs (m): 100x50x0,02, tilavuus: 100 m³ (kokonaistilavuus 500 m³), tiheys: 1259,95 kg/m³ (osatyypin oma tiheys 2300 kg/m³), lämpötila 6 °C, pH 6,4, orgaanista hiiltä 5 %
 Nenäinniemen edustan pohjan sedimentit, tyyppi: sedimentti, lxxs (m): 3000x700x0,02, tilavuus: 42000 m³ (kokonaistilavuus 210000 m³), tiheys: 1259,74 kg/m³ (osatyypin oma tiheys 2300 kg/m³), lämpötila 10 °C, pH 6,4, orgaanista hiiltä 5 %
 Nenäinniemen edustan pinnan pinta, tyyppi: vesi, lxxs (m): 5000x1000x0,5, tilavuus: 2,5e+06 m³, tiheys: 998,574 kg/m³, lämpötila 18 °C, pH 6,8
 Aliosa: Nenäinniemen pinnan pinnan suspendoitunut, tyyppi: suspendoitunut, tilavuus: 7,5 m³, tiheys: 1500 kg/m³, lämpötila 18 °C, orgaanista hiiltä 10 %
 kierto, tyyppi: vesi, lxxs (m): 1000x5000x10, tilavuus: 5e+07 m³, tiheys: 999,075 kg/m³, lämpötila 15 °C, pH 6,8

Lääkeaineet Päijänteellä

Viiden lääkeaineen mallinnetut pitoisuudet Päijänteen osissa:



Mallinnuslistaus: Päijänteen organotinojen pitoisuudet

Osassa Pohjoinen Päijänne (tyyppi vesi, Z 198755 mol/m³Pa, VZ 1,6099e+15) kemikaalin tributyyliitinaoksidi | fugasiteetti 5,9156e-16 Pa, pitoisuus 1,17756e-10 mol/m³, 70,2 pg/l, yht. 569 g

Osassa Eteläinen Päijänne (tyyppi vesi, Z 198755 mol/m³Pa, VZ 1,7709e+15) kemikaalin tributyyliitinaoksidi | fugasiteetti 4,88881e-16 Pa, pitoisuus 9,73167e-11 mol/m³, 58 pg/l, yht. 517 g

Osassa Pohjoinen Päijänteen ranta (tyyppi maa, Z 2,45645e+07 mol/m³Pa, VZ 2,21081e+14) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,0818e-19 Pa, pitoisuus 2,65739e-12 mol/m³, 1,58 pg/l, yht. 14,3 mg

Osassa Eteläinen Päijänteen ranta (tyyppi maa, Z 2,45645e+07 mol/m³Pa, VZ 2,43189e+14) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 3,40014e-19 Pa, pitoisuus 8,35228e-12 mol/m³, 4,98 pg/l, yht. 49,3 mg

Osassa Eteläinen Päijänteen ilmatila (tyyppi ilma, Z 0,00041168 mol/m³Pa, VZ 2,15103e+09) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,21373e-22 Pa, pitoisuus 1,3271e-20 mol/m³, 7,91e-21 g/l, yht. 41,3 µg

Osassa Pohjoinen Päijänteen ilmatila (tyyppi ilma, Z 0,00041168 mol/m³Pa, VZ 1,95548e+09) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 3,47549e-22 Pa, pitoisuus 4,18014e-20 mol/m³, 2,49e-20 g/l, yht. 118 µg

Osassa Pohjoiset sedimentit (tyyppi sedimentti, Z 9,55254e+06 mol/m³Pa, VZ 4,77627e+14) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 2,29243e-17 Pa, pitoisuus 2,18985e-10 mol/m³, 131 pg/l, yht. 6,53 g

Osassa Eteläiset sedimentit (tyyppi sedimentti, Z 9,55254e+06 mol/m³Pa, VZ 5,2539e+14) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,89452e-17 Pa, pitoisuus 1,80975e-10 mol/m³, 108 pg/l, yht. 5,93 g

