

Kemikaalien
ympäristökohtalomallinnuksen
kehittäminen ja soveltaminen

Lisensiaatintutkimus
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
3. lokakuuta 2021
Tuomas M. A. Nurmi

Tiivistelmä

Yhdyskuntalähtöisten haitta-aineiden määrät ja kulkeutuminen ympäristössä ovat eräitä tekijöitä, jotka voivat uhata elämän jatkumisen edellytyksiä maapallolla. Tämä tutkimus esittelee ympäristöön päätyviä kemikaaleja, näiden käyttäytymisen laskennallisen arvioinnin vaatimuksia sekä fugasiteettipohjaisten ympäristökohtalomallien soveltuvuutta tällaisen arvioinnin työkaluksi. Lisäksi tutkimuksessa käsitellään klassisen fugasiteettimallien rakenteen sekä kemikaalien kulkeutumisen mallintamisen menetelmien laajentamista uusiin sovel-luskohteisiin.

Fugasiteettimalli on yksinkertainen, mutta useisiin käyttötarkoituksiin riittä-vän tarkka tapa erottaa ja kuvata molekyylit ympäristön osiin sitoutuneena sekä liikkumassa osana erilaisia virtauksia. Mallit toimivat erinomaisena väli-teenä tällaisten molekyylien liikkeiden, tasapainon ja muutosten kvantifioinnis-sa, tarjoten kohtalaisen helposti saatavilla lähtötiedoilla monipuolisia ja mukau-tuvia näkökulmia kemikaalivirtojen käyttäytymiseen. Lisäksi mallitoteutuksia voidaan rakentaa siten, että käyttökohteessa tunnistettujen tarpeiden mukaises-ti saadaan tarkennettua tiettyjä mallinnuksen yksityiskohtia, pysytellen muilta osin karkeammalla ja helpommin koostettavalla tasolla.

Vesiympäristöjen lääkeaineita vastaavilla menetelmillä mallintaessa on todet-tu, että haitta-ainevirtojen kuvaaminen tällaisten kemiallisten perusilmiöiden kautta helposti sovellettavana kokonaisuutena on siirrettävissä useisiin erilaisiin kohteisiin. Ympäristökohtalolle ja sen mallinnusmenetelmille on tässä tutkimuk-sessa tunnistettu ja arvioitu mahdollisia käyttötapoja esimerkiksi kemikaalion-nettomuuksien vaikutusten kartoittamisessa, sisäilman terveysturvallisuuden ar-vioinnissa, turvallisuusjohtamisen työkaluna sekä eräiden lukion kemian sisältö-jen opetuksessa. Useissa näistä kohteista keskeisiksi menetelmän tehokkuuteen vaikuttaviksi tekijöiksi on todettavissa massatasapainosta saatavan tiedon käyt-töarvo, mallinnettavan ympäristön sisäisten vaihteluiden suuruus sekä mahdol-lisuudet näiden hallitsemiseen malliympäristön rajauksilla.

Esipuhe

Tämä tutkimus täydentää lääkeaineiden ympäristökohtalomallinnukseen keskittyntä rinnakkaista väitöskirjaprojektia, ja suurin osa tausta-aineistosta on syntynyt samalla Maj ja Tor Nesslingin säätiön apurahalla työskennellessä. Siinä missä väitöskirjatyö käsittelee ensisijaisesti lääkeaineiden käyttäytymisen mallintamista vesiympäristöissä,¹ on ollut selvää, että kemiallisten perusilmiöiden kuvaaminen helposti sovellettavana rakennelmana on siirrettävissä moneen käyttökohteeseen ja -tarkoitukseen. Samoin on mahdollista yleisesti kiintoisien sekä ympäristön ja terveysturvallisuuden kannalta keskeisten näkökulmien laaja-alainen esittely. Verrattuna aiemmin tehtyyn pro gradu -tutkielmaan,² tämä tutkimus tarkastelee osittain myös samantyyppisiä aihealueita, mutta eri kertaaluokan kokemuksen ja kokonaiskuvan pohjalta pyrkii tekemään sen sulavammin ja helpommin lähestyttävästi, osin kriittisemmin, osin korkeampaa metatasoa hakien, perustellummin erilaisia laaja-alaisia sovellusmahdollisuuksia etsien, “sytyttäen pieniä tulipaloja tieteen rajapinnoille”.³

Luvun 3.3 mittauksissa avustamisesta kiitän Esa Rynystä ja luvun 5.2 kohdalla mainitsen Satu Kuusiolan, joka diplomityötä tehdessään tarjosi mainiota palautetta malliohjelmiston kehityksen evääksi. Luvun 5.7 sekä liitteen G osalta kiitän Juha Siitosta yhteistyöstä aihetta käsittelevän tutkimusjulkaisukäsikirjoituksen valmistelussa ja Lassi Korhosta mahdollisuudesta vieraila tämän opetusryhmän tunnilla tutkimustyötäni esittelemässä sekä samalla uutta aineistoa keräämässä. Lisäksi kiitän väitöskirjaprojektini ohjaaja Toni Kiljusta kommentista tämän tutkimuksen ensimmäiseen versioon, sekä Tiina Rantiota ja Janne Juntusta heidän käyttämästään asiantuntemuksesta tätä tutkimusta tarkastaessaan.

Lopuksi esitän vielä mitä suurimman kiitoksen Maj ja Tor Nesslingin säätiölle loistavasta vuosikymmenten työstä ilman, veden ja maan, sekä myös näihin perehtyvien apurahatutkijoiden aseman, puolesta.

Sisällys

Esipuhe	iv
Julkaisukäsikirjoituksen tiedot	viii
1 Johdanto	1
2 Orgaaniset haitta-aineet ympäristössä	4
2.1 Orgaanisten haitta-aineiden kehitys	6
2.2 Haitta-ainetutkimuksen uudemmat suunnat	8
2.2.1 Lääkeaineet	11
2.2.2 Mikromuovit ja nanohiukkaset	12
2.3 Reaktioreitit	13
2.4 Seurannan haasteet	14
3 Ympäristön mallintaminen	18
3.1 Fugasiteettimallit	21
3.2 Mallintaminen ratkaisemassa pienten pitoisuuksien mittaamisen haasteita	23
3.3 Orgaanisten yhdisteiden väliaineisiin jakautumisen pH-riippuvuus kirjallisuudessa ja jakautumisen kokeellinen määrittäminen	25
3.3.1 Jakautumisen tutkimisen menetelmät	26

3.3.2	Jakautumiskokeiden tulokset	28
4	Mallinnustyökalujen vaatimukset ja kehitys	32
4.1	Kehitetty FATEMOD-Q-malli	33
4.2	Näkökulmia sovelluksiin ja jatkokehitykseen	38
5	Kemikaalien ympäristökohtalon ja tämän fugasiteettimallinnuksen soveltamismahdollisuuksista erilaisissa käyttökohteissa	40
5.1	Tuntemattomien tekijöiden kartoittaminen ja arviointi	41
5.2	Jätevedenpuhdistamolähtöiset estrogeenit	42
5.3	Kemikaalionnettomuus rautatieaisakkeella	43
5.4	Sisäilma	45
5.5	Turvallisuus- ja ympäristöjohtamisen työkalu	50
5.6	Raskasmetallien, nanohiukkasten ja mikromuovien mallintaminen	51
5.7	Kemikaalien ympäristökohtalon ja sen mallinnuksen käyttö ope- tuksessa	53
5.8	Muita mahdollisuuksia	56
5.8.1	Kemikaalien ympäristökohtalo ympäristövaikutusten ar- viointimenettelyssä	56
5.8.2	Kierrätysmateriaalien mallintaminen	56
5.8.3	Eliön fysiologia	57
5.8.4	Puhdistamolietteen sijoitus	58
5.8.5	Hulevedet haitta-aineiden vektorina	58
5.8.6	Vesistöjen puhdistaminen vedenalaisella puuaineksella . .	59
6	Yhteenveto	60
	Kirjallisuus	62

Liitteet	79
Liite A Kemikaalien ympäristökohtalomallinnuksen terminologia suomeksi	80
Liite B Jakautumismittauksissa käytetty mittauslaitteisto sekä laitteiston tuottamia esimerkkispektrejä	83
Liite C Pseudokoodiesitys kolmannen ja neljännen tason laskentamenetelmästä	85
Liite D MTBE-onnettomuuden mallinnuksesta koostettu kuvajisto	88
Liite E Metyleenisinisen uuttaminen 1-oktanolista vedellä - oppilaan työohje	90
Liite F Metyleenisinisen uuttaminen 1-oktanolista vedellä - opettajan ohje	92
Liite G Tutkimusjulkaisukäsikirjoitus - Upper Secondary School and University Level Students' Perceptions of Extractions in Context: Experiences from a Simple Laboratory Experiment	97

Julkaisukäsikirjoituksen tiedot

Tuomas M.A. Nurmi, Juha H. Siitonen - Upper Secondary School and University Level Students' Perceptions of Extractions in Context: Experiences from a Simple Laboratory Experiment

Käsikirjoitus on tarjottu julkaistavaksi kansainväliseen vertaisarvioituun kemian opetuksen julkaisusarjaan lokakuussa 2021. Käsikirjoitus on saatavilla lopullisessa vertaisarvioimattomassa muodossaan ChemRxiv-julkaisuarkistossa DOI-tunnisteella [10.33774/chemrxiv-2021-wdrwc](https://doi.org/10.33774/chemrxiv-2021-wdrwc).

Tutkimuksen kirjoittaja suunnitteli ja toteutti käsikirjoituksessa esitetyn kokeellisen työn ja tähän liittyvät kyselyaineistojen keruut, suoritti kerätyn aineiston koostamisen ja alustavan analyysin sekä kirjoitti osan julkaisukäsikirjoituksen rungosta. Tulosten käsittely- ja johtopäätösoosat hahmoteltiin yhteisten keskustelujen perusteella, ja teksti käsiteltiin samoin lopulliseen muotoon yhteistyössä.

Luku 1

Johdanto

Omena sisältää miljoonia kemikaaleja.⁴ “Kemikaali” on kuin taikasana, ja toisaalta mikäli kemia ei ole tuttu aihepiiri, “kemikaali” itse asiassa vertautuu taikasanaan, kuvaten jotain, mitä ymmärrys ei tavoita. Jo monien kemiallisten yhdisteiden suunniteltukin läsnäolo tuotteessa voi herättää vahvoja tunteita, ja vielä jyrkempiä reaktioita kohdataan, kun erilaisia haitta-aineita havaitaan odottamatta ympäristössä. Tämä taas on ollut ympäristökemiallisten analyysimenetelmien kehittyessä pikemminkin sääntö kuin poikkeus.

Eräs tapa arvioida ihmistoiminnan kestävyyttä on nk. planetaaristen rajojen malli,⁵ jossa on pyritty tunnistamaan erilaisia maapallon kantokykyä rajoittavia prosesseja, joiden ylikuormittuminen voi johtaa peruuttamattomiin ja tuhoisiin muutoksiin. Planetaaristen ylärajojen mallia on täydennetty yhteiskuntatieteellisestä näkökulmasta alhaaltapäin nk. donitsimallilla, jossa lisäksi tarkastellaan sosiaalisesti kestäviä toiminnan alarajoja.⁶ Tavoitetilanteessa ihmiskunnan kuormitus ei ylitä yhtään maapallon fyysisten prosessien ylärajoista, mutta jokaiselle ihmiselle on saatu turvattua hyvä elämänlaatu. Kestävän toiminnan ylä- ja alarajaa tarkastellessa on huomattava näiden keskinäinen riippuvuus: esimerkiksi terveyden pitäminen halutulla tasolla asettaa vaatimuksia lääkkeiden tuotannolle ja käytölle, mikä heijastuu välivaiheiden kautta lopulta ympäristön kemiallisiin haitta-aineisiin. Täten voidaan todeta, että vaaditut sosiaaliset minimitasot on pystyttävä saavuttamaan luonnontieteellisten resurssien maksimitasojen puitteissa. Mikäli tämä ei joltain osin ole mahdollista, tarvitaan teknologista kehitystä.

Kemialliset saasteet ovat yksi tunnistetuista planetaarisista rajoista. Alkuperäisessä tutkimusjulkaisussa⁵ tämä on toinen rajoista, joille ei onnistuttu muodos-

tamaan soveltuva kvantifointia. Myöhemmin kemialliselle saastumiselle ovat etsineet arviointitapoja ja raja-arvoja esimerkiksi Persson *et al.*⁷ ja Diamond *et al.*,⁸ mutta näissäkin tutkimuksissa on suurelta osin jouduttu toteamaan kemiallisten haitta-aineiden planetaariset rajat muita monimutkaisemmiksi. Näin ollen kemikaaleille ei ole saatavilla yhtä selkeitä mittareita kuin esimerkiksi ilmastomuutoksen planetaaristen rajojen yhteydessä mainitut lämpenemisen rajoittamisen asteluvut.

Kemikaalien laskennallinen mallintaminen on väline ympäristömittaustulosten ikävien yllätysten ennakoimiseen ja jopa välttämiseen. Maailma on erilaisten tasapainoa muuttuvissa olosuhteissa hakevien kemiallisten prosessien kokonaisuus, ja sen ymmärtämisessä hyvä väline on kone, joka kuvaa näitä prosesseja mahdollisimman yksinkertaisesti, mutta riittävän tarkasti. Fugasiteettimallit⁹ voivat toimia erinomaisena välineenä tällaisessa kvantifoinnissa, tarjoten kohtalaisen helposti saatavilla lähtötiedoilla monipuolisia ja mukautettavia näkökulmia kemikaalivirtojen käyttäytymiseen. Tässä tutkimuksessa tarkastellaan, mitä vaaditaan kemikaalien ympäristössä käyttäytymisen laskennalliseen arvioimiseen, miten fugasiteettipohjaiset mallinnusmenetelmät soveltuvat tähän ja miten klasista fugasiteettimallien rakennetta voidaan laajentaa edelleen uudensuuntaisiin tutkimusnäkökulmiin. Kemikaalien ympäristökohtalon laskennalliseen arviointiin on fugasiteetin lisäksi muitakin lähestymistapoja,² joiden tarkempi käsittely on kuitenkin rajattu pois tästä tutkimuksesta. Pyrkimyksenä on ollut esitellä ympäristökemian ilmiöitä helposti lähestyttävästi ja tarjota runsaasti tarttumapintoja erilaisista taustoista tuleville lukijoille. Luvut 2–5 käsittelevät tutkimuksen otsikon mukaiset aihealueet: Luku 2 esittelee kirjallisuuden pohjalta ympäristön haitta-aineita kemian näkökulmasta ja luku 3 tarkastelee ympäristössä kulkeutuvien kemiallisten yhdisteiden mallintamista kirjallisuudessa. Lisäksi alaluku 3.3 perehtyy erääseen tyypilliseen epätarkkuuteen alan tutkimuskirjallisuudessa ja käy läpi tämän tutkimuksen aikana kehitetyn yksinkertaisen kokeellisen menetelmän kyseisen mallinnusparametrin määrittämiseen. Luvussa 4 on eritelty FATEMOD-Q-malliohjelmistoon tämän tutkimuksen puitteissa kehitettyjä ominaisuuksia sekä tarkasteltu näiden kytkeytymistä ohjelmistotekniikan ja ympäristömallinnuksen kirjallisuuteen. Luku 5 käsittelee saatavissa olleiden ja kerättyjen tulosaineistojen pohjalta toteutettuja sekä mahdollisesti hyödylliseksi arvioituja tapoja soveltaa tässä tutkimuksessa käsiteltyjä menetelmiä erilaisiin kemikaalien käyttäytymisen kysymyksiin.

Ei-toivotut ympäristöstä löytyvät ihmislähtöiset kemikaalit ovat vahvoja tunteita herättäviä sekä maapallon elämän ja ihmiskunnan toiminnan peruskysymyksiin kiinnittyviä aihealue. Näin ollen aiheesta kirjoittaessa on perusteltua harkita käytettäviä ilmaisuja huolellisesti. Lisäksi kemikaalien ympäristökohtalosta ja

varsinkin ympäristökohtalomallinnuksesta on julkaistu vain rajallisesti suomenkielistä aineistoa. Tämän vuoksi aiheesta suomeksi kirjoittaessa sekä malliohjelmistoa kehittäessä on ollut tarpeen valita tietyille ilmaisuille mahdollisimman hyviä suomenkielisiä vastineita. Näiden perusteluja esitellään liitteessä A.

Liite B sisältää tausta-aineistoa alaluvun 3.3 kokeellisiin mittauksiin, liite C esittelee yksityiskohtaisemmin FATEMOD-Q-mallin laskentamenetelmien teknisiä toimintaperiaatteita ja liite D on kuvaajisto luvussa 5.3 käsitellyn onnettomuuden mallinnustuloksista. Liitteet E ja F kattavat tämän tutkimuksen aikana kehitetyn kemikaalien ympäristökohtaloon liittyvän kokeellisen laboratoriotyön työohjeen ja tukimateriaalin, ja liite G on julkaisukäsikirjoitus kehitetyn kokeellisen työn sekä koko aihealueen soveltamisesta kemian opetuksessa.

Luku 2

Orgaaniset haitta-aineet ympäristössä

Kemiallisen saastumisen kvantifioinnin haastavuus käy ilmi siinä, miten ihmislähtöiset kemikaalit ovat läsnä kaikkialla. Alkutuotannossa voidaan todeta huomionarvoiseksi kysymykseksi banaanin torjunta-ainejäämät,¹⁰ ja vaikka yleensä kuluttajalle päätyvän ruuan haitta-ainepitoisuuksilla ei voida osoittaa olevan mitään terveydellistä vaikutusta millään aikajänteellä, niitä hyvin usein on havaittavissa olevia määriä. Jalostusasteikon toiselta laidalta esimerkkituotteeksi soveltuu muovipullo, jonka sisältämään nesteeseen liukenee pullosta ftalaatteja.¹¹ Käyttäjän tästä saaman annoksen ei voida osoittaa tuottavan mitään selkeää riskiä 30 vuodenkaan altistumisjaksolla, mutta pullosta liukenevat ftalaattimäärät pystytään kuitenkin mittaamaan, sekä osoittamaan, missä olosuhteissa niitä liukenee enemmän ja missä vähemmän. Silloin kun ihminen ei osallistu suoraan kulkeutumistapahtumaan, passiivisen fysikokemiallisen siirtymisen lisäksi myös luonto voi toimia haitta-aineiden leviämisen vektorina, kuten mehiläisten hunajaan kuljettamien torjunta-aineiden tapauksessa.¹² Olisi kuitenkin erehdys ajatella orgaanisia haitta-aineita vain “teollisina” ja “kemikaaleina”, sillä monia ei-toivottuja yhdisteitä syntyy jo eräissä varhaisimmista ihmissivilisaation toiminnoista: puun polttamisessa¹³ ja leivän valmistamisessa.¹⁴ Teollistumisen myötä esimerkiksi polttoprosessien lisääntyessä ja skaalautuessa suuremmiksi havaittiin kuitenkin tarve polton päästöjen hallinnalle, mihin on kehitetty tehokkaita suuren mittakaavan ratkaisuja,¹⁵ joiden olemassaolon huomaa tyypillisesti vain kuvan 2.1 mukaisesti niiden puuttuessa.

Orgaanisten haitta-aineiden ongelman tunnistamisen jälkeen selkeimmät ta-



Kuva 2.1: Aistein havaittavia haitta-aineita poltovoimalaitoksen savukaasuisa, kun savukaasunpuhdistuslaitteistot ovat toimintahäiriön takia hetkellisesti poissa käytöstä.

paukset ovat vähentyneet. Haittoja aiheuttaneiden, suurina määrinä käytettyjen teollisuuskemikaalien ja torjunta-aineiden käyttöä on rajattu, mutta jäljellä on lukematon joukko pieninä pitoisuuksina esiintyviä yhdyskuntalähtöisiä haitta-aineita. Vaikka useilla yksittäisistä yhdisteistä ei voida osoittaa ympäristössä esiintyvien pitoisuuksien olevan minkäänlaista suoraa vaikutusta eliöstöön, eri yhdisteet voivat vaikuttaa yhdessä.¹⁶ Tämän vuoksi olisi äärimmillään tarpeen kyetä tunnistamaan ja arvioimaan kaikki tutkittavan alueen eliöstöön vaikuttavat haitta-aineet. Toisaalta varsinkin pistemäisten päästölähteiden lähellä tapahtuu altistumista pitoisuuksille, joiden poistaminen voi aikaansaada selvän eron eliöstössä.¹⁷ Monissa tilanteissa tällaisten pistemäisten päästölähteiden vaikutus korostuu, kun ne esimerkiksi myös houkuttelevat eliöitä puoleensa hukkalämpövirrallaan.¹⁸

Jonkinlaisen kosketuspinnan pienten pitoisuuksien haitta-aineiden suuruusluokkiin saa siitä, että moskovalaisista luminäytteistä on onnistuttu tunnistamaan noin 500 orgaanista yhdistettä¹⁹ ja Ranskassakin vuoren huipulta pilvistä otetuista näytteistä yli 100 yhdistettä.²⁰ Ympäristöstä alkava ketju päättyy ihmisiin, ja tavallisista verinäytteistä voidaan havaita tunnistettavilla pitoisuuksilla satoja haitta-aineita.²¹ Tarkalleen ottaen tämäkään ei ole ketjun pää, vaan läh-

töpieste ympyrässä: krematoriotkin tuottavat ilmakehään havaittavia määriä esimerkiksi samanlaisia haitta-aineita kuin tulenteko ihmiskunnan aamuhämärästä asti.²²

Ympäristönäytteet eivät ole helppoja tutkimuskohteita, sillä ei-toivottujen haitta-aineiden lisäksi ne koostuvat suurimmalta osalta usein kemiallisesti äärimmäisen monimutkaisesta muusta ympäristön aineksesta, esimerkiksi mainitussa omenan tapauksessa miljoonista eri yhdisteistä.⁴ Vuosisatojen mittaan kehittynein kemian menetelmin kyetään kuitenkin tunnistamaan haitta-aineita ja esittämään selityksiä niiden alkuperälle mitä haastavimmista näytteistä.²³ Lähes hakuammuntana etsien luminäytteestä löydetään yhdisteitä sadasmiljardiosien pitoisuuksilla,¹⁹ tai mikäli kohteena on tiettyjä kemikaaleja ja ympäristön väliainena suhteellisen yksinkertainen jokivesi, lääkeaineita kymmenesbiljoonasosien pitoisuuksilla.²⁴

Orgaanisten yhdisteiden lisäksi tunnettuja haitta-aineita ovat esimerkiksi raskasmetallit,²⁵ joista varsinkin lyijyä on myös tutkittu tässä työssä käytettyjä vastaavilla laskennallisilla menetelmillä.²⁶ Epäorgaanisten ja orgaanisten haitta-aineiden välimaastoon voidaan myös sijoittaa organometalliyhdisteet, esimerkiksi organotinat.²⁷ Tässä työssä keskitytään orgaanisiin haitta-aineisiin lähinnä tarkastelun kemiallisten näkökulmien takia; eliön hyvinvoinnin kannalta epäorgaaniset ja organometalliset haitta-aineet voivat olla yhtä lailla vahingollisia.

2.1 Orgaanisten haitta-aineiden kehitys

Ympäristön orgaanisten haitta-aineiden historia kytkeytyy kemiallisen syntetiikan ja analytiikan edistysaskeliin, mutta siinä voi tunnistaa myös rinnasteisuutta teollistumiseen sekä työturvallisuuden ja riskienhallinnan kehitykseen. Varhaisessa teollistumisessa työntekijöiden turvallisuus ei ollut samanlainen tavoite kuin nykyään. Työntekijöiden keskittyminen isompiin yksiköihin toi kuitenkin isompien onnettomuusmäärien lisäksi mahdollisuuden tarkastella ja ymmärtää turvallisuutta ja onnettomuuksia tilastollisesti. Turvallisuuskulttuurien räjähdysenomainen kehitys 1900-luvun mittaan on tehnyt työpaikoista suunnattomasti aiempaa turvallisempia.²⁸ Samalla tavoin kemianteollisuuden kehitys 1900-luvun mittaan nosti erilaisten valmistettujen orgaanisten yhdisteiden määrät uusiin suuruusluokkiin, varsinkin 2. maailmansodan aikoihin laajentuneesta synteettisten torjunta-aineiden valmistuksesta ja käytöstä alkaen.²⁵ Tehokkaita menetelmiä valmistettujen orgaanisten yhdisteiden havainnointiin alkoi kuitenkin olla käytettävissä vasta 1950-luvun kaasukromatografiasta alkaen.²⁵ Si-

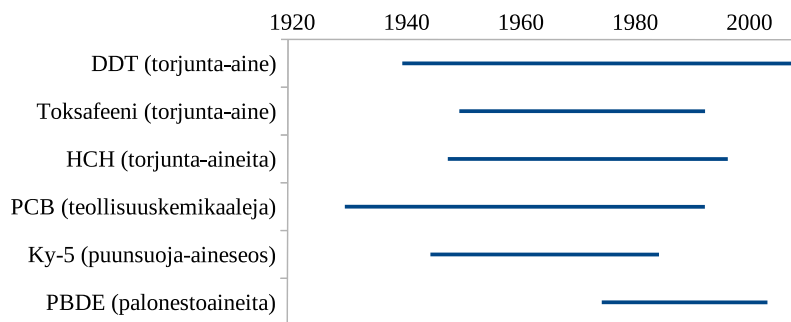
tä mukaa kun aiemmin ongelmallisiksi huomattuja haitta-aineita opittiin hallitsemaan, kehittyneet analyysimenetelmät mahdollistivat vieläkin pienempien haitta-ainepitoisuuksien löytämisen mitä odottamattomammista paikoista, ja näiden päästöjen hallitseminen kävi yksiin myös uusien riskienhallinnan ja turvallisuuden näkemysten hengen kanssa. Samoin kuin työturvallisuudessa, orgaanisissa haitta-aineissa kehityssuuntana voidaan nähdä siirtyminen pienestä määrästä isoja ja selkeitä ongelmia kohti suurta määrää hieman pienempiä ongelmia. Aiheet kytkeytyvät myös siinä, miten kemikaaliturvallisuus on keskeinen osa työsuojelua ja yhteiskunnan kokonaisturvallisuutta.

Varhaisempiin tunnistettuihin orgaanisten haitta-aineiden ongelmiin liittyvät keskeisesti termit *pysyvä orgaaninen haitta-aine* (Persistent Organic Pollutant, POP) sekä *pysyvä, biokertyvä ja toksinen* (Persistent, Bioaccumulative, and Toxic, PBT).²⁹ Riippumatta fysikaalisista olomuodonmuutoksista ja kulkeutumisesta, mikä tahansa orgaaninen molekyyli voi lakata olemasta vain joksikin muuksi muuntumalla. Muuntumiset voidaan jakaa biologiseen muuntumiseen sekä erilaisiin kemiallisiin reaktioihin.³⁰ Yhdisteet voivat reagoida joko yksitään tai muiden yhdisteiden kanssa, usein jonkin ulkoisen tekijän, esimerkiksi auringonvalon tai OH⁻-radikaalien, mahdollistamana. Ympäristön eri prosessien aikaansaama haitta-aineiden puhdistuminen on usein tehokas tapa päästöjen hallitsemiseen. Tätä hyödynnetään esimerkiksi savukaasuissa, missä savupiippujen mitoituksella varmistetaan haittavaikutuksia välttävä ja puhdistumista edistävä hajaantuminen.³¹ Pysyvän orgaanisen yhdisteen tapauksessa ympäristön prosessit eivät pysty muuntamaan yhdistettä merkittäväällä nopeudella, jolloin ympäristön pitoisuudet nousevat lähes lineaarisesti ympäristöön päässeiden haitta-ainemäärien mukaisesti. Mikäli yhdiste on lisäksi biokertyvä, sillä on eliön elimistöön päädyttyään kemiallisten ominaisuuksiensa aikaansaama taipumus varastoitua rasvakudokseen. Sen lisäksi että eliöillä on vain rajallisesti fysiologisia tapoja poistaa rasvaliukoisia yhdisteitä elimistöstään,³² tapahtuva konsentroituminen saa aikaan myös ravintoketjussa tapahtuvan rikastumisen. Yhdisteen toksisuudesta riippuu, missä määrin tätä kertymistä on tapahtunut, kun haittavaikutuksia aletaan havaita eliössä.

Useita tunnetuimmista pysyvistä orgaanisista haitta-aineista on valmistettu miljoonia tonneja,³³ ja monilla on ollut merkittävä rooli globaalin sosioekonomisen kehityksen mahdollistamisessa. Eri puolilla maailmaa käytössä on ollut paikallista tarvetta parhaiten palvelevia yhdisteitä, mikä on osaltaan vaikeuttanut haitallisten yhdisteiden käytön lopettamista, ja toisaalta luonut alueellisia pysyvien orgaanisten yhdisteiden profileja. Monet pysyvät yhdisteet myös haihtuvat melko helposti, minkä vuoksi ne voivat kulkeutua pitkiäkin matkoja.³⁴ Suomalle leimallisia pysyviä orgaanisia haitta-aineita ovat olleet esimerkiksi puunjalos-

tuksessa käytetyn Ky-5-suoja-aineseoksen epäpuhtaudet^{35,36} ja selluteollisuuden valkaisuprosesseissa muodostuvat klooriyhdisteet.³⁷

Vaikka pysyvien orgaanisten haitta-aineiden riskejä on ymmärretty jo vuosikymmeniä ja lukuisat vakiintuneet kansainväliset sopimukset pyrkivät suojelemaan niin tietyiltä pysyviltä haitta-aineilta³⁸ (kuva 2.2) kuin kaikilta kemikaalihaitoilta yleensäkin,³⁹ sekä suojaamaan vesistöjä⁴⁰ tai muita ympäristön osia, pysyvät orgaaniset haitta-aineet ovat edelleen huomiota vaativa ongelma. Pysyvimpien yhdisteiden puoliintumisaika maaperässä voi olla kymmeniäkin vuosia,⁴¹ ja ympäristön prosessit saavat ne liikkumaan paikasta toiseen, mistä erityisenä esimerkkinä on lämpötilan aikaansaama haitta-aineiden konsentroituminen arktisille alueille.³³ Esimerkiksi Sveitsissä vuonna 2014 jäkälstä mitatut pysyvien haitta-aineiden kuormat olivat tyypillisesti vähentyneet hieman yli puolella vuonna 1995 mitatuista⁴² ja taiwanilaisjoen sedimenttien tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet hieman alle puolella vuosituhannen vaihteen jälkeen 15 vuodessa.⁴³ Ympäristöön jo aiemmin päätyneiden pysyvien haitta-aineiden lisäksi vanhoilla varastoilla sittemmin kiellettyjä yhdisteitä voi edelleen olla jonkinasteinen merkitys, vaikkakin tämä ajan myötä jatkaa pienenemistään. Suljettujen materiaalkiertojen aikakaudelle tultaessa kasvava merkitys on sen sijaan kaikella sillä, mitä eri tuotteisiin on aikoinaan käytetty, ja mikä voi vapautua kierron käsittelyprosesseissa. Eräs esimerkki tällaisesta on elektroniikkaromun palonestoaineet.^{44,45}



Kuva 2.2: Eräiden merkittävien pysyvien orgaanisten haitta-aineiden ja haitta-aineryhmien suuntaa-antavia käyttöajanjaksoja.^{33,36,44}

2.2 Haitta-ainetutkimuksen uudemmat suunnat

Samalla kun monien aiemmin ongelmallisiksi tunnistettujen haitta-aineiden määrät ovat tahtuneet laskuun ja analyttiset menetelmät kehittyneet, tutkimus-

panoksia on jakautunut uusiin haitta-aineisiin, joista eräät muistuttavat aiempia pysyviä yhdisteitä ja toiset eroavat näistä usein tavoin. Uudemmissa ongelmallisiksi havaituista yhdisteistä bromatut palonestoaineet⁴⁶ sekä esimerkiksi erilaisissa pinnoituksissa käytetyt perfluoratut yhdisteet⁴⁷ ovat monella tavoin aiempien haitta-aineiden kaltaisia, ja useita tällaisia onkin lisätty olemassaoleviin kieltosopimuksiin.³⁸ Siinä missä esimerkiksi pelloille tonneittain levitettävillä torjunta-aineilla ja monilla muilla nykyään kielletyillä yhdisteillä reitti käyttökohteesta ympäristöön oli hyvinkin suora, uudemmat haitta-aineet painottuvat vahvemmin erilaisten kuluttajatuotteiden materiaaleihin. Niiden kemiallinen liikkuvuus ja hajoamattomuus saavat ne kuitenkin irtoamaan tarkoitetuista käyttökohteistaan ja kertymään suuriksi ympäristöön päätyviksi masavirroiksi, jotka kulkeutuvat aiemmin tunnistettujen periaatteiden mukaisesti. Lisäksi yhdisteiden rooli valmistetun tuotteen tietyn ominaisuuden aikaansaa-jana aiheuttaa sen, että mikäli jokin yksittäinen kemikaali havaitaan ongelmalliseksi ja sen käyttöä rajoitetaan, korvaajaksi päädytään helposti valitsemaan samankaltainen yhdiste, jonka mahdollisia haittaominaisuuksia ei kuitenkaan lyhyemmästä käyttöhistoriasta johtuen vielä tunneta.⁴⁸

Toisenlaisen joukon muodostavat sellaiset ympäristössä esiintyvät kemikaalit, jotka eivät ole läheskään yhtä pysyviä tai biokertyviä kuin säädellyt haitta-aineet, eivätkä välttämättä erityisen toksisiaakaan. Niiden käytön rajoittamiselle ei siten vaikuttaisi olevan erityisiä perusteita, mutta niitä päätyy kuitenkin havaittavissa määrin ympäristöön, ja jatkuvan käytön vuoksi ne muodostavat pseudopysyviä pitoisuuksia ympäristössä, vaikka niiden puoliintumisaajat olisivat vain tunteja.⁴⁹ Siinä missä pysyvien haitta-aineiden pitoisuudet ympäristössä muuttuvat hitaasti ja puoliintumisaajat ovat jopa vuosikymmeniä, pseudopysyvien kemikaalien ympäristöpitoisuudet seuraavat hyvinkin pienellä viiveellä päästön suuruutta. Tämän sekä vähäisempien pitoisuuksien tasaantumisen ja väliaineiden sisäisen sekoittumisen mahdollisuuksien vuoksi pseudopysyvien yhdisteiden ympäristöpitoisuudet ovat alttiita mittaville vaihteluille.

Useat uusista haitta-aineista haihtuvat vain rajallisesti, ja keskeisiä ympäristöön kulkeutumisen väyliä ovat sen sijaan yhdyskuntajätevedet,⁵⁰ maatalouden huuhtoumat ja rakennetun ympäristön hulevedet.⁵¹ Vaikka ilmassa siirtymistä ei tapahtuisi paljoa, veden kiertokulku ja käyttökohteet saavat nämäkin kemikaalit kulkeutumaan moniin paikkoihin. Jätevesien osalta oleellinen havainto on ollut, että aktiivilieteprosessiin perustuvat yhdyskuntajätevedenpuhdistamot eivät puhdistakaan kaikkia haitta-aineita tehokkaasti, mikä on tuonut painetta tutkia erilaisia paremmin näihin yhdisteisiin tehoavia puhdistusprosesseja, kuten membraanipuhdistusta,⁵² adsorptiomateriaaleja ja otsonointia.⁵³

Vähäisemmän yksittäisten yhdisteiden toksisuuden ja eri yhdisteiden monilukuisuuden vuoksi monilla uusilla haitta-aineilla tarkasteltavaksi nousevat krooniset sekä useille eri kemikaaleille samanaikaisesti altistumisen vaikutukset. Siinä missä yksittäisen kemikaalin toksisuuden tutkimiseen on käytettävissä järjestelmällisiä, melko yksinkertaisia menetelmiä,³² seosvaikutusten tutkiminen samoilla periaatteella tuottaisi suunnattoman määrän tutkittavia permutaatioita. Seosten toksisuuden ymmärtämisen eteen tehdään kuitenkin aktiivista tutkimusta,⁵⁴ ja esimerkiksi samantyyppisten vasteiden additiivisuus vaikuttaisi käyttökelpoiselta välineeltä endokriinijärjestelmää häiritsevien haitta-aineiden yhteisvaikutusten arvioinnissa.⁵⁵ Kuitenkin haasteena on myös kaikkien tarkasteltavaan tilanteeseen vaikuttavien haitta-aineiden tunnistaminen, sillä suhteellisen hyvin tunnettujen yhdisteiden lisäksi ympäristössä saattaa esiintyä yhteismääriltään merkittäviä pitoisuuksia näiden muuntumatuotteita, joiden yksittäiseen kvantifointiin mittausten menetelmät eivät kuitenkaan kykene.¹ Parempi varmuus saadaankin sellaisissa harvinaisissa tilanteissa, missä on mahdollista seurata todellisia vasteita ympäristössä edes epäsuorasti, esimerkiksi kun jätevedenpuhdistamon parannusten jälkeen alapuolisen vesistön eliöstössä tapahtuu selkeästi havaittavia muutoksia.¹⁷ Ekotoksikologian mallieliöt ja ympäristön tila ovat vielä suhteellisen yksinkertaisia tarkasteltavia verrattuna haitta-ainealtistumisten elinikäisiin vaikutuksiin ihmisväestössä. Nykytietämyksen perusteella on kuitenkin syytä epäillä, että haitta-aineiden yhteiskuorma ainakin edesauttaa joillain tavoilla esimerkiksi hermostollisten sairauksien kehittymistä.^{56,57}

Kemiallisen käyttäytymisen näkökulmasta on perinteisesti oletettu, että ympäristön haitta-aineiden pitoisuudet ovat niin pieniä, että ne eivät merkittävästi vaikuta toisiinsa.⁹ Useat tutkimustulokset osoittavat kuitenkin mahdollisia epäsuoria vaikutuksia, jotka haastavat tämän oletuksen. Yksinkertaisimpana esimerkkinä pinta-aktiiviset aineet voivat häiritä vedenpuhdistamon mikrobiologista toimintaa,⁵⁸ jolloin puhdistusteho heikkenee ja muita haitta-aineita voi kulkeutua ympäristöön enemmän. Toisena esimerkkinä pinta-aktiivisen aineen ja torjunta-aineen yhteisvaikutus voi vaikuttaa mikrobikannan koostumukseen,⁵⁹ jolloin yhdisteiden hajoamisreitit ja -nopeudet ovat erilaiset kuin vain yhdelle näistä altistuessa. Myös estrogeenin ja ibuprofeenin seoksen vaikutuksen biofilmiin on havaittu olevan erilainen kuin kummankaan yksittäisen yhdisteen.⁶⁰ Epäsuorissa vasteissa selittävänä tekijänä vaikuttaisi toistuvan nimenomaan mikrobiologinen näkökulma: vaikka haitta-aineiden määrät ovat niin pieniä, että ne eivät merkittävästi vaikuttaisi toisiinsa tai ympäristön elottomiin väliainemassoihin, mikrobiologian kannalta olosuhteet voivat muuttua merkittävästi.

2.2.1 Lääkeaineet

Lääkeaineet ovat erityisen kiinnostava tunnistettujen haitta-aineiden tyyppi useista syistä. Ne eroavat muista uudemmissa haitta-aineista varsinkin siten, että siinä missä muut yhdyskuntalähtöiset haitta-aineet on yleensä tarkoitettu ensisijaisesti johonkin muuhun käyttötarkoitukseen ja mahdolliset vaikutukset eliöistöön tahattomia sivuseikkoja, lääkeaineita valmistetaan nimenomaan eliöiden fysiologiaan vaikuttamiseksi. Tämän vuoksi niitä tutkittaessa korostuu myös eliöissä muodostuneiden konjugaattien ja muiden muuntumatuotteiden rooli. Tietävästi ensimmäisiä ympäristöön päätyvistä lääkeainejäämistä kertovia tutkimustuloksia julkaistiin vuonna 1977.⁶¹ Varhaisin katsaus aiheeseen lienee vuodelta 1985, jolloin pystyttiin esittelemään yksittäisten lääkeaineiden yksittäisiä ympäristöstä mitattuja pitoisuuksia.⁶² Tuolloin myös tieto, että lääketehailta viemäriin kaadetut lääkeaineet selittävätkin vain pienen osan ympäristössä havaituista pitoisuuksista, oli tuore. Tutkimusjulkaisut olivat melko harvassa ja hajanaisia aina 1990-luvun puolivälin paikkeille asti,⁶¹ jolloin aiheeseen liittyvän tutkimuksen määrä alkoi kasvaa merkittävästi. Tätä edesauttoi varmasti helpommin sovellettavien analyyttisten menetelmien kehittyminen, mutta kenties osin myös se, että pysyvien orgaanisten haitta-aineiden osalta oli jo otettu käyttöön kattavia rajoitustoimia ja trendit olivat selvässä laskusuunnassa,⁶³ jolloin tieteenalalla oli enemmän tilaa syventyä uudentyyppisiin tutkimuskohteisiin. Viisitoista vuotta myöhemmin tietoja oli saatavilla kattavasti sadoista lääkeaineista eri puolilta maailmaa,⁶⁴ ja nykyään ympäristönäytteistä määrittää rutiininomaisesti kymmenienkin lääkeaineiden pitoisuuksia kerralla kiinteäfaasiuuton, kaasui- tai nestekromatografian ja massaspektrometrian yhdistel- millä.^{24, 65}

Lääkeaineiden konjugaattien kvantifointiin tarvittavia standardikemikaaleja ei ole juurikaan saatavilla, minkä lisäksi saman yhdisteen kemiallisesti hyvin erilaisten konjugaattien määrittäminen ei välttämättä onnistu samalla menetelmällä.⁶⁶ Epäsuorana ratkaisuna voidaan kuitenkin käyttää yhdisteiden entsyymaattista dekonjugointia ja tällä tavoin vapautuvan lääkeainemäärän mittaamista osoittamaan konjugaattien suuntaa-antavia määriä.⁶⁷ Samaa konjugaattien purkautumista tapahtuu jätevedenpuhdistamoprosesseissa, missä se useiden lääkeaineiden kohdalla aikaansaa negatiivisia puhdistustehoja konjugaattien purkautuessa ja kantayhdisteen säilyessä muuttumattomana.⁵² Elimistössä sekä ympäristössä syntyneiden varsinaisten muuntumatuotteiden suoraan tunnistamiseen ja määrittämiseen on käytettävissä hieman enemmän menetelmiä.⁶⁸ Näiden osalta on myös julkaistu runsain määrin tuloksia, jotka kertovat muuntumatuotteiden esiintymisestä ympäristössä eliöihin havaittavia vaikutuksia ai-

kaansaavina pitoisuuksina.⁶⁹

Myös useita laittomia huumausaineita esiintyy pseudopysyvästi ympäristössä pitoisuuksina, jotka voivat saada aikaan havaittavia vaikutuksia koe-eläimissä.⁷⁰ Jätevesivirroista tehtyjä mittauksia hyödynnetään jatkuvasti laittomien huumausaineiden käyttömäärien seurannassa, jolloin vaikeasti seurattavaan, isolta osin yhteiskunnalliseen aihepiiriin saadaan suhteellisen vakaa ja luotettava luonnontieteellinen tarkasteluväline. Laittomia toimintoja koskevien tietojen lisäksi jätevedestä mitattavilla kemiallisten yhdisteiden pitoisuuksilla on runsaasti muitakin mahdollisia käyttökohteita, esimerkiksi alueen väestön ikäprofiilin muutoksen seuraaminen.⁷¹ Jäteveden voikin katsoa olevan samantyyppinen objektiivista lähestyvä tietolähde kuin esimerkiksi matkapuhelinverkkojen tilastot ihmisten liikkumista kuvaamassa.⁷²

Erityisenä lääkeaineiden ryhmänä erottuvat antibiootit, joihin liittyvä antibiootiresistenttien bakteerikantojen kehittyminen on yksi konkreettisimmista ja vaarallisimmista ympäristön lääkeainejäämiin liittyvistä uhkakuvista. Ympäristöstä mitattavat antibioottipitoisuudet vaihtelevat eri puolilla maailmaa suuresti, ollen kehittyvissä maissa⁷³ jopa tuhansia kertoja suurempia kuin länsimaissa.⁷⁴ Matalatkin ympäristössä esiintyvät antibioottijäämien pitoisuudet voivat kuitenkin edistää antibiootiresistenssigeenien leviämistä,⁷⁵ minkä lisäksi myös ei-antibioottisten lääkemolekyylien on osoitettu vaikuttavan mikrobikantoihin⁷⁶ sekä aikaansaavan antibiootiresistenssin kehittymistä.⁷⁷

2.2.2 Mikromuovit ja nanohiukkaset

Mikromuovit⁷⁸ ja nanohiukkaset⁷⁹ voidaan myös katsoa uudemmiksi haitta-aineiden tyypeiksi, ja myös ne ovat pääosin yhdyskuntalähtöisiä. Siinä missä lääkeainejäämien ongelmallisuutta korostaa niiden alkuperäinen funktio fysiologiaan vaikuttajana, muoveilla ja nanohiukkasilla ongelma painottuu päinvastoin niiden pysyvyyteen ja biologiseen inerttiyteen. Vaikka tämä pienentää varsinaisten biokemiallisten vaikutusten todennäköisyyttä, hiukkaset voivat aiheuttaa mekaanis-fysikaalisia haittoja, jolloin biohajoamattomina niiden pysyvyys on lisäksi pahimmillaan äärimmäisen suurta. Muovi- ja metallihiukkasten ympäristökohtaloa on samoin mahdollista tutkia samantyyppisesti kuin tavallisten orgaanisten haitta-aineiden, jolloin hiukkasia tarkastellaan pseudokemikaaleina.⁸⁰ Aihealuetta tällä tavoin käsittelevät tutkimusjulkaisut osoittavat, että lähestymistavalla on saatu lisänäkemystä joihinkin keskeisiin kysymyksiin varsinkin nanomateriaalien ympäristökohtalosta.

