

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia Instituut

Haldo-Rait Harro

Laskmised tekkivad osakesed ja nende toksilisus

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Hans Orru, Ph.D.

Koit Herodes, Ph.D.

TARTU 2014

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	4
Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Osakesed	6
1.2 Nanoosakesed	6
1.3 Nanotoksikoloogia.....	7
1.4 Nanoosakeste toksilisus	9
1.5 Laskmised ja laskemoon.....	10
1.6 Laskmisel õhkupaisatavad ained	11
1.7 Proovide kogumise meetodid	12
1.8 Proovide analüüsi meetodid: ICP-MS ja OES.....	13
2. Eksperimentaalne osa.....	18
2.1 Kasutatud reagensid, materjalid ja aparatuur	18
2.2 Proovide kogumine	18
2.3 Analüüsimetoodikad	19
3. Tulemused ja arutelu.....	21
3.1 Proovide fraktsiooniline koostis	22
3.2 Fraktsioonide keemiline koostis	24
3.3 Toksilisus.....	31
Kokkuvõte	33
Kirjandus	34
Shooting incurred particles and their toxicity	36
Summary.....	36

Kasutatud lühendid

AAS – aatomabsorbtsiooni spektromeetria;

CCD (*Charge Coupled Device*) – laengsidestusseadis

ELPI (*Electrical Low Pressure Impactor*) – elektriline madalsurveimpaktor;

FMJ (*full metal jacket*) – täismantel;

H&K USP (*Hekcler & Koch Universal Self-Loading Pistol*) – Hekcleri ja Kochi universaalne iselaadiv püstol;

ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) – induktiivplasma massispektromeetria;

MP (*Pistolet Makarova*) – Makarovi püstol;

PM (*Particulate Matter*) – peened osakesed;

RF (*Radio Frequency*) – raadiosagedus;

Sissejuhatus

Laskmised ja laskeoskuste parandamine on kaitseväe tegevuse lahutamatu osa. Ka tänapäevaste tarkade relvade ajastul on käsitulirelvad kõige levinum viis vastase hävitamiseks ja heidutamiseks. Eesti kaitseväel on kolm põhilist siselasketiiru, mida tegevteenistujad oma oskuste lihvimiseks kasutavad. Laskeinstruktorid nendes asutustes viibivad nädalas mitmeid tunde lasketiirus, hingates sisse laskmistel tekkivaid jääkaineid.

Kuigi põlemisel tekkivaid gaase ja plii mõju lasketiirude kasutajatele on põhjalikult uuritud, siis lasketiirudes tekkivate peenosakeste analüüse ei ole avalikus kirjanduses leida. Kuna osakeste omadused peenestusastme kasvades muutuvad, on tarvilik teada, millistes fraktsioonides ja mil määral tuntud toksilisi aineid esineb.

Nanoosakeste, mis kuuluvad peenosakeste kõige väiksematesse fraktsioonidesse, omadused ja ohud on endiselt suurel määral tundmatud. Nanoosakesed võivad käituda väga erinevalt sama elemendi makroosakestest ja nende mõju võib tugevalt sõltuda pinnalaengust, ümbritsevast kihist ehk kroonist või osakese kujust. Nanotoksikoloogia, ehk nanoosakeste mürgisuse uurimine on väga noor valdkond, mis vajab edasisi sügavuti minevaid uuringuid.

Käesoleva töö eesmärk oli selgitada välja kui palju ohtlikke osakesi lasketiirude õhus leidub, kuidas näeb välja nende osakeste suurusjaotus ja koostis ning anda uuritud metallide põhjal hinnang lasketiirude õhu võimalikule toksilisusele

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Osakesed

Sõna osake võib eri valdkondades tähendada kvantosakest, aatomit, molekuli vms. Antud töös käsitletakse osakesi, mida nimetatakse PM-iks. PM (*Airborne particulate matter*) – õhus leiduvad osakesed on keeruline segu tahketest ja vedelatest osakestest, mis pärinevad primaarsetest ja sekundaarsetest allikatest ning sisaldavad laia spektrit orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid. PM-i defineeritakse vastava fraktsiooni moodustavate osakeste diameetri järgi. PM fraktsiooni maksimaalne läbimõõt mikromeetrites märgitakse alaindeksina lühendi järel. Näiteks PM₁₀ koosneb kuni 10 µm ja väiksema läbimõõduga osakestest [1].