Osassa Nenäinniemen edustan pinta (tyyppi vesi, Z 198755 mol/m³Pa, VZ 9,93768e+12) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,63125e-13 Pa, pitoisuus 3,24717e-08 mol/m³, 19,4 ng/l, yht. 968 g

Osassa Nenäinniemen edustan pohja (tyyppi vesi, Z 198755 mol/m³Pa, VZ 3,33906e+12) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 4,07361e-14 Pa, pitoisuus 8,10894e-09 mol/m³, 4,83 ng/l, yht. 81,2 g

Osassa Nenäinniemen edustan syväne (tyyppi vesi, Z 198755 mol/m³Pa, VZ 7,95003e+09) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 3,72467e-14 Pa, pitoisuus 7,44845e-09 mol/m³, 4,44 ng/l, yht. 178 mg

Osassa Nenäinniemen edustan syvänteen sedimentit (tyyppi sedimentti, Z 9,55254e+06 mol/m³Pa, VZ 4,77627e+09) | kemikaalin tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,79448e-15 Pa, pitoisuus 1,71419e-08 mol/m³, 10,2 ng/l, yht. 5,11 | mg

Osassa Nenäinniemen edustan pohjan sedimentit (tyyppi sedimentti, Z 9,55254e+06 mol/m³Pa, VZ 2,00603e+12) | kemikaalin tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,38446e-15 Pa, pitoisuus 1,32251e-08 mol/m³, 7,88 ng/l, yht. 1,66 g

Osassa Pohjoinen aerosoli (tyyppi aerosoli, Z 4,00914e+12 mol/m³Pa, VZ 5,71303e+14) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 3,47549e-22 Pa, pitoisuus 1,39337e-09 mol/m³, 831 pg/l, yht. 118 µg

Osassa Eteläinen aerosoli (tyyppi aerosoli, Z 4,00914e+12 mol/m³Pa, VZ 5,71303e+14) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,21373e-22 Pa, pitoisuus 4,866e-10 mol/m³, 290 pg/l, yht. 41,3 µg

Osassa Pohjoinen suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 6,12622e+07 mol/m³Pa, VZ 2,48112e+12) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 5,9156e-16 Pa, pitoisuus 3,62402e-08 mol/m³, 21,6 ng/l, yht. 875 mg

Osassa Eteläinen suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 6,12622e+07 mol/m³Pa, VZ 2,72923e+12) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 4,88881e-16 Pa, pitoisuus 2,99499e-08 mol/m³, 17,9 ng/l, yht. 795 mg

Osassa Nenäinniemen pinnan suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 6,12622e+07 mol/m³Pa, VZ 1,53155e+10) | kemikaalin tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,63125e-13 Pa, pitoisuus 9,99341e-06 mol/m³, 5,96 µg/l, yht. 1,49 g

Osassa Nenäinniemen pohjan suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 6,12622e+07 mol/m³Pa, VZ 5,14602e+09) | kemikaalin tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 4,07361e-14 Pa, pitoisuus 2,49559e-06 mol/m³, 1,49 µg/l, yht. 125 mg

Osassa Nenäinniemen syvänteen suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 6,12622e+07 mol/m³Pa, VZ 4,90097e+07) kemikaalin tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 3,72467e-14 Pa, pitoisuus 2,28182e-06 mol/m³, 1,36 µg/l, yht. | 1,09 mg

Osassa Nenäinniemen edustan pinnan pinta (tyyppi vesi, Z 198755 mol/m³Pa, VZ 4,96885e+11) kemikaalin | tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,8545e-14 Pa, pitoisuus 3,6893e-09 mol/m³, 2,2 ng/l, yht. 5,5 g

Osassa Nenäinniemen pinnan pinnan suspendoitunut (tyyppi suspendoitunut, Z 6,12622e+07 mol/m³Pa, VZ 4,59466e+08) kemikaalin tributyyliitinaoksidi fugasiteetti 1,8545e-14 Pa, pitoisuus 1,13611e-06 mol/m³, 677 ng/l, yht. | 5,08 mg