Etenkin mikromuovien ympäristökohtaloa arvioidessa kemiallisesti kiinnostavampi näkökulma on kuitenkin tarkastella muovien pehmittimiä, stabilisaattoreita, palonsuoja-aineita ja muita lisäaineita,⁸¹ jotka muovimatriisista irrotta-
aan ja ympäristöön päädyttyään ovat keskeinen uudempien haitta-aineiden ryh-
mä.⁵⁰ Tästä nousee myös kysymys, toimivatko mikromuovit sitomiskykynsä an-
siosta suspendoituneen kiintoaineksen kaltaisena väliaineena, joka kokonaisku-
vassa vaikuttaa merkittävästi yksittäisten yhdisteiden käyttäytymiseen.⁸² Vai-
kuttaisi kuitenkin, että mikromuovien suhteellisten pienten kokonaisuusmassojen
vuoksi tällä ei ole merkittävää vaikutusta vesieliöiden haitta-aineille altistumi-
sessa, vaan varsinkin ravintoketjujen kautta kulkevat ainevirrat ovat merkittä-
västi suurempia.⁷⁸

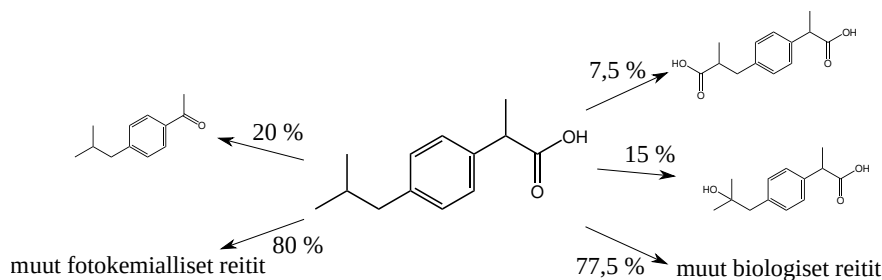
Ilmeisen pienen haitta-aineiden suoran ekotoksikologisen merkityksen lisäksi
mikromuoveilla saattaisi kuitenkin olla kemikaalien käyttäytymiseen eri suuruus-
luokan vaikutus, mikäli ilmenisi, että ne esimerkiksi vaikuttavat vedenpuhdistam-
ojen kykyyn poistaa tiettyjä yhdisteitä, tai että jotkin haitta-aineet voisivat
ainoastaan mikromuoveihin sitoutuneina kulkea puhdistusprosessien läpi ympä-
ristöön tai jäädä muuntumattomana hyötykäyttöön menevään lietteeseen. Lää-
keaineisiin ja muihin vedenpuhdistamojen kautta kulkeviin haitta-ainevirtoihin
verrattuna mikromuovit ja nanohiukkaset eroavat myös siinä, että niistä mer-
kittävä osa päätyy ympäristöön hulevesien mukana.⁵¹ Tältä osin niiden ympä-
ristökohtalon tarkastelu liittyy kiinteästi myös urbaanien biofilmien ja niiden
sitomien yhdisteiden vesistöihin huuhtoutumisen tutkimukseen.⁸³

2.3 Reaktioreitit

Auringossa kuivatun pyykin hyvä tuoksu on peräisin kymmenistä yhdisteistä,
jotka muodostuvat ilman, kosteuden ja pyyhkeen rajapinnoilla tapahtuvissa il-
man lyhytketjuisten hiilivetyjen reaktioissa.⁸⁴ Toisessa tapauksessa auringonva-
lo saa veteen liunneen tuoksuyhdisteen muuntumaan kymmeniksi muiksi yh-
disteiksi.⁸⁵ Nämä ovat hyviä esimerkkejä ympäristössä tapahtuvien kemiallisten
reaktioiden monimuotoisuudesta, mikä koskee myös haitta-aineita. Mikäli mik-
romuoveja tai nanohiukkasia tarkastellaan pseudokemikaaleina, hiukkasten jau-
hautumista pienemmiksi kappaleiksi voidaan tarkastella pseudoreaktioina. Yk-
sittäinen kemiallinen yhdiste kuitenkin pysyy samana riippumatta siitä sulaako
se, haihtuuko se, jäätykö se veden mukana tai liukeneeko se veteen, rasvaan tai
kenties muoviin. Mikä tahansa kemiallinen yhdiste voi lakata olemasta vain jok-
sikin muuksi reaktiossa muuttumalla. Korkeassa lämpötilassa palaminen polttaa
yksinkertaisen hiilivety-yhdisteen vedeksi ja hiilidioksidiksi, mutta ympäristös-

sä tapahtuva reaktiot tuovat harvoin suoraan yhtä perustavanlaatuisia muutoksia. Erilaiset muuntumisreitit riippuvat suuresti yhdisteestä, mutta tyypillisesti ympäristössä keskeisiä ovat esimerkiksi auringonvalon ja OH⁻-radikaalien aikaansaamat reaktiot sekä bakteeritoiminnan seurauksena tapahtuva biologinen muuntuminen.³⁰ Monimutkaiset yhdisteet muuntuvat askel kerrallaan, kunnes mahdollisesti lopulta mineralisoituvat alkuaineiksi.

Harvat yhdisteet mineralisoituvat kovinkaan nopeasti tyypillisissä ympäristön olosuhteissa, minkä vuoksi on tarpeen kyetä arvioimaan niin tilapäisempien kuin pysyvempienkin muuntumatuotteiden riskejä. Pahimmissa tapauksissa haitta-aineiden muuntuessa ympäristössä tuloksena on kemikaaleja, jotka ovat alkuperäisiä haitta-aineita toksisempia.⁸⁶ Esimerkkejä tällaisesta löytyy niin lääkeaineiden metabolia- ja muuntumatuotteista, joista esimerkiksi epilepsialääke karbamatsepiini voi UV-valossa hajota useiksi toksisemmiksi yhdisteiksi,⁸⁷ kuin fluoratuista yhdisteistä, joista helpommin ympäristössä hajoavat itse asiassa muuntuvat vain pysyvämmiksi haitallisiksi tunnetuiksi fluoriyhdisteiksi.⁴⁸ Samoin kuin haitalliseksi havaittujen yhdisteiden korvaamisessa uusilla on olemassa riski siitä, että vähemmän tunnettu korvaavakin yhdiste on haitallinen, myös jätevedenpuhdistusmenetelmiä kehittäessä on mahdollista, että tutkittavat haitta-aineet poistava puhdistusmenetelmä saa ne vain muuntumaan muiksi haitallisiksi yhdisteiksi.⁶⁹ Kuvassa 2.3 esitettyjen osuuksien mukaisesti mahdollisten muuntumatuotteiden määrä tekee haittavaikutusten poistumisesta varmistumisen usein varsin monivaiheiseksi.



Kuva 2.3: Tulehduskipulääke ibuprofeenin fotokemiallisia⁸⁸ ja biologisia⁸⁹ muuntumareittejä suuntaa-antavine suhteellisine osuuksineen.

2.4 Seurannan haasteet

Ympäristön haitta-ainepitoisuuksia mitatessa vastassa on ainakin neljä oleellista rajoitusta: mittauksia voidaan tehdä vain rajallisesta määrästä paikkoja, vain rajallisella ajallisella tiheydellä, vain rajalliselle määrälle yhdisteitä ja vain

rajallisella tarkkuudella. Varsinkin aiemmat ovat periaatteessa osittain resurssikysymyksiä, mutta mittaustarkkuuden rajat teknisen kehityksen määrittäminä käytännössä ylittämättömiä.

Helpoiten hahmotettava näistä rajoitteista on sijainti. Riippumatta siitä, minkä kokoista aluetta tarkastellaan, yksittäisellä näytteellä saadaan selville tutkittavan yhdisteen pitoisuus vain näytteenottokohdassa. On selvää, että kemikaalien kulkeutumista koko maailman mittakaavassa tarkastellessa³³ tarvitaan valtava joukko mittauspisteitä edustavan käsityksen saamiseksi, mutta paljon pienemmätkin tarkastelukohteet ovat alttiita suurelle vaihtelulle. Esimerkiksi järvessä haitta-ainepitoisuudet voivat olla täysin erilaiset pintavedessä ja syvänteissä.⁹⁰ Pitoisuustasoihin vaikuttavat myös veden virtaukset, joita ei välttämättä tunneta tarkasti, ja jotka vaihtelevat sääolosuhteiden mukaan.⁹¹ Mittaustulosten sijainnillisen ekstrapoloinnin tueksi esimerkiksi vesistöjen virtauksista voidaan kerätä lisäymmärrystä tutkimalla merkkiaineiden käyttäytymistä hallitussa koelammikossa.⁹²

Vaikka tarkasteltavana olisi sijainnillisesti melko selkeä ympäristön kokonaisuus, ajallinen vaihtelu voi olla runsasta. Esimerkiksi joet virtaavat käytännössä aina pääpiirteissään samaan suuntaan, ja ovat tyypillisesti poikkipinta-alaltaankin melko sekoittuneita,³⁰ mutta niidenkin pitoisuustasoihin vaikuttaa suuri joukko hydrologisia sekä muita muuttujia.⁹³ Virtausvaihtelut voivat olla vuodenaikojen ja lyhyempienkin ajanjaksojen välillä merkittäviä, kuten lumien sulamisen aikaan. Tällöin joen virtaus voi kymmenkertaistua muutamassa päivässä, mikä näkyy myös vastaavasti haitta-ainepitoisuuksien laimenemisena.⁹⁴ Lisäksi ajallista vaihtelua voi syntyä päästölähteissä useista syistä. Esimerkiksi vuodenaikavaihteluja tarkastelemalla vesistöjen haitta-aineiden voi havaita jakautuvan vedenpuhdistamojen kautta kulkeviin, joihin vaihtelua tuovat puhdistustehon vuodenaikavaihtelut, sekä valumavesien mukana kulkeviin, joiden kuormitukseen vaikuttaa varsinkin sademäärän vaihtelu.⁹⁵ Samoin puhdistusteho voi vaihdella myös paljon lyhyemmällä aikavälillä,⁹⁶ ja toisaalta yhdisteiden käyttömäärissä voi olla näkyvissä monenlaisia trendejä, äärimmillään jopa väestöllisistä muutoksista johtuvia.⁷¹

Mitattavien yhdisteiden valinnassa ensimmäinen askel on tunnistaa, mitä yhdisteitä on itse asiassa perusteltua tutkia. Hyvä lähtökohta tähän syntyy kattavasta lainsäädännöstä,^{39,97} mutta varsinkin kun korvataan laajassa käytössä olleita haitallisia yhdisteitä joukolla vähemmän tunnettuja, on olemassa riski uusien seuranta vaativien yhdisteiden ilmitulosta.⁴⁸ Kuten lääkeaineiden osalta on todettu, myös elimistössä muodostuneet konjugaattiyhdisteet ovat merkittävästi kantayhdisteiden pitoisuuksiin vaikuttava tekijä. Näiden suora mää-

rittäminen ei usein ole mahdollista, mutta epäsuorana ratkaisuna konjugaattien entsyymaattinen hajottaminen voi tarjota jonkinlaisen käsityksen näiden määrien suuruusluokista.⁶⁷ Tarkasteltavaan ympäristöön päätyvien muuntumatuotteiden lisäksi myös tarkasteltavassa ympäristössä muodostuvat muuntumatuotteet voivat esiintyä haitallisina pitoisuuksina.⁸⁶ Tämän vuoksi haitta-aineiden kohdalla onkin oleellista selvittää myös, mitä näille on tapahtunut, mikäli niitä ei löydy ympäristössä odotettuina pitoisuuksina.

Mittausarkkuuden rajat ovat suurimmaksi osaksi kemiallisten analyysitekniikoiden määrittämät. Hallitussa laboratorioympäristössä tehtävään tutkimukseen verrattuna ympäristönäytteet ovat varsin monimutkaisia analysoitavia, sillä ne koostuvat pelkän puhtaan liuosympäristön ja tutkimuskohteiden sijaan lukemattomista eri yhdisteistä. Vaikka viimeisten vuosikymmenten aikana tapahtunut kehitys mahdollistaa nykyään suuren haitta-ainejoukon pitoisuuksien määrittämisen ympäristönäytteistä melko vähäisellä vaivalla,²⁴ näiden muuntumatuotteiden pitoisuudet ovat tyypillisesti kertaluokkia matalammat,¹ ja usein mittausten tavoittamattomissa. Kuitenkin, mitä enemmän tarkastellaan eri haitta-aineiden yhteismääriä, sitä keskeisemmäksi nousee kyky arvioida myös mittauksin tavoittamatta jääneiden haitta-aineiden pitoisuuksista.

Näiden rajoitteiden puitteissa toimimiseen on löydetty useita erilaisia lähestymissuuntia. Tutkittavien haitta-aineiden kemiallisen luonteen ja pienten pitoisuuksien vuoksi automaattinen jatkuvatoiminen mittaus ei ole mahdollista. Kuitenkin esimerkiksi vesi on virtaava väliaine, joten vesistön vaihtelua voidaan pyrkiä hallitsemaan passiivikeräinnäytteenotolla.⁹⁸ Vesistöön asetettuun keräimeen kertyy tutkittavia haitta-aineita etukäteen hallitussa koeympäristössä selvitettyjen suhteiden mukaisesti, jolloin keräinten pitoisuuksien perusteella voidaan selvittää tutkitun vesistön haitta-ainepitoisuuksia. Vastaava passiivikeräys on mahdollista myös ilmasta, jolloin keräimenä voi toimia yksinkertaisimmillaan jopa silikonipinnoitettu leivinpaperi,⁹⁹ johon tutkittavat yhdisteet sitoutuvat ilmatilasta tunnetulla nopeudella.

Passiivikeräimet tarjoavat mahdollisuuden pistemäistä ajan hetkeä pidempään tarkastelujaksoon, mutta keräinten tulosten tulkinta täytyy tehdä huolella. Passiivikeräin on sijainniltaan tavallisen näytteenoton tavoin vain pistemäinen, ja lisäksi varsinkin virtausten vaihdellessa näytteenottojaksolla voi esiintyä suurtakin ajallista vaihtelua. Keräimeen päätynyt haitta-aineen määrä kuvaa tietyllä retentiolla pitoisuuden keskimääräistä tasoa, joka saattaa kuitenkin vaihtelusta johtuen olla todellisuudessa harvinainen pitoisuustaso itse liikkuvassa väliaineessa sekä poiketa suuresti matalimmista ja korkeimmista mittausjakson pitoisuuksista. Tämän lisäksi keräimen toimintaan voivat vaikuttaa useat muutkin

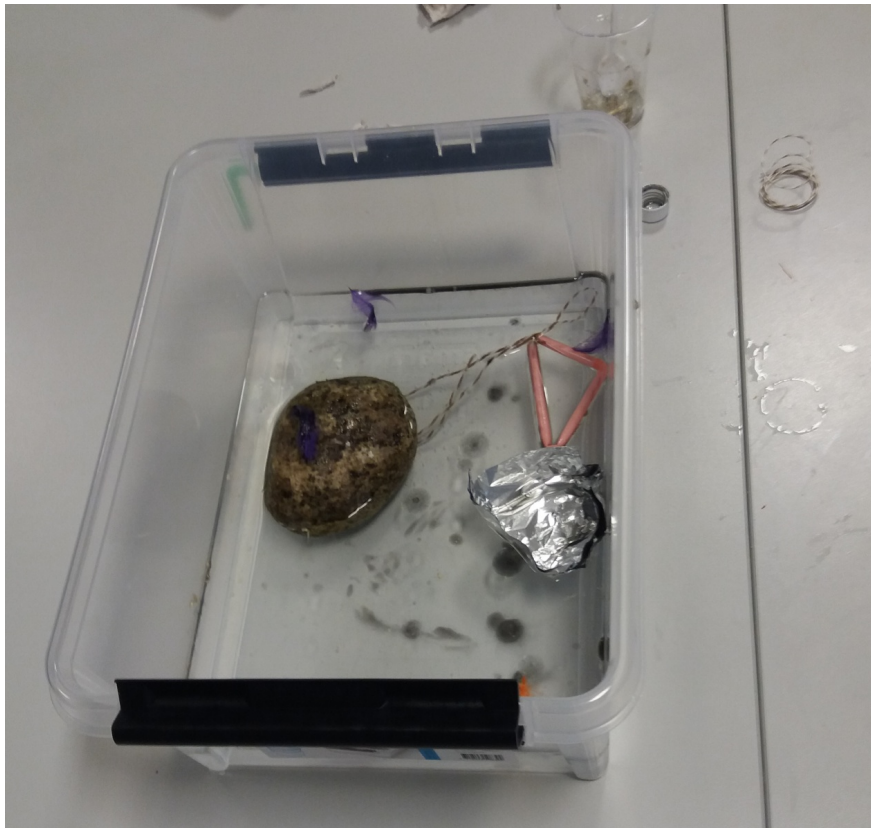
tarkastelujakson aikana vaihtelevat ympäristön olosuhteet, kuten lämpötila ja virtausnopeudet sekä vesistöissä pH.¹⁰⁰ Pieniä pitoisuuksia tutkiessa korostuu myös näytteiden säilymisen ongelma: Näytteenkäsittelymenetelmästä riippuen tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet voivat muuttua näytteessä ratkaisevasti jo päivien sisällä, ja näytteen stabiilisuudesta varmistuminen on tärkeää passiivikeräimiäkin käytettäessä.¹⁰¹

Luku 3

Ympäristön mallintaminen

Kemiallinen analytiikka kehittyy, ja siinä missä jotain vuosikymmeniä sitten yksittäisten ympäristön lääkeainepitoisuuksien selvittäminen oli iso voimannäyttö, nykyään eri puolilla maailmaa seurataan jatkuvasti satojen ympäristön haitta-aineiden pitoisuuksia. Kuitenkin fyysisten mittausten skaalaaminen vaatii lopulta välttämättä myös lisää resursseja. Epäonnistuneen kemiallisen näytteenoton lopputuloksena on vain käyttökelvottomia tuloksia,¹⁰² ja 1900-luvun keskeisiin haitta-aineisiin verrattuna monien uudempien haitta-aineiden näytteenotto on virhealttiimpaa jo vähäisemmän pysyvyyden vuoksi. Jatkuvan päästölähteen aikaansaama haitta-aineen pseudopysyvä taso on lähes suoraan hetkellisen päästötason funktio, ja vaihtelee siksi paljonkin.¹⁰³ Tällainen vaihtelu jää lähes välttämättä piiloon rajallisella frekvenssillä fyysistä näytteenottoa tehdessä, mutta soveltuu sen sijaan hyvin laskennallisesti mallinnettavaksi.¹⁰⁴ Olosuhteiden vaihteluista huolimatta ympäristöt ovat tarkastelukohteina pysyviä verrattuna esimerkiksi linjastolla kulkeviin teollisuustuotteisiin, joissa jokainen näyte kuvaa vaihtuvaa itsenäistä yksilöä. Lukuisten ympäristöjen parametrien trendejä ymmärretään hyvin ja olosuhteista kerätään jatkuvasti seuranta-aineistoa eri tarkkuuksilla, joten suppeastikin valmistellun ympäristönäytteenoton tuloksia on usein mahdollista tulkita uuden tausta-aineiston valossa jälkikäteen laskennallisten tulosten tukemana. Määritelmästä riippuen ympäristön mallinnukseksi voitaisiin katsoa myös seuranta-aineiden ja koealtaiden käyttö⁹² tai pelkistetyimmillään jopa kuvassa 3.1 esitetyn kaltainen yksinkertainen kokeellinen tutkimusasetelma. Tässä tutkimuksessa ympäristön mallintamista käsitellään kuitenkin nimenomaan laskennallisena mallintamisena, jossa edellä mainitun kaltaiset toiminnot saattavat olla mallinnusparametrien lähteitä.

Laskennallinen mallintaminen skaalautuu mittauksia helpommin ja on ainut ta-

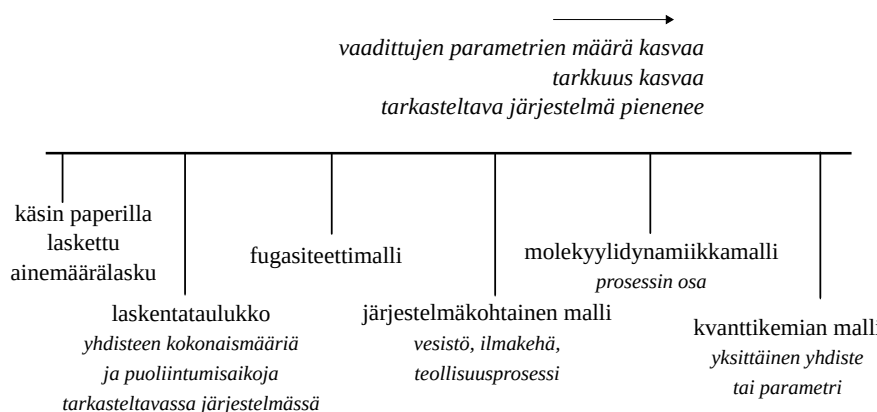


Kuva 3.1: Yksinkertainen öljyn käyttäytymistä ja torjumista ympäristössä kuvaava kokeellinen tutkimusvälineistö käytössä alakoulun ympäristötiedon tunnilla. Folioastia kuvaa öljytankkeria, kivi ja höyhenet elotonta ja elollista ympäristöä ja muovikolmio torjuntaan käytettävää öljypuomia. Raakaöljyä edustaa aktiivihiilellä mustaksi värjätty ruokaöljy.

pa arvioida tulevaisuutta, mutta kuten planeetan rajojen tarkastelu⁵ osoittaa, maailma on toisiinsa linkittyneiden biogeokemiallisten prosessien verkko. Kuitenkin siinä missä esimerkiksi selittämättömästi poikkeava, mutta asianmukaisesti ympäristöstä mitattu haitta-ainepitoisuus on jo itsessään välttämättä joissain määrin käyttökelpoinen tieto, pelkän irrallisen mallinnustuloksen arvo on vähäinen, mikäli käytettyjä mallinnusmenetelmiä ei ole erikseen aiemmin osoitettu tarkastelukohteeseen soveltuviksi. Pätevyyden osoittamiseksi mallin pitäisi jossain suhteessa vastata mittaustuloksia, mutta kaikkien mittauksiin oleellisesti vaikuttaneiden tekijöiden tunnistaminen vaatii suurta vaivaa, ja liian suuren olosuhdejoukon huomiointi tekee mallinnuksesta vaikeasti lähestyttävän sekä heikosti yleistettävän. Voidaankin todeta, että mitä vain ympäristön tapahtumaa on mahdollista pyrkiä kuvaamaan mallintamalla, mutta se ei vielä osoita, että halutun tarkkuuden saavuttamiseen olisi realistinen mahdollisuus, tai että tä-

mä muuten olisi kannattavaa. Ympäristöstä mitattu pitoisuus kertoo, paljonko haitta-ainetta määrättyssä kohdassa on, mutta mallinnustulos vain monitahois- sen laskutoimituksen lopputuloksen. Helpoiten mallinnustulosta voidaan pitää jonkin arvoisena, mikäli sillä pystytään vastaamaan ennestään olemassa olevaan kysymykseen.

Kuvassa 3.2 on esitelty suuntaa-antavasti erilaisten ympäristön ja kemikaalien mallinnusmenetelmien laajuusjärjestystä. Pysyvyyden ja kulkeutuvuuden vuoksi kemikaalien ympäristökohtalon laajin mielekäs tarkastelualue on koko maapallo, korkealta ilmakehästä jopa merien pohjaan asti. Näin laajoissa malleissa yksityiskohtaisuus on välttämättä rajattu esimerkiksi maapallon jakamiseen lohkoihin, jotka koostuvat aluetta kuvaavista toistuvista ympäristöosajoukoista.¹⁰⁵ Kun tarkkuutta kasvattaessa huomiointia vaativien yksityiskohtien määrä kasvaa, mallinnusmenetelmissä voidaan joutua huomioimaan hyvinkin spesifejä seikkoja. Esimerkiksi karstimaan¹⁰⁶ tai estuaarien¹⁰⁷ kaltaisia maastotyyppejä kohdataan vain joissain osissa maailmaa, ja toisaalta näiden ympäristöjen toimintaa hallitsevat erityislaatuiset maantieteelliset prosessit ovat olleet ratkaisevia koko maastotyyppien syntymisessä.



Kuva 3.2: Erilaisia laskennallisten mallien tyyppejä sijoitettuna tarkkuuden ja tarkastelualueen pienenevän koon mukaiseen suuntaa-antavaan järjestykseen.

Edelleen esimerkiksi yksittäiseen vesistöön tarkentaessa esiin nousee jatkuvasti uusia tuloksiin vaikuttavia tekijöitä. Vaikka erikseen tarkasteltuna kemikaalin biologisen hajoamisen nopeudessa olisi merkittäviä vaihteluita eri jokien sedimenteissä, veden virtausten vuoksi yhdistettä voikin hajota eniten täysin odottamattomassa kohteessa.¹⁰⁸ Samaa tapaan sulamisvedet voivat saada joen virtaukset kymmenkertaistumaan, mutta tästä huolimatta muut ympäristön olosuhteiden muutokset kumoavat tämän vaikutuksen ja korkeimpia pitoisuuksia mitataankin suurimmasta laimenemasta huolimatta.⁹⁴ Vieläkin pienempiä ve-

sistön yksityiskohtia tutkiessa voidaan havaita haitta-aineiden hajoamisen vaihtelevan tarkastelusyvytyden mukaan¹⁰⁹ ja valoisuusolosuhteiden lisäksi vesistön orgaanisen aineksen alkuperänkin vaikuttavan haitta-aineiden hajoamisnopeuksiin.⁸⁸ Käsin laskemisen sijoittuminen janalle ei ole jokaisella esitetyistä mitta-reista täysin yksiselitteistä. Tarkasteltavan järjestelmän koon vapaavalintaisuuden puolesta tällaiset karkeat laskelmat (“*simple back-of-the-envelope calculations*”¹¹⁰) voisivat sijoittua minne tahansa janalle, mutta parametrimäärät ja tarkkuus puoltavat sijaintia vasemmalla laidassa.

Lähestymissuunnan voidaan tietyllä tavoin katsoa vaihtuvan, kun ympäristöosan yksityiskohdasta siirrytään edelleen yksittäisen yhdisteen käyttäytymiseen tietyntyyppisessä ympäristössä ylipäätään,¹¹¹ tai jopa vain yksittäisen yhdisteen ympäristökohtaloon vaikuttavan fysikokemiallisen ominaisuuden mallintamiseen.¹¹² Eri tasoisia mallinnusmenetelmiä voidaan käyttää toisten mallien lähtötietoina, ja varsinkin kemikaalien ominaisuuksien mallintaminen on tärkeä menetelmä tarkastellessa haitta-aineita, joille kirjallisuudessa ei ole saatavilla mitattuja arvoja.

Havainnollinen kuva mallinnusten ja ympäristömittausten yhtenevyydestä piiryy tutkimuksesta,¹¹³ jossa lääkeaineiden käyttömääriin, jätevedenpuhdistamojen tehokkuuksiin ja vesistön virtaukseen perustuvia ennusteita vertailtiin jokivedestä mitattuihin lääkeainepitoisuuksiin: yksittäisten yhdisteiden kohdalla tulokset vastaavat hyvin toisiaan koko vuoden tarkastelujaksolla, mutta useamman kohdalla pitoisuuksien trendeissä on selviä eroja ja ainoastaan vuosittaiset keskiarvot ovat edes samaa suuruusluokkaa. Lisäksi useita esiintyväksi ennustettuja lääkeaineita ei kyetty havaitsemaan ympäristössä lainkaan.

3.1 Fugasiteettimallit

Kemikaalien ympäristökohtalon arviointiin käytettävien fugasiteettimallien periaate esiteltiin ensimmäisen kerran vuonna 1979.¹¹⁴ Fugasiteettiperiaatteen kantava ajatus on, että ympäristöä tarkastellaan eri väliaineista koostuvina osakokonaisuuksina. Tunnetusti eri ympäristöosien väliset pitoisuserot eivät kerro suoraan niiden välillä tapahtuvasta kemikaalien kulkeutumisesta. Esimerkiksi yhdisteen haihtumista liuoksesta ilmatilaan voi tapahtua siihen asti, että yhdisteen höyrynpaine liuoksessa on kemiallisen potentiaalin suhteen tasapainossa yhdisteen ilmatilan potentiaalin kanssa, mutta kemikaalin pitoisuudet osissa voivat erota tällöin suurestikin. Fugasiteettimallit tarkastelevat kemikaalien fugasiteettiarvoja f , jotka ovat suoraan vertailtavissa erilaisten ympäristöosien välillä,

ja joiden suuruudet kertovat suoraan, millaista kulkeutumista tarkasteltavassa ympäristössä tapahtuu kemiallisen potentiaalin erojen ajamana. Tämä mahdollistuu siten, että kullekin ympäristöosalle lasketaan fugasiteettikapasiteetti Z , joka kuvaa tämän osan väliaineen kykyä sitoa tarkasteltavaa yhdistettä. Osien väliset virtausnopeudet sekä kemikaalien muodostumiset ja hajoamiset voidaan samaan tapaan muuntaa yhdenmuotoisiksi D -arvoiksi, jolloin niitä on helppo laskea yhteen, ja koko tarkasteltavan malliympäristön tasapainotila saadaan määritettyä ympäristöosista ja virtauksista muodostettavan lineaarisen yhtälöryhmän perusteella. Fugasiteettiarvot voidaan mallinnuksen päätteeksi muuntaa käänteisillä laskutoimituksilla kunkin ympäristöosan tavallisiksi pitoisuuksiksi. Alkuperäisessä muodossaan eri ympäristöosien fugasiteettikapasiteetit perustuvat lähinnä tutkittavan yhdisteen höyrinpaineesta, vesiliukoisuudesta ja vesioktanoli-jakautumisesta johdettuihin parametreihin. Fugasiteettimallirakenteen tuoma abstraktio mahdollistaa kuitenkin suoraan muidenkin menetelmien, esimerkiksi moniparametristen solvaatioenergiayhtälöiden,¹¹⁵ käytön fugasiteettikapasiteettien laskennan pohjana.

Fugasiteettimallien laskennallisesta ja fysikokemiallisesta taustasta on saatavilla lukuisia erilaajuisia esityksiä,^{2,9,116} eikä laskentaperiaatteisiin yleisesti perehdytä tarkemmin tässä tutkimuksessa. Tarkastellaan kuitenkin erästä tämän tutkimuksen kannalta kiintoisaa näkökulmaa: Muiden ympäristöosien fugasiteettikapasiteettien määrittely on perinteisesti tehty suhteessa ilmaan, ja vedelle fugasiteettikapasiteetti lasketaan Henryn kerrointa käyttäen: $Z_w = H^{-1}$, missä Henryn kerroin $H = P_L S_W^{-1}$ ja edelleen P_L on tutkittavan yhdisteen höyrinpaine nesteessä sekä S_w vesiliukoisuus. Tämä on toisinaan herättänyt kysymyksiä sellaisista kemikaaleista, joiden höyrinpaine on nolla, jolloin veden fugasiteettikapasiteettia laskiessa päädytään nolllalla jakamiseen. Vaihtoehdoksi on esitetty vastaavaa laskujärjestelmää siten, että vedelle määritellään fugasiteettikapasiteetiksi 1 ja muiden ympäristöosien fugasiteettikapasiteettiarvot lasketaan tämän suhteen.¹¹⁷ Vähäistä höyrinpainetta ei ole kuitenkaan tunnistettu keskeiseksi ongelmaksi tämän tutkimusprosessin aikana; kaikille tutkituille kemikaaleille on löytynyt kirjallisuudesta nolllasta eroavia höyrinpainearvoja. Mallinrusvaiheiden kannalta erityisen pienissä höyrinpainearvoissa on se ei-toivottava piirre, että muiden kuin ilmatilan fugasiteettikapasiteetit ovat tällöin hyvin suuria ja fugasiteetit hyvin pieniä. Tämä ilmenee kuitenkin vain tilapäisluontoisesti laskutoimitusten aikana, sillä tuloksien käsittelyyn arvot palautetaan pitoisuuksiksi. Tietoteknisten menetelmien puolesta laskennan lukuarvojen suuruudella tai pieniuudella ei ole vaikutusta, eikä eri kemikaalien fugasiteettiarvoja toisaalta vertailla keskenään.

Fugasiteettiperiaatteen äärimmäisen tärkeänä vahvuutena voidaan pitää sen ky-

kyä karakterisoida kemikaalien käyttäytymistä pääpiirteissään. Kemiallisen yhdisteen fysikokemialliset ominaisuudet ovat hallittavissa oleva tekijä, joka saadaan abstraktoitua kokonaan taka-alalle tarkastelua häiritsemästä. Tällöin voidaan keskittyä täysin massatasapainoon ja siihen, mitä tutkimuskohteelle tapahtuu. Vaikka esimerkiksi hajoamisen ja muuntumisen parametrit ovat jonkin verran olosuhteille alttiimpia kuin kemikaalin itsensä ominaisuudet, tämäkin on hallittavissa oleva ongelma. Mikäli tutkittavien yhdisteiden alkuperäinen määrä tunnetaan, mallilla voidaan tarkastella kirjanpidonomaaisesti, mitä millekin haitta-aineelle tapahtuu, ja vastaako tunnettu tilanne kokonaismäärän perusteella odotettavaa. Erään kiertotaloutta esittelevän muotoilun mukaan kemistit “näkevät molekyylien maailman ilman googlelaseja”.¹¹⁸ Vastaavasti fugasiteettimallin voi esittää olevan potentiaalinen työkalu jokaiseen sellaiseen tilanteeseen, jossa lainauksessa kuvatun kaltaisesti prosessi tunnistetaan kemian menetelmin käsiteltäväksi, alkaen aina uusille haitta-aineryhmille tärkeästä kysymyksestä: Mitä kaikkia eri yhdisteitä tulisi huomioida?

3.2 Mallintaminen ratkaisemassa pienten pitoisuuksien mittaamisen haasteita

Mallintaminen tarjoaa laajasti ratkaisuja kaikkiin aiemmin todettuihin ympäristön haitta-ainepitoisuuksien mittaamisen rajoituksiin. Sijainnin rajoitusten suhteen todetaan mallintamisen mahdollistavan minkä tahansa pisteen pitoisuuskehityksen arvioinnin. Haasteena on kuitenkin varmistua, että malli onnistuu kuvaamaan todellista tilannetta halutulla tarkkuudella, kun ympäristön olosuhteiden aikaansaamat erot esimerkiksi sekoittumisessa voivat vaikuttaa haitta-aineiden pitoisuuksiin kertaluokkienkin verran.¹ Massatasapainon näkökulmasta tämänkaltaiset erot vaikuttavat haitta-aineiden kokonaismäärään selvästi vähemmän. Eroa tässä syntyy siltä osin kuin hajoaminen eri osissa tarkasteltavaa ympäristöä tapahtuu eri nopeudella. Lisäksi annos-vaste-näkökulmasta pitoisuuksien jakautumisen tasaisuudella on vaikutusta niiden aikaansaamiin haittavaikutuksiin, sillä ideaalisesti pienimmät haittavaikutukset kohdataan täysin sekoittuneessa tilanteessa.^{25,32}

Laskennallinen malli voidaan rakentaa täysin ajallisesti rajoittumattomaksi. Kahtena eri tavoin aikaan suhtautuvana mallinnusmenetelmänä voidaan nimetä Mackayn esittelemät fugasiteettimallin tasot III ja IV.⁹ Edellisellä mallinnuksen lopputuloksena on äärettömän ajan kuluttua saavutettava tasapainotila, jota kohti kuvattu järjestelmä hiljalleen ajautuu. Jälkimmäisessä tarkasteltavaa

ympäristöä mallinnetaan ajallisesti, jolloin aikajana voidaan toteuttaa mielivaltaisella resoluutiolla ja tuloksia saadaan laskettua ajan funktiona. Erityisen kiinnostavana näiden tasojen erona voidaan nähdä yksittäisen päästötapahtuman vaikutus: Siinä missä pistemäisellä haitta-ainemäärän lisäyksellä ympäristöön ei ole lainkaan vaikutusta lopulliseen, vain jatkuvista kuormista riippuvaan tasapainoon, aloitustilanteesta iteratiivisesti etenevässä menetelmässä haitta-ainekuorma vaikuttaa merkittävästi mallinnympäristön pitoisuuksiin heti lisäämisestä alkaen. Tämän vuoksi tason IV malli soveltuu erityisen hyvin erilaisten tapahtumaskenaarioiden rakentamiseen ja testaamiseen. Mallintaminen laajentaa myös mahdollisten tarkasteluhetkien joukon tulevaisuuteen, jolloin voidaan esimerkiksi ennustaa ilmastonmuutoksen aiheuttamia vaikutuksia eri yhdisteiden ympäristökohtaloon.¹¹⁹

Euroopan kemikaalivirasto arvioi REACH-kemikaalilainsäädännön estävän vuosittain yli 95 000 haitta-ainetonnin vapautumisen ympäristöön.⁹⁷ Tämä on hyvä esimerkki tuotantomäärien ja muiden kemikaalien lähteiden tietojen soveltamisesta ympäristössä olevien haitta-aineiden määrien arvioimiseen. Käytännössä varsinkin EU-alueella on saatavilla melko kattavasti tietoa siitä, mitä kaikkia kemikaaleja tutkittavassa ympäristössä voi esiintyä, mikä on hyvä lähtökohta ympäristön haitta-aineiden tunnistamiseen. Täydellinen tarkastelu vaatisi kuitenkin kattavat tiedot kaikista yhdisteiden tuonti- ja tuotantomääristä, joiden perusteella voitaisiin varmistaa, pystytäänkö koko tämän määrän nykyinen sijainti tai ympäristökohtalo osoittamaan. Täydellinen tarkastelu tulisi myös ulottaa kunkin kemikaalin muuntumatuotteisiin aina alkuaineiksi mineralisoitumiseen asti. Lisäksi kaukokulkeuma muualta maailmasta¹²⁰ voi rikkoa alueellisen tiedon eheyden. Onkin selvää, että täydellisen kattava lähdetietoihin perustuva haitta-ainekirjanpito ei ole mahdollista, mutta tällainen kartoitus tuottaa arvokasta lisätietoa epätäydellisenäkin.

Vaikka tarkasteltaisiin kaikkien tutkittujen haitta-aineiden seostoksisuutta,¹²¹ tarkastelu rajautuu käytännössä lähinnä niihin yhdisteisiin, joita ympäristöstä osataan etsiä ja joiden pitoisuudet ovat riittävän korkeat mitattaviksi. Jo mainitun kuudentoista lääkeaineen mittaus- ja mallinnustulosten vertailun¹¹³ lisäksi jonkinlaisen esimerkin erilaisten yhdisteiden määristä tarjoaa tutkimus,¹²² jossa 164 ympäristöstä etsitystä haitta-aineesta pystyttiin havaitsemaan 119. Näistä 119 havaitusta vain 7 oli muiden yhdisteiden metaboliitteja, eli mittauksissa saatiin tietoa muuntumatuotteiden pitoisuuksista vain pienelle osalle tutkituista haitta-aineista.⁸⁶ Mallintaessa sen sijaan on mahdollista saada jonkintasoinen käsitys mielivaltaisesta määrästä tutkittavan yhdisteen eri muuntumatuotteita kohtuullisen vähäisellä lisätyöllä.¹

3.3 Orgaanisten yhdisteiden väliaineisiin jakautumisen pH-riippuvuus kirjallisuudessa ja jakautumisen kokeellinen määrittäminen

Vesiliukoisuus sekä oktanoli-vesi-jakautumiskerroin K_{OW} ovat keskeisiä kemikaalien ympäristössä käyttäytymistä määrittäviä ominaisuuksia. Kirjallisuudessa käytännöt näiden ilmoittamisesta vaihtelevat, ja pH:n vaikutus näihin on usein jätetty huomiotta. Toisinaan pH-riippuvaa jakautumista kuvaavaa arvoa on merkitty symbolilla D , ja Mersmann *et al.*¹²³ on suhteellisen harvinainen esimerkki tutkimuksesta, jossa on esitetty sekä tutkittavien yhdisteiden K_{OW} -että D -arvot. Oktanoli-vesi-jakautumista on varsinkin aiemmin merkitty myös K_{OW} -arvoa vastaavana P - eli 'Partition'-arvona. Tätä ovat käyttäneet esimerkiksi Lacey *et al.*¹²⁴ jotka esittävät taulukossaan ibuprofeenille mahdolliset $\log P$ -arvot 3,97 ja 4,13. Näistä edellisen viitteenä on Bones *et al.*¹²⁵ ja jälkimmäisen Ruell *et al.*¹²⁶ Viitattuihin tutkimusjulkaisuihin perehtymällä havaitaan kuitenkin epäselvyyksiä ja puutteita arvojen lähteistyksessä: Edellisessä viitteistä ei ole esitetty mitään viitatun kaltaista tai muutakaan K_{OW} -arvoa. Jälkimmäisessä P-kirjainta käytetään pääasiassa artikkelin otsikon mukaisen keinotekoisen kudoksen läpäisevyyden ('Permeability') merkitsemiseen. Lisäksi tekstissä on mukana yksittäinen laaja taulukko erilaisia yhdisteiden fysikokemiallisia parametreja, joista osa on arvioitu laskennallisesti ja loppujen ilmoitetaan olevan peräisin edelleen seuraavasta kirjallisuuslähteestä, ja josta myös viitattu jakautumiskerroin on poimittu.