1.2 Nanoosakesed

Nanoosakesed pakuvad suurt teaduslikku ja praktilist huvi. Nanoosake on osake, mille vähemalt üks mõõde jääb vahemikku 0,2 kuni 100 nm [2]. Nanoosakesi võib klassifitseerida liikumatuteks, näiteks puistematerjali pinnal asetsevateks, ja mobiilseteks osakesteks, millel on võimalik keskkonnas vabalt ringi liikuda. Lisaks saab osakesi jagada veel nende paiknemise järgi heterogeenses keskkonnas – tahkises, vedelikus või gaasis [3].

Reaalses keskkonnas puhtad või „paljad“ nanoosakesed puuduvad. Kui nanoosake satub kontakti heterogeense keskkonnaga, moodustub seda ümbritsevatest molekulidest osakese ümber kest, mis võib olla osakesega seotud üpris nõrgalt või hoopis väga tugevalt. Kui osakest ümbritseva kihi moodustavad biomolekulid nagu valgud või lihtsamad polümeerid, nimetatakse seda ümbritsevat kihti krooniks (*corona* ing.k.) [3].

Nanoosakesed jagunevad ka „pehmeteks“ ja „kõvadeks“ osakesteks. „Pehmed“ osakesed on näiteks dendrimeerid, lateks ja muud polümeerid. „Kõvad“ osakesed on metallid, mittemetalliühendid ja süsiniku struktuurid. Leidub ka segaosakesi, millel on näiteks „kõva“ tuum ja „pehme“ kest [3]. Alternatiivselt jaotatakse inimvalmistatud nanomaterjale süsinikul baseeruvateks, metallil baseeruvateks ja komposiitmaterjalideks ning dendrimeerideks [4].

1.3 Nanotoksikoloogia

Toksikoloogia uurib kemikaalide toksilist mõju inimestele, loomadele või keskkonnale. Ajalooliselt keskendutakse doosi ja reaktsiooni vahelisele seosele, kuid see seos võib olla ääretult keerukas ja mittelineaarne, eriti madalatel ja kõrgetel kontsentratsioonidel. Seega on tänapäevase toksikoloogia põhiparameetriteks kontsentratsioon ja aeg. Võttes arvesse kindla keemilise ühendi doos-reaktsioon omadusi on võimalik välja selgitada, mis tasemetel on aine „ohutu“ ja mis kogustes muutub see „ohtlikuks“ [3].

Ainete omadused makro- või molekulaartasemel ja lahustes on enamjaolt tuntud. Nanotoksikoloogia on väga uus ja väheuuritud ala [3], mis peab tegelema nanoosakeste füüsikokeemiliste ja molekulaarsete omadustega, võimalike kokkupuuteallikatega, bioloogilise ülekandega, genotoksilisuse ning seadusandlike aspektidega (Joonis 1) [5].



Joonis 1 Nanotoksikoloogia probleemid

Kui materjali järjest väiksemateks tükkideks peenestada, suureneb selle eripind ja keemiline aktiivsus. See muudab nanoosakesed biokeemilistes reaktsioonides keemiliselt väga aktiivseks [3]. On leitud, et kõik nanoosakesed ei ole alati iseenesest mürgisemad, kui sama aine mikromõõtmetes osakesed, vaid iga ühendi toksilisust tuleb uurida eraldi [6]. Toksikoloogilisest seisukohast pakuvad enim huvi just vedelikus või gaasis suspendeeritud nanoosakesed [3]. *In vitro* uuringuid nanotoksikoloogia vallas on nüüdseks juba küllatki palju läbi viidud [7], kuid on näidatud, et

rakuliinid reageerivad sagedasti teisiti, kui katseloomad [8]. Samas, *in vivo* katseid tehakse suhteliselt vähe [7].