Esimerkiksi ibuprofeenin (pK_a 4,91¹²⁷) vesiliukoisuudeksi on aiempaan, usein vastaavasti edelliseen viittaavaan, lähteeseen viitaten ilmoitettu mm. 0,08 mg/l¹²⁸ tai 21 mg/l^{60,129} ilman syvempää tarkastelua, tai kirjoittajat ovat jopa erikseen kommentoineet ibuprofeenin olevan melko niukkaliukoista. Kuitenkin lääkeaineiden ympäristöpitoisuuksien tutkimuksissa käsitellään yleensä pH-alueen 6–7 luonnonvesiä, ja esimerkiksi primäärilähteestä Fini *et al.*¹³⁰ käy ilmi, että vesiliukoisuus on mitattu siten, että pH on ollut 2,00.

Lähtökohtaisesti happojen ja emästen protolysoituminen vedessä lisää niiden vesiliukoisuutta merkittävästi,¹³¹ jolloin ionisten muotojen liukoisuus vesifaasiin on suuri ja liukenemista rajoittaa neutraalin muodon vesiliukoisuus. Oktanoli-vesi-jakautumista voidaan approksimoida melko hyvin oktanoli- ja vesiliukoisuuksien suhteena,¹³⁰ jolloin pH vaikuttaa myös K_{OW} -suhteeseen. Fini *et al.*¹³⁰ mukaisesti ibuprofeenin liukoisuus on happamissa olosuhteissa n. 7 mg/l ja neutraaleissa laskennallisesti täten n. 1,1 g/l. Tämä vastaa suuruusluokaltaan mel-

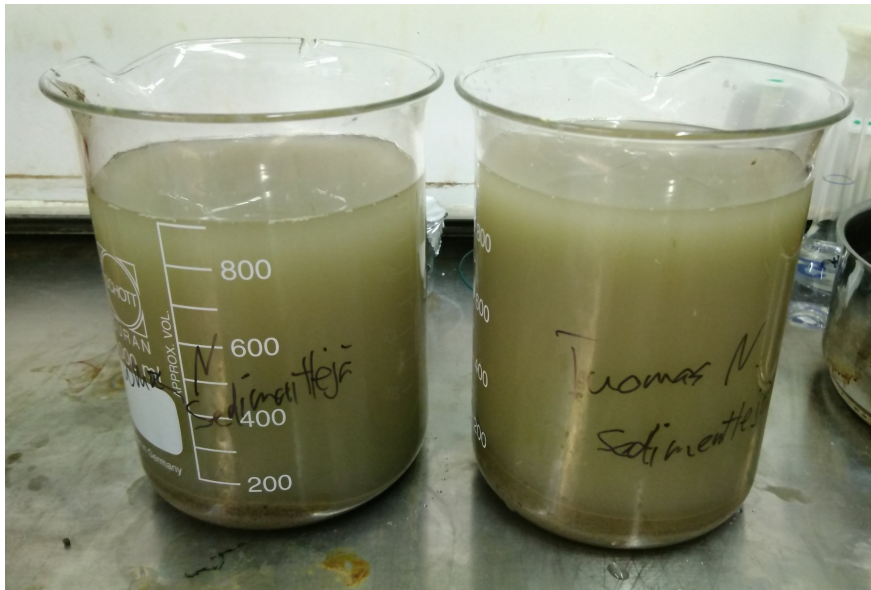
ko hyvin Mersmann *et al.* ilmoittamaa¹²³ noin kolmen yksikön eroa K_{OW} - ja D-arvojen kymmenkantaisissa logaritmeissa. Mainitaan tätä havainnollistavana käytännön esimerkkinä, että jäljessä esitettyihin kokeellisiin mittauksiin valmistettiin kantaliuos, jonka ibuprofeenipitoisuus oli 129 mg/l, eikä tämän pitoisuuden liuottaminen tuottanut vaikeuksia.

Verrattuna melko ideaalisesti käyttäytyvään malliaine 1-oktanoliiin, luonnon orgaaninen aines on hyvin monimutkainen matriisi, joka sisältää niin pieniä molekyyliä, humushappoja kuin suurempiakin makromolekyyliä.³⁰ Tämän vuoksi ibuprofeenin jakautumisen pH-riippuvuuden haluttiin varmistaa vastaavan ennako-odotuksia myös Pohjois-Päijänteen sedimenttiaineksella, jolloin tämän voisi sulkea pois sedimenttien mallinnus- ja mittaustulosten eroja mahdollisesti selittävästä tekijöistä.¹

3.3.1 Jakautumisen tutkimisen menetelmät

Järvenpohjasta n. 1,5 metrin syvyydeltä, n. 2 km päästä Lindholm-Lehdon *et al.* mittaamien sedimenttien⁹⁰ näytteenotto paikasta, kerättiin kuvassa 3.3 esitettyä sedimenttiainesta. Tyypillisesti lääkeaineiden ympäristöpitoisuuksia määrittäessä käytetään nestekromatografiaa kiinteäfaasiuuttoesikäsitteilyllä ja esimerkiksi fluoresenssi-,¹³² massa- tai tandemmassaspektrometridetektoinnilla.⁹⁰ Koska tavoitteena ei kuitenkaan ollut autenttisten ympäristönäytteiden pitoisuuksien määrittäminen, vaan ibuprofeenin sedimenttijakautumisen pH-riippuvuuden kartoittaminen kertaluokkien tarkkuudella, tähän haluttiin kehittää mahdollisimman yksinkertainen tutkimusmenetelmä. Ibuprofeenin absorptiospekttri ei riipu pH:sta.¹³³ Tämän perusteella testattiin näytteiden ibuprofeenipitoisuuden määrittämistä Eraga *et al.*¹³⁴ mukaisesti UV-Vis-spektrofotometrialla, 221 nm aallonpituuden absorbanssin perusteella.

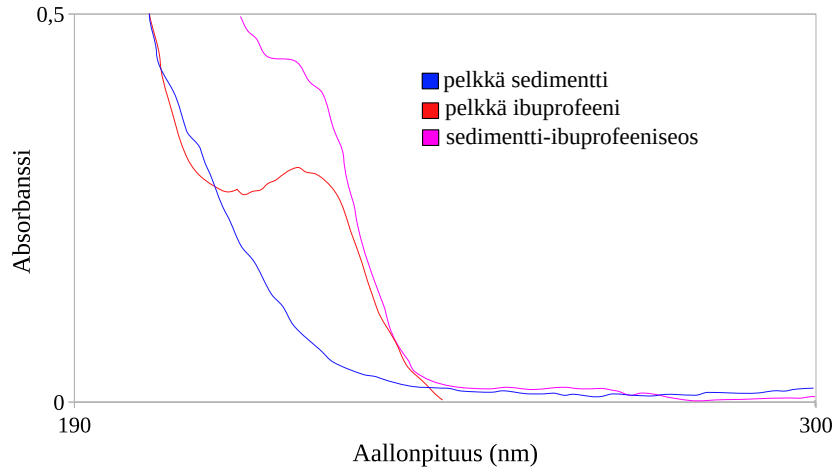
Vaikka myös tarkasteltavasta sedimentistä vesifaasiin suodatuksen jälkeen jääneiden yhdisteiden mitattiin absorboivan merkittävästi tällä aallonpituudella, oletuksena oli, että ibuprofeeni ja liennut sedimenttiaines eivät vuorovaikuta haittaavasti keskenään. Tällöin ibuprofeenia ja sedimenttejä sisältävän näytteen absorbanssi voisi vastata riittävän hyvin samoilla ainemäärillä yksittäin mitattujen absorbanssien summaa. Alustavien kokeiden perusteella tämä piti paikkansa: esimerkiksi ibuprofeenin ja sedimentin yhteisnäytteen absorbanssin ollessa 0,42, vastaavien erillisten ibuprofeeni- ja sedimenttinäytteiden absorbanssit olivat $0,30 + 0,14 \approx 0,44$ (kuva 3.4). Poikkeamien suuruusluokka todettiin riittävän pieneksi, jotta tuloksien perusteella voidaan ongelmitta arvioida jakautumista kertaluokkien tarkkuudella.



Kuva 3.3: Dekantoimatonta sedimenttiainesta.

Mittauksia varten valmistettiin ibuprofeenin kantaliuos väkevyydeltään 129 mg/l, jota säilytettiin peräkkäisten mittauspäivien ajan valolta suojattuna huoneenlämmössä. Kantaliuksesta valmistettiin kumpanakin mittauspäivänä laimennokset kymmenesosaväkevyyteen, ja näitä käytettiin näytteissä. Ibuprofeenista ja dekantoiduista sedimenteistä valmistettiin kolme näytesarjaa: i) 2 g sedimenttejä + 10 ml ultrapuhdasta vettä, ii) 10 ml 13 mg/l ibuprofeeniliuosta sekä iii) 2 g sedimenttejä + 10 ml 13 mg/l ibuprofeeniliuosta. Jakautumistasapainon saavuttamiseksi kutakin näytteistä ravisteltiin samanaikaisesti. Alustavissa kokeissa näytteiden absorbanssit eivät muuttuneet kuuden tunnin koneellisen ravistelun aikana, minkä perusteella 1 h ravistelu arvioitiin riittäväksi tasapainotilan saavuttamiselle. Näytteiden pH säädettiin 2 M vetykloridilla. Ravistelussa olevien näytteiden mittauksiin otettiin pieni osa näytteen nestefaasista, mikä suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella ennen absorbanssien mittaamista. Mittaukset suoritettiin Beckman DU 540 UV-spektrofotometrillä käyttäen nollanäytteenä ultrapuhdasta vettä. Kokonaisabsorbanssien ja sedimenttinäytteiden absorbanssien erotuksina määritettiin lopullinen jakautumistulos kolmessa pH:ssa.

Sedimentin kuiva-ainepitoisuutta tarkasteltiin tähän käytettävää standardimetelmää¹³⁵ myötäillen, jolloin kahdelle rinnakkaiselle sedimenttinäytteelle saatiin pitoisuudet 55 % ja 68 %, minkä voi tulkita viitteeksi materiaalin melko vahvasta heterogeenisuudesta. Heterogeenisuuden huomioimiseksi kunkin näytteen sedimenttiosan aiheuttamassa absorptio arvioinnissa huomioitiin punnittu



Kuva 3.4: Sedimentti-, ibuprofeeni- ja sedimentti-ibuprofeeninäytteiden alustavissa kokeissa mitatut absorptiospektrit. Mittalaitteiston suppeiden tiedonsiirto-ominaisuuksien vuoksi kuvaajat on jouduttu piirtämään manuaalisesti läpi valokuvista (liite B).

sedimenttimäärä ja -laatu siten, että absorbanssiksi katsottiin

$$A_J = m_J \times \frac{A_S}{m_S}, \quad (3.1)$$

missä m_J on jakautumisnäytteen sedimentin massa ja $\frac{A_S}{m_S}$ vastaavassa pH:ssa mitatun rinnakkaisen pelkän sedimenttinäytteen absorbanssi massaa kohden. Tätä käytettiin kuvan 3.5 mukaisesti absorbanssin erotuksen laskemiseen siten, että $A_{\text{vesifaasin ibuprofeeni}} = A_{\text{kok}} - A_J$.

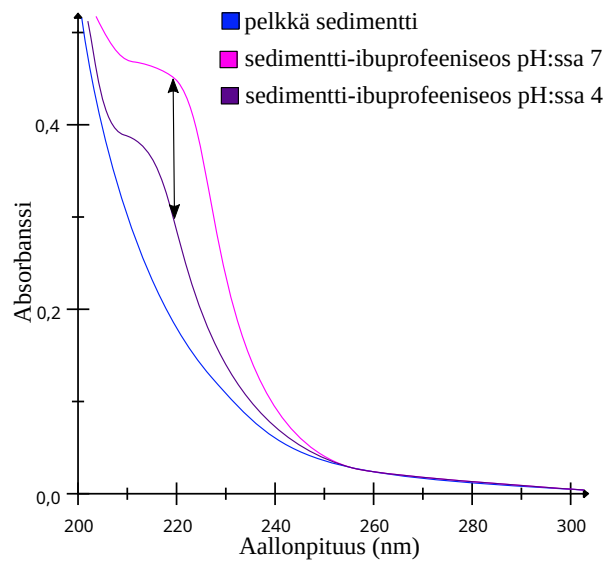
Jakautumiskertoimet määritettiin siten, että

$$K_{sw} = \frac{IBU_J \times m_{J, \text{kuiva-aine}}^{-1}}{IBU_W \times (m_W + m_{J, \text{kosteus}})^{-1}}, \quad (3.2)$$

missä J osoittaa sedimentti- ja W vesifaasia sekä IBU merkittyn faasiin sitoutuneeksi laskettua osaa ibuprofeenista.

3.3.2 Jakautumiskokeiden tulokset

Kuvassa 3.6 on esitetty i) eri pH-arvoissa mitatut jakautumiset sekä vertailukohtina ii) koeasetelmaa kuvaavien, pH:n vaikutuksella täydennettyjen¹³¹ MacKayn Level 1 -tasapainoperiaatteiden⁹ mukaisten fugasiteettimallinnusten tu-

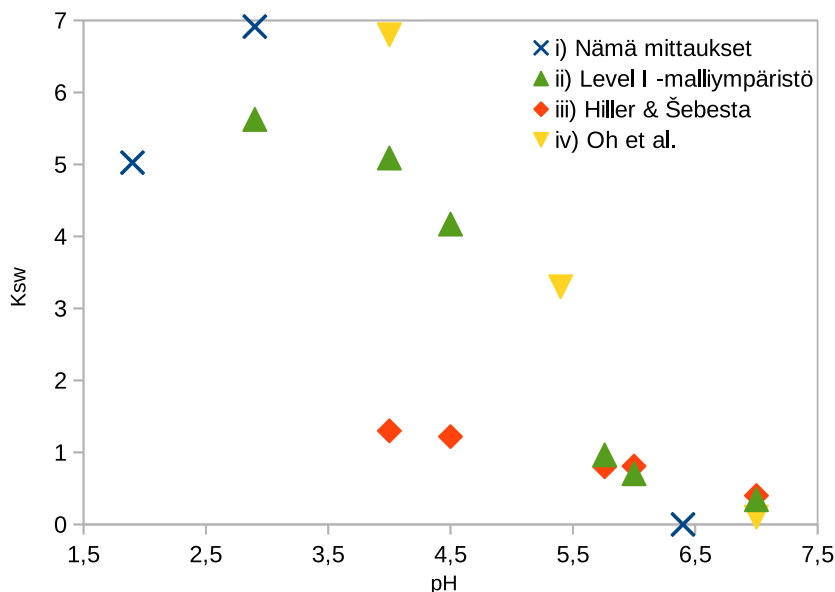


Kuva 3.5: Havainnekaavio ibuprofeenin ja sedimentin absorptioon additiivisuuden soveltamisesta jakautumisen pH-riippuvuuden määrittämiseen.

lokset, iii) Hillerin ja Šebestan mitaamat¹³² vastaavat jakautumiskertoimet maa-ainesnäytteissä sekä iv) Oh *et al.*¹³⁶ sedimenteille mitaamat jakautumiset. Kaaviosta havaitaan yhteiseksi pääsuunnaksi jakautumisen painottuminen vesifaasiin kun pH on korkeampi, ja vastaavasti kiinteään faasiin happamammissa ympäristöissä. Eri tavoin määritettyjen K_{sw} -arvojen voi todeta olevan suuruusluokiltaan kohtalaisen yhteneviä tyypillisellä suomalaisten vesiympäristöjen pH-alueella 5–8.¹³⁷

Kun siirrytään tyypilliseltä ympäristön pH-alueelta selvästi happamampaan, eri mittaustulokset ja mallinnetut arvot alkavat erkaantua toisistaan merkittävästi. Schwarzenbach *et al.*³⁰ ovat esittäneet selityksiä epälineaarisuusilmiöille orgaanisten aineiden sorptioiden pH-riippuvuuksissa. Osalla yhdisteistä on mitattu ioniparien, kompleksien ja muiden sähköisten varausten muutosten aikaansäämiä kiinteään aineen sorption vähenemisiä pH-alueen 4–6 alapuolelle mentäessä. Tässä tutkimuksessa tehtyjen mittausten tarkkuuden ja toistottomuuden puitteissa ei kuitenkaan ole mahdollista arvioida luotettavasti, aiheutuvatko matalilla pH-arvoilla mitatut tulokset tällaisesta.

Saadut tulokset ovat karkeita ja happamien näytteiden osalta hieman korkeamman pH-alueen tulokset olisivat olleet hyödyllisempiä. Kaikki edellä esitetyt arvot ovat yksittäisiä mittaustuloksia; ainut useampaan kertaan samana päivänä mitattu näyte oli ibuprofeeniliuos, josta otettiin mitattavaksi kolme näytettä



Kuva 3.6: Mitatut ja laskennallisesti mallinnetut ibuprofeenin jakautumiskertoimet sekä vertailukohtia kirjallisuudessa.

ravisteluaika selvityksen eri vaiheissa. Näille mitatut absorbanssit olivat 0,2992, 0,2962 sekä 0,3010. Näiden keskiarvo on 0,2988, keskihajonta $\sigma \approx 0,002$ ja suhteellinen keskihajonta n. 0,0066 ≈ 1 %. Vastaavalle näytteelle seuraavana päivänä mitattu arvo oli 0,374, minkä perusteella päivien välinen suhteelliseksi keskihajonnaksi tulisi n. 16 %. Ibuprofeeniliuos oli yksinkertaisin tutkittu näyte, joten muiden virheiden voidaan arvioida olevan vähintään tätä suuruusluokkaa. Puutteet ibuprofeenin liukenemisessä kantaliukseen ja tämän homogenoinnissa ovat mahdollisia suurehkon vaihtelun selittäviä tekijöitä; toisaalta mittauksissa tarkasteltiin jakautumissuhteita, joihin absoluuttisen pitoisuuden vaihtelulla ei välttämättä ole suurta vaikutusta.

Saatujen tulosten katsottiin alkuperäisen tavoitteen mukaisesti riittävän hyvin osoittavan, että ei ole perustetta epäillä sedimenttijakautumisessa käytettyjen laskennallisten menetelmien soveltuvuutta Pohjois-Päijänteen sedimentteihin, ja mallinnusmenetelmän perustana käytetyn kirjallisuuden¹³¹ mukaisesti jakautumiskertoimessa tapahtuu pH:n muuttuessa tämän logaritmista luonnetta vastaava suuri muutos. Samoin voitiin todeta kehitetty yksinkertainen UV-Vis-pohjainen menetelmä toimivalta vaikuttavaksi tavaksi ibuprofeenin jakautumisen kartoittamiseen veden ja sedimenttien välillä milligrammapitoisuusluokassa. Rajallisten sovelluskohteiden sekä odotettavissa olleiden tutkimustulosten muutenkin suhteellisen vähäisen tieteellisen merkittävyyden vuoksi työtä ei jatketa.

tu pidemmälle, eikä mittauksissa tehty tilastollista tarkastelua mahdollistavaa määrää toistoja.

Luku 4

Mallinnustyökalujen vaatimukset ja kehitys

Mallinnustyökalujen kehityksen käsittelyn aluksi on aiheellista tarkastella malliohjelmiston käsitettä sinänsä. Laskennallinen tietokonemalli tuottaa määrittelyjen sääntöjen perusteella annetuilla lähtötiedoilla jonkintasoisen ennusteen tai visualisoinnin lopputuloksesta. Prosessiin ei ammennu mitään syvempää tietoa, vaan kyseessä on aina mahdollisimman helposti käytettäväksi rakennettu kone, joka tekee nopeasti laskutoimituksia, jotka ainakin periaatteessa olisi mahdollista laskea myös käsin, vaikkakin työmäärä voisi olla suunnaton. Ohjelmisto saa parametreja jonkinmuotoisena syötteenä käyttäjältä, sekä mahdollisesti hyödyntää automaattisesti erilaisia paikallisia tai etäyhteyksin käsiteltäviä tietolähteitä. Samanlaista laskentaa voidaan toteuttaa erilaisin teknisin ratkaisuin sekä erilaisilla käyttöliittymillä, ja toisaalta samankin käyttöliittymän taustalla voidaan soveltaa useita erilaisia laskentamenetelmiä. Pelkistetyimmillään laskennallisen mallin käyttö tapahtuu komentorivillä, kuten vanhimmat alkuperäiset FATEMOD-versiot sekä niiden ohessa toimitetut parametrienarviointityökalut.¹³⁸ Kouluopetuksessakin käytettävät molekyylinpiirto-sovellukset edustavat helppokäyttöisimpiä mallinnusohjelmistoja, ja toisaalta usein varsinkin tutkimusmaailman ulkopuolisessa ammattikäytössä on taulukkolaskentaohjelmiston pohjalle rakennettuja mallitoteutuksia.¹³⁹

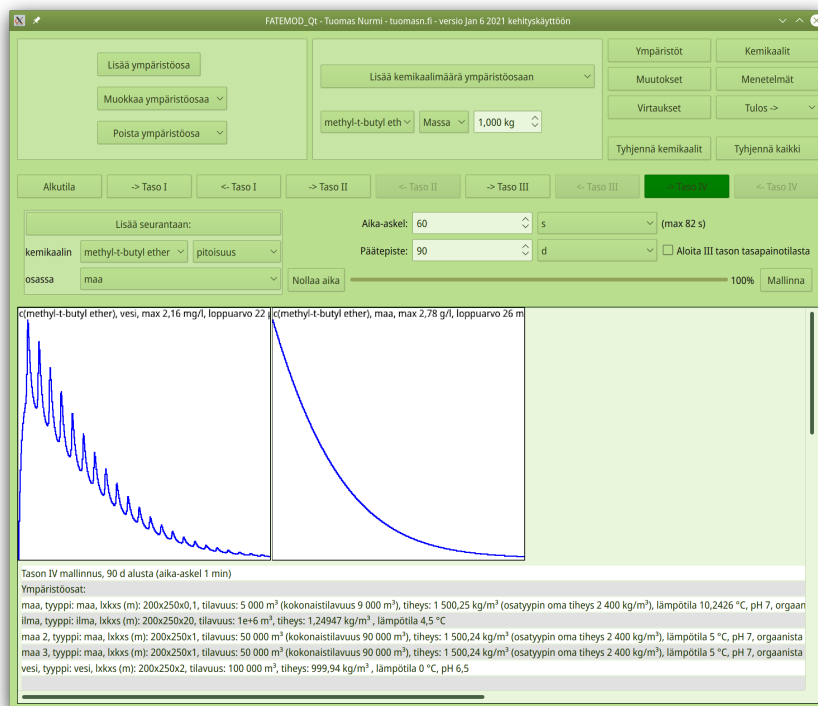
Malliohjelmistojen käyttöliittymien osalta voidaan yleistää, että mitä spesifimpi käyttökohde työkalulla on, sitä suoraviivaisempaa sen käyttö on. Toisaalta mitä monimuotoisemmin ohjelmiston toimintaa voi mukauttaa, sitä laajemmin se soveltuu edistyneen käyttäjän erilaisiin tarpeisiin, mutta sitä syvemmän perehty-

misen ja dokumentaation sen käyttö vaatii. Erilaisten käyttöliittymätarpeiden taustalla voidaan kuitenkin soveltaa samoja laskentamenetelmiä, ja ohjelmistoteknisesti tämä mahdollistuu tehokkaasti mallin tietojen ja käyttöliittymän erottamisella.¹⁴⁰ Kun tämä toteutetaan hyvin, taustajärjestelmä voidaan rakentaa kaikki ilmenevät tarpeet kattavaksi, ja kuhunkin käyttötarkoitukseen soveltuvia yksinkertaisempia tai kohdistetumpia käyttöliittymiä voidaan tuottaa vähäisellä vaivalla. Tämän arkkitehtuurin voi katsoa käyvän hyvin fugasiteetti-periaatteen ajatukseen: Ympäristöosan fugasiteettikapasiteetin laskentaperiaatte abstraktoituu taustalle ja toimii käyttäjästä riippumatta, ja samalla tavalla malli teknisesti toteuttaa tämän periaatteen mukaisia laskuja käyttäjälle tarjottavasta näkymästä riippumatta. Samoin kuin mallintamisessa ylipäätään, myös mallin käyttöliittymissä mikä tahansa on mahdollista toteuttaa, mutta keskeisen kysymyksen onkin oltava, millaiselle toteutukselle todella on tarvetta.

4.1 Kehitetty FATEMOD-Q-malli

Aiemmin kehitettyä uutta FATEMOD-versiota on esitelty yleisellä tasolla jo aiemmin,² joten tässä tutkimuksessa painotutaan viimeisimpänä toteutettuihin ominaisuuksiin sekä tiettyihin ohjelmistoteknisiin yksityiskohtiin. Kuvissa 4.1 sekä 4.2 esitelty FATEMOD-Q-mallin nykyinen versio on rakennettu Model-view(-controller)-arkkitehtuurin¹⁴⁰ mukaisesti, mikä mahdollistaa tehokkaan mallinnuksen laskennallisen taustajärjestelmän ja käyttöliittymän erottamisen. Aiemmin tämän ohjelmistorakenteen hyötyinä on esitelty lähinnä hypoteettisia yksinkertaisia käyttöliittymäprototyyppijä,² mutta myöhemmin toteutettu kuvassa 4.3 esitetty kaavionäkymä on konkreettinen ja erityisen käyttökelpoinen esimerkki arkkitehtuurin mahdollisuuksista. Kuvassa esitetty kaavio tarkastellusta mallinnusympäristöstä on mallin automaattisesti piirtämä. Erikseen käsiteltävissä olevien mallinnusympäristön tietorakenteiden ansiosta toiminnon toteutus onnistui hyvin vähäisellä vaivalla.

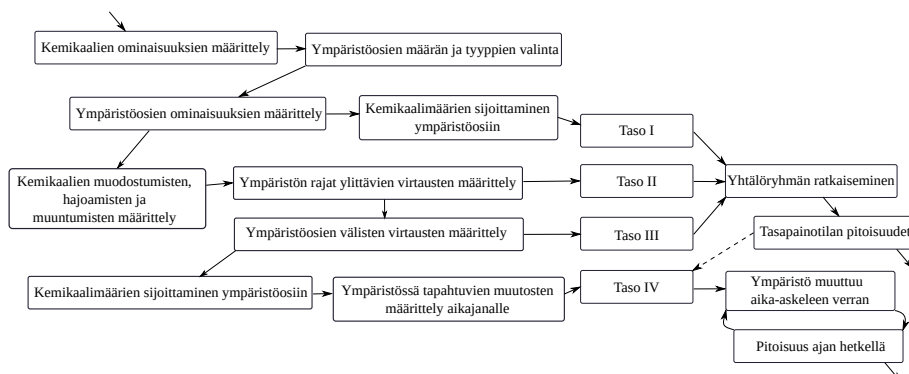
Malliohjelmiston kehityksessä on ehdottoman tärkeää, että mallinnusmenetelmä ei pääse muuttumaan hallitsemattomasti kehitystyön tuloksena. Tämän varmistamiseksi malliin on rakennettu regressiotestaustoiminnallisuus, joka läpikäy automaattisesti sarjan tunnettuja, laskentaominaisuuksia kattavasti käyttäviä mallinnusajoja ja varmistaa tulosten yhtenevyyden oikeaksi tunnettujen tuloslistauksen kanssa. Ohjelmistoteknisen rakenteen puolesta myös automatisoidun yksikkötestausjärjestelmän¹⁴¹ integrointi olisi tarvittaessa mahdollista, mutta tästä saatavia lisähyötyjä ei ole toistaiseksi katsottu vaivan arvoiseksi.



Kuva 4.1: Mallinäkyä ajallisesta mallinnuksesta.

Mahdollisuudet mallin toimintojen automatisoimiseen ovat merkittävässä roolissa myös muissa toiminnoissa kuin testauksessa. FATEMOD-Q-malliin on rakennettu valmius automaattiseen herkkyuden kartoituksen lisäämiseen, jolloin malli varioisi läpi kaikkia parametreja ja raportoi tuloksen herkkyydestä kunkin vaihtelulle. Toimintoa ei kuitenkaan ole vielä toteutettu käyttövalmiiksi, sillä käyttöliittymän ja laskennan teknisten yksityiskohtien kehitys olisi kannattavaa tehdä todellisen sovelluskohteen tarpeiden mukaan, mutta sopivaa käytötapausta ei ole vielä kohdattu. Teknisesti samantyyppinen olisi myös ympäristöjen automaattinen luonti ulkoisten tietolähteiden perusteella, jolloin myös ympäristöosien määrä voisi olla suurempi kuin mikä käsin lisätessä on mielekäästä. Ympäristöosamäärän merkittävä kasvattaminen ei kuitenkaan vaikuta erityisen tehokkaalta lähestymistavalta fugasiteettimallinnukseen, eikä tällaiselle ole vielä tunnistettu kannattavia käyttökohteita. Sen sijaan käyttäjää avustava tyypillisten ympäristöosien sisäisten ja välisten virtausten lisäystyökalu on osoittautunut mallin käyttöä merkittävästi tehostavaksi ominaisuudeksi.

Malliohjelmistossa fugasiteettikapasiteettien laskentamenetelmät on toteutettu tiiviinä kokonaisuutena ympäristöosien alle. Toteutus on rakennettu siten, että

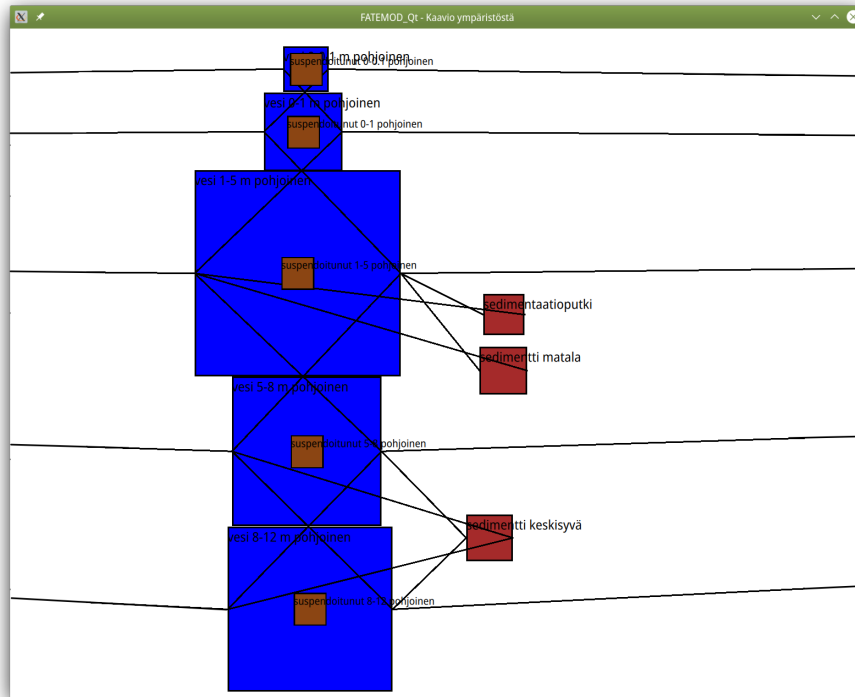


Kuva 4.2: Vuokaavio FATEMOD-Q-mallin tyypillisistä käyttöprosesseista.

tutkittavien kemikaalien määrittelyssä voidaan asettaa vaihtoehtoisia aliohjelmia, jotta fugasiteettikapasiteetin laskentamenetelmä voitaisiin halutessa vaihtaa.¹¹⁵ Samoin ympäristöosan sisäistä mallinnusta voitaisiin tarkentaa esimerkiksi siten, että muita laskennallisen kemian menetelmiä voisi käyttää selvittämään kemikaalin käyttäytymistä osan sisällä. Tällaisia ratkaisuja ei kuitenkaan ole toteutettu yhdellekään yhdisteelle, sillä näille ei ole toistaiseksi tunnistettu hyödyllisiä käyttökohteita. Vaihdeettavina laskentamenetelminä on toteutettu ainoastaan yksittäisiä aiempien FATEMOD-versioiden poikkeavia yksityiskohtia ja virheitä vastaavia laskentavaihtoehtoja, jotta uuden ja vanhojen malliversioiden tulosten yhtenevyys on voitu varmistaa.²

FATEMOD-Q-mallin kehityksen varhaisissa vaiheissa hahmoteltiin ajatus “käänteisestä” mallintamisesta,² missä malliin syötetään tunnetut pitoisuudet, ja laskentamenetelmän tuloksena saadaan arvio kaikista ympäristön puuttuvista pitoisuustiedoista. Tällainen mallinnusmenetelmä on toteutettu tasolle I, ja sen sovelluskohteet ovat olleet lähinnä laboratoriomittausten tulosten simulointia. Tason II päästöt ja reaktiot sisältävä käänteinen versio olisi vielä kohtalaisen selkeästi toteutettavissa, mutta osienvälisiä virtauksia sisältävillä korkeammilla tasoilla mahdollisten puuttuvien tekijöiden määrä on periaatteessa rajaton, eikä tutkimuksen aikana ole ilmennyt tarvetta käänteisen mallinnussuunnan toimintojen laajentamiselle. Tämä heijastanee varsinkin ympäristön olosuhteiden vaihtelevuuden merkityksen kasvamista, kun yhdisteen fysikokemiallisten ominaisuuksien ideaalisten vaikutusten tarkastelusta siirrytään monimutkaisempiin tutkimuskysymyksiin.

FATEMOD-Q-mallin tasapainotilan laskentamenetelmän keskeisenä ytimenä toimivaa reaktioketjujen koostamista tutkittavista yhdisteistä ja yhdistämistä ympäristöosien kanssa on esitelty aiemmin.^{1,2} Tämän jälkeen malliin on toteutettu



Kuva 4.3: Malliohjelmiston automaattisesti luoma kaavio viittä vesi- ja kolmea sedimenttiosaa kuvaavasta malliympäristöstä.

tason IV mukaisen ajallisen mallintamisen toiminnallisuus. Tason IV mallinnukselle on esitetty lähtökohdaksi tasapainoyhtälöihin perustuvia differentiaaliyhtälöitä,⁹ mutta FATEMOD-Q-mallin ajallinen taso on toteutettu simulaationkaltaisena valitun aika-askelen verran kerrallaan ympäristön pitoisuuksia muuttavana toistuvana silmukkana. Eräitä tämän ratkaisun mahdollistamia ominaisuuksia ovat vaihtoehto aloittaa ajallinen mallinnus joko tyhjästä tilanteesta tai tason III mukaisesta tasapainotilasta, sekä kyky asettaa helposti tiettyinä ajan hetkinä ympäristössä tapahtuvia muutoksia, ja jopa kytkeä haluttuja parametreja muuttumaan kasvu- tai sinifunktion mukaisesti.

Pääosin manuaalisesti rakennetuissa mallinnusympäristöissä eri ympäristöosien määrä on rajallinen, jolloin lineaarialgebraohjelmakirjastolla tehtävä tason III automaattinen ratkaisu on käytännössä välitön. Sen sijaan ajallisesti tarkastellessa laskennallinen vaativuus kasvaa merkittävästi. Vaikka tällöin tasapainotilan ratkaisun sijaan riittää D -arvoihin perustuvien muutosten laskeminen alkuketkeen verrattuna, esimerkiksi jo tunnin aikajakso kymmenen sekunnin aika-askeleella vaatii 360 laskentakierrosta. Suurin mahdollinen aika-askel riippuu ennen kaikkea ympäristöosien väliaineiden siirtymisnopeuksista: Yhden aika-

askeleen tulee olla aina pienempi kuin minkään ympäristöosan väliaineen viipymä, jottei D -arvon ja aika-askeleen tulona laskettava siirtyvä kemikaalimäärä ole suurempi kuin lähteen kemikaalimäärä on aluksi. Mallinnusympäristön pienin osa määrittääkin yleensä sen, miten lyhyt aika-askel vaaditaan. Liitteessä C on esitetty pelkistetty pseudokoodikuvaus kolmannen ja neljännen tason laskentamenetelmistä keskeisimpine aliohjelmineen.

Ympäristöosien sisään- ja ulosvirtaukset koostetaan laskentaa varten kaksiulotteiseksi taulukoksi, ja aika-askeleen jälkeinen pitoisuustilanne saadaan lähtötilanne- ja muutostaulukon yhteenlaskuna. Näin ollen laskenta-algoritmien asymptoottista vaativuutta tarkastellessa yhden aika-askeleen mallintamisen kertaluokaksi voidaan todeta $O(n^2)$, missä n on tarkasteltavien keskenään reagoivien kemikaalien sekä erillisten ympäristöosien määrän tulo. Lisäksi mallinnuksen aikana muuttuvia ympäristön olosuhteita käytettäessä jokainen muutos aikaansaa jokaisen olosuhdemuutoksesta muuttuneen fugasiteettikapasiteetin uudelleenlaskennan ja jokaisen muuttuneisiin fugasiteettikapasiteetteihin perustuvan D -arvon uudelleenlaskennan kyseisellä aika-askeleella. Tämän vaiheen kertaluokaksi voidaan katsoa $O(mr)$, missä m on muuttuneiden fugasiteettikapasiteettien määrä ja r kustakin fugasiteettikapasiteetista riippuvien virtausten määrä. Näistä m on enintään yhtä suuri kuin samalla aika-askeleella laskettava n , ja r periaatteessa miten suuri tahansa, mutta käytännössä lähes aina selkeästi pienempi kuin n . Muutosten vaikutus käytännön laskentanopeuteen on kuitenkin suurempi kuin esitettyjen tekijöiden tulon perusteella voisi odottaa, sillä ohjelmistoteknisesti uudelleenlaskenta aiheuttaa hidastavan poikkeaman toistettavaan aika-askelsilmukkaan (liite C). Yksittäisen pistemäisen muutoksen tapauksessa tämä ei ole merkittävä lisäresurssivaatimus, mutta mikäli muutostapahtumien lähteenä käytetään jatkuvia funktioita, muutos aiheuttaa fugasiteettikapasiteettien ja D -arvojen uudelleenlaskentoja jokaisella aika-askeleella. Tällaisten ympäristöjen käsittelyä on kuitenkin onnistuttu tehostamaan jonkin verran esimerkiksi mallinnusajon aikaisilla välimuistirakenteilla fugasiteettikapasiteettien laskentaan käytettäville parametreille. Mallinnusajojen käyttämät laskentaresurssit riippuvat kuvatus ympäristöosien määrästä ja reaktioketjujen laajuudesta, mutta karkeana havainnollistuksena laskentanopeudesta pienehkön ympäristön muutaman kemikaalin mallintaminen vuoden aikajänteellä ja puolen minuutin aika-askeleella kestää modernilla työpöytä tietokoneella muutamia minutteja. Mikäli jokin yksittäinen olosuhde muuttuisi jatkuvasti, laskenta-aika olisi moninkertainen, mutta samassa kertaluokassa.

4.2 Näkökulmia sovelluksiin ja jatkokehitykseen

Tehty mallin kehitystyö voidaan todeta kaikin puolin onnistuneeksi. Ohjelmistoon on laajennettu kaikki fugasiteettiperiaatteen tasot ja ominaisuudet, sekä runsaasti hyödyllisiä lisätoimintoja. Malli on laskennallisesti tehokkaampi ja helpompi muokata kuin esimerkiksi laskentataulukkopohjaiset mallit (esim. Brandes *et al.*¹³⁹), ja uudentyyppisten ominaisuuksien ja käyttöliittymien kehittämiseen on tarvittaessa erittäin hyvät edellytykset. Jäljessä olevan luvun 5 sovelluskohteet tuovat laajasti esille mallin mukautuvuutta ja käytettävyyttä.

Malliohjelmiston herkkyysanalyysityökalu ei ole vielä käyttövalmis. Ei ole kuitenkaan täysin selvää, onko tällä riittävän suurta lisäarvoa verrattuna yhdisteiden virtauksien osuuksien silmämääräiseen arviointiin mallinnustuloslistauksesta. Herkkyysanalyysi voi käsitellä vain malliympäristöön asetettuja tekijöitä, mutta ympäristömittauksia vastaavia tuloksia mallintaessa vaikuttaisi, että laskentaan ylipäättään mukaan otettavien tekijöiden rajausta aikaansaa suurempaa vaihtelua.⁹³ On kuitenkin mahdollista, että herkkyysanalyysivälineistä hyötyviä tutkimusaiheita kohdataan vielä, samoin kuin saatetaan kohdata esimerkiksi biofilmi-¹⁴² ja sisätilaympäristöosatyypeistä¹⁴³ tai vaihtoehtoisista fugasiteettikapasiteettimenetelmistä¹¹⁵ hyötyviä kohteita.

Fugasiteettimalleissa on perinteisesti käytetty lähtöoletusta, että suhteellisen pienet haitta-aineiden pitoisuudet eivät reagoi keskenään.⁹ Kuten luvussa 2.2 on esitelty, useat havainnot kuitenkin osoittavat, että ainakin tietyissä tapauksissa haitta-aineet voivat välillisesti vaikuttaa toistensa ympäristökohtaloon. Toksikologisia vaikutuksia tarkastellessa riittää, että erikseen mallinnettujen yhdisteiden tuloksia tarkastellaan lopuksi yhdessä, mutta mikäli yhdisteet riippuvat edes välillisesti toisistaan, ympäristöstä ei todennäköisesti ole mahdollista muodostaa tason III mukaista lineaarista yhtälöryhmää. FATEMOD-Q-mallin tason IV laskentamenetelmän toteutus sen sijaan on suoraviivaista laajentaa tällaisen riippuvuuksien kiinnittämisen mallinnukseen samantyyppisesti kuin parametrien ajalliset muutokset on jo toteutettu. Vastaavasti voitaisiin tarvittaessa toteuttaa myös muut kuin ensimmäisen kertaluvun reaktiot mallinnusympäristössä.

Kehitystyötä tehdessä on kirkastunut näkemys, että malliohjelmiston jatkokehitystä ei ole kannattavaa tehdä mahdollisuuksien, vaan oikeiden tarpeiden perusteella. Tämä ei luonnollisesti koske pelkästään mallinnusta, vaan on yleisestikin hyvä periaate kaikessa toiminnan ja tuotteiden suunnittelussa. Laskennalliset menetelmät lienevät tässä kuitenkin herkempiä niiden mielivaltaisen laajennettavuuden ja esimerkiksi mittauksiin verrattuna vähäisemmän konkretian vuoksi.

Tähänastisen työn perusteella voikin todeta, että mallin suunnasta lähestyessä jatkokehitysmahdollisuuksia ei yleensä ole tehokasta edistää kovinkaan pitkälle, vaan usein ainoastaan rajautua toteamaan halutun kehityssuunnan mahdollisuus tai mahdottomuus. Uusien ominaisuuksien valmistaminen tuotantokäyttöön on kannattavampaa tehdä, kun todella kohdataan näistä hyötyviä käyttötapauksia, jolloin toiminnallisuuksia päästään muotoilemaan näiden mukaan.

Luku 5

Kemikaalien ympäristökohtalon ja tämän fugasiteettimallinnuksen soveltamismahdollisuuksista erilaisissa käyttökohteissa

Fugasiteettimalleille ominaisin käyttökohde on perinteisesti ollut pysyvien, biokertyvien ja sekä veteen, maaperään että ilmaan merkittävässä määrin kulkeutuvien yhdisteiden ympäristökohtalon arviointi.¹⁴⁴ FATEMOD-Q-mallin on osoitettu olevan käyttökelpoinen työkalu myös selvästi näistä poikkeavissa lähtöolosuhteissa, esimerkiksi pseudopysyvillä haitta-aineilla, joiden kulkeutuminen rajoittuu lähinnä veteen ja sedimentteihin.¹ Keskeisiä etuja on ollut mahdollisuus jakaa väliainetyyppejä haluttuun määrään pienempiä ympäristöosia esimerkiksi hajoamisreaktioiden nopeuden vaihtelun huomioimiseksi sekä suuren muuntamatuotejoukon pitoisuuksien selvittämiseksi samalla mallinussajolla.¹⁴⁵ Uusia sovellusmahdollisuuksia vaikuttaisikin nousevan esimerkiksi juuri tästä kyvystä kuvata vähäisellä vaivalla täsmälleen haluttua määrää yhdisteitä vapaasti koostettavassa mallinnympäristössä.

5.1 Tuntemattomien tekijöiden kartoittaminen ja arviointi

Laskennallisia malleja sovelletaan usein kartoittaessa suuntaa-antavalla tasolla erilaisia ilmiöitä sekä näiden suuruusluokkia arvioidessa. Esimerkiksi mustan hiilen vaikutusten tutkimiseksi fugasiteettimalli POPCYCLING-Balticista on toteutettu Matlab-versio, millä on saavutettu ympäristöosien vapaampi muokattavuus.¹⁴⁶ Toteutettu laskentamenetelmä on samantyyppinen kuin FATEMOD-Q:n käyttämä, ja vastaava ympäristöosien ja virtausten lisääminen olisi mahdollista myös FATEMOD-Q-mallissa suoraan olemassaolevilla toiminnoilla. Yleisesti voidaan todeta, että kyky kuvata halutunkaltaisia ilmiöitä ja ympäristöjä vähäisellä vaivalla on keskeinen mahdollistaja uusien tekijöiden vaikutusten kartoittamiseen pyrkivässä laskennallisessa mallintamisessa.

Erilaisia tapoja kasvillisuuden käsittelemiseksi fugasiteettimalleissa on tarkasteltu pitkään. Eräs ratkaisu on polydimetyylisiloksaanin ja kasvien lehtien väliseen jakautumiseen perustuvien lehtien fugasiteettikapasiteettien määrittäminen.¹⁴⁷ Tässä ilmenee kuitenkin kynnyks, joka kohdataan välttämättä fugasiteettimallien sovelluskohteiden kenttää laajentaessa: Mikäli uuden fugasiteettikapasiteettityypin laskenta ei vastoin aiempia ympäristöosia perustu vesiliukoisuuteen, vesi-oktanoli-jakautumiseen ja höyrynpaineeseen, tai muihin helposti saatavilla tai laskettavissa oleviin yhdisteen ominaisuuksiin, jokaiselle tutkittavalle kemikaalille on määritettävä erikseen kaikki uuden laskentatavan tarvitsemat parametrit. Tämä lisätyön määrä korostuu, mikäli tarkastellaan suurta joukkoa pieninä pitoisuuksina esiintyviä haitta-aineita.

Tuntemattomia tekijöitä käsitellessä mallinnus toiminee tehokkaimmin, mikäli se kytkeytyy kokeellisiin tuloksiin, joita voidaan tarvittaessa mitata lisää laskennassa ilmenevien havaintojen perusteella. Kaiken kaikkiaan pelkällä mallintamisella ilman mittausten tukea on melko vaikea käydä toteuttamaan mitään alustavaa kartoitusta tarkempaa tutkimusta. Mallintamalla kyetään näkemään erilaisia mahdollisuuksia, mutta ympäristön monimutkaisuuden vuoksi saavutetut tulokset eivät ole deduktiivisia, vaan niiden paikkaansapitävyyttä rajoittaa kyky kuvata kaikki tuloksiin oleellisesti vaikuttavat ympäristön yksityiskohdat. Mikäli lähtötietona on massatasapainon puolesta merkittävä määrä yhdistettä, jonka ympäristökohtalosta ei ole varmuutta, yksinkertaisellakin fugasiteettimallinnuksella saadaan kuitenkin alustavaa näkemystä siihen, missä tätä yhdistettä todennäköisesti voisi esiintyä ongelmallisimmissa määrin.

5.2 Jätevedenpuhdistamolähtöiset estrogeenit

Eliöiden endokriinijärjestelmää häiritsevät haitta-aineet ovat merkittävä globaali ongelma.¹⁴⁸ Nämä voivat myötävaikuttaa ihmisväestössäkin erilaisiin kehityshäiriöihin ja terveysongelmiin. Hormonijärjestelmää häiritsevillä yhdisteillä on myös selkeämmin havainnoitavia yhteisvaikutuksia kuin monilla muilla haitta-ainetyypeillä. Luonnollisia ja synteettisiä estrogeenejä havaitaan yleisesti jätevedenpuhdistamojen ulosvirtauksissa.⁵⁰

FATEMOD-Q-mallia on käytetty jätevedenpuhdistamon ulosvirran estrogeeniyhdisteiden mallintamista käsittelevässä diplomityössä.¹⁴⁹ Työssä estrogeenipitoisuuksia on mallinnettu kahdella tavalla: eri ympäristöissä n. 20 km² laajuisella pohjoisen Pyhäjärven malliympäristöllä sekä sadan metrin levyisellä kaistaleella kahden kilometrin matkalla puhdistamosta alavirtaan. Eri vuodenaikoja tarkastelemalla on päädytty tulokseen, että tutkittavista estrogeeneistä kulkeutuu ulos 20 km²:n mallinnetulta alueelta vähiten kesällä, 22–40 %, ja eniten talvella, 49–87 %. Isoa järvaluetta tutkiessa ongelmaksi on todettu, että mallinnustuloksen pitoisuus kuvaa käytännössä hyvin laajan alueen keskiarvopitoisuutta, mutta puhdistamon ulosvirtauksen läheltä mitatessa pitoisuudet ovat aina paljon suurempia ja syrjäisistä kohteista mitatut pitoisuudet usein selvästi pienempiä. Tämä on lähtökohtaisesti fugasiteettimallien heikkous, joka korostuu pseudopysyvillä yhdisteillä. Kun tarkasteltavat yhdisteen virtaukset ovat suurelta osin lähtöisin suoraan päästölähteestä, tasoittumista ympäristön eri osien välillä ehtii tapahtua suhteellisen lyhyen pysyvyyden aikana vain vähän. Pitoisuusvaihtelut jäävät ympäristössä suuremmiksi, eikä mallinnettua keskiarvopitoisuutta vastaavia mittaustuloksia saada välttämättä juurikaan. Vaikka mallinnettu yhdisteen kokonaismäärä ympäristössä vastaisi todellista, vaikutusten arvioinnin esteenä on pitoisuusjakauman aikaansaaman annos-vaste-tiedon puute. Kaistaletta tarkastelevassa mallissa sen sijaan havaittiin leveyssuuntaisesta sekoittumisesta johtuva nopea pitoisuuksien lasku päästölähteen jälkeen.

Eräs kiintoisa yksityiskohta diplomityössä kuvatussa mallinnuksessa on ollut toisikseen muuntuvien estrogeeniyhdisteiden tasapaino mukana laskennassa.¹⁴⁹ Mallinnusprosessin haasteina on nimetty mm. parametrien saatavuus sopiviin olosuhteisiin. Pienten pitoisuuksien yhdisteiden tarkkoja määriä arvioidessa tämä onkin monimutkainen aihealue: Sen lisäksi, että ympäristökohtaloon vaikuttaa pysyville yhdisteillekin tunnettu lämpötilariippuvuus,¹⁵⁰ estrogeenien kanalta oleellista saattavat olla esimerkiksi sedimenttien hapetustila ja vesistön orgaaninen aines. Vesistön orgaanisella aineksella on havaittu olevan selkeitä vaikutuksia useiden muidenkin haitta-aineiden kohdalla, esimerkiksi ibuprofeen-

nin fotokemialliseen muuntumiseen vaikuttavana tekijänä.¹⁵¹ Lisäksi estrogeenien muuntumanopeuksien on todettu mahdollisesti riippuvan alueen bakteerikannasta. Diplomityössä on myös esitetty toive mahdollisuudesta ottaa mukaan muuntumaprosesseja kaloja kuvaavaan ympäristöosaan, mikä onkin oleellinen näkökulma varsinkin biologisesti aktiivisissa ja muuntuviissa yhdisteissä.

Kokonaisuutena voidaan todeta diplomityön pyrkineen tarkentamaan ja yksityiskohtaistamaan mallinnusta verrattuna perinteisempään fugasiteettimallien käyttöön; kuvassa 3.2 esitetyn janan kautta kuvattuna pyritään merkittävästi oikealle. Mallinnusprosessin edetessä FATEMOD-Q-mallin kehittäjä toteutti malliin eräitä estrogeenimallinnuksessa toivottuja yksityiskohtia ja toisten ilmiöiden osalta hahmotteli esimerkkirakenteita, miten haluttuja ilmiöitä saadaan kuvattua mallissa. Vaikka malli saatiin toimimaan halutussa käyttötarkoituksessa, diplomityön puitteissa ei voine vielä todeta ilmenneen kovin selkeää lisäarvoa nimenomaan fugasiteettimallin soveltamisesta kohteeseen. Potentiaalisiin etenemissuunta tästä saattaisi olla tutkimuksen laajemman alueen mallin soveltaminen useiden kumulatiivisesti vaikuttavien endokriinijärjestelmää häiritsevien yhdisteiden kokonaismäärien kartoittamiseen, mihin esitetyt estrogeenien vuodenaikaisvaihtelut tarjoavat jo ensimmäisen kosketuspinnan.

5.3 Kemikaalionnettomuus rautatiesaisakkeella

Huhtikuussa 2018 Mäntyharjulla tapahtui kemikaalionnettomuus.¹⁵² Noin kymmenen kilometriä Mäntyharjun keskustasta etelään Kinnin rautatiesaisakkeella säilytyksessä ollut junanvaunu suistui raiteilta, minkä seurauksena ympäristöön vapautui noin 35 tonnia metyyli-*tert*-butyylietteriä (MTBE). MTBE:ä käytetään laajasti varsinkin polttoaineen lisäaineena. Se ei ole erityisen toksista, mutta sen epäillään olevan karsinogeenista.¹⁵³ Suurehkon höyrynpaineen ansiosta ympäristöön päätynyttä yhdistettä haihtuu pois kohtalaisella nopeudella, mutta toisaalta melko pienetkin MTBE-jäämät vedessä tai maaperässä aikaansaavat havaittavan “kynsilakan poistoaineen” hajun.¹⁵⁴ Onnettomuus aiheutti ympäristöhaittoja varsinkin kuvassa 5.1 esitetylle lähialueelle, missä tilanteen palaamiseen pääpiirteissään normaalia vastaavaksi kesti noin kaksi vuotta.¹⁵⁵

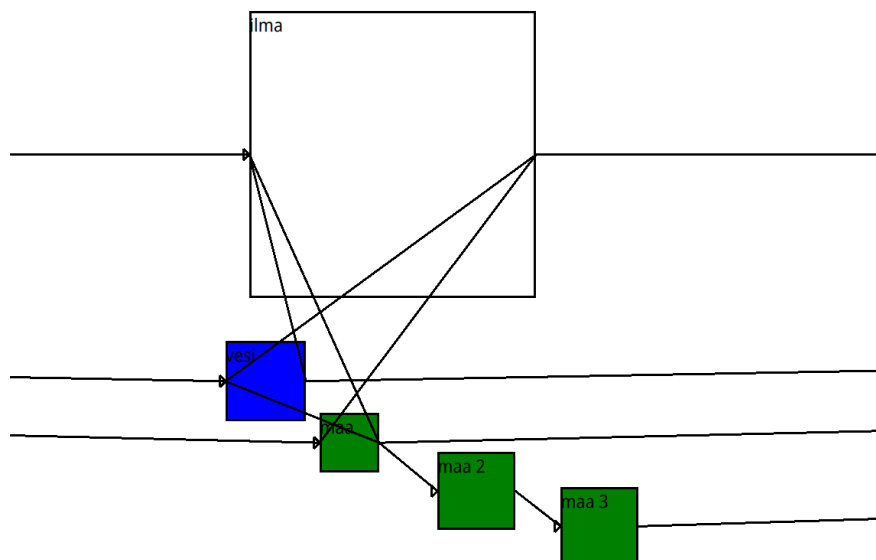
Onnettomuus tunnistettiin heti fugasiteettimallinnuksella tarkasteluun soveltuvaiksi. MTBE on suurten volyymien teollisuuskemikaali,¹⁵³ joten ympäristökohdaluonon vaikuttavista tekijöistä oli saatavilla hyvin tietoa. Myös lämpötilariippuvuusparametreja oli käytettävissä olemassaolevissa parametrikirjastoissa,¹⁵⁰ samoin kuin Suomen ympäristöolosuhteita kuvaavia parametreja. Julkisesti saa-



Kuva 5.1: Onnettomuusalue, Kinnin liikennepaikka merkitty punaisella kaarella. (Kartta: Maanmittauslaitos, 03/2021, Creative Commons BY 4.0)

tavilla olevien kartta-aineistojen perusteella rakennettiin kuvassa 5.2 esitetyn mukainen karkea malliympäristö, johon kuvattiin alueen ilmatila ja vesistöjä sekä maaperä kolmelta eri syvyydeltä (0–0,1 m, 0,1–1 m ja 1–2 m) 200 m × 250 m suuruisina ympäristöosina. FATEMOD-Q-mallinnukset onnettomuudesta (liite D) valmistuivat jo onnettomuudesta seuraavana päivänä, vaikka mallinnuksen ohessa ohjelmiston ajallisten mallinnusten ominaisuuksiin ja visualisointeihin tehtiin samalla parannuksia.

Eräänä tarkastelualueen ympäristöstä mitattuna pitoisuutena mainitaan kaksi päivää onnettomuuden jälkeen Ojantauksenlammesta laskevan veden MTBE-pitoisuus 33 mg/l.¹⁵⁶ Pitoisuuksien ilmoitettiin olevan puolentoista kuukauden kuluttua pääasiassa vakiintuneita alle 0,01 mg/l:n tason ja vain paikoin hie-man yli tämän.¹⁵⁷ Mallinnustuloksissa maaperän alkuvaiheen huippupitoisuu-deksi saatiin n. 3 g/l päällimmäisessä 10 senttimetrin maakerroksessa ja seuraava metri maaperää alkoi vakiintua n. 10 mg/l pitoisuuteen. Ilmatilan huippuarvoksi mallinnettiin noin 100 µg/l ja vesialueen keskipitoisuuden maksimiksi noin 2 mg/l. Kunkin ympäristöosan huippuarvot puolittuivat mallinnuksen mukaan noin kuukaudessa, ja vesistöpitoisuus oli mallinnuksen mukaan kahden kuukau-den kuluttua kymmeniä mikrogrammoja litrassa. Tämä vastasi mittaustuloksia jopa erittäin hyvin kun huomioidaan, että onnettomuuden vaikutuksia vesistöihin saatiin rajattua patoamalla, eikä lähimainkaan koko 35 tonnin päästö



Kuva 5.2: Kaaviokuva MTBE-mallinnuksessa käytetystä ympäristöstä ja osien kytketymisestä toisiinsa virtauksin. Vasemmalta tulevat nuolet kuvaavat ympäristön ulkopuolelta tulevaa väliainevirtaa ja oikealle päättyvät viivat ympäristöstä pois virtaavaa väliainetta.

kulkeutunut vapaasti ympäristöön.¹⁵⁷

Kaiken kaikkiaan kehitetty FATEMOD-Q-malli soveltui hyvin kuvatunkaltaiseen onnettomuustilanteeseen. Mallinnusympäristön tulokset vastasivat yleensä kertaluokan sisällä ympäristöstä mitattuja pitoisuuksia, ja mallinnettu ajallinen muutos vaikuttaisi olevan kohtalaisen lähellä todellista. Nämä tulokset saatiin mallinnettua ja koostettua vuorokauden sisällä onnettomuudesta, vaikka malliympäristö luonnosteltiin pelkän yleiskartan perusteella, mallin toiminnallisuuksia kehitettiin samalla käytössä havaittujen tarpeiden perusteella, kaikkia tietoja onnettomuuden yksityiskohdista ei ollut vielä saatavilla, ja ympäristöstä otettujen näytteiden pitoisuusmittauksia ei ollut valmistunut vielä lainkaan.

5.4 Sisäilma

Sisäilman laatu on keskeinen asumisterveydellinen seikka, ja esimerkiksi Suomen lainsäädännön mukaan uuden rakennuksen sisäilmassa “ei saa esiintyä terveydelle haitallisessa määrin ... kemiallisia tekijöitä eikä viihtyisyyttä jatkuvasti heikentäviä hajuja”.¹⁵⁸ Rakennusten kosteus- ja sisäilmateknisen kunnan tutkimiseen on saatavilla kattavasti tietoa ja menetelmiä,¹⁵⁹ ja vaikka yleisimmät

ongelmien lähteet lienevät fysikaaliset lämpö- ja kosteustekijät sekä osin näistä seuraavat biologiset homeauriot, myös kemiallisten haitta-aineiden herkällä tunnistamisella ja käyttäytymisen ymmärtämisellä¹⁶⁰ on merkittävä rooli sisäilman laadun varmistamisessa ja kehittämisessä. Varsinaisen ilman lisäksi esimerkiksi huonepölyyn sitoutuneiden haitta-aineiden määrät saattavat aiheuttaa merkittäviä altisteita,¹⁶¹ pölyn toimiessa myös passiivikeräinten kaltaisena haitta-aineiden pidempiä trendejä kuvaavana tietolähteenä.

Kemialliset sisäilman haittatekijät ovat usein varsinkin rakennusmateriaalien päästöjä.¹⁵⁹ Näiden hallintaan on useita erilaisia ratkaisuja, joista perusteellisimmin on koko materiaalin poistaminen ja hieman kevyempi vaihtoehto ilmavirtausten muuttaminen. Sisäilman kemialliseen koostumukseen pyritään toisinaan vaikuttamaan aktiivisesti myös puhdistavilla menetelmillä, esimerkiksi sisäilman orgaanisten yhdisteiden hapettumista edistävillä katalyyttisillä pinnoitteilla¹⁶² tai aldehydejä sisäilmasta sitovilla seinämaaleilla.¹⁶³ Perinteisempänä ratkaisuna samankaltaisia hyötyjä tarjoavat esimerkiksi erilaiset huonekasvit,¹⁶⁴ joiden on mitattu poistavan ilmasta mm. formaldehydiä, bentseeniä ja toluenia.¹⁶⁵

Fugasiteettimalleilla on hyvät edellytykset sovelluksiin sisäilman kemiallisen komponenttien arvioinnissa: Kirjallisuudessa on esimerkkejä huonetilojen haitta-aineiden kuvaamisesta fugasiteettien pohjalta,¹⁴³ ja jo alkuperäisen FATEMOD-mallin esittelemät kemikaalien fysikokemiallisten ominaisuuksien lämpötilariippuvuudet¹⁵⁰ ovat tärkeitä välineitä tarkastellessa sellaisia muutoksia, joissa rakenneosan olosuhteet muuttuvat esimerkiksi lisäeristyksen takia lämpimämmiksi. Samoin aktiivisten puhdistustoimintojen tehoa on helppo kuvata laskennallisesti FATEMOD-Q-mallin ympäristöosakohtaisin hajoamisreaktioin. Näin laskettaessa saatettaisiin saavuttaa riittävä tarkkuus, jotta mallinnuksia voisi esimerkiksi käyttää puhdistustoimien mitoituksen varmistamiseen.

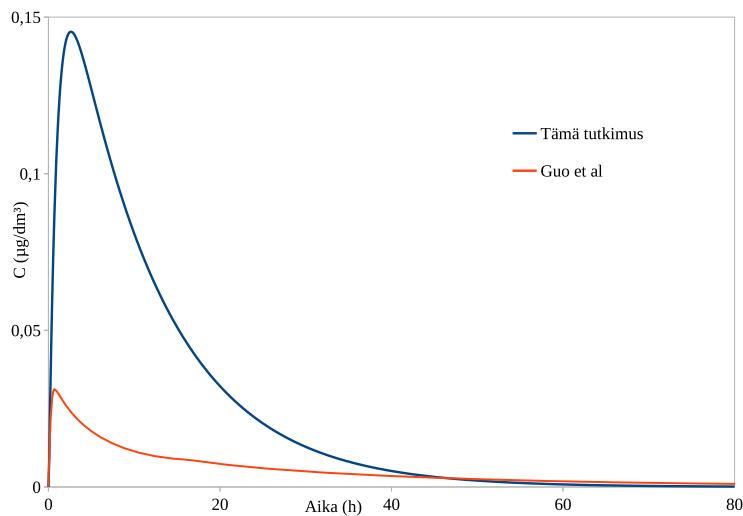
Samoin kuin ympäristön pysyvissä ja pseudopysyvissä aineissa, myös sisäilmaa mallintaessa prosessiin vaikuttaa se, onko arvioitavana jatkuva pitkäkestoinen altistus vai hetkellisen pistemäisen kuorman aikaansaama huippuarvo. Esimerkiksi työturvallisuusnäkökulmasta laboratorioilman pitoisuustasojen arviointi¹⁶⁶ vaatii tarkan sijainnillisen resoluution, jotta voidaan erottaa erityisesti ilmavirtojen vaikutus tilan eri osien pitoisuustasoihin. Tällainenkin kuvaus on mahdollista rakentaa FATEMOD-Q-mallilla, mikäli huoneilma jaetaan halutuksi määräksi ympäristöosia ja näiden välille saadaan säädettyä riittävän todennukaiset ilmavirtaukset. Fysikaalista virtausmallia lähentyvä käyttötapa ei kuitenkaan vaikuttaisi erityisen tehokkaalta tavalla mallin käyttöön, ainakaan ilman ympäristöosien luonnin automatisointia esimerkiksi ilmavirtausaineiston pohjalta. Tällöinkin tarkastelu rajoittuisi lähinnä yhden väliaineen sisälle, eikä

sovellukseen liittyisi väliaineiden tasapainotiloja tai muuntumisreaktioita, mikä perusteella fugasiteettimallin tuoman lisäarvon todellinen merkittävyys jää epävarmaksi.

Sisäilman kemiallisiin haitta-aineisiin liittyy myös rakennusmateriaalien päästöjen tutkiminen hallituissa olosuhteissa. Esimerkiksi kahden koekappaleen testissä vähempipäästöisen materiaalin (CCF-lattialevy) on havaittu tasoittavan korkeampipäästöisen materiaalin (MDF-levy) aikaansaamia formaldehydin huippupitoisuuksia.¹⁶⁷ Tutkimuksessa on esitetty ilmiön laskennallisena kuvauksena moniosainen differentiaaliyhtälö, mutta samankaltaisen asetelman kuvaaminen fugasiteettimallilla on yksinkertaista. Tämän havainnollistamiseksi FATEMOD-Q-mallilla rakennettiin mahdollisimman hyvin tutkimuksessa kuvattua vastaava ympäristö. Käytettävissä olevista ympäristöosatyypeistä maaperän arveltiin kuvaavan parhaiten tutkimuksen puupohjaisia rakennusmateriaaleja. Kuvatut rakennusmateriaalikappaleet sijaitsevat 1 m³ kammiossa, jonka ilma vaihtuu kerran tunnissa. Mallinnettu kammion formaldehydipitoisuus on esitetty kuvassa 5.3. Mittauksissa molempien kappaleiden sijaitessa kammiossa formaldehydin huippupitoisuudet mitattiin matalammiksi kuin yksittäisinä tutkittavien materiaalien aikaansaamien pitoisuustasojen summa. Vastaavan ilmiön olemassaolo näkyi myös tehdyissä FATEMOD-Q-mallinnuksissa, mutta tarve paremmin rakennusmateriaaleja kuvaavalle ympäristöosatyyppille on selkeä: Siinä missä kokeellisessa tutkimuksessa vaikutus kammion maksimipitoisuustasoon oli yli 10 %, FATEMOD-Q-mallinnuksissa ero oli vain promillen osia. Samoin kuvan 5.3 selkeä maksimipitoisuuksien ero tutkimuksen n. 3,3 µg/dm³ ja mallinnetun 14,4 µg/dm³ välillä osoittaa, että haihtuva ja vähäلتi oktanoliin jakautuva formaldehydi sitoutuu tutkittuihin rakennusmateriaaleihin todellisuudessa selkeästi mallinnettua vahvemmin. Mikäli tämänkaltaisia mallinnuksia jatkettaisiin laajemmin, puupohjaisia rakennusmateriaaleja kuvaavan fugasiteettikapasiteetin laskentamenetelmien hahmottelussa voisi hyödyntää esitetyn¹⁶⁷ kaltaisia tutkimuksia.

Jo olemassaolevat fugasiteettikapasiteettimenetelmät soveltuvat kuitenkin hie-man paremmin useiden muiden sisäilman kemiallisten epäpuhtauksien mallintamiseen. Muiden muassa kreosoottipohjaisissa kosteudeneristysrakenteissa kohdattavat polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet) ovat useissa vanhoissa rakennuskohteissa merkittäviä riskejä aiheuttava haitta-aineiden joukko.¹⁶⁸ Mahdollisen terveysriskin lisäksi kreosootti voi aiheuttaa selkeän hajuhaitan, mikä voi tulla esiin esimerkiksi vasta rakenteiden olosuhteiden muuttuessa ja lämpötilan noustessa.¹⁶⁹

Sisäilman PAH-yhdisteiden mallintamiseen soveltuvuuden selvittämiseksi koot-

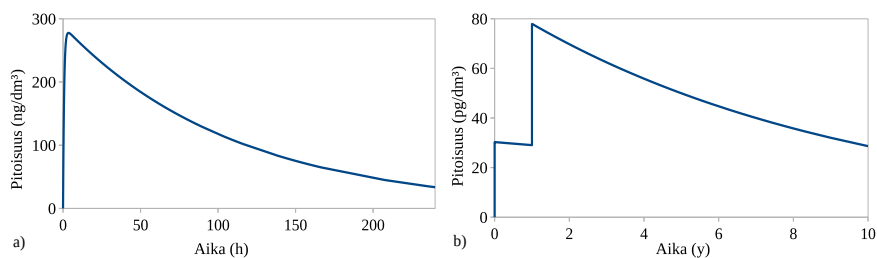


Kuva 5.3: Esimerkissä kuvatun tutkimuskammion formaldehydipitoisuus 80 tunnin mallinnuksen aikana tämän tutkimuksen ja Guo *et al.*¹⁶⁷ menetelmän mukaan.

tiin 50 m^3 huonetilaa kuvaava malliympäristö. Huoneilman vaihtumisnopeutena käytettiin puolta uusilta rakennuksilta vaadittavasta¹⁵⁸ $0,35 \text{ (dm}^3/\text{s)/m}^2$:n ilmanvaihtuvuudesta, jolloin ilman viipymäksi tuli noin 1,6 h. Rakennusmateriaalin sisältämää kreosoottia kuvattiin fenantreenilla¹⁷⁰ ja bentso[a]pyreenillä,¹⁷¹ jotka ovat kreosoottiseosten tyypillisiä komponentteja. Yksittäisten PAH-yhdisteiden pitoisuus saattaa rakennusmateriaalissa olla yli 1000 mg/kg ,¹⁷² minkä perusteella tyypillisesti merkittävänä osuuksina esiintyvälle fenantreenille käytettiin pitoisuutta 1000 mg/kg ja bentso[a]pyreenille viidesosaa tästä. Haitta-aineet sisältävänä väliainekuormana oletettiin huoneen seinänsisäisiin rakenteisiin sivellyn yhteensä 1 kg kreosoottieristettä. Käytettävissä olevista ympäristöosatyypeistä parhaiten sivelyä kuvaamaan soveltuvaksi arvioitiin kala, ja osan lipidiosuudeksi asetettiin 25 %. Mallinnetuille kahdelle yhdisteelle ei ollut saatavilla tarkkoja hajukynnysarvoja, mutta eräille kivihiilitervan muille komponenteille raportoitujen kynnysten¹⁷³ perusteella voidaan arvioida, että mikäli mallinnettujen yhdisteiden pitoisuus ylittää $0,01 \text{ ppm}$, ainakin jokin kreosoottiseoksen yhdiste varmasti haistaa tunnistettavasti.

Mallintaessa havaittiin fenantreenin poistuvan rakenteista melko nopeasti siten, että kuvassa 5.4a esitetyn mukaisesti huoneilman pitoisuudet laskevat nopeasti saavutettavalta maksimitasolta kymmenessä päivässä lähes 90 %. Huippukohdassa pitoisuudet ovat hieman yli $0,02 \text{ ppm}$ ja edellä hajukynnukseksi arvioitu $0,01 \text{ ppm}$ alitetaan noin viiden päivän kuluttua. Epärealistisen nopealta vaikuttava poistuminen selittyy jälleen ainakin osin fugasiteettikapasiteettime-

netelmän puutteellisella soveltuvuudella, mutta myös valittu ilmanvaihtumisnopeus on mahdollisesti ylisuuri vanhalle rakennukselle. Sen sijaan oktanoliukoisemmalla bentso[*a*]pyreenillä muutokset ovat hitaampia, ja kuvassa 5.4b esitetty kymmenen vuoden mallinnus saattaa antaa kohtalaisen realistisen kuvan esitetynkaltaisen skenaarion todellisesta pitoisuuksien kehityksestä. Kuvassa näkyy myös selkeästi mallinnukseen vuoden kohdalla tapahtumaan asetettu kreosoottisivelyn lämpötilan nousu 10 °C:sta 20 °C:een, mikä voi kuvata esimerkiksi lisäeristyksen vaikutuksia fysikaalisiin olosuhteisiin. Vaikka varsinkin bentso[*a*]pyreenipitoisuuksien kehitys vaikuttaakin joissain määrin uskottavalta, myös PAH-yhdisteiden mallintaminen sisäilmassa hyötyisi paremmin materiaaleja kuvaavista fugasiteettikapasiteettimenetelmistä. Rakennusmateriaaleja mallintaessa ympäristöosien välisistä siirtymistä käytössä on lähinnä vain diffuusiot sekä ilman väliainevirrat, minkä vuoksi myös näiden parametrien merkitys on suurempi kuin ympäristökohteita mallintaessa.



Kuva 5.4: Esimerkissä kuvatun huoneen ilmatilan (a) fenantreenipitoisuus 10 päivän mallinnuksen ja (b) bentso[*a*]pyreenipitoisuus 10 vuoden mallinnuksen aikana.

Verrattuna avoimiin laajoihin ympäristöihin, sisäilmaan liittyvät muuttujat ovat hallitumpia ja vaihtelultaan rajatumpia, minkä ansiosta tiettyjen haitta-ainevirtojen kokonaisvaltainenkin mallintaminen voi olla mahdollista kohtalaisella tarkkuudella. Tällöin kuitenkin korostuu varsinaisen tutkittavan asian näkökulma: Kuten tuloksista nähdään, vuosikymmenien aikana tapahtuva haitta-aineiden haihtuminen rakenteista on varsin mielenkiintoinen anekdootti. Käytännössä tämä tieto kuitenkin tuo vain hyvin rajallisesti lisäarvoa, sillä todennäköisenä toimintona kuvatunkaltaisessa tilanteessa on joka tapauksessa koko rakenteen purkamisen ja poistaminen. Kuitenkin on todennäköistä, että vastaavilla menetelmillä tehdyillä mallinuksilla on käytännöllistäkin arvoa joissain sisäilmaan liittyvissä kysymyksissä; mahdollisesti jopa arvioidessa päästövirtoja tilanteessa, jossa rakenne purkamisen sijaan päädytään kapseloimaan. Lisäksi joidenkin aiheiden kohdalla saattaisi olla mahdollisuuksia tutkimuksen kansalaistieteenomaiseen joukkoistamiseen, mikäli esimerkiksi näytteenottoa voi tehdä jopa passiivisesti leivinpaperilla.⁹⁹

5.5 Turvallisuus- ja ympäristöjohtamisen työkalu

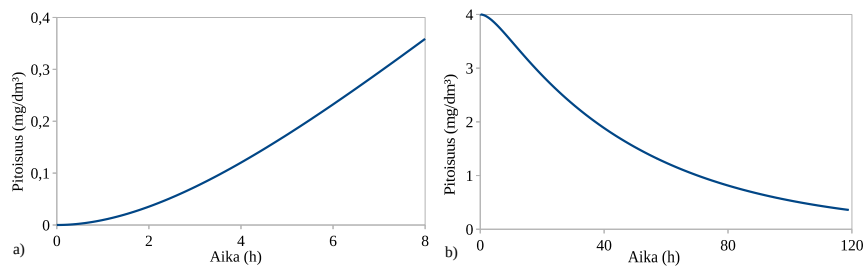
Erilaiset mallit ovat normaaleja työkaluja riskinarvioinnissa. Riskianalyysien on esitetty jakautuvan ennakoivaan tunnistamiseen, onnettomuuden mallintamiseen ja seurauksiin keskittyviin menetelmiin.¹⁷⁴ Kevyt työkalu ennakoivaan vaiheeseen on esimerkiksi potentiaalisten ongelmien analyysi POA ja perusteellisempänä välineenä varsinkin teollisuusprosessien uhkatekijöiden tunnistamiseen voidaan käyttää prosessipoikkeamatarkastelu HAZOP:ia.¹⁷⁵ Perusteellisuuden myötä HAZOP-prosessissa saadaan myös alustavia lähtökohtia onnettomuustapahtumien ymmärtämiseen. Esimerkkinä seurausanalyysityökalusta voidaan pitää viranomaiskäyttöön suunnattua, kaasumaisten aineiden käyttäytymistä reaaliaikaisen säätilan perusteella arvioivaa ESCAPE-mallia.¹⁷⁶

Siinä missä tieteellisessä tutkimuksessa ympäristökohtalomallien käyttö tapahtuu usein osana kokonaisvaltaisia projekteja ja kohdistuu laajoihin aineistoihin ja aikasarjoihin,²⁹ luvussa 5.3 esitelty sovellus MTBE-onnettomuudessa on esimerkki kehitettyjen menetelmien käyttämisestä nopean aikataulun seurausanalyysiin. FATEMOD-Q-mallille voidaan kuitenkin nähdä mahdollisia käyttökohteita myös riskien tunnistamisen ja onnettomuuden yksityiskohtien arvioinnin vaiheissa, esimerkiksi osittaisena siltana poikkeamien tunnistamisen sekä suojauskerrosanalyysin (Layers Of Protection Analysis LOPA) välissä.¹⁷⁵ HAZOP-työryhmän toiminta on sujuvinta, kun poikkeamien seurauksia koskeviin kysymyksiin pystytään vastaamaan välittömästi. Mikäli yksinkertaisia mallinnustuloksia on saatavilla välittömään vastaukseen vertautuvalla nopeudella, riskianalyysia tehdessä on mahdollista päästä syvemmin kiinni kvantitatiivisiin näkökulmiin. Toisaalta perusteellisempaa dynaamista simulointia on käytetty esimerkiksi MTBE-tuotantolaitoksen prosessipoikkeamien vaikutusten arviointiin muualla prosessissa.¹⁷⁷

Kehitetynkaltaisilla malleilla on myös mahdollista tehdä rajallisella tarkkuudella kemiallista prosessia kuvaavaa simulointia. Tehokkain käyttökohde saattaisi kuitenkin mallin sovellettavuuden ja tarkastelukohdeagnostisuuden ansiosta olla yksinkertaisten onnettomuus- ja seurausanalyysinäkökulmien kytkeminen ennakoivan riskien tunnistamisen menetelmiin. Kiinteän toimitilan yhteydessä tehokas käyttötapa olisi luvun 5.4 mukaisten rakennusta kuvaavien mallinnusympäristöjen luominen. Tällöin voitaisiin tarkastella yksittäisen aineen osalta poikkeustilanteiden yksityiskohtien suuruusluokkia, kuten sitä, kauanko haitallisten pitoisuuksien muodostumisessa ilmatilaan kestää ilmanvaihdon pysähtyessä, tai sitä, kuinka kauan tuulettuminen poikkeustilanteen jälkeen kestää. Tämän hyödyllisyys korostuisi, mikäli kartoittamista vaativia mahdollisia haitta-aineita oli

si runsaasti.

Äärimmäisen pelkistettynä esimerkkinä poikkeama- ja suojausanalyysistä esitetään mallinnus ympäristössä, joka koostuu $1\text{ m} \times 1\text{ m} \times 1\text{ m}$ ylhäältä avoimesta vesialtaasta $20\text{ m} \times 10\text{ m} \times 5\text{ m}$ hallitilassa, jossa on luvun 5.4 mukaisesti ilmanvaihto $200\text{ m}^2 \times 0,35\text{ (dm}^3/\text{s)}/\text{m}^2 = 0,070\text{ m}^3/\text{s}$ ja halli-ilman viipymä näin n. 4 h. Kun tarkastellaan poikkeamaa, jossa vesialtaaseen johtavan MTBE-linjan venttiili jää auki ja säiliöön alkaa virrata yhdistettä linjan kapasiteetilla 1 kg/h , ja oletetaan säiliön ja ilman välille vakionopeuksiset diffuusioprosessit⁹ sekä hallin ilmanvaihto ainoaksi yhdistettä poistavaksi prosessiksi, pitoisuuksien kehittyminen hallitilassa on kuvan 5.5a mukaista. Hallitilan ilma saavuttaa tällöin 15 minuutin altistuksella haitalliseksi tunnetun pitoisuuden $360\text{ mg}/\text{m}^3$ noin 8 tunnissa. Mallinnuksen mukaan kahdeksan päivän kuluttua pitoisuustaso on noin $3920\text{ mg}/\text{m}^3$ ja tasapainotila lopulta $4000\text{ mg}/\text{m}^3$. Suojaustoimintojen tarkastelun tueksi sen sijaan voidaan nähdä kuvan 5.5b tasapainotilasta alkavasta kuvaajasta, että kun MTBE-linjan venttiili suljetaan, tasapainotilasta lähtiessä $360\text{ mg}/\text{m}^3$ ilmapitoisuus alitetaan vesialtaasta jatkuvan haihtumisen hidastamana noin 119 tunnin kuluttua. Mikäli olemassa olisi valmis tarkasteltavia tiloja kuvaava malliympäristö, tarkemmatkin mallinnukset olisi mahdollista toteuttaa vastaavasti riittävän vähällä vaivalla, jotta ne soveltuisivat ilman lisäpanostuksia turvallisuusanalyysimenetelmien oheen.



Kuva 5.5: Esimerkissä kuvatun hallin ilmatilan MTBE-pitoisuuden kehitys (a) poikkeamatilanteessa 8 tunnin aikana ja (b) poikkeamasta palautuessa 119 tunnin aikana.

5.6 Raskasmetallien, nanohiukkasten ja mikromuovien mallintaminen

Raskasmetallit, nanohiukkaset ja mikromuovit ovat ympäristön haitta-aineita, joiden laskennalliseen tarkasteluun vaaditaan jonkin verran erilaisia menetelmiä kuin orgaanisten haitta-aineiden käyttäytymisen arviointiin. Fugasiteetti-

mallien soveltamiseen näille haitta-aineille on kuitenkin useita mielekkäitä lähestymistapoja. Raskasmetallien osalta voidaan mainita erityisen käyttökelpoisena FATEMOD-Q-mallin muuntumatuotteiden tarkastelu, sillä muuntumisten rooli on raskasmetalleilla jopa tärkeämpi kuin orgaanisilla yhdisteillä: siinä missä orgaaninen haitta-aine lakkaa olemasta ongelma viimeistään mineralisaation jälkeen, raskasmetallit pysyvät (epävakaita ytimiä lukuun ottamatta) spesiaatiosta riippumatta raskasmetalleina loputtomiin.¹⁷⁸ Raskasmetallien ympäristökäyttäytyminen voi vaihdella suuresti kemiallisesta muodosta riippuen. Tämän perusteella vaikuttaisi, että mallintamiseen voisi olla hyödyllistä löytää fugasi-teetikapasiteetin laskentatapoja, jotka pystyvät kuvaamaan tutkittavan raskasmetallin eri muotojen ja yhdisteiden pysyvyyttä ja kulkeutumista tarkasteltavissa ympäristöissä.

Nanohiukkaset⁷⁹ ja mikromuovit⁷⁸ ovat tietyllä tavoin raskasmetalleista päinvastainen tapaus, sillä niillä hiukkaskoon muutokset ovat keskeisempi tekijä, eikä niitä tarkastellessa ole välttämättä lainkaan tarpeen arvioida varsinaisia kemiallisia reaktioita. Sen sijaan näitä voidaan kuvata esimerkiksi eri hiukkaskokoja vastaavina pseudokemikaaleina, joiden hajoamista tai agglomeroitumista kuvataan pseudoreaktioina. Tässä tutkimuksessa esitelty malli soveltuu myös erilaisten hiukkaskoon ja -tyypin muutoksien esittämiseen. Tällöin on kuitenkin aiheellista tarkastella menetelmävalinnan mielekkyyttä, sillä mallin perusrakenteen mahdollisuuksista jää hyödyntämättä merkittäviä osia, mikäli tarkastelussa ei käytetä esimerkiksi sitoutumista ja liukenemista eri väliaineisiin. Käytännön esimerkit kuitenkin osoittavat, että on olemassa aitoja tutkimusaiheita, joiden tarkastelu on mainituista huomioista huolimatta mielekäästä vastaavilla menetelmillä.⁸⁰

Hyvin erilaisten tutkimuskysymysten äärelle päädytään, mikäli mikromuoveja tarkastellaan mallinnettavan haitta-aineen sijaan väliainetyyppinä. Muoveihin liittyy lähtökohtaisesti seostaminen lisäaineilla,^{81,179} ja valmistuksessa käytettyjä lisäaineita on osoitettu irtoavan muovihiukkasista vesiympäristöön merkittävässä määrin.¹⁸⁰ Toinen mahdollinen ympäristökohtalon kannalta kiintoisa prosessi on haitta-aineiden sorptio muoviin¹⁸¹ ja tämän vaikutukset yhdisteiden pysyvyyteen ja kulkeutumiseen. Mikäli muovimateriaalien laskennalliseen kuvaamiseen on käytettävissä riittävän tarkkoja ja yleistettäviä menetelmiä, molemmat prosessit soveltuvat fugasiteettimallinnuksella tarkasteltaviksi.