Inimese tegevuse tagajärjel tekkinud nanoosakeste toksilisuse kohta epidemioloogilised andmed praktiliselt puuduvad, seega tuleb nanotoksikoloogias teha oletusi, tuginedes õhureostuse ja peentolmu kohta (mõlemad sisaldavad ka nanomõõdus ultrapeeneid osakesi) käivatele andmetele [3].

Nanoosakeste ja elavorganismide vahelisi interaktsioone ei ole lihtne kirjeldada. On leitud, et rakud omastavad nanoosakesi üpris kergelt, kuid isegi samast materjalist osakeste puhul võib erineda osakese ja raku vaheline käitumine, kui esineb isegi väike erinevus pinna kattes, laengus või suuruses [3]. Näiteks sarnase suurusega TiO_2 osakeste puhul on mittedraailise kujuga osakestel suurem tsütotoksilisus [7] ja pinnalaenguga 1,5 nm kulla-nanoosakesed põhjustasid rakunekroosi, kuid neutraalsed osakesed apoptoosi [5]. On leitud, et osakesed alla 50 nm on võimelised kasutama organismis eksisteerivaid transpordi mehhanisme ning võivad näiteks viiruste kombel kehas levida [3]. On näidatud, et hõbedananoosakesed võivad olla suutelised läbima aju-vere barjääri [5].

Tehes võrdlemisi suuri lihtsustusi võib nanoosakese ja elus raku vahelised interaktsioonid jagada kaheksaks:

- 1) aktiivsete hapnikku sisaldavate osakeste tekitamine väljaspool rakke;
- 2) rakusisene aktiivset hapnikku sisaldavate osakeste tekitamine;
- 3) rakkude talitluse häirimine nanoosakese lahustumisel rakkude sisemuses;
- 4) rakuorganellide mehaaniline vigastamine;
- 5) funktsionaalsetest rühmadest ja elektronkonfiguratsioonidest tulenevad interaktsioonid;
- 6) osakeste suurusest sõltuvad membraani kahjustused;
- 7) osakeste kujust sõltuvad bioloogilised efektid;
- 8) väljaspool rakku lahustuvate nanoosakeste poolt põhjustatud mõjutused [7].

Toksilisuse uurimisel on mõistlik keskenduda madala doosi ja pikaajalise ekspositsiooniga katsetele. Kiiresti saadud kõrgeid doose on lihtne märgata, kuid pikaajaline kokkupuude toksiliste nanoosakestega võib olla suureks terviseriskiks [3].

Nanoosakeste ja bioloogilise keskkonna vastasmõju võib olla nii keemiline kui mehaaniline. Keemiliselt võivad nanoosakesed põhjustada aktiivsete hapnikku sisaldavate osakeste tekkimist,

mürgisteksioonideks dissotseerumist, raku membraani transportermechhanismide häiritust, kahjulike reaktsioonide katalüüsimist, lipiidide peroksüdeerimist või raku pinna omaduste muutumist. Peamiseks keemiliseks nanotoksikoloogiliseks ohuks peetakse aktiivsete, hapnikku sisaldavate osakeste tekkimist. Sellised osakesed (superoksiidanioon O_2^- , hüdroksüülradikaal OH , vesinikperoksiid H_2O_2) põhjustavad oksüdatiivset stressi ning muude organismile kahjulike protsesside kulgemist. Mehaanilised kahjustused seisnevad enamasti membraani vigastamises. [3]

On leitud, et nanoosakesed on vahel suutelised sisenema ka raku tuuma ja võivad seal põhjustada DNA kahjustusi. Usutakse, et ka genotoksikoloogias mängivad suurimat rolli aktiivset hapnikku sisaldavad osakesed. Lisaks on näiteks kulla nanoosakesed suutelised läbima platsentaarset barjääri ja on leitud, et fullereenid on hiire loodetele surmava mõjuga [3].