Muoviin sitoutuneiden yhdisteiden irtoaminen riippuu muovimatriisin huokosrakenteesta, lisäaineen molekyylikoosta sekä muista matriisin ja lisäaineiden fyysikemiallisista ominaisuuksista.¹⁸² Vaikka orgaanisten haitta-aineiden irtoamiselle muovista on esitetty¹⁸² hyvin ennustusvoimainen diffuusiomalli, tämä

vaatii eri muovilaaduille ja haitta-aineille melko suuren määrän erillisiä parametreja. Näin laajojen yhdiste- ja matriisikohtaisten tietojen tarve poikkeaa fugasiteettimalleissa tavoitellusta tasosta, eikä kuvatus menetelmän liittäminen laskennan osaksi vaikuta erityisen tehokkaalta ratkaisulta. Muovihiukkasten ja meriveden välille mitattujen jakautumissuhteiden perusteella vaikuttaisi kuitenkin, että ainakin useiden yhdisteiden kohdalla muoviin jakautumista voidaan kuvata kohtalaisella tarkkuudella olemassaolevien oktanoli-vesi-jakautumisten pohjalta laskettujen suhteiden perusteella.¹⁸³

Tämän tietämyksen pohjalta ei kuitenkaan ole vielä selvää, millaisessa tilanteessa mikromuoveihin liittyvien sorptioprosessien tarkasteleminen fugasiteettimallinnuksessa on oleellista. Tuotantomäärien ja massatasapainon pohjalta tehtävää muovien lisäaineiden vapautumisen ja näiden ympäristössä sijoittumisen arviointia olisi mahdollista tehdä saatavilla olevien tietoaineistojen pohjalta, mutta alustavien tietojen perusteella vaikuttaisi, että tällä ei ole erityisen suurta ekotoksikologista merkitystä.⁷⁸ Muovirokan sorption aikaansaama yhdisteiden käyttäytymisen muuttuminen ja mahdolliset epäsuorat vaikutukset pysyvyyteen ympäristössä tai puhdistamiseen jätevedenpuhdistamoissa eivät ole vielä osoitettuneet erityisen suuriksi, mutta suuremman tuntemattomien tekijöiden määrän vuoksi tästä näkökulmasta on vaikeampi saavuttaa kattava ymmärrys. Mikäli mallinnettaessa kohdattaisiin mahdollisesti huomionarvoisia ilmiöitä, nämä olisi tarpeen vahvistaa tai poissulkea kokeellisilla tutkimuksilla.

5.7 Kemikaalien ympäristökohtalon ja sen mallinnuksen käyttö opetuksessa

Vaikka ympäristöön päätyvät kemikaalit ovat yleisesti vahvoja tunteita ja keskustelua herättävä aihealue, niitä hyödynnetään melko rajallisesti lukion kemian opetuksessa. Aihe olisi kuitenkin mahdollista kytkeä useankin lukion 2021 voimaan tulleen opetussuunnitelman¹⁸⁴ moduulin sisältöihin: Esimerkiksi KE1 *Kemia ja minä* -moduulin sisältöihin kuuluvat puhtaat aineet ja seokset sekä erotusmenetelmät, joiden on helppo nähdä kytkeytyvän kemikaalien ympäristökohtaloon monin tavoin, aina muovien lisäaineista vedenpuhdistamoiden kykyyn puhdistaa erilaisia haitta-aineita. Yhdisteiden fysikokemialliset ominaisuudet ja niiden tutkimusmenetelmät, esimerkiksi veden ja 1-oktanolin erottuminen omiksi faaseikseen ja tutkittavien yhdisteiden jakautuminen näihin kemiallisten ominaisuuksien perusteella, liittyvät erittäin kiinteästi KE2 *Kemia ja kestävä tulevaisuus* -moduulin sisältöihin sidoksista ja poolisuudesta sekä aineiden omi-

naisuuksien tutkimisesta kokeellisesti ja havaintojen selittämisestä aineen rakenteen avulla.

Kaikista eniten kosketuspintaa tarjoaa KE6 *Kemiallinen tasapaino*, jonka sisältöihin kuuluvat mm. reaktionopeuteen ja kemialliseen tasapainoon liittyvien ilmiöiden kokeellinen tutkiminen, luonnossa tapahtuvat tasapainoreaktiot, kemiallisen tuotantoprosessin ympäristövaikutusten arvioiminen sekä kemian merkityksen tunnistaminen terveyteen ja ympäristöön liittyvien ongelmien ratkaisemisessa, selittämisessä ja ennusteiden tekemisessä.¹⁸⁴ Yhdisteen jakautumisesta syntyvä kemiallinen tasapaino, tulosten tulkinta laskemalla ja laskennallista mallia hyödyntämällä sekä vesi-oktanoli-jakautumisen vaikutus yhdisteiden ympäristössä käyttäytymiseen ovat hyvin luontevia lähestymisnäkökulmia näihin sisältöihin. Toisaalta Opetushallituksen laaja-alaisen osaamisen tukimateriaali huomauttaa ympäristöosaamisen läpäisevän “kaikki kemian moduulit, koska niiden tavoitteet ja sisällöt voidaan liittää erilaisiin ympäristöteemoihin.”¹⁸⁵

Moduulikohtaisten sisältöjen lisäksi aihepiiri tarjoaa paljon mahdollisuuksia kemialle nimettyyn laaja-alaisen osaamisen tavoitteeseen. Selkein toisen oppiaineen yhtymäkohta lienee biologian BI3 *Ihmisen vaikutukset ekosysteemeihin* -moduuli, jolla “ympäristömyrkyjen rikastuminen ravintoketjussa” on mainittu keskeisenä sisältönä.¹⁸⁶ Opetussuunnitelmaa tarkentava tukimateriaali¹⁸⁷ mainitsee lyhyesti BI3-moduulin ravintoketjujen vierasaineiden voivan liittyä moduuleihin KE1 ja KE2, mutta KE6-moduulille ei ole ehdotettu mitään kytköksiä oppiainerajat ylittävissä opintojaksoissa. KE6-moduulin tukimateriaali keskittyy pääasiassa tasapainon käsittelemiseen laskennallisesti ja graafisesti numeeristen mittaustulosten kautta. Oppiainerajat ylittävän aineksen lisäksi kemikaalien ympäristökohtalon tarjoaakin välineitä myös pelkän kemian moduulien välisten yhteyksien esiintuomiseen ja oppisisältöjen eheyttämiseen.

Aihealue liittyy perusopetuksessakin keskeiseen kestäväen kehityksen tematiikkaan, ja tämä on helposti nähtävissä myös lukiolaisten nykyisessä tietämyksessä aiheesta.¹⁸⁸ Sijoittuminen oppiaineiden rajamaastoon saattaa toisaalta olla ympäristökemian hyödyntämistä lukiossa vähentävä tekijä. Kuitenkin aihealueella tehdään aktiivista tutkimusta korkeakouluissa ympäri Suomen, ja korkeakouluista lukioihin tuotava asiantuntijuus on todettu hyväksi ja toivotuksi toimintamalliksi.¹⁸⁹

Kemian opetuksessa asiasisällön kontekstiin sijoittamisella pyritään tukemaan opittujen kemian sisältöjen merkityksellisyyttä, kytkemään opittu oppijan oman elämän kokemuksiin ja aikaansaamaan aihealueen tiedon jäsentymistä oppijan mielessä.¹⁹⁰ Esimerkiksi ruuanlaiton kemiallisia ilmiöitä tarkastelevalla kurssil-

la¹⁹¹ voidaan katsoa painottuvan näistä tavoitteista keskimmäinen, mitä edesauttaa aiheen selkeä rajautuminen. Sen sijaan KE6-moduulissa selkeitä yhtymäkohtia opiskelijan omaan elämään on vain vähän, ja moduulin tavoitteissakin konkreettisina sovelluksina nimetään vain teollisuuden prosesseissa ja luonnossa tapahtuvat tasapainoreaktiot.¹⁸⁷ Ympäristökohtaloon kytkeytyvien aiheiden, kuten uuttamisen ja tasapainon, kontekstiin viemisen potentiaali löytyykin ensisijaisesti merkityksellisyyden ja oppiaineen sisäisen koherenssin edistämisestä, sillä vaikka esimerkiksi torjunta-aineet kytkeytyvät maataloista kotoisin olevien opiskelijoiden arkeen, opiskelijoilla on suhteellisen rajallisesti suoraa arkielämän kosketuksia ympäristökemiaan.¹⁸⁸ Ideaalitilanteessa liukenemisen, uuttamisen ja tasapainon holistisempi ymmärrys kuitenkin avaa valtaisan määrän arjen ilmiöitä samoin kemiallisin menetelmin ymmärrettäväksi; usein irralliseksi jäävän tyyppiesimerkki kahvinkeiton lisäksi kemiallisesti samankaltaisiksi ilmiöksi voitaisiin tunnistaa monia tapahtumia tahrojen liottamisesta kasvien osien eristämiseen.

Liitteissä E ja F esitellyssä lukioon suunnatussa työohjeessa on rakennettu toteutus kemiallisen yhdisteen faasien välistä jakautumistasapainoa esittelevästä kokeellisesta laboratoriotyöstä. Kuvassa 3.1 esitettyyn alakoulun kokeelliseen, vastaavasti kemikaalin ympäristökohtaloo sivuvaan, työhön vertaillessa molempien voidaan todeta käsittelevän aihettaan ennen kaikkea makroskooppisten havaintojen¹⁹² kautta. Talanquerin esittämän¹⁹³ jaottelun mukaan alakoulun työstä odotettavissa olevat havainnot rajoittuvat kuitenkin vahvasti ilmiöiden kuvaamiseen kokemusten kautta, ja tarkoituksenmukaisena tavoitteena voidaan pitää enintään luonnontieteelliseen ilmiöön kytköksen toteamista. Liitteen E työssä tavoitteena voidaan sen sijaan pitää jo melko monista kohdista opiskelijan aiempiin kemian tietoihin kytkeytyvän ajatusmallin rakentumista. Myös kytkös toiseen suuntaan on selkeä molemmissa kemiallisen tiedon jaotteluissa: niin symbolisen tason kuin visualisaation näkökulmasta helposti havainnoitava ja jopa intuitiivinen tasapainon muodostumisen seuraamisen mahdollisuus tarjoaa laskennallispainotteiselle KE6-moduulille hyvän kytköksen aistihavaintoihin.

Liitteen E työn ja kemikaalien ympäristökohtalon soveltamista opetuksessa sekä kemiallisen tasapainon ymmärrystä ja kytkeytymistä uuttamiseen on tarkasteltu oheisessa julkaisukäsikirjoituksessa (Nurmi ja Siitonen 2021,¹⁸⁸ liite G). Käsikirjoituksessa ei ole juurikaan perehdytty laskennalliseen näkökulmaan, mutta työ tarjoaa myös paljon mahdollisuuksia siirtyä käsittelemään tasapainoa numeerisemmin työssä tehtyjen havaintojen perusteella. Käytännön laboratoriotöihin kiinteästi kytkeytyvinä laskutehtävinä voidaan esimerkiksi laskea viimeisessä koeputkessa olevan metyleenisinisen osuus alkuperäisestä kokonaismääräs-

tä kun K_{OW} on annettu, tai vertailla laskennallisesti oletetun synteesituotteen dikloorimetaani-vesi-uuttamisen saantoa riippuen siitä, lisätäänkö uuttoliuotin yhdessä vai kahdessa erässä. Tulokset on mahdollista esimerkiksi tarkastaa lopuksi ympäristökohtalomalliin rakennettuihin vastaavien laboratoriotöiden kuvauksiin vertaamalla. Kirjallisuudessa metyleenisinisen yhteydessä on yleensä ilmoitettu laskennallisesti EPI Suite -ohjelmistolla¹⁹⁴ määritetty $\log K_{OW}$ -arvo 0,75. Liitteessä F esitettyjen valokuvien perusteella tämä ei kuitenkaan vaikuttaisi aivan todenmukaiselta arvolta; toisaalta yhdisteen protolysoituvuus vaikeuttaa suoraa arviointia. Kehitetyn kaltaisella mallilla voitaisiin myös hakea lisänäkökulmaa tarkemman K_{OW} -arvon määrittämiseen, mutta tämän selvittämisen monimutkaisuus ja kvantitatiivisuus ylittävät jo lukioon soveltuvan tason.

5.8 Muita mahdollisuuksia

Edellä kuvattujen laajempien esimerkkien lisäksi tarkastellaan lyhyemmin eräitä muita mahdollisia fugasiteettimallien sovelluskohteita.

5.8.1 Kemikaalien ympäristökohtalo ympäristövaikutusten arviointimenettelyssä

Haitallisia ympäristövaikutuksia aiheuttavien hankkeiden tulee valmisteluvaiheessa käydä läpi ympäristövaikutusten arviointimenettely (YVA).¹⁹⁵ Vaikka lainsäädännön kehitys on vähentänyt haitta-aineista ympäristöön kohdistuvaa kuormitusta merkittävästi⁹⁷ ja kemiallisten yhdisteiden vaikutusta arvioidaan nykyään laajan ennakoivasti, haitta-aineet saattavat olla oleellinen tekijä joidenkin hanketyyppien ympäristövaikutuksissa. Kaivosten osalta keskeisimpiä kemiallisia päästöjä ovat yleensä raskasmetallit sekä esimerkiksi suuret sulfaattimassat, mutta esimerkiksi jätteenkäsittelylaitoksissa orgaanisten haitta-aineiden käyttäytymisen arviointi saattaisi olla osa ympäristövaikutusten arviointia. Nykyaikaisten hankkeiden vaatimusten lähtötaso kuitenkin on, että merkittäviä haitta-ainepäästöjä ympäristöön kohdataan vain poikkeustilanteissa, joiden tarkastelu ei ole varsinaisesti YVA-prosessin ydinfunktio.

5.8.2 Kierrätysmateriaalien mallintaminen

Siinä missä täysin uusien resurssi- ja kemikaalivirtojen kanssa toimiessa käsiteltävien yhdisteiden haitallisuus on nykyään rajallisempaa kuin aiemmin,⁹⁷ van-

hoja tuotteita esimerkiksi kierrätysmateriaaleina käsitellessä saatetaan kohdata paljon suurempi joukko erilaisia sittemmin käytöstä poistettuja yhdisteitä.⁴⁸ Nouseva kiertotalouden trendi pohjautuu suurelta osin kierrätysmateriaalien tehokkaaseen hyödyntämiseen, jolloin myöhemmin kiellettyjä pysyviä yhdisteitä voi esiintyä useissa erilaisissa jakeissa.¹⁹⁶ Esimerkiksi sähkö- ja elektroniikkalaiteromua käsitellessä kohdataan merkittävässä määrin yli vuosikymmen sitten kiellettyjä palonestoaineita.⁴⁵

Kierrätysmateriaalivirtojen heterogeenisuuden vuoksi haitta-aineiden tarkasta määrästä materiaalivirrassa ei välttämättä ole juurikaan tietoa.⁴⁵ Pelkän tiloissa toimimisen työturvallisuuden kannalta altistumisia voidaan kuitenkin mallintaa yksinkertaisimmillaan käyttämällä suurinta tunnettua haitta-ainepitoisuutta kierrätysmateriaalissa. Tällöin tuloksena saadaan tieto haitta-ainemäärien maksimeista, ja mikäli nämä ovat hyväksyttävällä tasolla, työturvallisuusnäkökulma on ainakin pääpiirteissään katettu. Kuitenkin verrattuna luvussa 5.4 esiteltyihin sisäilman kysymyksiin, pysyviä haitta-aineita arvioidessa keskeistä ei ole pelkästään tuulettuminen ja hetkelliset pitoisuudet, vaan myös massatasapaino, sillä tuuletusilman mukana poistuva pysyvien yhdisteiden virta on haitta-ainelähde ympäristöön. Mikäli esimerkiksi kierrätysprosessiin kuuluu materiaalin jauhaminen, tuotteena syntyvän jauheen ja pölyn haihtumapinta-ala on moninkertainen, ja haitta-aineiden vapautumisen kiertoon voidaan odottaa kasvavan merkittävästi.

5.8.3 Eliön fysiologia

Eräissä mallinnustutkimuksissa (esim. luku 5.2) on noussut toive mahdollisuudesta mallintaa yhdisteen muuntumista eliössä. Oktanoli-vesi-jakautuminen vaikuttaa merkittävästi yhdisteiden käyttäytymiseen eliöissä³² ja on siten keskeinen työkalu myös farmasiassa ja toksikologiassa. Vaikka eliön fysiologinen toiminta on vähintään yhtä vaikeasti kuvattava mallinnuskohde kuin avoin luonnonympäristö, ei ole nähtävissä syytä, miksei tätä voisi käsitellä vastaavia menetelmiä hyödyntävällä ja tarvittaviin prosesseihin soveltavalla laskennallisella mallilla. Esimerkkinä mainitaan entsyymien saturoituminen rajoittamassa yhdisteen poistumisnopeutta elimistössä,³² mitä olisi mahdollista kuvata nollannen kertaluvun vakionopeuksiset poistumisreaktiot malliohjelmistoon lisäämällä.

5.8.4 Puhdistamolietteen sijoitus

Jätevedenpuhdistamojen lietteitä hyötykäytetään laajasti muun muassa maatalouden lannoitteina.¹⁹⁷ Esimerkiksi ibuprofeeni sitoutuu puhdistamoilla suurelta osin lietteeseen,¹⁹⁸ ja vaikka lietteitä käsitellään ennen jatkokäyttöä erilaisilla hygienisoivilla prosesseilla, niiden vaikutus haitta-aineisiin on rajallinen.¹⁹⁷ Tämän vuoksi lietteissä esiintyy käsittelyjenkin jälkeen merkittävässä määrin erilaisia haitta-ainejäämiä.

Pelloille sijoittamisen jälkeen lietteistä voi levitystavasta riippuen vapautua merkittäviäkin pitoisuuksia haitta-aineita huuhtoumavesien mukana.¹⁹⁸ Toisaalta järviympäristöissä mitatuissa haitta-ainepitoisuuksissa on havaittu epäjohdonmukaisuuksia,⁹⁰ joille ei myöhemmin mallintamalla tarkastellessa ole löytynyt kattavaa selitystä.¹ Sen lisäksi, että lannoitteiden haitta-aineet ovat tärkeä kysymys viljeltävien tuotteiden terveysturvallisuuden kannalta, nousee kysymys, voivatko sijoitetuista lietteistä vapautuvat yhdisteet selittää järviympäristöstä mitattujen pitoisuuksien odottamattomia poikkeamia. Fugasiteettimalleja on perinteisesti sovellettu esimerkiksi torjunta-aineisiin, joten tämänkaltaisten maatalouden huuhtoumien arvioimiseen vastaavasti on hyvät edellytykset. Malliympäristöjen mittakaava olisi kuitenkin pidettävä selkeästi pienempänä kuin pysyvillä torjunta-aineilla, jotta pseudopysyvän haitta-aineen pistemäisten pitoisuuksien vaihtelut saadaan kuvattua riittävän tarkasti. Tämä vaikuttaisi joka tapauksessa kohtalaisen suoraviivaiselta tavalta saada lisäymmärrystä yhä selittämättömiin mittaustuloksiin.

5.8.5 Hulevedet haitta-aineiden vektorina

Jätevedenpuhdistamojen ulosvirtojen ja hulevesien yhteneväisyyksien ja erojen tarkastelu tuo esiin useita huomionarvoisia seikkoja. Puhdistamot ja niiden vesimäärät ovat keskitetympiä, ja tämän ansiosta paremmin tunnettuja virtoja kuin lukemattomia eri reittejä kulkevat yhdyskuntien hulevedet. Tämän ansiosta näistä saadaan edes sijainnin suhteen edustavia näytteitä, vaikka ajallinen vaihtelu voikin olla merkittävää kaikilla aikaskaaloilla.¹⁹⁹ Hulevedet sen sijaan ovat hajanaisempia haitta-ainepäästölähteitä, mutta on kuitenkin perusteltua arvioida niiden yhdyskuntaperäisinä sisältävän suurempia kuormia yhdyskuntalähtöisiä haitta-aineita kuin maatalousalueiden tai luonnonympäristöjen valumavesien.

Kiintoisana erona voidaan havaita myös, että siinä missä puhdistamoissa kohdattavien haitta-aineiden voidaan katsoa usein olevan jäämiä tarkoituksenmu-

kaisista yhdisteistä, hulevesien mukana ympäristöön kulkeutuu esimerkiksi liikenteen päästöinä syntyneitä mikromuoveja, metallihiukkasia ja nokipäästöjä, jotka ovat kaikki ei-toivottuja prosessien epäpuhtauksia.⁵¹ Vaikuttaisikin, että hulevesien pseudopysyvienkin haitta-aineiden tarkastelu saattaisi toimia fugasi-teettimalleilla hyvin samaan tapaan kuin tyyppillinen pysyvien yhdisteiden käyttäytymisen arviointi. Päästömäärien vaihtelun luonteen ymmärtämiseksi mallinnettavan kohteen tarkemman hahmottelun tueksi tulisi kuitenkin olla käytettävissä riittävästi mittaustuloksia.

5.8.6 Vesistöjen puhdistaminen vedenalaisella puuaineksellä

PuuMaVesi-hankkeessa on tutkittu upotettujen puurakenteiden käyttöä vesien puhdistukseen.^{200,201} Rakenteilla voidaan vähentää kiintoaineksen kulkeumaa, ja puumateriaalien pintaan kehittyvät biofilmit eliöineen käyttävät vedestä ravinteita. Toisaalta biofilmien tiedetään olevan myös merkittävä ympäristön lääkeainejäämien puhdistamiseen vaikuttava tekijä.²⁰² Vedenalaisissa puurakenteissa on myös helppo nähdä tiettyä samankaltaisuutta rakennettuihin kosteikkoalueisiin, joiden tiedetään toimivan tehokkaasti useiden haitta-aineiden poistajina.²⁰³ Näiden tietojen valossa voisi olla perusteltua tarkastella hankkeessa tutkittujen matalan kustannustason rakenteiden soveltamista erilaisten haitta-ainelähteiden päästöjen hallintaan esimerkiksi tunnettujen hajakuormitustyyppien sekä näihin liittyvien kokeellisten puhdistustulosten perusteella tehokkuutta mallintaen.

Luku 6

Yhteenvedo

Maailma koostuu suunnattomasta määrästä erilaisia kemiallisia yhdisteitä, joista osa on haitallista kaikelle elämälle hyvinkin pieninä pitoisuuksina, mutta toiset eivät aiheuta eliöihin vaikutuksia lähestulkoon millään annoksella. Jo tulenteon keksimisestä lähtien ihminen on käyttänyt erilaisia työkaluja ja menetelmiä tavoitteidensa saavuttamiseen kemiallisia yhdisteitä toisiksi muuttamalla. Siinä missä suuri osa tuotteista on ollut varsin ongelmattomia, eräät ovat suurten määriensä ja pysyvyytensä ansiosta levittäytyneet suunnattoman laajoille alueille. Fugasiteettimallit tarjoavat välineen erityyppisten yhdisteiden määrien suuruusluokkien ymmärtämiseen. Näitä ja muuntumisia seuraamalla voidaan pitää kirjaa kaikista niistä yhdisteistä, jotka ihmiskunta on ympäristöön vapauttanut, ja jotka ovat välttämättä fyysisesti olemassa jossain aina siihen asti, että ne muuntuvat muiksi yhdisteiksi tai alkuaineiksi.

Tässä tutkimuksessa esiteltiin mallintamisen vaatimuksia ja käytettävien tietojen hankinnan menetelmiä, sekä toisaalta mallintamisen vastauksia mittauksissa kohdattaviin haasteisiin. Lukuisista esiteltyistä sovelluskohteista voidaan tunnistaa kaksi vaihtoehtoista lähestymissuuntaa: perinteisissä ympäristökemian kysymyksissä fugasiteettimallit tarjoavat mahdollisuuksia rakentaa uusia sovelluksia vähäisillä aineistovaatimuksilla, ja uudentlaisissa käyttökohteissa valtaosa määrä erilaisia ongelmia voidaan tuoda kemian menetelmin tarkasteltavaksi, kun ne karakterisoidaan fugasiteettimalliympäristöksi. Molemmissa tapauksissa keskeistä kuitenkin on huomata, että mallinnustuloksilla itsellään ei ole merkittävää arvoa ja niitä on aina mahdollista tuottaa loputtomasti erilaisista skenaarioista. Mallinnustulosten merkitys riippuu ennen kaikkea siitä, mihin kysymyksiin ne tuovat vastauksia. Mallinnusmahdollisuuksien runsaus kuitenkin havainnollistaa kemian näkökulmasta tarkastelusta hyötyvien ympäristö- ja

terveysturvallisuuskysymysten suurta joukkoa.

Erilaisia käyttöalueita tarkemmin arvioidessa voitiin osoittaa menetelmien hyvä soveltuvuus kemikaalionnettomuuksiin, jotka kuitenkin ovat turvallisuustekniikan kehityksen myötä muuttuneet varsin harvinaisiksi. Kehitetyn tyyppisillä menetelmillä vaikuttaisi olevan hyvät edellytykset soveltamiseen niin turvallisuuskuin rakennustekniikassakin, mutta tämän vahvistamiseksi olisi tarpeen tarkastella perusteellisemmin autenttisia käyttötapaesimerkkejä näiltä aloilta. Fugasiteettimallien rakenne soveltuu hyvin erilaisten uudentyyppisten ilmiöiden kuvaamiseen ja tutkimiseen, ja tätä piirrettä hyödyntävä uudempien haitta-aineiden tutkimus jatkuu rinnakkaisessa väitöskirjaprojektissa. Näiden, samoin kuin useiden muidenkin käyttökohteiden kannalta keskeinen pyrkimys on maailman ilmiöiden karakterisointi kemikaalien massatasapainon kautta tarkasteltavaksi. Kuten näytetty, tämä kytkeytyy olennaisesti myös lukion kemianopetuksen sisältöihin. Toisaalta massatasapainoa vaikeammin laskennallisesti kuvattavia ovat monimutkaisten luonnonympäristöjen pitoisuusvaihtelut. Mahdollisuus rajata ja rakentaa juuri halutunkaltainen ympäristö tutkittavaksi helpottaa kuitenkin erilaisten muuttujien vaihtelun pitämistä hallitulla tasolla.

Mikäli kemiallisia yhdisteitä tarkastellaan mallintamalla maapallon kantokyvyn rajojen näkökulmasta, kemikaalien määrää koskeviin kysymyksiin pystytään vastaamaan melko hyvin, ja myös näiden sijainnista saadaan mallintamalla kohtalaisen luotettavaa tietoa. "Kuinka paljon on liikaa" on kuitenkin kysymys, johon ympäristökohtalomalli ei vastaa, ja johon sen sijaan löydetään erilaisia vastauksia riippuen siitä, millaisia menetelmiä arviointiin käytetään. Ekotoksikologia saattaa tuottaa tulokseksi lukuarvon, joka on suurempi kuin mihin etiikan, estetiikan tai yleisen mielipiteen perusteella päädyttäisiin.

Kirjallisuus

- [1] Tuomas MA Nurmi, Toni K Kiljunen ja Juha S Knuutinen: *A fugacity model assessment of ibuprofen, diclofenac, carbamazepine, and their transformation product concentrations in an aquatic environment*. Environmental Science and Pollution Research, 26(1):328–341, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-3485-x>.
- [2] Tuomas Nurmi: *Kemikaalien ympäristökohtalon mallintaminen*. Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, 2016. <https://jyx.jyu.fi/dspace/handle/123456789/50916>.
- [3] Tampereen korkeakouluyhteisö: *Innovaatioiden uusi aikakausi: ”Sytytämme pieniä tulipaloja tieteen rajapinnoille”*. Kauppalehti, 2020. <https://studio.kauppalehti.fi/studiovieras/tuni-innovaatioiden-uusi-aikakausi-sytytamme-pienia-tulipaloja-tieteen-rajapinnoille>, 4.5.2021.
- [4] T.E. Acree ja M.R. McLellan: *Flavor Components and Quality Attributes*. Teoksessa Donald L. Downing (toimittaja): *Processed Apple Products*. Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 1989.
- [5] Johan Rockström, Will Steffen, Kevin Noone, Åsa Persson, F. Stuart Chapin, Eric Lambin, Timothy M. Lenton, Marten Scheffer, Carl Folke, Hans Joachim Schellnhuber, Björn Nykvist, Cynthia A. de Wit, Terry Hughes, Sander van der Leeuw, Henning Rodhe, Sverker Sörlin, Peter K. Snyder, Robert Costanza, Uno Svedin, Malin Falkenmark, Louise Karlberg, Robert W. Corell, Victoria J. Fabry, James Hansen, Brian Walker, Diana Liverman, Katherine Richardson, Paul Crutzen ja Jonathan Foley: *Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity*. Ecology and Society, 14(2), 2009. <http://www.jstor.org/stable/26268316>.
- [6] Daniel W. O’Neill, Andrew L. Fanning, William F. Lamb ja Julia K. Steinberger: *A good life for all within planetary boundaries*. Nature Sustainability, 1(2):88–95, 2018. <https://dx.doi.org/10.1038/s41893-018-0021-4>.
- [7] Linn M. Persson, Magnus Breitholtz, Ian T. Cousins, Cynthia A. de Wit, Matthew MacLeod ja Michael S. McLachlan: *Confronting Unknown Planetary Boundary Threats from Chemical Pollution*. Environmental Science & Technology, 47(22):12619–12622, 2013. <https://dx.doi.org/10.1021/es402501c>.
- [8] Miriam L. Diamond, Cynthia A. de Wit, Sverker Molander, Martin Scheringer, Thomas Backhaus, Rainer Lohmann, Rickard Arvidsson, Åke Bergman, Michael Hauschild, Ivan Holoubek, Linn Persson, Noriyuki Suzuki, Marco Vighi ja Cornelius Zetzsch: *Exploring the planetary boundary for chemical pollution*. Environment International, 78:8–15, 2015. <https://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.02.001>.

- [9] Donald Mackay: *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. CRC Press, Florida, USA, 2. painos, 2001.
- [10] Qun Zheng, Deqiang Qin, Liupeng Yang, Benju Liu, Sukun Lin, Qianli Ma ja Zhixiang Zhang: *Dissipation and distribution of difenoconazole in bananas and a risk assessment of dietary intake*. Environmental Science and Pollution Research, 27(13):15365–15374, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08030-w>.
- [11] Mahesh Jayaweera, Hasini Perera, Nilanthi Bandara, Gimhani Danushika, Buddhika Gunawardana, Chandani Somaratne, Jagath Manatunge, Kasun Zoysa ja Thilini Thathsara: *Migration of phthalates from PET water bottle in events of repeated uses and associated risk assessment*. Environmental Science and Pollution Research, 27(31):39149–39163, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-09925-4>.
- [12] Atul Kumar, Jatinder Paul Singh Gill, Jasbir Singh Bedi ja Amit Kumar: *Pesticide residues in Indian raw honeys, an indicator of environmental pollution*. Environmental Science and Pollution Research, 25(34):34005–34016, 2018. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-3312-4>.
- [13] Anni Hartikainen, Pasi Yli-Pirilä, Petri Tiitta, Ari Leskinen, Miika Kortelainen, Jürgen Orasche, Jürgen Schnelle-Kreis, Kari EJ Lehtinen, Ralf Zimmermann, Jorma Jokiniemi ja Olli Sippula: *Volatile organic compounds from logwood combustion: emissions and transformation under dark and photochemical aging conditions in a smog chamber*. Environmental Science & Technology, 52(8):4979–4988, 2018. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b06269>.
- [14] Neda Mollakhalili-Meybodi, Nasim Khorshidian, Amene Nematollahi ja Masoumeh Arab: *Acrylamide in bread: a review on formation, health risk assessment, and determination by analytical techniques*. Environmental Science and Pollution Research, 28(13):15627–15645, 2021. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-021-12775-3>.
- [15] R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa ja I. Kurki-Suonio (toimittajat): *Poltto ja palaminen*. Teknillistieteelliset akatemioiden julkaisut, Helsinki, 2002.
- [16] Dick de Zwart ja Leo Posthuma: *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>.
- [17] Keegan A Hicks, Meghan LM Fuzzen, Emily K McCann, Maricor J Arlos, Leslie M Bragg, Sonya Kleywegt, Gerald R Tetreault, Mark E McMaster ja Mark R Servos: *Reduction of intersex in a wild fish population in response to major municipal wastewater treatment plant upgrades*. Environmental Science & Technology, 51(3):1811–1819, 2017. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b05370>.
- [18] Hossein Mehdi, Samantha C Lau, Caitlyn Synyshyn, Matthew G Salena, Erin S McCallum, Melissa N Muzzatti, Jennifer E Bowman, Kyle Mataya, Leslie M Bragg, Mark R Servos, Karen A Kidd, Graham R Scott ja Sigal Balshine: *Municipal wastewater as an ecological trap: Effects on fish communities across seasons*. Science of The Total Environment, 759:143430, 2021. <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143430>.
- [19] AT Lebedev, OV Polyakova, DM Mazur, MA Bol'shov ja IF Seregina: *Estimation of contamination of atmosphere of Moscow in winter*. Journal of Analytical Chemistry, 67(14):1039–1049, 2012. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934812140079>.
- [20] AT Lebedev, OV Polyakova, DM Mazur, VB Artaev, I Canet, A Lallement, M Vaitilingom, Laurent Deguillaume ja A M Delort: *Detection of semi-volatile compounds in cloud waters by GC×GC-TOF-MS. Evidence of phenols and phthalates as priority pollutants*. Environmental Pollution, 241:616–625, 2018. <https://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.089>.

- [21] Caitlin L Johnson, Elisa Jazan, Sek Won Kong ja Kurt D Pennell: *A two-step gas chromatography-tandem mass spectrometry method for measurement of multiple environmental pollutants in human plasma*. Environmental Science and Pollution Research, sivut 1–14, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10702-6>.
- [22] Griselda González-Cardoso, Janai Monserrat Hernández-Contreras, Brenda Liz Valle-Hernández, Adolfo Hernández-Moreno, Naxieli Santiago-De la Rosa, Rocío García-Martínez ja Violeta Mugica-Álvarez: *Toxic atmospheric pollutants from crematoria ovens: characterization, emission factors, and modeling*. Environmental Science and Pollution Research, 27(35):43800–43812, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10314-0>.
- [23] DM Mazur, OV Polyakova, VB Artaev ja AT Lebedev: *Novel pollutants in the Moscow atmosphere in winter period: Gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry study*. Environmental Pollution, 222:242–250, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.049>.
- [24] Marjeta Česen, David Heath, Marko Krivec, Janez Košmrlj, Tina Kosjek ja Ester Heath: *Seasonal and spatial variations in the occurrence, mass loadings and removal of compounds of emerging concern in the Slovene aqueous environment and environmental risk assessment*. Environmental Pollution, 242:143–154, 2018. <https://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.052>.
- [25] Stanley E. Manahan: *Environmental Chemistry*. CRC Press, Florida, USA, 6. painos, 1994.
- [26] Dik van de Meent: *Modelling intercompartment transfer of pollutants: the case of lead*. Science of The Total Environment, 90:41–54, 1990. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90184-V](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(90)90184-V).
- [27] M Hoch: *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).
- [28] David A Hofmann, Michael J Burke ja Dov Zohar: *100 years of occupational safety research: From basic protections and work analysis to a multilevel view of workplace safety and risk*. Journal of Applied Psychology, 102(3):375, 2017. <https://dx.doi.org/10.1037/apl0000114>.
- [29] Christina E Cowan-Ellsberry, Michael S McLachlan, Jon A Arnot, Matthew MacLeod, Thomas E McKone ja Frank Wania: *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.
- [30] René P Schwarzenbach, Philip M Gschwend ja Dieter M Imboden: *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2. painos, 2003.
- [31] *Valtioneuvoston asetus keskisuurten energiantuotantoyksiköiden ja -laitosten ympäristönsuojeluvaatimuksista 1065/2017*.
- [32] John Timbrell: *Principles of Biochemical Toxicology*. CRC Press, Lontoo, Yhdistynyt kuningaskunta, 3. painos, 2000.
- [33] Rainer Lohmann, Knut Breivik, Jordi Dachs ja Derek Muir: *Global fate of POPs: current and future research directions*. Environmental Pollution, 150(1):150–165, 2007. <https://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>.
- [34] Kathrin Fenner, Martin Scheringer, Matthew MacLeod, Michael Matthies, Thomas McKone, Maximilian Stroebe, Andreas Beyer, Mark Bonnell, Anne Christine Le Gall, Jörg Klasmeier, Donald Mackay, Dik van de Meent, David Pennington, Bernd Scharenberg,

- Noriyuki Suzuki ja Frank Wania: *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>.
- [35] Jaana Koistinen, Jaakko Paasivirta, Mirja Suonperä ja Heikki Hyvärinen: *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>.
- [36] Jaana Koistinen, Sirpa Herve, Raija Paukku, Mirja Lahtiperä ja Jaakko Paasivirta: *Chloroaromatic pollutants in mussels incubated in two Finnish watercourses polluted by industry*. Chemosphere, 34(12):2553–2569, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00099-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00099-4).
- [37] Tiina Rantio ja Jaakko Paasivirta: *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).
- [38] *Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) - Texts and annexes*, 2018. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP-CONVTEXT-2017.English.pdf>, 4.5.2021.
- [39] *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetukset 1907/2006 kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista*. Euroopan unionin virallinen lehti L 136, 2007.
- [40] *Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY yhteisön vesipolitiikan puitteista*. Euroopan yhteisöjen virallinen lehti L 327, 2000.
- [41] Jaakko Paasivirta ja Seija Sinkkonen: *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>.
- [42] Rolf Herzig, Nina Lohmann ja Reto Meier: *Temporal change of the accumulation of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lichens in Switzerland between 1995 and 2014*. Environmental Science and Pollution Research, 26(11):10562–10575, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-04236-9>.
- [43] Jing O Cheng, Kon Kee Liu ja Fung Chi Ko: *Environmental assessment of persistent organic pollutants in surface sediments of the Danshui River basin, Taipei, Taiwan*. Environmental Science and Pollution Research, 27(35):44165–44176, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10315-z>.
- [44] R Airaksinen, A Hallikainen, P Rantakokko, P Ruokojärvi, P J Vuorinen, R Parmanne, M Verta, J Mannio ja H Kiviranta: *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>.
- [45] Tamara Kukharchyk, Petra Přibyllová ja Vladimir Chernyuk: *Polybrominated diphenyl ethers in plastic waste of electrical and electronic equipment: a case study in Belarus*. Environmental Science and Pollution Research, 27(25):32116–32123, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-09670-8>.
- [46] Frank Wania ja Chandrasagar B Dugani: *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. <https://dx.doi.org/10.1002/etc.5620220610>.

- [47] Shigeo Fujii, Chongrak Polprasert, Shuhei Tanaka, Nguyen Pham Hong Lien ja Yong Qiu: *New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds—a review paper*. Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA, 56(5):313–326, 2007. <https://dx.doi.org/10.2166/aqua.2007.005>.
- [48] Zhanyun Wang, Jamie C DeWitt, Christopher P Higgins ja Ian T Cousins: *A never-ending story of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs)?* Environmental Science & Technology, 51(5):2508–2518, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806>.
- [49] Jonas Margot, Luca Rossi, David A Barry ja Christof Holliger: *A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Water, 2(5):457–487, 2015. <https://doi.org/10.1002/wat2.1090>.
- [50] Nurmin Bolong, AF Ismail, Mohd Razman Salim ja T Matsuura: *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. Desalination, 239(1-3):229–246, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- [51] Alexandra Müller, Heléne Österlund, Jiri Marsalek ja Maria Viklander: *The pollution conveyed by urban runoff: a review of sources*. Science of The Total Environment, 709:136125, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136125>.
- [52] Pawel Krzeminski, Maria Concetta Tomei, Popi Karaolia, Alette Langenhoff, C. Marisa R. Almeida, Ewa Felis, Fanny Gritten, Henrik Rasmus Andersen, Telma Fernandes, Celia M. Manaia, Luigi Rizzo ja Despo Fatta-Kassinos: *Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review*. Science of The Total Environment, 648:1052–1081, 2019. <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.130>.
- [53] Jonas Margot, Cornelia Kienle, Anoj's Magnet, Mirco Weil, Luca Rossi, Luiz Felipe De Alencastro, Christian Abegglen, Denis Thonney, Nathalie Chèvre, Michael Schärer ja D A Barry: *Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?* Science of The Total Environment, 461:480–498, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>.
- [54] MI Vasquez, A Lambrianides, M Schneider, K Kümmerer ja D Fatta-Kassinos: *Environmental side effects of pharmaceutical cocktails: what we know and what we should know*. Journal of Hazardous Materials, 279:169–189, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.069>.
- [55] Andreas Kortenkamp: *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>.
- [56] Reyaz Hassan Mir, Gifty Sawhney, Faheem Hyder Pottoo, Roohi Mohi-ud din, Sreedhar Madishetti, Sanjay M. Jachak, Zabeer Ahmed ja Mubashir Hussain Masoodi: *Role of environmental pollutants in Alzheimer's disease: a review*. Environmental Science and Pollution Research, 27(36):44724–44742, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-09964-x>.
- [57] Xiaohui Xu, Sandie Uyen Ha ja Rakshya Basnet: *A review of epidemiological research on adverse neurological effects of exposure to ambient air pollution*. Frontiers in Public Health, 4:157, 2016. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2016.00157>.
- [58] Seyyed Alireza Mousavi ja Farank Khodadoost: *Effects of detergents on natural ecosystems and wastewater treatment processes: a review*. Environmental Science and Pollution Research, 26(26):26439–26448, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05802-x>.

- [59] Tanita Pescatore, Luisa Patrolecco, Ludovica Rolando, Francesca Spataro, Jasmin Rauseo, Paola Grenni, Nicoletta Ademollo ja Anna Barra Caracciolo: *Co-presence of the anionic surfactant sodium lauryl ether sulphate and the pesticide chlorpyrifos and effects on a natural soil microbial community*. Environmental Science and Pollution Research, 27(25):30987–30997, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08840-y>.
- [60] Peter McClean ja William Ross Hunter: *17 α -ethynylestradiol (EE2) limits the impact of ibuprofen upon respiration by streambed biofilms in a sub-urban stream*. Environmental Science and Pollution Research, 27(29):37149–37154, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10096-5>.
- [61] Thomas A Ternes: *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Research, 32(11):3245–3260, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2).
- [62] Mervyn L Richardson ja Judith M Bowron: *The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment*. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 37(1):1–12, 1985. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>.
- [63] Kevin C Jones ja P de Voogt: *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).
- [64] Paola Verlicchi, M Al Aukidy ja Elena Zambello: *Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review*. Science of The Total Environment, 429:123–155, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>.
- [65] Anna Lena Rehr, Oksana Golovko, Lutz Ahrens ja Stephan Köhler: *Spatial and seasonal trends of organic micropollutants in Sweden's most important drinking water reservoir*. Chemosphere, 249:126168, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126168>.
- [66] Alistair K Brown ja Charles S Wong: *Current trends in environmental analysis of human metabolite conjugates of pharmaceuticals*. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 5:8–17, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.01.002>.
- [67] Takashi Azuma, Mao Ishida, Kanae Hisamatsu, Ayami Yunoki, Kana Otomo, Mari Kunitou, Mai Shimizu, Kaori Hosomaru, Shiori Mikata ja Yoshiki Mino: *A method for evaluating the pharmaceutical deconjugation potential in river water environments*. Chemosphere, 180:476–482, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.040>.
- [68] Eleni N Evgenidou, Ioannis K Konstantinou ja Dimitra A Lambropoulou: *Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review*. Science of The Total Environment, 505:905–926, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>.
- [69] D Fatta-Kassinos, MI Vasquez ja K Kümmerer: *Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes—degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency*. Chemosphere, 85(5):693–709, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.082>.
- [70] Mayana Karoline Fontes, Luciane Alves Maranhão ja Camilo Dias Seabra Pereira: *Review on the occurrence and biological effects of illicit drugs in aquatic ecosystems*. Environmental Science and Pollution Research, 27(25):30998–31034, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08375-2>.

- [71] Christine Vatovec, Patrick Phillips, Emily Van Wagoner, Tia Marie Scott ja Edward Furlong: *Investigating dynamic sources of pharmaceuticals: Demographic and seasonal use are more important than down-the-drain disposal in wastewater effluent in a University City setting*. *Science of The Total Environment*, 572:906–914, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.199>.
- [72] Tamás Tettamanti ja István Varga: *Mobile phone location area based traffic flow estimation in urban road traffic*. *Advances in Civil and Environmental Engineering*, 1(1):1–15, 2014.
- [73] Elijah Ngumba, Anthony Gachanja ja Tuula Tuhkanen: *Occurrence of selected antibiotics and antiretroviral drugs in Nairobi River Basin, Kenya*. *Science of The Total Environment*, 539:206–213, 2016. <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.139>.
- [74] Elijah Ngumba, Päivi Kosunen, Anthony Gachanja ja Tuula Tuhkanen: *A multiresidue analytical method for trace level determination of antibiotics and antiretroviral drugs in wastewater and surface water using SPE-LC-MS/MS and matrix-matched standards*. *Analytical Methods*, 8:6720–6729, 2016. <https://dx.doi.org/10.1039/C6AY01695B>.
- [75] Louise Chow, Liette Waldron ja Michael Gillings: *Potential impacts of aquatic pollutants: sub-clinical antibiotic concentrations induce genome changes and promote antibiotic resistance*. *Frontiers in Microbiology*, 6:803, 2015. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00803>.
- [76] Allison Veach, Melody J Bernot ja James K Mitchell: *The influence of six pharmaceuticals on freshwater sediment microbial growth incubated at different temperatures and UV exposures*. *Biodegradation*, 23(4):497–507, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10532-011-9528-3>.
- [77] Lucia Bírošová, Kristína Lépesová, Roman Grabic ja Tomáš Mackuľak: *Non-antimicrobial pharmaceuticals can affect the development of antibiotic resistance in hospital wastewater*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(12):13501–13511, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-07950-x>.
- [78] Albert A Koelmans, Adil Bakir, G Allen Burton ja Colin R Janssen: *Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies*. *Environmental Science & Technology*, 50(7):3315–3326, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>.
- [79] Bernd Nowack, Mohamed Baalousha, Nikolaus Bornhöft, Qasim Chaudhry, Geert Cornelis, Jane Cotterill, Andreas Gondikas, Martin Hassellöv, Jamie Lead, Denise M Mitrano, Frank von der Kammer ja Tim Wontner-Smith: *Progress towards the validation of modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials by analytical measurements*. *Environmental Science: Nano*, 2(5):421–428, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5EN00100E>.
- [80] Antonia Praetorius, Martin Scheringer ja Konrad Hungerbühler: *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>.
- [81] Esko Pääkkönen: *Polymeerimateriaalit: muovit ja kumit*. Teoksessa Erkki Ihalainen, Kalevi Aaltonen, Mauri Aromäki ja Pentti Sihvonen (toimittajat): *Valmistustekniikka*. Otatieto / Gaudeamus, Helsinki, 14. painos, 2011.
- [82] Cecilia Muriuki, Pius Kairigo, Patrick Home, Elijah Ngumba, James Raude, Anthony Gachanja ja Tuula Tuhkanen: *Mass loading, distribution, and removal of antibiotics and antiretroviral drugs in selected wastewater treatment plants in Kenya*.

- Science of The Total Environment, 743:140655, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140655>.
- [83] Susan A Csiszar, Miriam L Diamond ja Louis J Thibodeaux: *Modeling urban films using a dynamic multimedia fugacity model*. Chemosphere, 87(9):1024–1031, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.044>.
- [84] Silvia Pugliese, Malte Frydenlund Jespersen, Jakob Boyd Pernov, Justin Shenolikar, Jesper Nygaard, Ole John Nielsen ja Matthew S Johnson: *Chemical analysis and origin of the smell of line-dried laundry*. Environmental Chemistry, 17(5):355–363, 2020. <https://doi.org/10.1071/EN19206>.
- [85] Jianming Lin, Jennifer N. Apell, Kristopher McNeill, Matthew Emberger, Valerie Ciurulo ja Sylvia Gimeno: *A streamlined workflow to study direct photodegradation kinetic and transformation products for persistence assessment of a fragrance ingredient in natural waters*. Environmental Science: Processes & Impacts, 21:1713–1721, 2019. <https://dx.doi.org/10.1039/C9EM00300B>.
- [86] Marinel la Farré, Sandra Pérez, Lina Kantiani ja Damià Barceló: *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*. Trends in Analytical Chemistry, 27(11):991–1007, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>.
- [87] Erica Donner, Tina Kosjek, Signe Qualmann, Kresten Ole Kusk, Ester Heath, D Michael Revitt, Anna Ledin ja Henrik Rasmus Andersen: *Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products*. Science of The Total Environment, 443:870–876, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.059>.
- [88] Laura E Jacobs, Ryan L Fimmen, Yu Ping Chin, Heath E Mash ja Linda K Weavers: *Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water*. Water Research, 45(15):4449–4458, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.041>.
- [89] Uwe Kunkel ja Michael Radke: *Biodegradation of acidic pharmaceuticals in bed sediments: insight from a laboratory experiment*. Environmental Science & Technology, 42(19):7273–7279, 2008. <https://doi.org/10.1021/es801562j>.
- [90] Petra C Lindholm-Lehto, Heidi S J Ahkola, Juha S Knuutinen ja Sirpa H Herve: *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. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4908-6>.
- [91] Jonna Kuha, Lauri Arvola, Paul C Hanson, Jussi Huotari, Timo Huttula, Janne Juntunen, Marko Järvinen, Kari Kallio, Mirva Ketola, Kirsi Kuoppamäki, Ahti Lepistö, Annalea Lohila, Riku Paavola, Jussi Vuorenmaa, Luke Winslow ja Juha Karjalainen: *Response of boreal lakes to episodic weather-induced events*. Inland Waters, 6(4):523–534, 2016. <https://doi.org/10.1080/IW-6.4.886>.
- [92] Uta Ulrich, Jens Lange, Matthias Pfannerstill, Lukas Loose ja Nicola Fohrer: *Hydrological tracers, the herbicide metazachlor and its transformation products in a retention pond during transient flow conditions*. Environmental Science and Pollution Research, 26(26):26706–26720, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05815-6>.
- [93] Clarissa Glaser, Marc Schwientek ja Christiane Zarfl: *Designing field-based investigations of organic micropollutant fate in rivers*. Environmental Science and Pollution Research, 26(28):28633–28649, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-06058-1>.
- [94] Niina M Vieno, Tuula Tuhkanen ja Leif Kronberg: *Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water*. Environmental Science & Technology, 39(21):8220–8226, 2005. <https://doi.org/10.1021/es051124k>.

- [95] SDW Comber, MJ Gardner ja B Ellor: *Seasonal variation of contaminant concentrations in wastewater treatment works effluents and river waters*. Environmental Technology, 41(21):2716–2730, 2020. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1579872>.
- [96] Jesse Shen, Shirley Anne Smyth, Ronald Droste ja Danaëlle Delàge: *Variability of release rate of flame retardants in wastewater treatment plants*. Environmental Science and Pollution Research, 25(34):34740–34752, 2018. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-3403-2>.
- [97] Euroopan kemikaalivirasto: *Restricting hazardous chemicals protects millions of Europeans from serious diseases ECHA/NR/21/09*, 2021. <https://echa.europa.eu/-/restricting-hazardous-chemicals-protects-millions-of-europeans-from-serious-diseases>, 4.5.2021.
- [98] Petra C Lindholm-Lehto, Heidi SJ Ahkola, Juha S Knuutinen, Jaana Koistinen, Kirsti Lahti, Heli Vahtera ja Sirpa H Herve: *Suitability of passive sampling for the monitoring of pharmaceuticals in Finnish surface waters*. Environmental Science and Pollution Research, 23(18):18043–18054, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6778-y>.
- [99] Katrin Vorkamp, Lisbeth Odsbjerg, Majbrith Langeland ja Philipp Mayer: *Utilizing the partitioning properties of silicone for the passive sampling of polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air*. Chemosphere, 160:280–286, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.054>.
- [100] Jakub Urík ja Branislav Vrana: *An improved design of a passive sampler for polar organic compounds based on diffusion in agarose hydrogel*. Environmental Science and Pollution Research, 26(15):15273–15284, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-04843-6>.
- [101] Leire Mijangos, Otsalar Urain, Leire Ruiz-Rubio, Haizea Ziarrusta, Maitane Olivares, Olatz Zuloaga, Ailette Prieto ja Nestor Etxebarria: *Short-term stability assessment for the analysis of emerging contaminants in seawater*. Environmental Science and Pollution Research, 26(23):23861–23872, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05172-4>.
- [102] Daniel C. Harris: *Quantitative Chemical Analysis*. W.H. Freeman and Company, New York, USA, 8. painos, 2010.
- [103] Emily E Burns, Laura J Carter, Dana W Kolpin, Jane Thomas-Oates ja Alistair BA Boxall: *Temporal and spatial variation in pharmaceutical concentrations in an urban river system*. Water Research, 137:72–85, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.066>.
- [104] Veerle Gevaert, Frederik Verdonck, Lorenzo Benedetti, Webbey De Keyser ja Bernard De Baets: *Evaluating the usefulness of dynamic pollutant fate models for implementing the EU Water Framework Directive*. Chemosphere, 76(1):27–35, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.046>.
- [105] Matthew MacLeod, Harald von Waldow, Pascal Tay, James M Armitage, Henry Wöhrnschimmel, William J Riley, Thomas E McKone ja Konrad Hungerbühler: *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>.
- [106] Nerantzis Kazakis, Konstantinos Chalikakis, Naomi Mazzilli, Chloé Ollivier, Antonios Manakos ja Konstantinos Voudouris: *Management and research strategies of karst aquifers in Greece: Literature overview and exemplification based on hydrodynamic modeling and vulnerability assessment of a strategic karst aquifer*. Science of the Total Environment, 643:592–609, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.184>.

- [107] Sarah Letsinger, Paul Kay, Sara Rodríguez-Mozaz, Marta Villagrassa, Damià Barceló ja Jeanette M Rotchell: *Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals in UK estuaries*. Science of The Total Environment, 678:74–84, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.182>.
- [108] Michael Radke ja Michael P Maier: *Lessons learned from water/sediment-testing of pharmaceuticals*. Water Research, 55:63–73, 2014. <https://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.012>.
- [109] Peter Bartels ja Wolf von Tümpling: *Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters*. Science of The Total Environment, 374(1):143–155, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.039>.
- [110] Markus M Ulrich, Stephan R Mueller, Heinz P Singer, Dieter M Imboden ja René P Schwarzenbach: *Input and dynamic behavior of the organic pollutants tetrachloroethene, atrazine, and NTA in a lake: a study combining mathematical modeling and field measurements*. Environmental Science & Technology, 28(9):1674–1685, 1994. <http://dx.doi.org/10.1021/es00058a020>.
- [111] Kelly Mayo-Bean ja Maggie Johnson: *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.
- [112] Igor V Tetko, Vsevolod Yu Tanchuk, Tamara N Kasheva ja Alessandro EP Villa: *Estimation of aqueous solubility of chemical compounds using E-state indices*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 41(6):1488–1493, 2001. <https://doi.org/10.1021/ci000392t>.
- [113] Hélène Celle-jeanton, Dimitri Schemberg, Nabaz Mohammed, Frédéric Huneau, Guillaume Bertrand, Véronique Lavastre ja Philippe Le Coustumer: *Evaluation of pharmaceuticals in surface water: Reliability of PECs compared to MECs*. Environment International, 73:10–21, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.015>.
- [114] Donald Mackay: *Finding fugacity feasible*. Environmental Science & Technology, 13(10):1218–1223, 1979. <https://doi.org/10.1021/es60158a003>.
- [115] Knut Breivik ja Frank Wania: *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>.
- [116] Louis J Thibodeaux ja Donald Mackay: *Handbook of Chemical Mass Transport in the Environment*. CRC Press, Florida, USA, 2011.
- [117] Donald Mackay, Antonio Di Guardo, Sally Paterson ja Christina E Cowan: *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>.
- [118] Sisko Loikkanen: *Maija Pohjakallio - Kiertotalouden sankari*. Kemia-Kemi, (5):40–41, 2018.
- [119] Henry Wöhrnschimmel, Matthew MacLeod ja Konrad Hungerbühler: *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>.
- [120] Jaakko Paasivirta, Seija Sinkkonen, Vladimir Nikiforov, Fedor Kryuchkov, Erkki Koehmainen, Katri Laihia, Arto Valkonen ja Manu Lahtinen: *Long-range atmospheric*

- transport of three toxaphene congeners across Europe. Modeling by chained single-box FATEMOD program.* Environmental Science and Pollution Research, 16(2):191–205, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0084-2>.
- [121] Eva Molnar, Gabor Maasz ja Zsolt Pirger: *Environmental risk assessment of pharmaceuticals at a seasonal holiday destination in the largest freshwater shallow lake in Central Europe.* Environmental Science and Pollution Research, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09747-4>.
- [122] Oksana Golovko, Stefan Örn, Mattias Söregård, Kim Frieberg, Winnie Nassazzi, Foon Yin Lai ja Lutz Ahrens: *Occurrence and removal of chemicals of emerging concern in wastewater treatment plants and their impact on receiving water systems.* Science of The Total Environment, 754:142122, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142122>.
- [123] Petra Mersmann, Traugott Scheytt ja Thomas Heberer: *Säulenversuche zum Transportverhalten von Arzneimittelwirkstoffen in der wassergesättigten Zone.* Acta hydrochimica et hydrobiologica, 30(5-6):275–284, 2002. <https://doi.org/10.1002/ahch.200390009>.
- [124] Clair Lacey, Shaik Basha, Anne Morrissey ja John M Tobin: *Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater process streams in Dublin, Ireland.* Environmental Monitoring and Assessment, 184(2):1049–1062, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2020-z>.
- [125] Jonathan Bones, Pavel Nesterenko, Kevin Thomas ja Brett Paull: *Dual gradient LC method for the determination of pharmaceutical residues in environmental samples using a monolithic silica reversed phase column.* International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 86(07):487–504, 2006. <https://doi.org/10.1080/03067310500229635>.
- [126] Jeffrey Alan Ruell, Oksana Tsinman ja Alex Avdeef: *Acid-base cosolvent method for determining aqueous permeability of amiodarone, itraconazole, tamoxifen, terfenadine and other very insoluble molecules.* Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 52(5):561–565, 2004. <https://doi.org/10.1248/cpb.52.561>.
- [127] Laura Ferrando-Climent, Neus Collado, Gianluigi Buttiglieri, Meritxell Gros, Ignasi Rodriguez-Roda, Sara Rodriguez-Mozaz ja Damià Barceló: *Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment.* Science of The Total Environment, 438:404–413, 2012.
- [128] Ernest Marco-Urrea, Miriam Pérez-Trujillo, Teresa Vicent ja Gloria Caminal: *Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by Trametes versicolor.* Chemosphere, 74(6):765–772, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.040>.
- [129] Elena Koumaki, Daniel Mamais ja Constantinos Noutsopoulos: *Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems.* Journal of Hazardous Materials, 323:233–241, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.026>.
- [130] Adamo Fini, Michele Laus, Isabella Orienti ja Vittorio Zecchi: *Dissolution and partition thermodynamic functions of some nonsteroidal anti-inflammatory drugs.* Journal of Pharmaceutical Sciences, 75(1):23–25, 1986. <https://doi.org/10.1002/jps.2600750106>.
- [131] Stefan Trapp ja Michael Matthies: *Dynamik von Schadstoffen - Umweltmodellierung mit CemoS: Eine Einführung.* Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 1996.
- [132] Edgar Hiller ja Martin Šebesta: *Effect of Temperature and Soil pH on the Sorption of Ibuprofen in Agricultural Soil.* Soil and Water Research, 12(2):78–85, 2017. <https://doi.org/10.17221/6/2016-SWR>.

- [133] Jagannathan Madhavan, Franz Grieser ja Muthupandian Ashokkumar: *Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments*. Journal of Hazardous Materials, 178(1-3):202–208, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.064>.
- [134] Sylvester Okhuelegbe Eraga, Mathew Ikhuoria Arhewoh, Rosemary Ngozi Chibuogwu ja Magnus Amara Iwuagwu: *A comparative UV-HPLC analysis of ten brands of ibuprofen tablets*. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 5(10):880–884, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apjtb.2015.06.005>.
- [135] European Committee for Standardization (CEN): *European Standard, Chemical Analyses - Determination of dry matter and water content on a mass basis in sediment, sludge, soil, and waste - Gravimetric method*, 2003.
- [136] Sanghwa Oh, Won Sik Shin ja Hong Tae Kim: *Effects of pH, dissolved organic matter, and salinity on ibuprofen sorption on sediment*. Environmental Science and Pollution Research, 23(22):22882–22889, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7503-6>.
- [137] Arja Palomäki, Heikki Alaja, Juhani Hynynen ja Pekka Sundell: *Pohjois-Päijätteen yhteistarkkailu vuonna 2013*. Nab Labs Oy, 81, 2014.
- [138] Jaakko Paasivirta: *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 A.G. Kungolos, C.A. Brebbia, C.P. Samaras ja V. Popov (toimittajat): *Environmental Toxicology*, sivut 11–21. WIT Press, 2006. <https://doi.org/10.2495/ETOX060021>.
- [139] L J Brandes, H den Hollander ja Dik van de Meent: *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>.
- [140] John Deacon: *Model-view-controller (mvc) architecture*. JOHN DEACON Computer Systems Development, Consulting & Training, 2009. http://www.johndeacon.net/?page_id=263, 4.5.2021.
- [141] Michael Olan: *Unit testing: test early, test often*. Journal of Computing Sciences in Colleges, 19(2):319–328, 2003.
- [142] Miriam L Diamond, David A Priemer ja Neely L Law: *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).
- [143] Anna Palm Cousins: *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>.
- [144] Donald Mackay, Lauren Hughes, David E Powell ja Jaeshin Kim: *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>.
- [145] Tuomas MA Nurmi, Toni K Kiljunen ja Juha S Knuutinen: *Assessing the behaviour of pharmaceuticals and transformation products in a stratified lake using a multimedia fugacity model*. Teoksessa *19th European Meeting on Environmental Chemistry Book of Abstracts*. Association of Chemistry and the Environment, 2018.
- [146] Tuomas J Mattila ja Matti Verta: *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>.

- [147] Damien Johann Bolinius, Matthew MacLeod, Michael S McLachlan, Philipp Mayer ja Annika Jahnke: *A passive dosing method to determine fugacity capacities and partitioning properties of leaves*. Environmental Science: Processes & Impacts, 18(10):1325–1332, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/C6EM00423G>.
- [148] Åke Bergman, Jerrold J Heindel, Susan Jobling, Karen Kidd ja Thomas R Zoeller (toimittajat): *State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012*. Yhdistyneiden kansakuntien ympäristöohjelma (UNEP) ja Maailman terveysjärjestö (WHO), 2013.
- [149] Satu Kuusiola: *Fate and effects of sewage derived estrogens on aquatic ecosystems*. Diplomityö, Oulun yliopisto, Teknillinen tiedekunta, 2017. <http://jultika.oulu.fi/Record/nbnfioulu-201709062802>.
- [150] Jaakko Paasivirta, Seija Sinkkonen, Pirjo Mikkelsen, Tiina Rantio ja Frank Wania: *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).
- [151] Davide Vione, Pratap Reddy Maddigapu, Elisa De Laurentiis, Marco Minella, Marco Pazzi, Valter Maurino, Claudio Minero, Sofia Kouras ja Claire Richard: *Modelling the photochemical fate of ibuprofen in surface waters*. Water Research, 45(20):6725–6736, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.014>.
- [152] ELY-keskus: *Mäntyharjun kemikaalionnettomuuden tilanneseuranta*. <https://www.ely-keskus.fi/mantylharju>, 4.5.2021.
- [153] Paul J. Squillace, James F. Pankow, Nic E. Korte ja John S. Zogorski: *Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether*. Environmental Toxicology and Chemistry, 16(9):1836–1844, 1997. <https://dx.doi.org/10.1002/etc.5620160911>.
- [154] ELY-keskus: *Mäntyharjun kemikaalionnettomuus: MTBE:n pitoisuudet Sarkavedessä alenemassa, ensimmäiset ennusteet valmistuneet ja talousveden jakelu laajenee (Kaakkois-Suomi ja Etelä-Savo)*. <https://www.ely-keskus.fi/-/mantylharjun-kemikaalionnettomuus-mtbe-n-pitoisuudet-sarkavedessa-alenemassa-ensimmaiset-ennusteet-valmistuneet-ja-talousveden-jakelu-laajenee-kaakkois>, 4.5.2021.
- [155] VR Group: *Mäntyharjun ympäristöönnettomuus – vedenkäytön suosituksissa muutos, Pajulammen vettä voi käyttää normaalisti*. [https://www.vrgroup.fi/fi/vrgroup/uutishuone/uutiset-ja-tiedotteet/mantylharjun-ymparistoonnettomuus-vedenkayton-suosituksissa-muutos-pajulammen-vetta-voi-kayttaa-normaalisti-120620201131](https://www.vrgroup.fi/fi/vrgroup/ uutishuone/uutiset-ja-tiedotteet/mantylharjun-ymparistoonnettomuus-vedenkayton-suosituksissa-muutos-pajulammen-vetta-voi-kayttaa-normaalisti-120620201131), 4.5.2021.
- [156] ELY-keskus: *Mäntyharjun kemikaalionnettomuuden ympäristövaikutusten seurannassa uusia tuloksia - haitta-ainepitoisuudet nousussa, vaikutusalue laajenee*. <https://www.ely-keskus.fi/-/mantylharjun-kemikaalionnettomuuden-ymparistovaikutusten-seurannassa-uuksia-tuloksia-haitta-ainepitoisuudet-nousussa-vaikutusalue-laajenee-etela-savo>, 4.5.2021.
- [157] ELY-keskus: *Mäntyharjun kemikaalionnettomuus - MTBE-pitoisuudet vakiintuneet alhaiselle tasolle, veden käyttösuosituksia muutettu*. <https://www.ely-keskus.fi/-/mantylharjun-kemikaalionnettomuus-mtbe-pitoisuudet-vakiintuneet-alhaiselle-tasolle-veden-kayttosuosituksia-muutettu-etela-savo-kaakkois-suomi>, 4.5.2021.
- [158] *Ympäristöministeriön asetus 1009/2017 uuden rakennuksen sisäilmastosta ja ilmanvaihdosta*, 2017.
- [159] Miia Pitkäranta (toimittaja): *Rakennuksen kosteus- ja sisäilmatekninen kuntotutkimus*. Helsinki: Ympäristöministeriö, 2016.

- [160] Panu Harmo ja Raimo Mikkola: *Uudet menetelmät paljastavat ongelma-aineet ajoissa*. Rakennustekniikka, (4):31–33, 2018.
- [161] Rémi Béranger, Elise Billoir, John R. Nuckols, Jeffrey Blain, Maurice Millet, Marie Laure Bayle, Bruno Combourieu, Thierry Philip, Joachim Schüz ja Beatrice Fervers: *Agricultural and domestic pesticides in house dust from different agricultural areas in France*. Environmental Science and Pollution Research, 26(19):19632–19645, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05313-9>.
- [162] Claeris Oy: *Claeris-käsittely*. <https://www.claeris.fi/claeris-kasittely>, 4.5.2021.
- [163] Teknos Oy: *Teknos lanseeraa kaksi sisäilmaa puhdistavaa maalia – ainutlaatuinen maali sitoo ilmasta aldehydejä*. <https://www.teknos.com/fi-FI/uutiset/2021/teknos-lanseeraa-kaksi-sisailmaa-puhdistavaa-maaliala>, 4.5.2021.
- [164] Bhavya Bhargava, Sandeep Malhotra, Anjali Chandel, Anjali Rakwal, Rachit Raghav Kashwap ja Sanjay Kumar: *Mitigation of indoor air pollutants using Areca palm potted plants in real-life settings*. Environmental Science and Pollution Research, 28(7):8898–8906, 2021. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-11177-1>.
- [165] Ke Tsung Han ja Li Wen Ruan: *Effects of indoor plants on air quality: a systematic review*. Environmental Science and Pollution Research, 27(14):16019–16051, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08174-9>.
- [166] Farzad Davardoost ja Davood Kahforoushan: *Evaluation and investigation of the effects of ventilation layout, rate, and room temperature on pollution dispersion across a laboratory indoor environment*. Environmental Science and Pollution Research, 26(6):5410–5421, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3977-8>.
- [167] Miao Guo, Wei Yu, Sheng Zhang, Han Wang ja Shen Wei: *A numerical model predicting indoor volatile organic compound Volatile Organic Compounds emissions from multiple building materials*. Environmental Science and Pollution Research, 27(1):587–596, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-06890-5>.
- [168] Heli Laasonen: *Remontoinnin aikaisten terveysthaittojen riskinarviointi - Ohjeistus viranomaisille*. Lopputyö, rakennusten terveysthaintuntijoiden koulutus, Itä-Suomen yliopisto / Helsingin yliopisto, 2013.
- [169] Lauri Miettinen: *Täydellistä kotia uhkaa purkutuomio – Terttu Aallon yllätyksiä tuottanut talo kärsii myrkyistä, jota voi löytyä jopa yli sadasta tuhannesta pientalosta*, Yle MOT, 2020. <https://yle.fi/uutiset/3-11739225>, 4.5.2021.
- [170] National Institutes of Health (NIH): *Phenanthrene | C14H10 - PubChem*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenanthrene>, 4.5.2021.
- [171] National Institutes of Health (NIH): *Benzo[a]pyrene | C20H12 - PubChem*. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzo_a_pyrene, 4.5.2021.
- [172] Työterveyslaitos: *Näytteenotto-ohje: polyykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) materiaalinäytteistä*. <https://www.ttl.fi/service-document/naytteenotto-ohje-polyykliset-aromaattiset-hiilivedyt-pah-materiaalinaytteista>, 4.5.2021.
- [173] Gregory Leonardos, David Kendall ja Nancy Barnard: *Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals*. Journal of the Air Pollution Control Association, 19(2):91–95, 1969. <https://dx.doi.org/10.1080/00022470.1969.10466465>.
- [174] Anna Mari Heikkilä, Mervi Murtonen, Minna Nissilä, Kimmo Virolainen ja Päivi Hämmäläinen: *Riskianalyysien laatu: vaatimukset tilaajalle ja toteuttajalle*. VTT, Tutkimusraportti VTT-R-03718-07, 2007.

- [175] Jordi Dunjó, Vasilis Fthenakis, Juan A. Vilchez ja Josep Arnaldos: *Hazard and operability (HAZOP) analysis. A literature review*. Journal of Hazardous Materials, 173(1):19–32, 2010. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.076>.
- [176] J. Kukkonen, J. Nikmo ja K. Riikonen: *An improved version of the consequence analysis model for chemical emergencies, ESCAPE*. Atmospheric Environment, 150:198–209, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.050>.
- [177] Juraĳ Labovskĳ, Zuzana Švandova, Jozef Markoš ja L’udovıt Jelemenskĳ: *Model-based HAZOP study of a real MTBE plant*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 20(3):230–237, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2007.03.015>.
- [178] Peter O’Neill: *Environmental Chemistry*. CRC Press, 3. painos, 1998.
- [179] Kyosti Riistama, Jorma Laitinen ja Merja Vuori (toimittajat): *Suomen kemianteollisuus*. Chemas Oy, Helsinki, 2005.
- [180] Xueying Ye, Pingya Wang, Yichun Wu, Ying Zhou, Yingfei Sheng ja Kejie Lao: *Microplastic acts as a vector for contaminants: the release behavior of dibutyl phthalate from polyvinyl chloride pipe fragments in water phase*. Environmental Science and Pollution Research, 27(33):42082–42091, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10136-0>.
- [181] Juan Wang, Xinhui Liu ja Guannan Liu: *Sorption behaviors of phenanthrene, nitrobenzene, and naphthalene on mesoplastics and microplastics*. Environmental Science and Pollution Research, 26(12):12563–12573, 2019. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-04735-9>.
- [182] Emma L Teuten, Jovita M Saquing, Detlef RU Knappe, Morton A Barlaz, Susanne Jonsson, Annika Björn, Steven J Rowland, Richard C Thompson, Tamara S Galloway, Rei Yamashita, Daisuke Ochi, Yutaka Watanuki, Charles Moore, Pham Hung Viet, Touch Seang Tana, Maricar Prudente, Ruchaya Boonyatumanond, Mohamad P. Zakaria, Kongsap Akkhavong, Yuko Ogata, Hisashi Hirai, Satoru Iwasa, Kaoruko Mizukawa, Yuki Hagino, Ayako Imamura, Mahua Saha ja Hideshige Takada: *Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526):2027–2045, 2009. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>.
- [183] Hwang Lee, Won Joon Shim ja Jung Hwan Kwon: *Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals*. Science of The Total Environment, 470:1545–1552, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.023>.
- [184] Opetushallitus: *Lukion opetussuunnitelman perusteet 2019*. Määräykset ja ohjeet 2019:2a.
- [185] Opetushallitus: *Laaĳa-alainen osaaminen kemiassa - Tukimateriaali lukion opetussuunnitelman perusteisiin 2019*. <https://www.oph.fi/fi/koulutus-ja-tutkinnot/fysiikan-ja-kemian-lops-tukimateriaalit>, 4.5.2021.
- [186] Biologian ja maantieteen opettajien liitto BMOL ry:n edustajat ja lukion uusien opetussuunnitelman perusteiden laadinnassa mukana olleet ainetyoryhmat: *Lukion opetussuunnitelman perusteiden 2019 biologian moduuleiden sisältöjen tarkastelua*. <https://www.oph.fi/fi/koulutus-ja-tutkinnot/biologian-ja-maantieteen-lops-tukimateriaalit>, 4.5.2021.
- [187] Matemaattisten Aineiden Opettajien Liitto MAOL ry:n edustajat ja Lukion opetussuunnitelman perusteiden 2019 laadinnassa mukana olleen ainetyoryhman jäsenet: *Lukion opetussuunnitelman perusteiden 2019 kemian moduuleiden sisältöjen tarkastelua*. <https://www.oph.fi/fi/koulutus-ja-tutkinnot/fysiikan-ja-kemian-lops-tukimateriaalit>, 4.5.2021.

- [188] Tuomas M A Nurmi ja Juha H Siitonen: *Upper Secondary School and University Level Students' Perceptions of Extractions in Context: Experiences from a Simple Laboratory Experiment*. 2021.
- [189] Tuomas Nurmi, Piia Parviainen, Otto Virkkula ja Anna-Leena Kähkönen: *LUMA2020 – Inquiring and Innovating Together in Central Finland*. Teoksessa Martin Rusek, Martina Tóthová ja Karel Vojříř (toimittajat): *Project-based Education and Other Activating Strategies in Science Education XVIII*. Charles University, Faculty of Education, 2021.
- [190] John K. Gilbert: *On the Nature of "Context" in Chemical Education*. International Journal of Science Education, 28(9):957–976, 2006. <https://dx.doi.org/10.1080/09500690600702470>.
- [191] Piia Nuora ja Jouni Väliisaari: *Kitchen chemistry course for chemistry education students: influences on chemistry teaching and teacher education – a multiple case study*. Chemistry Teacher International, 2(1):20180021. <https://dx.doi.org/10.1515/cti-2018-0021>.
- [192] Alex H Johnstone: *Why is science difficult to learn? Things are seldom what they seem*. Journal of Computer Assisted Learning, 7(2):75–83, 1991.
- [193] Vicente Talanquer: *Macro, submicro, and symbolic: the many faces of the chemistry "triplet"*. International Journal of Science Education, 33(2):179–195, 2011.
- [194] US EPA: *Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11*. 2012.
- [195] Ympäristöhallinto: *Ympäristövaikutusten arviointi*. <https://www.ymparisto.fi/yva>, 4.5.2021.
- [196] Sari Kauppi, John Bachér, Sirpa Laitinen, Hannu Kiviranta, Kati Suomalainen, Topi Turunen, Petrus Kautto, Jaakko Mannio, Milja Räisänen, Katri Lautala, Simo Porras, Tiina Rantio, Jani Salminen, Tiina Santonen, Timo Seppälä, Tuuli Teittinen ja Margareta Wahlström: *Kestävä ja turvallinen kiertotalous - Selvitys POP-yhdisteiden ja SVHC-aineiden hallinnasta kiertotaloudessa*. Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 2019:58, 2019. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-287-787-1>.
- [197] Kari Ylivainio, Lauri Äystö, Päivi Fjäder, Kimmo Suominen, Alma Lehti, Noora Perkola, Jukka Ranta, Päivi Meriläinen, Ville Välttilä ja Eila Turtola: *Jätevesilietteen pitkäkestoinen fosforilannoitusvaikutus ja yhteys ympäristö- ja ruokaturvallisuuteen : Jätevesilietteen potentiaali kasvintuotannossa ja vaikutukset ympäristöön ja elintarviketurvallisuuteen (PProduct) -hankkeen loppuraportti*. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 55/2020. Luonnonvarakeskus. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-380-018-2>.
- [198] Edward Topp, Sara C Monteiro, Andrew Beck, Bonnie Ball Coelho, Alistair BA Boxall, Peter W Duenk, Sonya Kleywegt, David R Lapen, Michael Payne, Lyne Sabourin, Hongxia Li ja Chris D Metcalfe: *Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field*. Science of The Total Environment, 396(1):52–59, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.011>.
- [199] Wen Long Li, Zi Feng Zhang, Wan Li Ma, Li Yan Liu, Wei Wei Song ja Yi Fan Li: *An evaluation on the intra-day dynamics, seasonal variations and removal of selected pharmaceuticals and personal care products from urban wastewater treatment plants*. Science of The Total Environment, 640:1139–1147, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.362>.
- [200] Kari-Matti Vuori, Heli Lassila, Saija Koljonen ja Esko Keskinen: *Uppopuu puhdistaa metsätalouden vahumavesiä*. Vesitalous, 2:10–13, 2020.

- [201] Kari-Matti Vuori, Matti Leppänen, Saija Koljonen, Juha Jämsén, Asta Vaso, Esko Keskinen, Heikki Hämäläinen, Mika Nieminen, Esa Huotari ja Janne Soimasuo: *Puupohjaisilla uusilla Materiaaleilla tehoa metsätalouden Vesiensuojeluun ja vesistökuunnostuksiin - PuuMaVesi-hankkeen loppuraportti*. <https://www.syke.fi/download/noname/%7B4D2E4C08-E611-47D7-8444-4C984F32EB57%7D/165953>.
- [202] Marcus Winkler, John R Lawrence ja Thomas R Neu: *Selective degradation of ibuprofen and clofibrilic acid in two model river biofilm systems*. *Water Research*, 35(13):3197–3205, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00026-4).
- [203] Ana M Gorito, Ana R Ribeiro, CMR Almeida ja Adrian MT Silva: *A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation*. *Environmental Pollution*, 227:428–443, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.060>.
- [204] *Kielitoimiston sanakirja*. Kotimaisten kielten keskus. <https://www.kielitoimistonsanakirja.fi>, 4.5.2021.
- [205] Tiina Onikki-Rantajääskö: *Tieteen termipankki kutsuu talkoisiin*. Tieteessä tapahtuu, 30(5), 2012. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:ELE-1541463>.
- [206] Terveysten ja hyvinvoinnin laitos: *Ympäristömyrkyt*. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt>, 4.5.2021.
- [207] European Environment Agency: *GEMET - Environmental thesaurus*. <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/gemet-environmental-thesaurus>, 4.5.2021.
- [208] Christian Stamm, Katja Räsänen, Frank J Burdon, Florian Altermatt, Jukka Jokela, Adriano Joss, Martin Ackermann ja Rick IL Eggen: *Unravelling the impacts of micro-pollutants in aquatic ecosystems: interdisciplinary studies at the interface of large-scale ecology*. Teoksessa *Advances in Ecological Research*, nide 55, sivut 183–223. Elsevier, 2016. <https://dx.doi.org/10.1016/bs.aecr.2016.07.002>.
- [209] Kotimaisten kielten tutkimuskeskus: *Iso suomen kielioppi: § 15 Mitä vokaalisointu on?*, 2008. <http://scripta.kotus.fi/visk/sisallys.php?p=15>, 4.5.2021.

Liitteet

Liite A: Kemikaalien ympäristökohtalomallinnuksen terminologia suomeksi

Liite B: Jakautumismittauksissa käytetty mittauslaitteisto sekä laitteiston tuottamia esimerkkispektrejä

Liite C: Pseudokoodiesitys kolmannen ja neljännen tason laskentamenetelmästä

Liite D: MTBE-onnettomuuden mallinnuksesta koostettu kuvaajisto

Liite E: Metyleenisinisen uuttaminen 1-oktanolista vedellä - oppilaan työohje

Liite F: Metyleenisinisen uuttaminen 1-oktanolista vedellä - opettajan ohje

Liite G: Tutkimusjulkaisukäsikirjoitus - Upper Secondary School and University Level Students' Perceptions of Extractions in Context: Experiences from a Simple Laboratory Experiment

Liite A

Kemikaalien ympäristökohtalomallinnuksen terminologia suomeksi

Sana “kemikaali” kattaa riittävällä laajuudella ja tarkkuudella tässä tekstissä ja mallinnustutkimuksessa haetut merkitykset, ja vaikka maallikko saattaa mieltää sille hienoisen negatiivisen konnotaation, on se kuitenkin melko neutraali. “Yhdiste” olisi kenties vielä neutraalimpi sana, mutta olisi teknisesti väärä termi esimerkiksi siinä realistisessa tilanteessa, että tarkastelussa tai mallinnuksessa olisi puhdas alkuaine. Toisaalta “yhdisteiden ympäristökohtalosta” puhuessa pelkän termin merkitys ilman kontekstia olisi hyvin vaikeasti ymmärrettävä.

Termejä “myrkky” ja “saaste” on aktiivisesti vältetty tässä tekstissä niiden vahvojen konnotaatioiden ja yleisen arvottavan käytön vuoksi. Tämän lisäksi niille yleisesti käytetyt merkitykset eivät välttämättä ole yhteensopivia tässä tutkimuksessa esitettyjen tulosten kanssa. Kielitoimiston sanakirjan²⁰⁴ mukaan myrkky on “aine joka melko pienenäkin annoksena vaikuttaa eliöön vahingollisesti” ja saasteet “terveyttä vahingoittavia ja yleistä viihtyvyyttä haittaavia aineita ilmassa, vesistöissä ja maaperässä”. Tieteen termipankissa²⁰⁵ mikrosaa-teen määritelmäksi on ilmaistu “aine, joka on pieninäkin pitoisuuksina ympäristöongelma” ja Terveyden ja hyvinvoinnin laitos määrittelee sivuillaan²⁰⁶ ympäristömyrkyt kemikaaleiksi, jotka “ovat joutuneet ympäristöön ihmisen toiminnan seurauksena ja jotka ovat haitallisia ihmiselle tai eliöille”.

Näiden merkitysten haasteena on se, että useiden tässä tutkimuksessa tarkas-

teltujen kemikaalien kohdalla yksittäisen yhdisteen vaikutuksien ei välttämättä voida mitenkään osoittaa muodostavan ongelmaa, ja koko uudempien haitta-aineiden tutkimuksen kentän yksi suuri haaste onkin kyetä tunnistamaan ja osoittamaan mahdolliset monien eri pienten pitoisuuksien yhdessä aiheuttamat krooniset haittavaikutukset. Mikroaasteesta kirjoittaessa olisikin tämän tutkimuksen yhteydessä kenties tarpeen tarkentaa määritelmää ja todeta mikroaasteiden yhdessä saattavan muodostaa ongelman. Euroopan ympäristöviraston²⁰⁷ termistössä voidaan nähdä hieman kevyempi merkitysketju: Vähäisiä määriä korostava “micropollutant”-määritelmä *“pollutant which exists in very small traces in water”* eroaa selvästi merkitykseltään Tieteen termipankin “micropollutant”-sanan käännökseksi ilmoitetusta “mikroaaste”-määritelmästä, ja myös ei-toivotut vaikutukset ilmaisevan “pollutant”-määritelmän *“any substance, usually a residue of human activity, which has an undesirable effect upon the environment”* voi tulkita hieman lievemäksi kuin suomenkieliset määritelmät. “Mikroaaste”-määritelmän voisi katsoa olevan jopa harhaanjohtava, sillä se saattaa assosioitua dioksiinien kaltaisiin erityisen myrkyllisiin kemikaaleihin,¹⁷⁸ vaikka ilmausta käytettäessä haettu merkitys on yleensä nimenomaan pienissä pitoisuuksissa eikä niinkään haitallisuudessa (esim. Stamm *et al.*²⁰⁸). Tässä tutkimuksessa “myrkyn” ja “saasteen” sijaan käytetään pääasiassa termiä “haitta-aine”, joka on neutraalimpi eikä implikoi yhtä selkeästi mitään tutkimuskohteen vaarallisuuden asteesta.

”Ympäristökohtalo“ on melko vakiintunut suora käännös mm. englanninkieliselle termille ”environmental fate“, ja sana vaikuttaisi yleensä kykenevän välittämään hyvin merkityksensä: ”ympäristön“ esiintyminen yhdessä ”kemikaalin“ kanssa viestii helposti hahmotettavan tapahtumaketjun. Vaikka ”kohtalo“ on hieman dramaattinen sana, sen tuo samalla vakavuudellaan myös painoarvoa, ja lisäksi sanan yleinen merkitys rinnastuu hyvin kemikaalien käyttäytymistä kuvaamaan.