1.4 Nanoosakeste toksilisus

Nanoosakese tuuma keemiline koostis annab vihjeid osakese toksilisuse kohta. Nanoosakesed, mille tuum koosneb tuntud mürgistest metallidest nagu kaadmium või hõbe, on reeglina toksilisemad, kui need, mille tuum koosneb inertsetest materjalidest nagu kuld. Lisaks mängib olulist rolli tuuma suurus, kusjuures väiksema tuumaga osakesed on sageli mürgisemad. Osakese toksilisuse määrab ka tema kesta koostis [9].

On leitud, et vähkitekitaavaid polütsükliisi aromaateid süsivesinikke (*c-PAH carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons*) on kuupmeetri õhu kohta massi poolest enim selles fraktsioonis, kus osakeste mõõtmed on 0,5 ja 1 μm vahel. Nanomõõtmeter osakesed kannavad vähim *c-PAH* osakesi ning nende osakaal summaarses genotoksilisuses on kõige väiksem [10].

Nanoosakesed on väga mitmekülgsed ja erinevate omadustega. Seega keskendume osakeste kirjeldamisele, mis võivad tõenäoliselt laskmisel esineda. Nende osakeste toksilisuse kohta on andmed kirjanduses üpris piiratud.

Uuringus, kus võrreldi CuO , NiO , ZnO ja Sb_2O_3 nanoosakeste mõju mikroorganismidele, leiti, et kõigi metallide oksiidid mõjuvad mikroobidele negatiivselt, kuid vaskoksiidi osakesed olid selgelt kõige mürgisemad. Järgnesid vastavalt Zn , Ni ja Sb [11].

CuO ehk vaskoksiid omab rakkudele arvestatavat toksilist mõju. Nanomõõtmetes on vaskoksiidi tsütotoksilisus veel suurem, põhjustades apoptoosi, kahjustusi mitokondritele, DNA-le. Sealhulgas oksüdatiivseid DNA kahjustusi [6].

Arseen on äärmiselt toksiline element, mida leidub laialdaselt. On leitud, et arseeni ühendid kogunevad Fe₃O₄ nanoosakestele, muutes selle ohtlikuks (samas Fe₃O₄ nanoosakesed on iseseisvalt suhteliselt ohutu) [12]. 100 mg arseeni võib inimese ainevahetuse välja lülitada, kuid püsivad väikesed kogused on samuti ohtlikud, kuna võivad põhjustada kasvajate tekkimist [13].

Pliid sisaldavad osakesed võivad põhjustada väga erinevaid inimestele kahjulike protsesse. Plii võib olla genotoksiline, tekitada oksüdatiivset stressi ja neuroloogilisi probleeme. Lisaks võivad plii ühendid kahjustada immuunsüsteemi, südant ja veresoonekonda, suguorganeid ning ka hambaid ja luid. Plii nanoosakeste mürgisus võib väga tugevalt sõltuda osakese funktsionaalsest kestast. Näiteks sarnase suurusega PbS nanoosakesed, mis olid funktsionaliseeritud 3-merkaptopentaannaatriumsulfonaadiga ja osakesed, mille kest koosnes 2,3-dimerkaptopentaannaatriumsulfonaadist olid sebrakala (*Danio rerio*) embrüotele sama kontsentratsiooni juures kuue tunni jooksul vastavalt 100% ja ainult 5% surmav mõju [9].

„Vabariigi Valitsuse 18. septembri 2001. a määruse nr 293 „Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid“ muutmise“ järgi on plii ja anorgaaniliste ühendite peentolmu (PM_{2,5}) piirnorm töökeskkonnas 0,05 mg/m³ kaheksa tunnise tööpäeva kaalutud keskmisena [14].

1.5 Laskmised ja laskemoon

Eesti kaitseväes on kasutusel kahte tüüpi püstolid. H&K USP (Heckler & Koch *Universal Self-Loading Pistol*) ja MP (*Pistolet Makarova*). Püstolite tehnilised andmed on esitatud Tabelis 1. Eriüksus kasutab ka modifitseeritud *Glock*-i püstoleid ja salastatult võib olla kasutusel ka teisi püstolitüüpe.