Eräitä keskeisiä aktiivista sanavalintaa vaatineita mallinustermejä ovat olleet Mackayn ympäristökohtalomallinnuksen perusteoksessa⁹ käytetyt “media” sekä niistä muodostuvat “environmental compartments”. Näistä edellinen on tässä tutkimuksessa käännetty väliaineeksi, mutta termiä käytetään melko säästeliäästi, lähinnä yleisesti väliainetta kuljettavia virtauksia käsitellessä ja mahdollisuuksien mukaan sen sijaan väliaineen tyyppi spesifoiden. Jälkimmäiselle on valittu vastineeksi uudissana “ympäristöosa”. Vaikka Mackay viittaa näihin teoksessaan ilmaisuilla “phases or compartments”, toisinaan suomenkielisissä teksteissä nähdyn “kompartimenti”-väännöksen semanttisen sisällön voisi katsoa viittaavan yhteen muista erilliseen kokonaisuuteen, vaikka kyseessä voi olla esimerkiksi suspendoitunut sedimentti jakaantuneena tasaisesti vesifaasiin. “Faasi” taas kadottaisi varsinkin tässä tutkimuksessa esitellyn mallin kehityksessä vah-

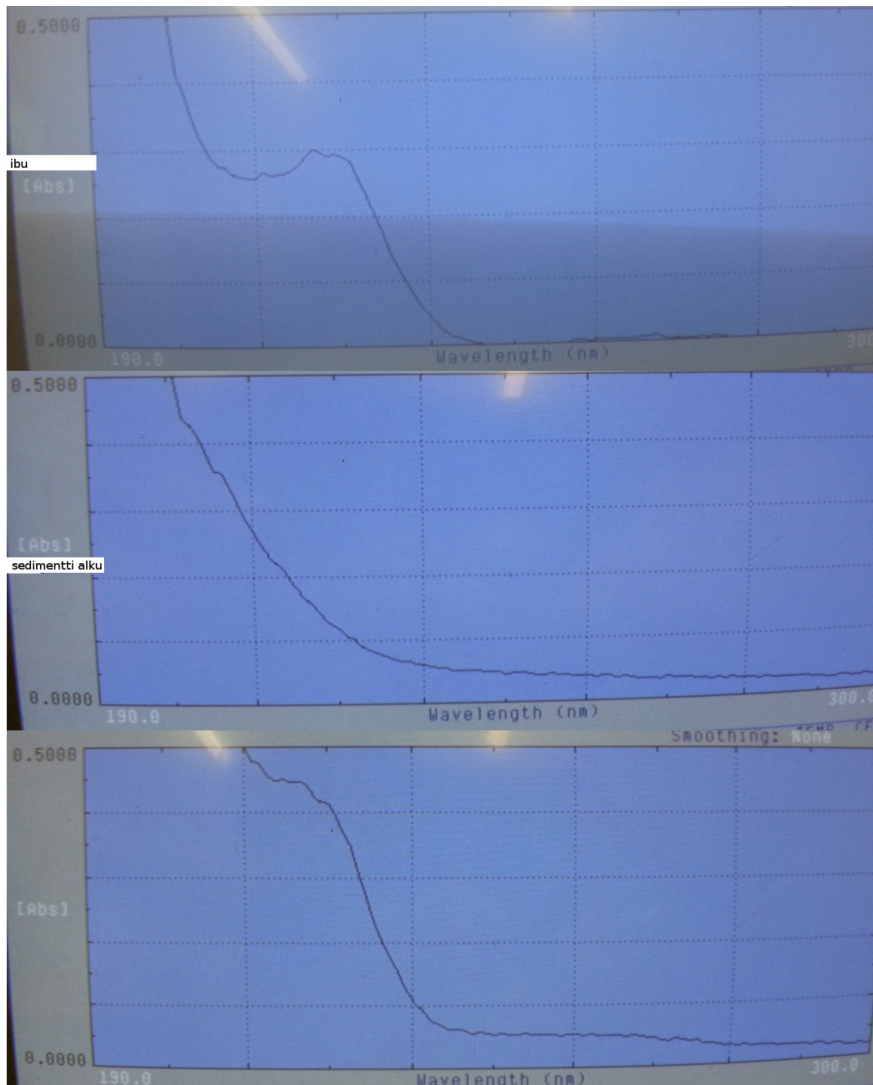
vasti läsnä olleen ajatuksen, jonka mukaan samaa väliainetta voi olla samassa ympäristössä monessa eri osassa, esimerkiksi järviveden eri kerroksien kuvaamiseksi. Näin ollen käyttöön on valittu “ympäristöosa”, jonka semanttinen eheys ilmenee esimerkiksi ilmaisuun “osat muodostavat kokonaisuuden” vertaamalla, ja joka on toisaalta merkitykseltään riittävän kattava ja neutraali. Selkein valitussa sanassa tunnistettu ongelma on sen peräkkäisten ö- ja o-kirjainten aikaansaama hienoinen vokaalisoinnun vastaisuus,²⁰⁹ mutta pelkkä “osa” ei ole soveltuva vaihtoehto liian runsaan homonymian vuoksi.

Liite B

Jakautumismittauksissa käytetty mittauslaitteisto sekä laitteiston tuottamia esimerkkispektrejä



Kuva B.1: Jakautumismittauksissa käytetty Beckman DU 540 UV-spektrofotometri. (Kuva: Esa Rynnänen.)



Kuva B.2: Kuvan 3.4 pohjana käytetyt absorptiospektrit.

Liite C

Pseudokoodiesitys kolmannen ja neljännen tason laskentamenetelmästä

FATEMOD-Q-mallin kolmannen ja neljännen tason laskentamenetelmän toimintaperiaate keskeisimpine aliohjelmineen on listattu jäljessä runsaasti pelkistettynä pseudokoodiesityksenä. Selkeyden vuoksi listauksesta on jätetty pois mm. kemikaalimäärien jakaminen sisäkkäisiin osiin fugasiteettikapasiteettisuhteiden mukaisesti. Vastaavan todellisen ohjelmakoodin laajuus on noin 1000 riviä C++-koodia, mikä ei sisällä tästä esityksestä pois rajattuja aliohjelmiä. Kolmannen tason fugasiteettien tasapainotilan ratkaisuun käytetään ulkoista Eigen-lineaarialgebraohjelmakirjastoa (<https://eigen.tuxfamily.org>).

```
1  Kemikaali.HenryinKerroin(Olosuhteet, pHKorjaus): //Jos ei annettu muuta, pHKorjaus=1
2      Palauta (nykyinen.HoyrynpaineNesteessa(Olosuhteet)/
3          (nykyinen.Vesiliukoisuus(Olosuhteet)*pHKorjaus));
4
5  Kemikaali.OrgaaninenhiiliVesiSuhde(Olosuhteet): //Koc
6      Palauta (nykyinen.Oktanolivesisuhde(Olosuhteet)* //Kow
7          nykyinen.OrgaaninenHiiliPerOktanoliVesi(Olosuhteet)); //Koc/Kow
8
9  Ymparistoosa.Fugasiteettikapasiteetti(Kemikaali):
10     Valitse(nykyinen.Tyyppi)
11     Jos ilma
12         Palauta (1/(R*Olosuhteet.LamPotila)); //R = kaasuvakio
13     Jos vesi
14         Palauta (1/(Kemikaali.HenryinKerroin(Olosuhteet,
```

```

15         nykyinen.pHKorjauskerroin(Kemikaali));
16     Jos maa tai sedimentti tai suspendoitunut
17         Palauta (1/Kemikaali.HenrynKerroin(Olosuhteet))*
18         nykyinen.Tiheys * nykyinen.OrgaanisenOsuus*
19         Kemikaali.OrgaaninenhiiliVesiSuhde(Olosuhteet);
20     Jos kala
21         Palauta (1/Kemikaali.HenrynKerroin(Olosuhteet))*
22         nykyinen.Tiheys*Kemikaali.OktanoliVesiSuhde(Olosuhteet)*
23         nykyinen.Lipidiosuus;
24
25     Virtaus.DArvo(Kemikaali):
26         Jos(nykyinen.OnRajapintasiirtyma) //väliaineesta toiseen, esim. huuhtouma
27         Jos(nykyinen.OnDiffuusio)
28             Palauta LaskeDiffuusioDArvo(); //Mackayn esittämän mukaisesti
29     Muuten
30         Palauta (nykyinen.Nopeus*nykyinen.RajapinnanAla*
31             nykyinen.Lahdeosa.Fugasiteettikapasiteetti(Kemikaali));
32     Muuten //hajoamisreaktio, D=VZk
33         Palauta (nykyinen.Nopeus*nykyinen.Lahdeosa.Tilavuus*
34             nykyinen.Lahdeosa.Fugasiteettikapasiteetti(Kemikaali));
35
36     DArvoAlueella(Kemikaali, Ymparistoosa):
37         TeeJokaiselle(Virtaukset)
38             Jos(Virtaukset.nykyinen.VaikuttaaKemikaaliinOsassa(Kemikaali, Ymparistoosa)
39                 Jos(Virtaukset.nykyinen.OnKemikaalivirta)
40                     D=D+Virtaukset.nykyinen.DArvo(Kemikaali);
41                 Jos(Virtaukset.nykyinen.OnValiainevirta) //D=GZ
42                     D=D+(Virtaukset.nykyinen.Nopeus*
43                         Ymparistoosa.Fugasiteettikapasiteetti(Kemikaali));
44         Palauta D;
45
46     LaskeSuunnattuDValille(Lahdeosa, Kohdeosa, Lahdekemikaali, Kohdekemikaali):
47         TeeJokaiselle(Virtaukset)
48             Jos(Virtaukset.nykyinen.OnValilla(Lahdeosa, Kohdeosa,
49                 Lahdekemikaali, Kohdekemikaali)
50                 Jos(Virtaukset.nykyinen.OnKemikaalivirta)
51                     D=D+Virtaukset.nykyinen.DArvo(Lahdekemikaali);
52                 Jos(Virtaukset.nykyinen.OnValiainevirta)
53                     D=D+(Virtaukset.nykyinen.Nopeus*
54                         Lahdeosa.Fugasiteettikapasiteetti(Lahdekemikaali));
55         Palauta D;
56
57     LaskeVakiovirtaus(Kemikaali, Ymparistoosa):
58         TeeJokaiselle(Virtaukset)
59             Jos(Virtaukset.nykyinen.VaikuttaaKemikaaliinOsassa(Kemikaali, Ymparistoosa)
60                 JA Virtaukset.nykyinen.Vakiovirtaus)
61                 N+=Virtaukset.nykyinen.Nopeus;
62         Palauta N;
63
64     YmparistoKolmanteenTasoon():

```

```

65 Reaktioketjut=EtsiReaktioketjut(); //Käy läpi ympäristöosat ja ryhmittelee
66 //toisikseen jossain ympäristöosassa muuntuvat kemikaalit yhteen
67 YOsat=YlimmanTasonOsat(); //Lista niistä ympäristöosista, jotka eivät
68 //ole minkään toisen osan aliosia
69 TeeJokaiselle(Reaktioketjut)
70 Riippuvuudet=Neliomatriisi[Reaktioketjut.nykyinen.pituus*YOsat.pituus];
71 Vakiovirtaukset=Lista[Reaktioketjut.nykyinen.pituus*YOsat.pituus];
72 TeeJokaiselle(Reaktioketjut.nykyinen.kemikaalit)
73 TeeJokaiselle(YOsat)
74 TamaD=DArvoAlueella(
75 Reaktioketjut.nykyinen.kemikaalit.nykyinen, YOsat.nykyinen);
76 TeeJokaiselle(Riippuvuudet)
77 Jos(Riippuvuudet.nykyinen.OnDiagonaalilla)
78 Riippuvuudet.nykyinen=TamaD; //D-arvo osasta pois
79 Muuten
80 Riippuvuudet.nykyinen=LaskeSuunnattuDValille(Lahdeosa,
81 YOsat.nykyinen, Lahdekemikaali,
82 Reaktioketjut.nykyinen.kemikaalit.nykyinen);
83 Vakiovirtaukset[YOsat.nykyinen,
84 Reaktioketjut.nykyinen.kemikaalit.nykyinen]=
85 LaskeVakiovirtaus(YOsat.nykyinen,
86 Reaktioketjut.nykyinen.kemikaalit.nykyinen);
87 Fugasiteetit=Riippuvuudet.Ratkaise(Vakiovirtaukset);
88 EsitaPitoisuudetJaMuutTuloksetFugasiteeteista(Fugasiteetit);
89
90 YmparistoNeljanteenTasoon():
91 AA=AikaaskelSekunteina;
92 Reaktioketjut=EtsiReaktioketjut(); //Selitetty yllä
93 YOsat=YlimmanTasonOsat();
94 Pitoisuudet=KemikaalipitoisuudetMallinnuksenAlussa();
95 TeeKunnes(AikaNyt>=Tavoiteaika)
96 AikaNyt=AikaNyt+AA;
97 Jos(YmparistossaMuutoksiaAikaanMennessa(AikaNyt))
98 ToteutaMuutoksetYmparistossa(AikaNyt);
99 DTaulukotUusittava=TOSI;
100 Jos(EnsimmainenAikaaskel TAI DTaulukotUusittava)
101 LaskeUudetFugasiteettikapasiteetit();
102 DTaulukko=LaskeUudetVirtausDArvot();
103 TeeJokaiselle(Reaktioketjut)
104 TeeJokaiselle(Reaktioketjut.nykyinen.kemikaalit)
105 TeeJokaiselle(YOsat)
106 T0sa=YOsat.nykyinen;
107 TKem=Reaktioketjut.nykyinen.kemikaalit.nykyinen;
108 Kasvu=LaskeVakiovirtaus(TKem,T0sa)*AA+
109 DTaulukko.LaskeKemikaalilleTulevaDSumma(TKem, T0sa)*AA*
110 Pitoisuudet(TKem, T0sa); //käy läpi muut osa-kemikaali-parit
111 Poistuma=DTaulukko.PoistumaD(TKem, T0sa)*AA*
112 Pitoisuudet(TKem, T0sa); //PoistumaD taulukon "diagonaalilta"
113 Pitoisuudet(TKem, T0sa)=Pitoisuudet(TKem, T0sa)+Kasvu-Poistuma;
114 EsitaPitoisuudetJaMuutTuloksetFugasiteeteista(Fugasiteetit);

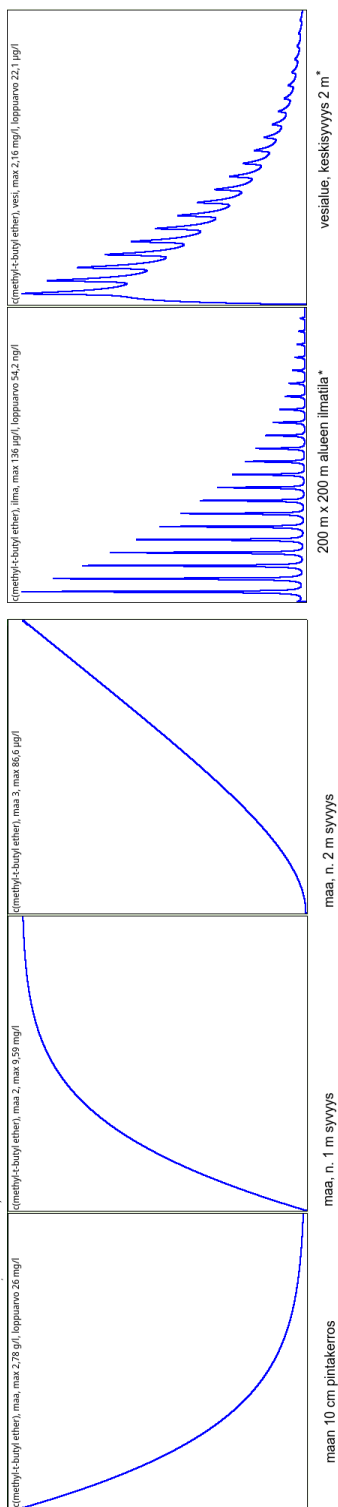
```

Liite D

MTBE-onnettomuuden
mallinnuksesta koostettu
kuvaajisto

25 tonnia metyyli-tert-butyyleetteriä - kärkeä arvio 90 vuorokauden ympäristökohtalosta vaillitsevassa säättilassa

Tarkasteltu oletettua n. 200 m x 200 m aluetta, sekä lisäksi 200 m x 200 m vesistöä



*Kuvaajien muoto syntyy lämpötilan ja tuulenopeuden vaihtelun toteutuksesta mallinnusajossa



Kuva D.1: Luvussa 5.3 kuvatusa rautatieisakkeen onnettomuudesta seuraavana päivänä valmistunut alkuperäinen MTBE-mallinnuskuvaaajisto. Kuvaajat ovat suoraan FATEMOD-Q-mallin automaattisesti piirtämiä, ja tätä toiminnallisuutta kehitettiin kyseisen mallinnusprosessin aikana vastaamaan ilmenneitä tarpeita. Ilma- ja vesiosien pitoisuuksien vahva oskillaatio johtuu mallinnusajossa simi-funktiolla toteutetusta tuulennopeuden vaihtelun kuvaamisesta.

Liite E

Metyleenisiinisen uuttaminen
1-oktanolista vedellä -
oppilaan työohje

Metyleenisinisen uuttaminen 1-oktanolista vedellä

Välineet ja reagenssit:

- Metyleenisininen (1 % liuos) 
- 1-oktanoli 
- Vettä
- Viisi koeputkea koeputkitelineessä
- Koeputkikorkki
- Pipettejä

Vesi ja 1-oktanoli ovat toisiinsa lähes täysin liukenemattomia yhdisteitä, jotka ovat huoneenlämmössä nestemäisiä. Tämän vuoksi ne erottuvat koeputkessa omiksi faaseikseen siten, että vähemmän tiheä 1-oktanoli jää päällimmäiseksi. Tieteellisessä tutkimuksessa 1-oktanolia käytetään yleisesti kuvaamaan eliöiden rasvakudosta. Tutkitaan erään väriaineen, metyleenisinisen, käyttäytymistä 1-oktanolista vedellä uutettaessa.

Työn suoritus

1) Lisää koeputkeen muutama tippa metyleenisinisen liuosta ja n. 2 ml 1-oktanolia. Sulje korkki ja ravistele huolellisesti.

2) Tee vaiheet I-III neljä kertaa peräkkäin.

I) Lisää oktanolikoeputkeen n. 2 ml vettä ja ravistele huolellisesti. Tee havaintoja mm. värisävyistä ja faasirajoista.

II) Odota, että vesi ja oktanoli erottuvat omiksi faaseikseen. Tee havaintoja.

III) Pipetoi vesifaasi (alempi) tyhjään koeputkeen.



Ensimmäisen kierroksen jälkeen pöydällä on yksi oktanolikoeputki ja yksi vesikoeputki, toisen kierroksen jälkeen oktanolikoeputki ja kaksi vesikoeputkea, kolmannen jälkeen kolme ja lopuksi oktanolikoeputki sekä neljä vesikoeputkea. Vesikoeputket kannattaa asettaa telineeseen järjestykseen.

Liite F

Metyleenisiinisen uuttaminen
1-oktanolista vedellä -
opettajan ohje


Metyleenisinisen uuttaminen 1-oktanolista vedellä


Välineet ja reagenssit:

- Metyleenisininen (esim. 1 % liuos) 
- 1-oktanol
- Vettä
- Koeputkia, koeputkikorkkeja
- Pipettejä

Työn kytkeytyminen lukion sisältöihin

Työ kytkeytyy kiinteästi esimerkiksi KE1 Kemia ja minä -moduulin erotusmenetelmiin, KE2 Kemia ja kestävä tulevaisuus -moduulin sidoksiin ja poolisuuteen ja aineen ominaisuuksien tutkimiseen kokeellisesti sekä KE6 Kemiallinen tasapaino -moduulin kemialliseen tasapainoon sekä kemian merkityksen tunnistamiseen ympäristöön liittyvien ongelmien ratkaisemisessa. Lisäksi mahdollista on laaja-alainen integroituminen esimerkiksi biologian moduulien kanssa.

Työn välineet, menetelmät ja reagenssit ovat melko suoraviivaisia ja ongelmattomia, joten työn tekeminen ei edellytä erityisen vahvaa laboratorio-osaamista, ja se soveltuu myös useamman henkilön ryhmissä tehtäväksi. Metyleenisinistä käytetään esimerkiksi "sininen pullo"-demonstraatioissa; ainoastaan 1-oktanol saattaa olla hieman harvinaisempi reagenssi. 1-oktanolin hajun vuoksi koeputket on syytä olla suljettuna korkein aina silloin kun niitä ei käsitellä, mikäli työtä ei tehdä vetokaapissa tai kohdepoiston alla.

Oktanoli-vesi-jakautumiskerroin on yleisesti käytetty yhdisteen ominaisuus esimerkiksi ekotoksikologiassa, tutkittaessa yhdisteen käyttäytymistä ympäristössä (esim. Trapp S ja Matthies M: Chemodynamics and Environmental Modeling: An Introduction), sekä lääkekehityksessä, arvioidessa vastaavasti lääkeaineen käyttäytymistä elimistössä (esim. Timbrell J: Principles of Biochemical Toxicology), sillä 1-oktanolia käytetään usein kuvaamaan eliöiden rasvakudosta. Työ myötäilee jakautumiskertoimen määrittämiseen yleisesti käytettyjä menetelmiä. Metyleenisinisen jakautumiskerroin $\log K_{ow}$ on laskennallisen mallinnuksen mukaan 0,75 (US EPA; Estimation Program Interface (EPI) Suite. Ver. 4.1.), joten se soveltuu erittäin hyvin tässä työssä tutkitun ilmiön visuaaliseen havainnollistamiseen. Sen tilalle soveltunevat useat muutkin sellaiset yhdisteet, joiden $\log K_{ow}$ on välillä 0,5 - 0,9, jotta uuttuminen on riittävän selkeää, mutta ei liian nopeaa.

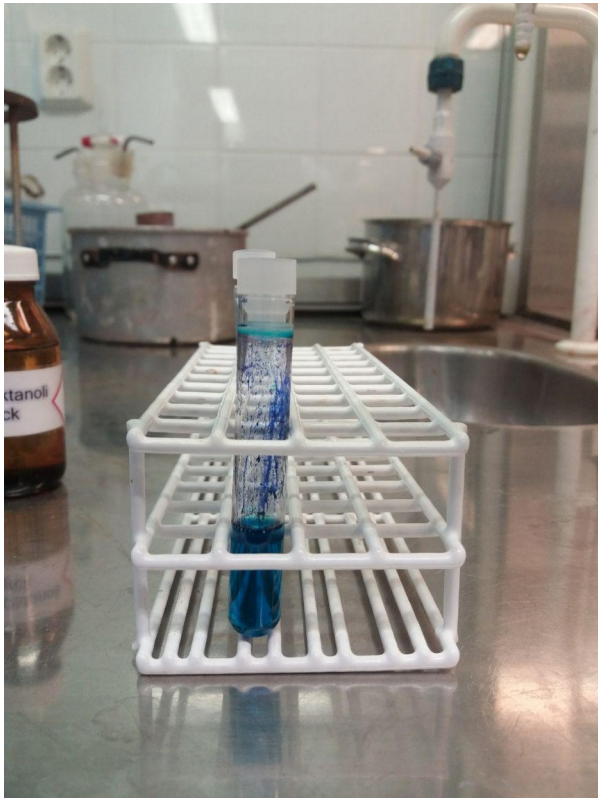
Aistinvaraisten havaintojen lisäksi työn tuloksia on mahdollista tulkita esim. tasapainovakioita havaintojen perusteella laskemalla ja näin ainemäärän jakautumista tarkastelemalla, tai soveltuvalla laskennallisella tietokonemallilla. (Esim. Nurmi, Kiljunen & Knuutinen 2019, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3485-x>)

Aihepiiriin johdattelevia kysymyksiä

Mitä on uutto? Mitä on uute?

"Uutto on kuin kahvin keittämistä" - miten niin?

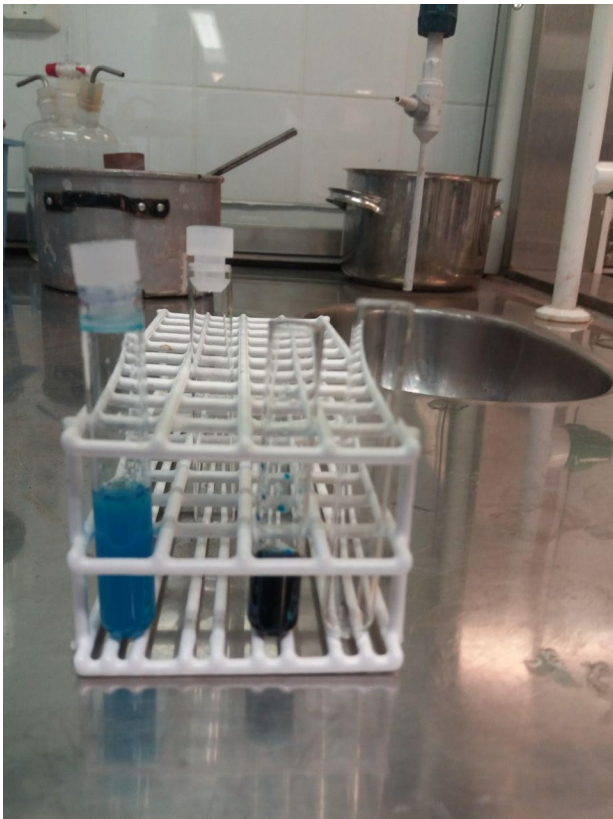
Joidenkin ympäristömyrkköjen sanotaan rikastuvan ravintoketjuissa, mitä se tarkoittaa ja mistä se johtuu?



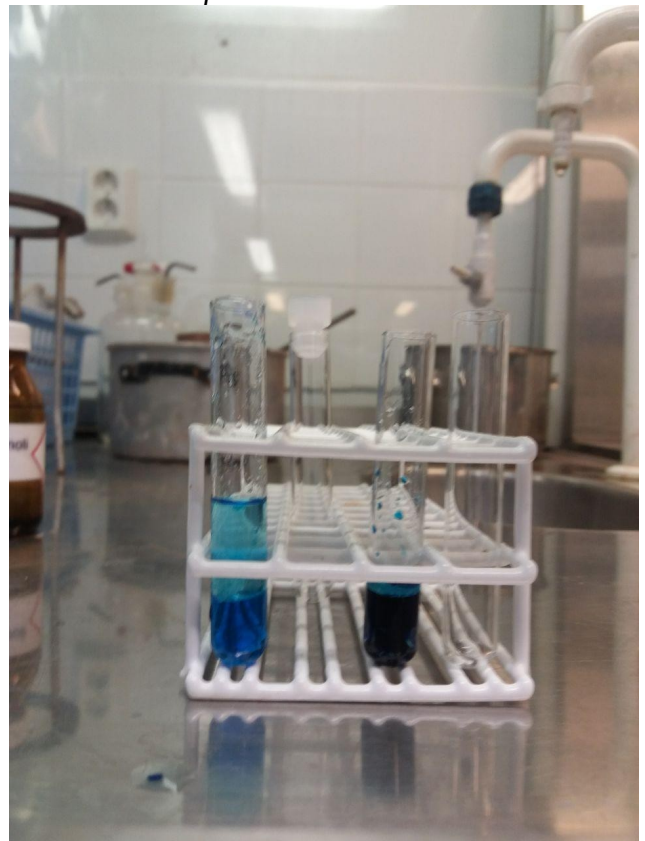
1) Lisätään koeputkeen muutama tippa metyleenisinistä ja n. 2 ml 1-oktanolia. Suljetaan korkki ja ravistetaan huolellisesti.



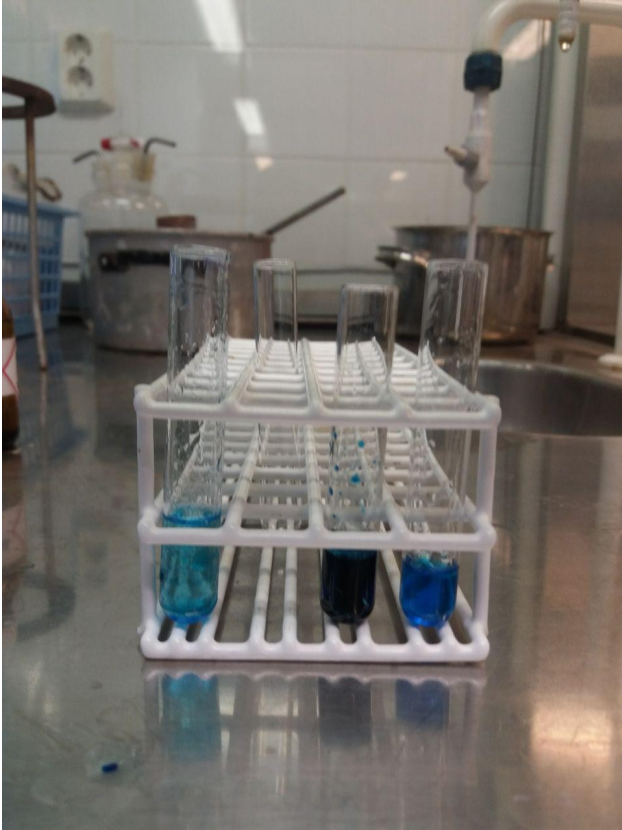
2) Lisätään n. 2 ml vettä ja ravistetaan huolellisesti. Odotetaan, että vesi ja oktanoli erottuvat omiksi faaseikseen.



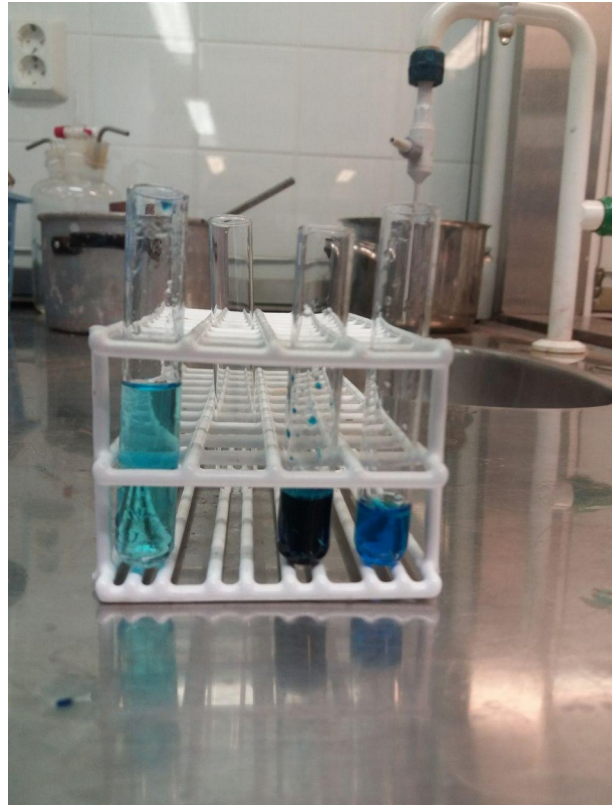
3) Eristetään vesifaasi (alempi) pipetoimalla ja lisätään oktanolikoeputkeen uudet 2 ml vettä. Ravistetaan huolellisesti.



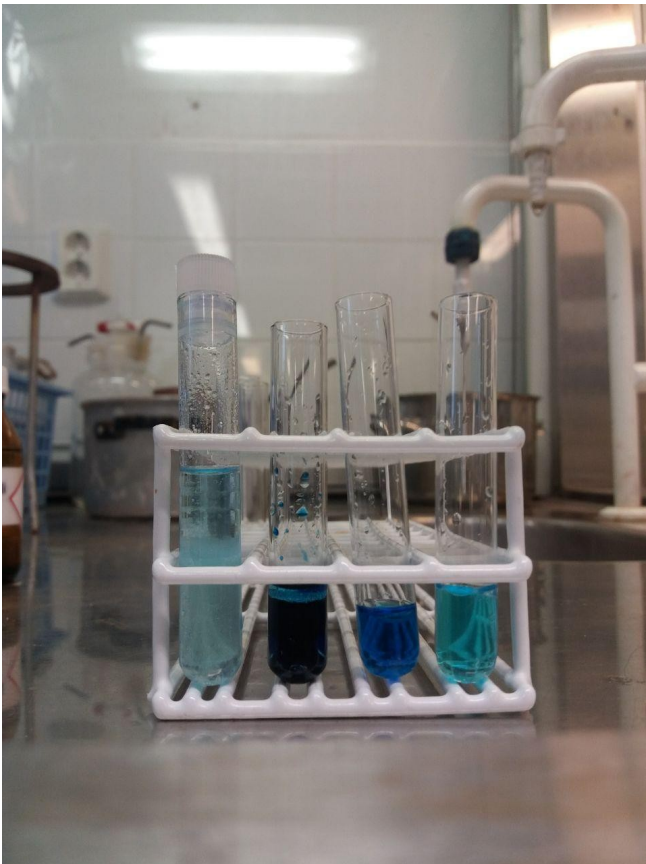
4) Annetaan erottua.



5) Eristetään vesifaasi.



6) Lisätään vettä, ravistetaan huolellisesti ja annetaan jakaantua.



7) Toistetaan eristys-vedenlisäys-ravistelu-jakaantumisen-sykli vielä kerran.

Esimerkkikysymyksiä työn jälkeen

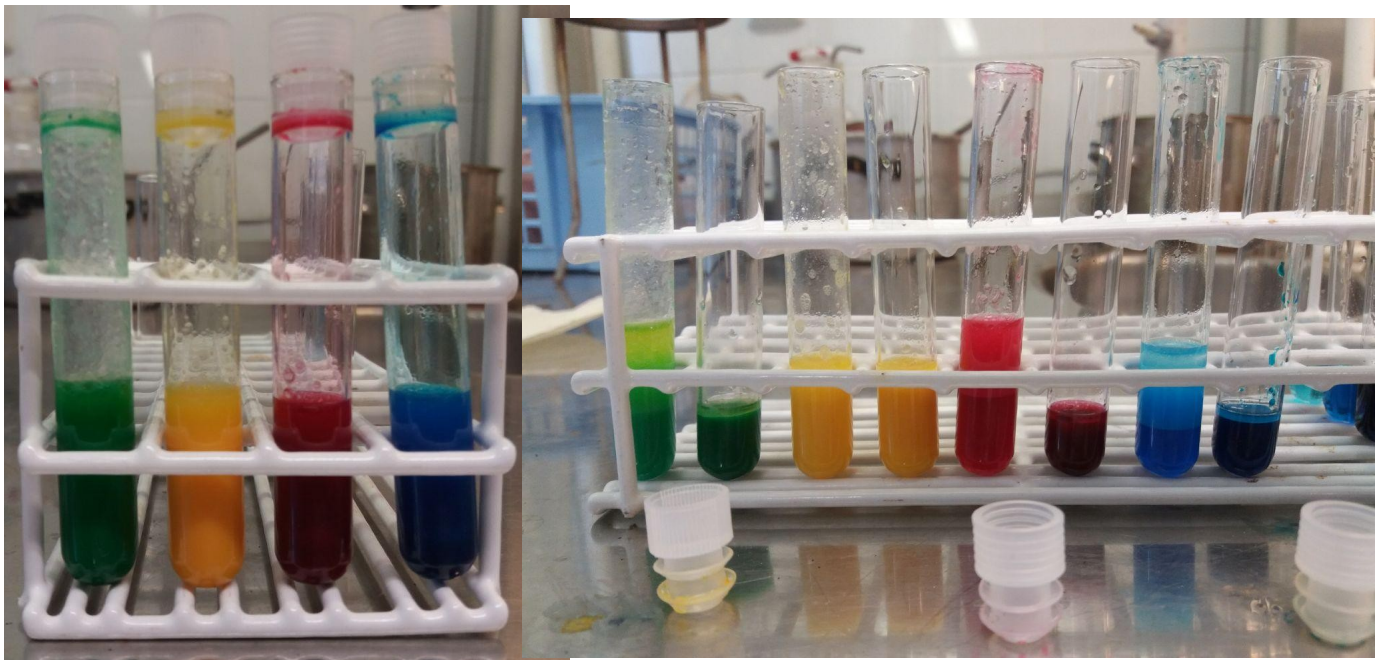
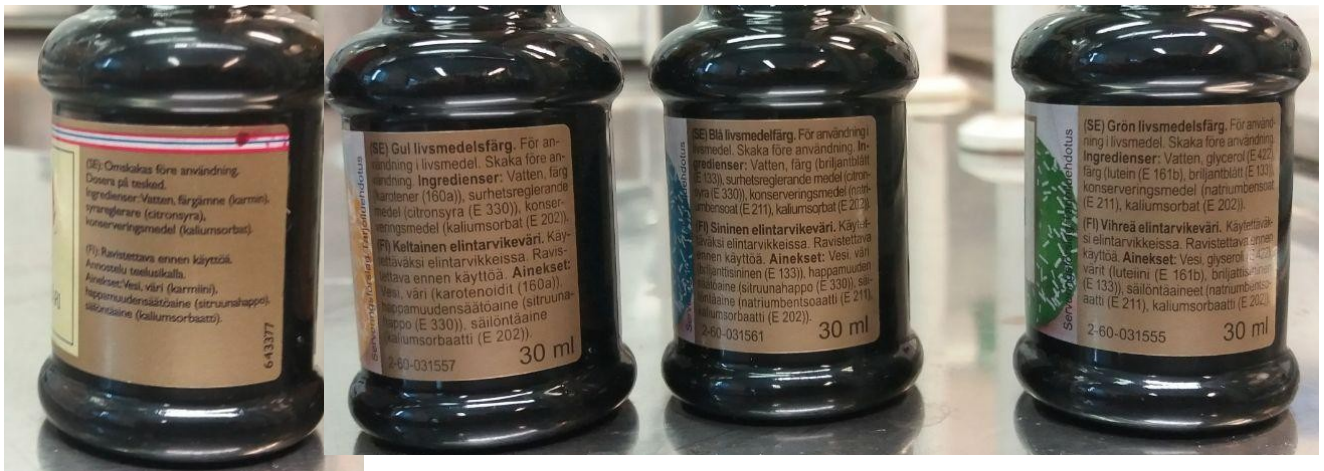
Mitä havaitaan peräkkäisistä vesifaaseista?
("uutteista?")

Miten selität havainnot?

Miten tämä liittyy vaikkapa ravintoketjuissa rikastuvaan diklooridifenyylitrikloorietaaniin (DDT)?

Miten tämä liittyy kahvin keittämiseen?
Voimmeko työssä havaitun perusteella päätellä jotain kahvin keittämisestä - ja vaikkapa uuden pannullisen keittämisestä samoilla puruilla?

Lisätehtävä: Tutkittiin vastaavasti neljän elintarvikevärin käyttäytymistä vedessä ja oktanolissa. Kuvat (ylä) valmistusaineista, (vasen) vettä, oktanolia ja elintarvikeväriä sisältävistä ravistelluista koeputkista sekä (oikea) väriaineista yhden veden eristys - veden lisäys - ravistelu - erottuminen - syklin jälkeen.



Mitä havaintoja voidaan tehdä elintarvikeväreistä? Voidaanko havaintoja selittää väriaineiden ainesosilla ja niiden rakenteilla?

Liite G

Tutkimusjulkaisukäsikirjoitus
- Upper Secondary School
and University Level
Students' Perceptions of
Extractions in Context:
Experiences from a Simple
Laboratory Experiment

Käsikirjoitus on tarjottu julkaistavaksi kansainväliseen vertaisarvioituun kemian opetuksen julkaisusarjaan lokakuussa 2021. Käsikirjoitus on saatavilla lopullisessa vertaisarvioimattomassa muodossaan ChemRxiv-julkaisuarkistossa DOI-tunnisteella [10.33774/chemrxiv-2021-wdrc](https://doi.org/10.33774/chemrxiv-2021-wdrc).

1 **Upper Secondary School and University Level Students' Perceptions of Extractions in**
2 **Context: Experiences from a Simple Laboratory Experiment**

3

4 Tuomas M. A. Nurmi¹, Juha H. Siitonen²

5

6 1. Department of Chemistry, University of Jyväskylä, P.O. Box 35, FI-40014 Jyväskylä,
7 Finland

8 tuomas.m.a.nurmi@jyu.fi

9

10 2. Department of Chemistry, Rice University, 6500 Main Street, Houston, Texas 77030,
11 United States

12 juha.siitonen@rice.edu

13

14 **Abstract:** We discuss the pedagogical challenges associated with the current way of
15 introducing extraction in upper secondary school chemistry education. These challenges
16 were identified based on questionnaires filled by student groups. To resolve the identified
17 issues, we demonstrate a simple and effective extraction experiment which focuses on
18 building a deeper conceptual understanding of extraction processes. Also the experiment
19 shows the interconnectivity of extraction processes to other concepts, such as weak
20 interactions, everyday chemistry, and environmental chemistry, which helps unify student
21 understanding. Furthermore, the work analyses some challenges that can be encountered
22 when using everyday examples in teaching, and demonstrates that student-discovered
23 examples of chemical systems can be a powerful way of generating meaningful and relevant
24 examples for STEM education.

25 **Introduction**

26 The goal of Finnish upper secondary chemistry education is to develop student's skills in
27 scientific thinking and building a modern world-view as a part of multidisciplinary and multi-
28 faceted skills and know-how. (Finnish National Agency for Education, 2019) An analysis of
29 Finnish upper secondary school chemistry curriculum (Finnish National Agency for
30 Education, 2019) and the supplementary material thereof reveals that extraction is often
31 discussed only as a separation method, accompanied with schematic or pictorial
32 representations of a separatory funnel with two liquid phases. Despite the push (Childs et al
33 2015, King 2012, DeBoer 2000) to introduce chemistry in a wider context as the central
34 science, in particular environmental chemistry, to the syllabus, it is rather surprising that no
35 connection to the socio-environmental aspects of extraction or equilibrium systems are
36 made. The examples of extraction discussed in upper comprehensive school (Ilmiö 7-9,

37 Sanoma Pro 2016) and upper secondary school (Reaktio 1, Tammi 2009, Mooli 1-2, 2021)
38 textbooks are often linked to student's daily lives, with examples such as making coffee or
39 tea showing up prominently. One book series (Mooli 1, 2016; Mooli 1-2, 2021) carries an
40 example of liquid-liquid extraction of berries, with a photograph dominated by a separatory
41 funnel and other laboratory equipment unfamiliar to the students. While these are examples
42 of extractions, the few sentences associated with the examples give a very shallow
43 introduction, which makes it hard for the students to connect to the larger context of what an
44 extraction process is: the transfer of material from one phase to another, leading to an
45 equilibrium distribution. This definition can be easily lost in the provided concrete examples
46 and can easily lead to students being confused as to what constitutes an extraction process.
47 Consider one the most widely used examples for extraction: making coffee. While extraction
48 is a part of the system as whole, several other processes such as filtration and boiling are
49 also involved. This further highlights the issue that arises from teaching extraction using
50 macro-level examples:(Johnstone 1991) in macro examples, which consist of multi-process
51 systems, it is hard for students to comprehend and separate which process is actually
52 relevant for the discussion, and how the different processes are interconnected. With the
53 development of misconceptions being an ever-present challenge in chemical education
54 (Barke et al 2008, Barker 2000, Sarıtaş et al 2021), it is not hard to imagine confusion arising
55 when brewing coffee is presented as an example of an extraction, even though the most
56 clearly observable sub-processes in a coffee machine are the audible boiling of the water,
57 and filtration with the filter paper, which is supplied by the user manually. Such use of multi-
58 process examples may easily result in a cognitive overload, and as a result the student
59 either cannot develop a conceptual understanding on what an extraction process actually is,
60 or develops a misconception based on their interpretation. (Sweller 1994, Cook 2006,
61 Milenković et al 2014, Nyachwaya & Gillaspie 2016)

62

63 This is rather surprising, since extraction is, in itself, highly interconnected to other
64 fundamental chemical concepts. On a submicroscopic level it can be used to discuss
65 intramolecular interactions and on a symbolic level equilibrium processes. Both of these can
66 be developed further to models which describe extractions, allowing such experiments to
67 have a wider conceptual reach to chemistry students. In this manuscript we describe a
68 tangible laboratory experiment as a framework for introducing extractions in a wider context
69 to upper secondary school students. We also discuss our key findings in what we call
70 student-led concept discovery, which rose as a result of a questionnaire built around the
71 laboratory experiment.