Tabel 1. Eesti Kaitseväes kasutatavate püstolite tehnilised andmed [15]

H&K USP	MP
Kaliiber: 9 mm	Kaliiber: 9 mm
Padrun: 9x19 mm	Padrun: 9 x 18 mm
Kuuli algkiirus: 385 m/s	Kuuli algkiirus: 315 m/s
Sihikuline/efektiivne laskekaugus: 50/25 m	Efektiivne laskekaugus: 25 m
Salve maht: 15 padrunit	Salve maht: 8 padrunit
Relva kaal tühja salvega: 715 g	Relva kaal tühja salvega: 730 g
Relva kaal laetud salvega: 770 g	Relva kaal laetud salvega: 810 g
Relva pikkus: 194 mm	Relva pikkus: 161 mm
Vintraua pikkus: 108 mm	Vintraua pikkus: 93,5 mm

Laskemoonana kasutatakse erinevat päritolu ja omadustega padruneid vastavalt sellele, millist moonna laskma hakkaval üksusel parasjagu ladudes on. Kasutusel on näiteks USP-le: Rootsi kaitseväge 9mm LUGER, FMJ „sk ptr m/39B“ RAM, Magtech'i 9 mm LUGER, FMJ, ja laos jäägina leidunud 9mm LUGER, FMJ, mille kuuli kaal jääb kahe eelmise vahele. Makarovili püstolites kasutatakse Barnaul'i 9mm Makarov, FMJ.

1.6 Laskmisel õhkupaisatavad ained

Lasu jääkained on keerukas heterogeenne segu ning koosneb peamiselt osakestest, väiksemal määral gaasidest. Püssirohus leiduvast keemilisest energiast kandub lasu sooritamisel kuulile kineetilise energiana üle umbes 30%. Ülejäänud energia jääb lasu jääkainetesse. Püssirohu gaasid liiguvad relvast välja palju suuremal kiirusel kui kuul ise. Laskmisel paisatakse õhku nii orgaanilisi kui anorgaanilisi ühendeid ja jääkaineid. Anorgaanilised osakesed võivad pärineda sütikust või püssirohusegust, padrundi osadelt või ka relva osadelt. Suurim osa pärineb siiski kuulilt ja sütikust, kust satub õhku eriti just pliid, antimoni, vaske ja baariumi [16].

Orgaanilised ühendid võivad pärineda sütikuga ja püssirohu segudest, õlidest või emailidelt, mida leidub padrunis. Samuti relva rauas olevast orgaanilisest materjalist, näiteks relvaõlist. Enamus orgaanilisest ainest, mis laskmisel õhku paisatakse on pärit püssirohust [16].

Laskmisel õhkupaisatavate nanoosakeste kohta avalikult kättesaadavas kirjanduses andmed puuduvad.

1.7 Proovide kogumise meetodid

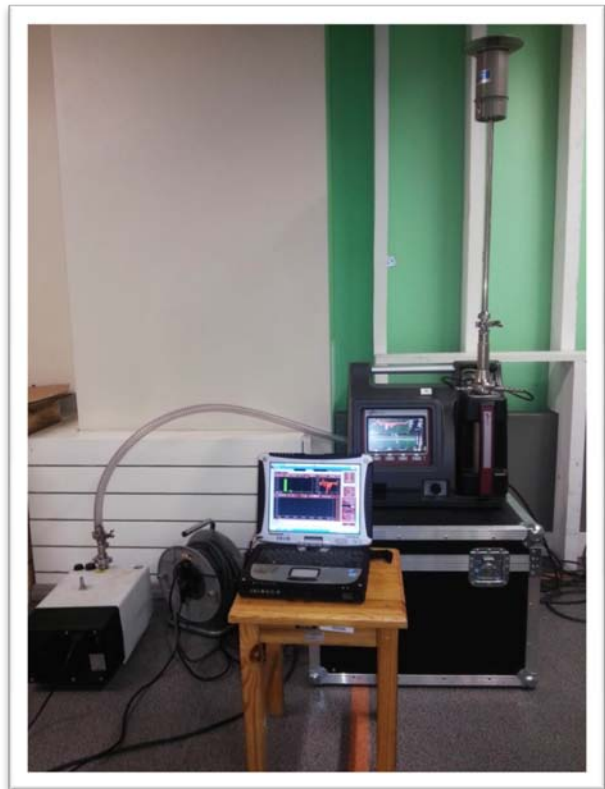
ELPI (*Electrical Low Pressure Impactor* – elektriline madalsurve impaktor) (Joonis 2) võimaldab läbi viia osakeste jagamise ja kontsentratsiooni mõõtmisi proovivõtu sagedusega 10 Hz. Mõõdetavate osakeste suuruse vahemik on 6 nm – 10 µm. Pärast osakeste jagunemise mõõtmist on võimalik filtritelt määrata sama proovi iga fraktsiooni keemiline koostis. Instrumendi tööpõhimõtet võib kirjeldada kolme etapina:

- 1) Osakesele laengu andmine;
- 2) suuruse klassifitseerimine kaskaadimpaktoris;
- 3) tundliku elektromeetriga detekteerimine.

Peale terava otsaga elektroodi, mida läbib alalispinge (*corona charger*), ümbruses elektrilise laengu saamist sisenevad osakesed madalsurvelisse kaskaadimpaktoris, millel on 14 elektriliselt isoleeritud kogumisastet. Osakesed jagunevad astmete vahel vastavalt oma aerodünaamilisele diameetrile. Elektromeeter mõõdab astmesse sisenenud osakeste kogulaengut, mis on proportsionaalne osakeste arvulise kontsentratsiooni ja suurusega. Elektromeetrite signaalide põhjal leitakse osakeste suurusjaotus ja arvuline kontsentratsioon reaajas [17].

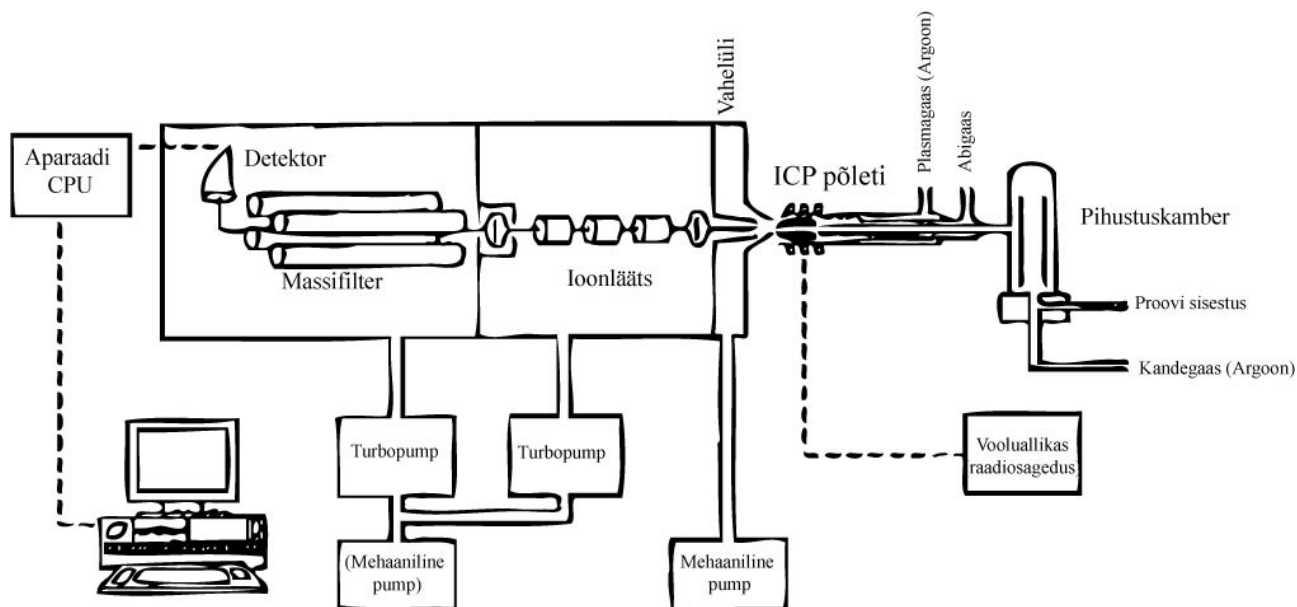
Aerodünaamiline diameeter on läbimõõt, mis oleks ühikulise tihedusega keral, millel on sama lõppkiirus. See tähendab, et osakeste, mille tihedus on suurem kui 1 g/cm³, aerodünaamiline diameeter on suurem, kui nende geomeetiline diameeter.