72

73 In this context, one of the most societally important aspects of chemistry is the

74 understanding of how chemical principles contribute to the protection and preservation of the
75 environment. In particular, one of the planetary restrictions revolves around chemicalization
76 of the environment. As characterized by Rockström et al. (2009) chemical pollution is one of
77 the nine planetary boundaries, which must be kept in bounds for humanity to be able to live
78 sustainably. The topic is well recognized in scientific research and also in public discourse,
79 and continuous research goes on on both persistent organic pollutants, such as DDT and
80 PCBs (Lohmann et al 2007, Herzig et al 2019), and emerging organic pollutants, e.g. drugs
81 and pharmaceuticals, their metabolites and transformation products (Nurmi et al. 2019),
82 surfactants, and endocrine disruptors. While the fundamental concept of an extraction and
83 the associated equilibria of chemicals migrating between phases is routinely used in
84 environmental chemistry to understand the fates of pollutants and their environmental
85 behaviour (e.g., bioaccumulation and metabolism), there is a clear lack of connection:
86 extractions outside of their use as a separation technique is rarely discussed in upper
87 secondary school chemistry, despite their importance in a well-rounded education and
88 scientific literacy.

89

90 Our goal was to develop a laboratory experiment where the extraction process would be as
91 tangible as possible. In this way it would be easier for students to make clear observations
92 and limit the experimental complexity associated with using unfamiliar laboratory glassware,
93 such as separatory funnels. (Loyo-Rosales et al 2006, Horowitz 2003) We made this choice
94 as student's focus on fundamental chemistry is easily shifted toward the mechanical task of
95 building complex pieces of apparatus. While such mechanical skills are important in science,
96 laboratory experiment's practical complexity can misguide students from the deeper
97 fundamental phenomenon. (Gabel 1999, Reid & Shah 2007) An example of such an
98 experimental simplification paradigm was published by Orzolek & Kozlowski (2021) as they
99 developed an acid-base experiment as a part of developing at-home laboratory methods for
100 COVID-19 pandemic.

101 **Methods**

102 **Description of the laboratory experiment**

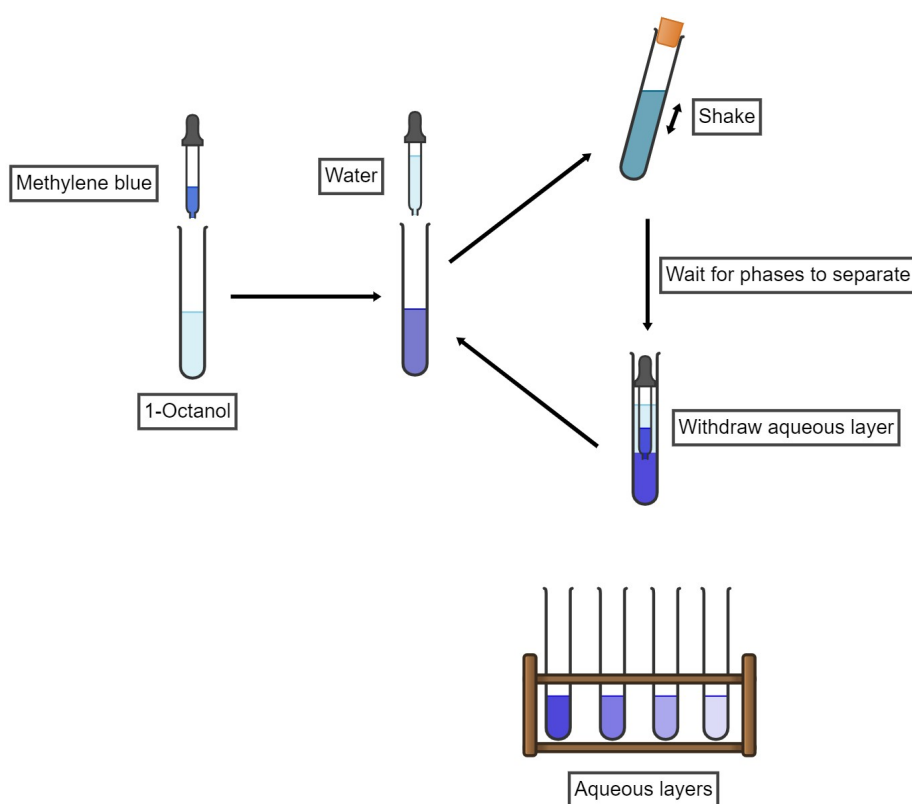
103 In order to provide such highly sought after meaningful scaffolding for students to
104 understand the larger context and interconnectivity of extraction processes, we developed a
105 tangible and operationally simple laboratory experiment to address many of existing
106 discrepancies. The design criteria for the experiment were 1) ease of carrying the
107 experiment out with simple materials 2) availability of materials 3) easy-to-make and clear
108 observations 4) macroscopically showing molecules moving from one phase to another 5)

109 demonstrating that not all extraction processes are quantitative 6) weak interactions can be
110 used to predict the extraction efficiency.

111

112 Following the above-mentioned criteria, we designed an easy qualitative experiment loosely
113 based on the standardized partition coefficient test (OECD 1995) used for determining the 1-
114 octanol-water-partitioning (P_{ow}) values. In the experiment, which is outlined in Figure 1, the
115 iterative partitioning of methylene blue dye between 1-octanol and water is studied
116 qualitatively using a set of test-tubes and pipettes. After each extraction the aqueous layer is
117 separated for visual comparison. (For detailed teacher and student experimentals see the
118 ESI). After screening a set of organic dyes, methylene blue was found to have the most
119 favorable partitioning coefficient, where the relative concentration between octanol and water
120 is clearly different to observed, but not too different, allowing multiple successive extraction
121 rounds. Importantly, the extraction can be carried out as a purely qualitative one without the
122 need for calculating the partition coefficients, as the visual cue of methylene blue extraction
123 from aqueous phase to the organic phase is very clear. The chemicals are safe, and
124 routinely used in other school experiments such as the “blue bottle”-demonstration.
125 (Limpanuparb et al 2017)

126



127

128 **Figure 1:** Flowchart of the laboratory experiment developed in this experiment where methylene
129 blue dye is consecutively partitioned between 1-octanol and water.

130 Questionnaire and respondents

131 To assess how university, and upper secondary school students perceived extraction in
132 general, and via this laboratory experiment, and how it changed their conceptual
133 understanding of extraction processes, both upper secondary school students as well as
134 university level pre-service STEM teachers took part in the study. The anonymous
135 questionnaire study was carried out in two parts: Part A was a part of course KEMS701
136 “Experimental Chemistry in Schools” which is included in the University of Jyväskylä’s
137 chemistry education curriculum. While answering the questionnaire was mandatory for all
138 students, taking part in this study was optional. The students typically had studied 25-60
139 ECTS of chemistry, with different backgrounds (S1 questionnaire answer A1). Part B was
140 administered to Schildt Upper Secondary School students during the last quarter of their
141 KEM5 “Chemical equilibrium systems” course. By dividing the study into two parts A and B
142 we could compare the answers of future chemistry teachers to those provided by upper
143 secondary school students who have completed most of the Finnish chemistry upper
144 secondary school curricula. Part A of the questionnaire was administered online using the
145 Webropol system due to COVID limitations, whereas part B was carried out as a classroom
146 activity. Both part A and B of the questionnaire were carried out in the autumn of 2020 and
147 had 17 and 22 participants, respectively. In part A, 2/17 people did not want their answers to
148 be used in the study; in Part B, 3/22 of the participants were under 18, and no permissions to
149 use data from them was applied for; the remaining 19 allowed the use of their data. Students
150 were given instructions to answer without any help from peers or other resources but this
151 was not strictly enforced. The data from the questionnaires was collected and processed
152 using the Webropol online form system. Notably, only a single question or a subset of
153 multiple-choice questions was visible at a time, and the respondents could not view or edit
154 their previous answers, as well as not being able to preview any of the later questions. In
155 Part A, again due to COVID 19 restrictions, the experimental part was truncated to an online
156 format where a pictorial walk-through of the experiment was shown. In Part B the upper
157 secondary school students carried the experiment out themselves in the classroom.
158 The questionnaire was divided into three parts to assess if and how the student's perception
159 changed. In the first part the student’s pre-knowledge and presumptions on the topic was
160 scouted. This was followed by the second part where the extraction experiment was carried
161 out (Part A virtually, part B in-person). Finally, in part three the students were e.g. asked to
162 re-evaluate some of their part I answers and in addition to assess what new ideas they came
163 up with. To conclude the study, part A students were provided a new experimental context in
164 which to apply the acquired new insights and part B students were asked about equilibrium
165 systems as they pertain to the upper secondary school course the experiment was carried
166 out on. The setup drew some inspiration from the evaluation of the effectiveness of a single

167 physics teaching unit, as published by Kesonen et al (2019), however, it was specifically
168 chosen to try to provide as little extra support in addition to the experimental work as
169 possible, and the questions had stronger focus on inspecting the broader understanding and
170 ability to apply the knowledge, both related to, and gained during, the experiment.

171 Results and discussion

172

173 To characterize briefly, the questionnaire consisted of a number of open and multiple-choice
174 questions. Those with Q-label were common for both groups, while A- and B-labeled were
175 only presented to the corresponding group. The experimental section was done directly
176 before Q8. Thus, up to Q7 (and B1), the answers are 'pre' and starting from Q8, 'post'
177 experiment. Next we discuss the questions and their background, and the answers received
178 in the order they were presented in the questionnaire, with the exception of post-questions
179 Q10-Q12 and B4, which are grouped together with their corresponding pre-questions Q5-Q7
180 and B1.

181 Q1/Q2 "How familiar is extraction as a method to you?" / "When was the last time
182 you encountered an extraction in chemistry?"

183 In both groups A and B the answers showed limited self-assessed knowledge when it comes
184 to extraction (Q1), with no students choosing "I know a lot about the subject", mostly people
185 answering they know something (group A 60%, group B 42%) or just little about extractions
186 (group A 40%, group B 57%). In relation to this, when asked when the students have faced
187 the concept of extraction the last time (Q2), most people (33% of group A, 89% of group B)
188 had over a year since they had last had to deal with extractions either experimentally or
189 conceptually. This was especially present in upper secondary school, probably due to
190 extraction being studied in the first course two years prior. The university results show some
191 variation, possibly depending on the other currently ongoing chemistry courses of the
192 respondents. Based on these answers the laboratory experiment and the associated
193 materials are particularly well-suited for both groups. With some prior knowledge on the
194 concept of extraction the groups are highly suited for this study, as it allows us to gain
195 insights into their current understanding as well as monitor their development and
196 accompanying reconceptualization processes.

197

198 Q3 "How much do you know about chemicals accumulating in food-chains?"

199 The question was used to assess if the students were familiar with some of the more
200 interdisciplinary concepts. The upper-secondary school group B self-assessed their
201 knowledge on such bioaccumulation processes to be higher than university students in

202 group A (A: I know something 27%, B: I know a lot 11%, I know something 53%, the rest I
203 know only little). Only two students belonging to group B self-assessed their knowledge on
204 the topic as “I know a lot about the subject”.

205

206 Q4 “What examples of extractions can you think of”

207 The results present a difference between groups: group A of university students was better
208 at coming up with concrete examples. Out of group B upper secondary school students, 10
209 were not able to come up with any concrete examples of extractions. Analysing the answers,
210 a total of 31 different proposed examples of extractions were provided by groups A and B.
211 Out of these examples 3 were not concrete examples, and only described what extraction is,
212 2 described concrete lab experiments (separation of toluene from water; using a solid phase
213 extraction cartridge), and all the rest 26 answers were related to cooking/beverages,
214 specifically 20 being about coffee, tea or both. Interestingly, no examples from biological
215 systems were presented by groups A nor B. These examples provided by the students both
216 at university and high-school level were highly in line with the hypothesis we had at the
217 outset of this study: students associate extraction with concrete processes that in fact
218 involve several other physicochemical processes than just extractions. This is also in line
219 with the regular usage of kitchen as a context for chemistry studying (e.g. Nuora & Väliisaari
220 2019). When reflecting this against views of “use of context” in chemical education as
221 described by Gilbert (2006), it is evident that themes of environmental chemistry are often
222 not as tightly connected with the lives of students as e.g. kitchen chemistry; however, the
223 one-sided questionnaire results highlight the importance of providing more relevant and
224 interdisciplinary connections of extraction processes to the students, an aspect of “context”
225 that environmental topics can be argued to be specifically suited for.

226

227 Q5/Q10 “How would you describe extraction, as briefly as possible?”

228 In Q5 we were interested to see how students would describe extraction as a process. We
229 coded these answers as correct when the students correctly combined the concept of
230 “solubility” and “separation method”. The proportion of correct answers was 40% for group A
231 and 32% for group B in the pre-test and rose to 73% and 47%, respectively, in post-test.
232 Notably, only mentioning “separation method” was particularly common in group B (42% and
233 47% in pre- and post-test, respectively), while the division between only separation or
234 solubility was more even in group A. Q5 was particularly useful in gaining insights to the
235 misconceptions and predispositions that the students had regarding extraction processes.
236 These answers ranged from almost textbook definitions such as: [*Students’ answers*

237 translated from Finnish by the authors] "Chemical separation method, where the desired
238 substance can be separated from a solution by the substance's solubility properties" (Group
239 B) to several where different methods have been confused with one another "Extraction is
240 used to evaporate/filter some desired substance away, to [sic] pure product." (Group B).
241 While the definitions provided by the university student group A were on average slightly
242 more correct than group B, such as "Extracting means separation of two substances.
243 Separation is based on the differing solubilities of the substances. (group A)", similarly to
244 upper secondary school student answers, misconceptions and confusion between processes
245 were also seen: "extracting means transfer of flavor and color from solid matter to liquid, so
246 that after the solid matter is removed, there is flavor and color in the liquid. (group A)".

247

248 The answers provided by both groups A and B in the post-lab answers to Q5 showed
249 improvement, and the accurate use of chemically correct terminology was clearly improved.
250 Furthermore, all post-lab answers to Q5 provided at least one of the key-words coded
251 correct (*vide supra*) in both group A and group B.

252

253 In several cases deeper insights were clearly developed through the laboratory example. A
254 student of group A who's pre-lab Q5 answer was "Substance is 'dipped' in liquid, so
255 compounds transfer from the substance to the liquid", in the post-lab answer showed a
256 significantly more chemically exact definition with correct terminology: "When two
257 substances (at least one of them a liquid) form two separate phases and they are mixed,
258 chemical compounds can solute at least to one of them (liquid) (polar to polar, nonpolar to
259 nonpolar). If the phases can be separated again and the liquid phase takes solvated
260 compounds from the other phase, it is an extraction." Similar cognitive development is
261 demonstrated by a post-lab answer by a group A student highlighting internal dialog in their
262 answer: "Separation method based on a substance's different solubilities between two
263 phases. It occurred to me just now, that maybe the previous experiment had a polar and a
264 nonpolar phase, and that was the trick.". It's noteworthy that concepts of polarity were not
265 specifically named in the laboratory experiment, showing that the lab project resulted in
266 students being able to constructively make key connections to prior knowledge (Ural
267 2016, Reid & Shah 2007). In particular, even answers that did not invoke exact chemical
268 terminology showed that students retained the key concept of the experiment on a
269 macroscopic conceptual level (Johnstone 1991, Gabel 1999): "It means that things can be
270 separated from a substance based on their solubilities. For example, in the previous
271 example, methylene blue was soluble in water, so water could be used to separate it from 1-
272 octanol.". Talanquer (2011) has argued that one shouldn't view a submicroscopic level as a
273 definitive requirement for proper comprehension of chemical models, and instead presented

274 the concepts of empirically observed experiences, and the translation of such to models by
275 connecting the observations with the relevant scientific concepts. Within these
276 characterizations, it is evident that even e.g. the previously cited answer is more
277 sophisticated than a mere 'experience', and manages to make out relevant connections to
278 chemical phenomena. Further, extraction residing early in the Finnish upper secondary
279 curriculum, and the effect of molecular structure on solubility being a topic only in a later
280 course (Finnish National Agency for Education, 2019), few contact points with
281 submicroscopic level knowledge are available for students at that time. However, we believe
282 the observed conclusions by students, where e.g. a connection to polarity is noted,
283 demonstrate the potential the presented experiment carries for bringing coherence between
284 various levels of prior knowledge.

285

286 Q6/Q11 "Is extraction related to brewing coffee? If yes, how?"

287 While planning the questionnaire, we anticipated that brewing coffee would be the single
288 most prominent example of extraction processes, which was indeed the case (*vide supra*).
289 For this reason we wanted to assess how well students actually understood how brewing
290 coffee was actually interconnected to extractions, and in Q6 we asked the students if, and
291 how, extraction is related to brewing coffee.

292

293 The answers highlighted that although macroscopically correctly describing the process,
294 some of the students in group A did not use chemically extract terminology of "solubility",
295 and resorted to speaking of "loosens up" the material. Interestingly, some of the student
296 answers highlight the problems associated with using everyday examples, such as brewing
297 coffee, as examples in natural sciences. Albeit familiar to the students, these examples often
298 involve combinations of multiple phenomena, such as heating, filtration and extraction. The
299 difficulty is observable especially in answers such as "Brewing coffee is an extraction, as
300 coffee grounds are separated from liquid" (Group A) and "no, brewing coffee is filtrating"
301 (Group B). (Barker 2000, Childs et al 2015, Treagust et al 2000) Comparing these to the
302 post-experiment answers, the number of students from group B who answered that brewing
303 coffee has nothing to do with extracting dropped from 7 to 2. Notably, these were the
304 numbers despite brewing coffee being the most prominent example of extractions in Q4.
305 Unlike the marked change in the upper secondary school group B, university level students
306 in group A were able to correctly describe brewing coffee as an extraction process, at least
307 on a macroscopic level, in both pre- and post-lab questions.

308

309 Q7/Q12 “Is extraction related to the accumulation of pollutants in food-chains? If yes,
310 how?”

311 To see how students would connect extraction processes in a context familiar only through
312 other disciplines, and not everyday examples, we asked the students to assess how
313 extraction processes are involved in the accumulation of pollutants in food-chains. In their
314 pre-lab answer both groups A and B had mostly limited answers to the question, showing the
315 lack of understanding of connection. Even after completing the laboratory experiment,
316 several students (21% of all the respondents) were still uncertain about this question.
317 However, we found that a number of students in both groups A and B (47% and 16%,
318 respectively) were adequately either able to make and explain the connection between the
319 accumulation of pollutants and the migration of chemicals in extraction processes, or
320 describe how extraction could be used as a research method to gain insight on the subject.
321 Including such open-ended questions to pre- and post-labs allows students to broaden their
322 views of chemistry, as well as see the interdisciplinary connections chemistry has as the
323 central science. The fact that such contexts have seen limited use in chemistry stems
324 probably from the fact that environmental sciences are not a separate subject in Finnish
325 upper secondary curriculum (Finnish Board of Education 2019). However, since expert
326 lectures have been found to be a good method of action (Nurmi et al 2021), taking
327 advantage of environmental science research done actively also in Finnish universities and
328 research institutes and e.g. integrating as project-based education would likely be a feasible
329 way to bring extra insight into studying of these topics in upper secondary school.

330

331 B1/B4 “Is extraction related to chemical equilibrium? If yes, how?”

332 B1 and B4 were a pair of pre-post questions for the upper secondary school group, about if
333 extraction is somehow related to chemical equilibrium. The free-text answers can be
334 characterized as 10x ‘yes’, 1x ‘no’ and 8x ‘no idea’ in pre-test, and 11x ‘yes’, 1x ‘no’ and 7x
335 ‘no idea’ in post-test. Answers were typically very short, with 2 students correctly describing
336 extraction as an equilibrium process in pre-test, and multiple answers stating that they are
337 related, but can’t quite specify how. This indicates that the students already often recognize
338 the existence of a connection, and therefore providing means and teaching to bridge the gap
339 and gain a more holistic and coherent understanding of these two would have a good
340 starting point. Talanquer (2011) described the chemistry knowledge “types” of “model” and
341 “visualisation”, specifying that one can be proficient in calculating chemical equations without
342 having any perception of their connection to real-world phenomena. As the Finnish upper
343 secondary school chemistry course ‘Chemical equilibrium systems’ (Finnish National Agency
344 for Education, 2019) is arguably heavy on calculating and has the most scarce connections

345 to everyday of the students, such visual experiment could have a notable role in bridging
346 'visualisations' with 'models' and also 'experiences'.
347

348 Q8 "Did you come up with more examples of extractions during the experiment?"
349 We were interested if observing a new extraction process would allow students to come up
350 with more examples, or identify other processes that are in fact extractions. Students were
351 indeed able to come up with a plethora of exciting examples, which could serve as great
352 teaching examples which are still familiar to the students at this level. This also somewhat
353 answers the problem of 'signal' and 'noise' as described by Johnstone (1991): Since the
354 examples have been come up by students with limited knowledge of the subject, they are to
355 be expected to be more straightforward and more likely to be perceived as intended by other
356 students. Examples that students came up with varied from a range of topics, including
357 "washing a paint-brush" and "dyeing clothes". These are examples of processes that do not
358 involve other macroscopic phenomena, such as filtration or boiling, apart from extraction and
359 are as such readily useful in further teaching. On the contrary, several unfitting examples
360 were also suggested: e.g. "dilution of watercolors in water" - which mark different types of
361 process, as well as examples that showed conceptual confusion and connections made to
362 extractions carried out using a separatory funnel: "adding a heavier or a lighter substance".
363 In addition, we believe that revisiting the more complicated examples, e.g. brewing coffee,
364 later, after the student has gained more insight on relevant chemical phenomena, would be
365 beneficial.
366

367 Q9 "Do you understand more about extractions now than before the experiment?"
368 In Q9 we asked to self-assess if the students understand more about extraction than before
369 starting the experiment. Most ($\approx 70\%$) found to understand somewhat more, with 18 % 'no'
370 and 12 % 'a lot more'. 'No' made up a notable fraction of group A (33 % of group A
371 answers), and 'a lot more' was more prominent in group B (16 % of group B answers). It can
372 be theorized that in addition to the actual format of the work, the answers have been
373 affected by different perceptions of "understanding something" between upper secondary
374 school and chemistry teacher students. Although we are not aware of any work exploring
375 such a phenomenon, e.g. the lack of correlation between students' perceived understanding
376 and their exam scores on corresponding chemistry concepts as reported by Read et al
377 (2004) suggest that existence of such would not be surprising.

378 B2 “Do you understand more about chemical equilibrium now than before the
379 experiment?”

380 Upper secondary school students were asked if they understand more about chemical
381 equilibrium and equilibrium constants after having completed the experiment. Although most
382 responded ‘no’ (13/19) and none selected ‘a lot better’, 6 students chose ‘somewhat better’,
383 even though not even the word “equilibrium” had been mentioned in any of the materials,
384 possibly signaling the potent of the described laboratory experiment to provide visual and
385 other support to understand equilibrium and other related phenomena.

386 B3 “How interesting do you find the topic of chemical pollutants in the environment?”

387 When asked, upper secondary schools viewed the behaviour of pollutants in the
388 environment as somewhat (17/19) or very interesting (2/19). This is as expected: as
389 previously discussed, it is even one of the planetary boundaries, and youth are interested in
390 the future and solving environmental problems. These observations support using
391 environmental chemistry as a context in chemistry studies.

392 A2/A3 Post-assignment on food dyes / “Did the previously presented experiment
393 help you in your observations and conclusions in this assignment?”

394 A2 and A3 were a post-questionnaire assignment for university course students. In the
395 questions we aimed to assess the students’ retention and application of the previous
396 knowledge in a new context. (Teichert 2017, Reid & Yang 2002) The students were provided
397 with a photo taken of 4 different food dyes which were dissolved in 1-octanol and extracted
398 once with water. This photo clearly showed the different partitioning between the food colors
399 between the four dyes in the octanol and water layers. Accompanying the photo, the
400 students were also provided with the common names for each of the dye components. No
401 specific information about their molecular structures was provided. The photo was also
402 supported by a short paragraph describing how all four dyes have been extracted as in the
403 previous experiment. In question A2 the students were then asked to make observations
404 based on the above-described material, “e.g. based on the visible phase boundaries and
405 shades of colours”, and asked if they can, based on the observations, deduce something
406 about the properties of each of the colourant compounds.

407

408 One of the students responded not comprehending the question; of the remaining 14, every
409 one noticed the yellow being somewhat different to others, of which 12 suggested an
410 explanation, and of which 8 the authors assessed to be correct. Interestingly, in multiple of
411 the explanations we deemed incorrect, it seems that the student has presumed that one of
412 the phases is water and one is pure food dye, even though both the previously shown
413 laboratory experiment and the description of the question clearly noted that the dye is

414 solvated in 1-octanol. We see this as a somewhat clear indication of liquid-liquid extraction
415 being a relatively unfamiliar concept even for university students with a year's worth of
416 chemistry studies. This misconception can also be seen to bear similarities to the lack of
417 microscopic level understanding in experimental work as described by Gabel (1991).

418

419 Most student observations regarded the yellow dye, which the ingredient list described to
420 contain carotenoids, as it was partitioned almost equally between water and octanol and no
421 clear phase boundary was visible. One student noted the extraction of yellow being harder
422 than others due to the relatively equal partitioning between the phases, and two students
423 connected the fat-solubility of yellow with their previous knowledge of carotene and other fat-
424 soluble compounds being stored in the human body for longer. Some of the students also
425 presented suggestions on the order of partitioning for the other dyes, and some noted that
426 anyhow a notable fraction of each colour is transferred to the water on the first extraction
427 already. In general, the students were able to make relevant macroscopic observations, but
428 only some of the students made an effort to explain their chemical background. In addition,
429 the observations were practically completely about the order of partitioning between different
430 colours, suggesting that the students preferred to make the easiest observation available.
431 However, many other observations could also have been made, e.g. one of the colours
432 being a mixture of multiple different colourant compounds and this possibly being visible in
433 the partitioning, and the differences between colors visible in inner surfaces of the test tubes
434 and stoppers, potentially results of different interactions with glass and plastic. With the well-
435 known merits of guided inquiry and observations in science education (McKee et al 2007,
436 Ural 2016), we believe that encouraging and directing students to make such extra
437 observations will bring them valuable insight and experience for teaching science
438 themselves, and also encountering unexpected-but-correct answers (Furtak 2006). In
439 summarum, we see this kind of "derivative assignments" post-lab assignments could help
440 guide students to observe connections with the newly learned and new observations,(Reid &
441 Shah 2007) and constructively see connections with previously known, as was the case with
442 the carotenoids in these answers. (King 2012, Gilbert 2006)

443

444 In question A3, where we asked if the previously presented experiment helped the students
445 to make these observations, the answers were 13 % 'didn't help at all', 60 % 'helped
446 somewhat', and 27 % 'helped a lot'. Notably, both of the students of the group A that had
447 replied to have encountered extraction somewhere just recently, replied that the experiment
448 helped a lot in making the observations, and their answers in A2 were also assessed by the
449 authors to be among the most conscious ones. A possible interpretation of this is, that with
450 the topic being more strongly in 'The Working Memory', less cognitive effort was spent to

451 retrieve previous knowledge from 'Long-term Memory'; thus background for creating better
452 understanding and applying the knowledge was potent. (Reid & Yang 2002)

453 A4/A5 Likert feedback on the form and content of the questionnaire

454 A4 and A5: group A was asked general questions about the format of the assignment (a
455 single web form with pictorial walk-through replacing the physical experiment, due to the
456 pandemic). A4: How functional did you find such a web form as a replacement for physical
457 lab experiment (1 = not functional at all, 5 = very functional, I might consider using such to
458 replace physical lab experiments even in a non-pandemic world). A5: How easy was it for
459 you to focus on the theory contents, when compared to physical lab experiment (1 = not
460 easy at all, I understand theory contents better when doing physical lab experiments, 5 =
461 very easy, it was clearly easier to understand theory behind the experiment now than it'd
462 have been if I had physically done this) The answers can be characterized as unsurprising,
463 averages a bit over 3, and roughly normally distributed, with A4 receiving somewhat more
464 positive answers.

465 Q13 Free comment

466 In addition to the actual fixed questions, Free comment section Q13 received some
467 miscellaneous short comments on previous knowledge of extraction and on the format and
468 technical aspects of the web form.

469 Conclusions

470 In summary, we have identified that there is a clear lack of connection between extractions
471 and their real-world contexts in the current chemistry curriculum. We have addressed this
472 discrepancy by developing a simple, affordable and easy-to-carry-out student experiment
473 which involves the repeated partitioning of methylene blue between 1-octanol and water.
474 The experiment uses safe chemicals that are already found in many upper secondary school
475 chemistry stockrooms, and does not require any specialized glassware apart from pipettes
476 and test-tubes. Because of its operational simplicity, the experiment was easily carried out in
477 just 30 min by a class consisting of 22 upper secondary school students. The experiment is
478 easily adaptable to accommodate for further studies, such as studying why multiple
479 extractions with smaller volumes of solvent are more efficient, calculating the partition
480 coefficient based on the absorption of methylene blue, and then in turn provide a feasible
481 starting point for introducing the concept of dynamic chemical equilibrium.

482

483 The associated questionnaire answers demonstrate several chemical misconceptions that
484 we were anticipating at the outset of this study, which we also see as an interesting example

485 of problems that might arise when everyday examples are used in chemistry education. In
486 particular, the current approach of teaching extractions through contextualized examples
487 (*i.e.*, almost entirely in the context of cuisine) and observed challenges in understanding
488 liquid-liquid-extraction as a process even at university level, would suggest that more
489 focused laboratory experiments will help students to gain better understanding and develop
490 connections between fundamental chemical concepts and extractions.

491

492 In particular, as a solution to the problems caused by difficult-to-grasp and siloed examples,
493 the developed simple experiment allowed students to reflect and reconceptualize their
494 understanding after carrying out a tangible laboratory experiment. Although concise, the self
495 assessment answers suggest that the presented laboratory experiment with the
496 accompanying questionnaire, was indeed seen to help understand extraction better. This
497 was reflected not only in the improved answers from pre- to post laboratory questions, but
498 also led students to come up with new highly relevant everyday examples extractions. The
499 pedagogical value of the experiment is further supported by the development that we
500 interpreted to happen in various open answers between the corresponding pre- and post
501 tests, which, although include some, are not limited only to recollection of previously learned
502 terminology. As these examples are student-discovered, they are expected to be much more
503 relevant than standard text-book ones. In particular, the best examples were generated by
504 university level students who had enough time to think about the concepts more deeply.
505 Tapping into this type of discovery process for practical connections in chemistry education
506 is likely a very valuable tool, and as such should be pursued further. This approach ensures
507 that the examples are relevant and connected to student's lives, and therefore could provide
508 a much more solid basis for experience-based chemistry education. Such discovery of
509 relevant teaching examples by students we coin *student-led concept discovery*.

510

511 In addition to everyday examples, the results show that students showed interest in
512 environmental chemistry topics, which are very often overlooked in upper secondary school
513 chemistry education. As environmental chemistry is highly connected to the fundamental
514 concepts of extractive processes, such as phase partitioning, numerous relevant
515 interconnections could be used in education. With environmental pollution being
516 acknowledged as one of the major environmental problems facing humanity, and viewed as
517 an interesting topic by students, such interdisciplinary connections are highly beneficial and
518 help chemistry students understand our modern interdisciplinary world by providing skills
519 needed for scientific literacy.

520 Acknowledgements

521 Tuomas M.A. Nurmi acknowledges financial support from LUMA Centre Finland and Maj and
522 Tor Nessling foundation during the research. Juha H. Siitonen acknowledges financial
523 support from the Osk. Huttunen foundation. The authors express their gratitude to Jaakko
524 Siika-aho for test-driving the questionnaire, to the teacher of the university course, Jouni
525 Väliisaari, for support in collecting the data, and to the teacher of the upper secondary course
526 Lassi Korhonen, for support in collecting the data and providing insightful real-world-
527 experience-based comments on an earlier version of this work.

528

529 The authors declare no competing financial interests.

530

531 Details of the chemistry textbooks assessed

532 • Leena Kaila, Pekka Meriläinen, Päivi Ojala, Petri Pihko. *Reaktio 1*, Tammi 2009,
533 ISBN 978-951-31-5297-0

534 • Minna Ikonen, Maiju Tuomisto, Päivi Ojala. *Ilmiö 7-9*, Sanoma Pro 2016, ISBN 978-
535 952-63-1977-3

536 • Kalle Lehtiniemi, Leena Turpeenoja. *Mooli 1*, Otava 2016, ISBN 978-951-1-28095-8

537 • Arto Liljeblad, Ove Molander, Leena Turpeenoja. *Mooli 1-2*, Otava 2021, ISBN 978-
538 951-1-35307-2

539 References

540 Barke, H. D., Hazari, A., & Yitbarek, S. (2008). *Misconceptions in chemistry: Addressing*
541 *perceptions in chemical education*. Springer Science & Business Media.

542

543 Barker, V. (2000). Beyond appearances: Students' misconceptions about basic chemical
544 ideas. *A report prepared for the Royal Society of Chemistry, 2*.

545

546 Childs, P. E., Hayes, S. M., & O'dwyer, A. (2015). Chemistry and everyday life: Relating
547 secondary school chemistry to the current and future lives of students. In *Relevant chemistry*
548 *education* (pp. 33-54). Brill Sense

549

550 Cook, M. P. (2006). Visual representations in science education: The influence of prior
551 knowledge and cognitive load theory on instructional design principles. *Science education*,
552 90(6), 1073-1091.

553

554 DeBoer, G. E. (2000). Scientific literacy: Another look at its historical and contemporary

555 meanings and its relationship to science education reform. *Journal of Research in Science*
556 *Teaching: The Official Journal of the National Association for Research in Science Teaching*,
557 37(6), 582-601.

558

559 Finnish National Agency for Education (2019). Määräykset ja ohjeet 2019:2a: Lukion
560 opetussuunnitelman perusteet, ISBN 978-952-13-6623-9. [Corresponding English document,
561 National Core Curriculum for General Upper Secondary Education 2019, ISBN 978-952-13-
562 6677-2, available at [https://verkkoakauppa.oph.fi/EN/page/product/national-core-curriculum-](https://verkkoakauppa.oph.fi/EN/page/product/national-core-curriculum-for-general-upper-secondary-education-2019/2763815)
563 [for-general-upper-secondary-education-2019/2763815](https://verkkoakauppa.oph.fi/EN/page/product/national-core-curriculum-for-general-upper-secondary-education-2019/2763815)]

564

565 Furtak, E. M. (2006). The problem with answers: An exploration of guided scientific inquiry
566 teaching. *Science Education*, 90(3), 453-467. <https://doi.org/10.1002/sce.20130>

567

568 Gabel, D. (1999). Improving teaching and learning through chemistry education research: A
569 look to the future. *Journal of Chemical Education*, 76(4), 548.
570 <https://doi.org/10.1021/ed076p548>

571

572 Gilbert, John K.: On the Nature of "Context" in Chemical Education. (2006) *International*
573 *Journal of Science Education*, 28(9):957–976.
574 <https://dx.doi.org/10.1080/09500690600702470>

575

576 Herzig, Rolf, Lohmann, Nina & Meier, Reto (2019): Temporal change of the accumulation of
577 persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lichens
578 in Switzerland between 1995 and 2014. *Environmental Science and Pollution Research*,
579 26(11):10562–10575. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-04236-9>

580

581 Horowitz, G. (2003). A discovery approach to three organic laboratory techniques:
582 extraction, recrystallization, and distillation. *Journal of chemical education*, 80(9), 1039.

583

584 Johnstone, A. H. (1991) "Why Is Science Difficult to Learn? Things Are Seldom What They
585 Seem" *J. Comp. Assist. Learn.* 7, 701–703. [https://doi.org/10.1111/j.1365-](https://doi.org/10.1111/j.1365-2729.1991.tb00230.x)
586 [2729.1991.tb00230.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2729.1991.tb00230.x)

587

588 Kesonen, Mikko H. P., Leinonen, Risto & Asikainen, Mervi A (2019) Applying a simple model
589 aiding in understanding the acceleration of a bungee jumper. *Physics Education*, 54 045012
590 <https://doi.org/10.1088/1361-6552/ab1ae8>

591

592 King, D. (2012). New perspectives on context-based chemistry education: Using a dialectical
593 sociocultural approach to view teaching and learning. *Studies in Science Education*, 48(1),
594 51-87.
595

596 Limpanuparb, T., Areekul, C., Montriwat, P., & Rajchakit, U. (2017). Blue bottle experiment:
597 learning chemistry without knowing the chemicals. *Journal of Chemical Education*, 94(6),
598 730-737.
599

600 Lohmann, Rainer, Breivik, Knut, Dachs, Jordi & Muir, Derek (2007): Global fate of POPs:
601 current and future research directions. *Environmental Pollution*, 150(1):150–165.
602 <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.051>
603

604 Loyo-Rosales, J. E., Torrents, A., Rosales-Rivera, G. C., & Rice, C. P. (2006). Linking
605 laboratory experiences to the real world: The extraction of octylphenoxyacetic acid from
606 water. *Journal of chemical education*, 83(2), 248.
607

608 McKee, E., Williamson, V.M. & Ruebush, L.E. (2007). Effects of a Demonstration Laboratory
609 on Student Learning. *Journal of Science Education and Technology* 16, 395–400.
610 <https://doi.org/10.1007/s10956-007-9064-4>
611

612 Milenković, D., Segedinac, M., Hrin, T., & Cvjetičanin, S. (2014). Cognitive load at different
613 levels of chemistry representations. *Croatian Journal of Education: Hrvatski časopis za odgoj*
614 *i obrazovanje*, 16(3), 699-722.
615

616 Nuora, P. & Väliisaari, J. (2019). Kitchen chemistry course for chemistry education students:
617 influences on chemistry teaching and teacher education – a multiple case study. *Chemistry*
618 *Teacher International*, 2(1), 20180021 <https://doi.org/10.1515/cti-2018-0021>
619

620 Nurmi, T. M. A., Kiljunen, T. K., & Knuutinen, J. S. (2019). A fugacity model assessment of
621 ibuprofen, diclofenac, carbamazepine, and their transformation product concentrations in an
622 aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(1), 328-341.
623 <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3485-x>
624

625 Nurmi, T., Parviainen, P., Virkkula, O., & Kähkönen, A. L. (2021) LUMA2020 – Inquiring and
626 Innovating Together in Central Finland. *Project-based Education and Other Activating*
627 *Strategies in Science Education XVIII.*, 8-15
628

629 Nyachwaya, J. M., & Gillaspie, M. (2016). Features of representations in general chemistry
630 textbooks: a peek through the lens of the cognitive load theory. *Chemistry Education*
631 *Research and Practice*, 17(1), 58-71. <https://doi.org/10.1039/C5RP00140D>
632

633 OECD 1995, Test No. 107: Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method,
634 [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-107-partition-coefficient-n-octanol-water-](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-107-partition-coefficient-n-octanol-water-shake-flask-method_9789264069626-en)
635 [shake-flask-method_9789264069626-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-107-partition-coefficient-n-octanol-water-shake-flask-method_9789264069626-en)
636

637 Orzolek, B. J., & Kozlowski, M. C. (2021). Separation of Food Colorings via Liquid–Liquid
638 Extraction: An At-Home Organic Chemistry Lab. *Journal of Chemical Education*, 98(3), 951-
639 957. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01286>
640

641 Read, J., George, A., Masters, A., & King, M. (2004). Students' perceptions of their
642 understanding in chemistry 1 for veterinary science. In *Proceedings of Scholarly Inquiry into*
643 *Science Teaching and Learning Symposium*
644 <https://openjournals.library.sydney.edu.au/index.php/IISME/article/view/6496>
645

646 Reid, N., & Shah, I. (2007). The role of laboratory work in university chemistry. *Chemistry*
647 *Education Research and Practice*, 8(2), 172-185. <https://doi.org/10.1039/B5RP90026C>
648

649 Norman Reid & Mei-Jung Yang (2002) The Solving of Problems in Chemistry: The more
650 open-ended problems, *Research in Science & Technological Education*, 20:1, 83-98,
651 <https://doi.org/10.1080/02635140220130948>
652

653 Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, Å., Chapin III, F. S., Lambin, E., Timothy M.
654 Lenton, Marten Scheffer, Carl Folke, Hans Joachim Schellnhuber, Björn Nykvist, Cynthia A.
655 de Wit, Terry Hughes, Sander van der Leeuw, Henning Rodhe, Sverker Sörlin, Peter K.
656 Snyder, Robert Costanza, Uno Svedin, Malin Falkenmark, Louise Karlberg, Robert W.
657 Corell, Victoria J. Fabry, James Hansen, Brian Walker, Diana Liverman, Katherine
658 Richardson, Paul Crutzen and Jonathan Foley: (2009). Planetary boundaries: exploring the
659 safe operating space for humanity. *Ecology and Society*, 14(2).
660

661 Saritaş, D., Özcan, H., & Adúriz-Bravo, A. (2021). Observation and inference in chemistry
662 teaching: a model-based approach to the integration of the macro and submicro levels.
663 *Science & Education*, 1-26. <https://doi.org/10.1007/s11191-021-00216-z>
664

665 Sweller, J. (1994). Cognitive load theory, learning difficulty, and instructional design.

666 *Learning and instruction*, 4(4), 295-312. [https://doi.org/10.1016/0959-4752\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0959-4752(94)90003-5)
667
668 Talanquer V., (2011), Macro, submicro and symbolic: The many faces of the chemistry
669 “triplet”, *Int. J. Sci. Educ.*, 33(2), 179–195. <http://doi.org/10.1080/09500690903386435>
670
671 Teichert, M. A., Tien, L. T., Dysleski, L., & Rickey, D. (2017). Thinking Processes Associated
672 with Undergraduate Chemistry Students’ Success at Applying a Molecular-Level Model in a
673 New Context. *Journal of Chemical Education*, 94(9), 1195-1208.
674 <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00762>
675
676 Treagust, D., Nieswandt, M., & Duit, R. (2000). Sources of students difficulties in learning
677 chemistry. *Educación química*, 11(2), 228-235.
678 <http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.2000.2.66458>
679
680 Ural, E. (2016). The Effect of Guided-Inquiry Laboratory Experiments on Science Education
681 Students' Chemistry Laboratory Attitudes, Anxiety and Achievement. *Journal of Education*
682 *and Training Studies*, 4(4), 217-227.
683