Kaskaadimpaktori tööpõhimõte seisneb õhuvoolu järjest väiksematest äralõikamispunktidest läbi juhtimises. Iga äralõikamispunkt peab kinni teatud aerodünaamilise läbimõõduga osakesed. Väga väikeste osakeste puhul on vaja kasutada madalat rõhku või väga väikeseid düüse [18].



Joonis 2 Dekati Ltd ELPI+ seade koos sülearvuti ja pumbaga

1.8 Proovide analüüsi meetodid: ICP-MS ja OES



Joonis 3 ICP-MS seadme lihtsustatud skeem

Metallide väikeste sisalduste määramiseks on üldiselt kasutusel spektroskoopilised meetodid. Neist tuntumad on leekaatomabsorptsioon, elektrotermiline aatomabsorptsioon, induktiivplasma optiline aatomemissioonspektromeetria ja induktiivplasma massispektromeetria. Nendest kõige kiiremini populaarsust koguv on kindlasti ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) – induktiivplasma massispektromeetria (Joonis 3), millel on teiste ees selged eelised analüüsitava elementide rohkuses, analüüsi kiiruses, avastamispiiris ja isotoopide eristamises. [19]

Tabel 2 ICP-MS ja ICP-OES põhikomponendid:

ICP-MS [19]	ICP-OES [20]
1) Pihusti: pihustab lahuse aerosooliks;	Pihusti: pihustab lahuse aerosooliks või hüdraat gaasiks;
2) Pihustus kamber: eraldab väiksemad tilgakased (umbes 1-2% proovist) suurematest;	Pihustus kamber: eraldab väiksemad tilgakased (<5% proovist) suurematest;
3) Plasma: ioniseerib osakesed;	Plasma: ergastab osakesed;
4) Massispektromeetri liides: on kerges vaakumis ja sisaldab endas kaht koonust, mis juhivad osakesedioonläätsedele;	Polükromaator: jagab kiirgava valguse lainepikkuste järgi spektriiks;
5) Ioonläätsed: fokuseerib ionide voogu ja kõrvaldab segavad osakesed;	Detektor: määrab igal analüütilisel lainepikkusel kiiratava kiirguse intensiivsuse.
6) Massifilter: jagab ioonid vastavalt nende massi ja laengu suhtele;	
7) Detektor: genereerib elektrilise impulsi, kui sellesse jõuab laetud osake.	

1.8.1 Proovisisestus

Enamik tänapäeval ICP-MS-iga analüüsitavatest proovidest on algselt lahuse kujul. Seega on peaaegu kõigi sisestusmeetodite ülesanne muuta vedel proov peeneks aerosooliks. Proovi sisestuse saab jagada kaheks osaks – aerosooli genereerimine pihustiga ning tilkade selektsioon pihustus kambris [19]. ICP-OES-i puhul analüüsitakse nii gaase, vedelikke (lahuseid) kui ka tahkiseid [20].

Populaarsemad pihustid on kontsentrilised, mikrokontsentrilised, mikrovoolu ja ristvoolu pihustid. Valmistatud on need enamasti klaasist või mõnest polümeerist. Kõigi nende variantide puhul proov pumbatakse või imetakse ühtlase joana pihustisse, kus see põrkub argoonijoaga, mis pihustab vedeliku aerosooliks [19]. ICP-OES meetodil on kasutusel ka Babingtoni pihusti, millel proov voolab ühtlaselt ja vabalt üle pinna, milles on väike ava, kust puhutakse läbi kandegaasi, mis pihustab vedeliku uduks. Hildebrandi võrk-pihusti on Babingtoni pihusti mitme avaga edasiarendus. Kasutatakse ultraheli pihusteid, mis on efektiivsemad, alandades avastamispiiri 8-200 korda, kuid

samas keerulisemad, kallimad ja sagedamini esinevad maatriksi, mälu ja tahkise settimise segavad mõjud [20].

Tilkade selektsioon toimub pihustuskambris. Lisaks sellele kõrvaldab pihustuskamber proovi pumpamisest tekkiva pulseerimise. Kindlustamaks, et vaid väikesed tilgakesed liiguvad edasi atomisaatorisse on mitmeid võimalusi. Neist populaarseim on topeltläbimine, milles pihustist väljuv aerosool juhitakse torusse, mis ulatub kambri lõpuni. Selle toru ümber on teine, ümbritsev toru kahe avausega. Äravoolutoru asub kambri põhjas ja „laes“ asub edasivoolu toru, millest liiguvad läbi ainult kerged tilgakesed [19].

Lisaks topeltläbimisele on veel kaks populaarsemat pihustuskambri varianti. Tsükloniline ja pörkeheline, mis on kasutusel ka AAS-is (aatomabsorbtsioonispektromeetria). Tsüklonilises pihustuskambris jaotatakse aerosooli tilgakesed suuruse järgi tsentrifugaaljõududega tekitatud keerises. Raskemad tilgakesed kogunevad kambri külgedele ja voolavad põhjast välja, kergemad läbivad kambri ja liiguvad edasi plasmasse [19].

Lisaks pihustusele kasutatakse ICP-OES-is proovi sisestuseks ka hüdriidi genereerimist. See meetod põhineb analüüdi vesinikuga redutseerimise reaktsioonil. See meetod on väga efektiivne kindlate analüütide jaoks, näiteks As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se ja Te. Hüdriidi genereerimise meetodil proovi sisestamine võib kindlate analüütide korral anda avastamispiiri, mis on 10 kuni 1000 korda madalam, kui harilikul pihustusmeetodil [20].

1.8.2 Plasma

Induktiivplasmad on kõige tavalisemad nii OES-is kui MS-is. Enne ICP levikut olid kasutusel ka alalisvooluplasma ja mikrolaineplasma. Alalisvooluplasma puhul olid sagedased probleemid segajatega ning ebastabiilsus. Mikrolaineplasma probleem oli selles, et kõrge temperatuuri ala on ainult plasma „leegi“ keskel, mis põhjustas suurt maatriksi mõju signaalile ja vedelad proovid kippusid plasma „leeki“ ära kustutama [19]

Induktiivplasma atomisaator koosneb kolmest kontsentrisest torust, mis on enamasti kvartsist, ja RF (*radio frequency* – raadiosagedus) poolist. Plasmagaas on gaas millest moodustub pladdsm. Plasmagaasiks on enamasti argoon, mis pumbatakse kiirusega 12-17 l/min välimise ja keskmise toru vahelt plasmasse. Abigaas voolukiirusega umbes 1 l/min muudab plasma asukohta

atomisaatoris ja see väljub keskmise ning sisemise toru vahelt. Viimane (pihustus)toru toob proovi peene aerosooli kujul atomisaatorisse voolukiirusel umbes 1 l/min ja juhib proovi läbi plasma keskme. Plasma temperatuur on tüüpiliselt 6000-7000 K [19].

On oluline ära märkida, et ICP-MS atomisaator on natuke erinev ICP-OES atomisaatorist, kuna plasma ja raadiosageduspooli vahel on mõnesajavoldine pingelang, mis võib põhjustada mahalaadimist. See mõjutab plasmaosakeste laengut, seega peab MS-i puhul pool olema maandatud [19].

Plasmas muudetakse enamik läbivaid osakesi aatomiteks ja pärast seda katioonideks, mida on võimalik detekteerida. Ionisatsioon toimub, kui plasmas vabalt ringi liikuvad elektronid löövad aatomite väliskihist teisi elektrone välja. Erinevad isotoobid annavad loomulikult erineva massilaengu suhtega ioonid ja registreeritakse detektoris eraldi [19].

ICP-OES puhul on ioniseerimisest olulisem elementide ergastamine, mille naasmisel madalamale energia tasemele kiirgub foton. Plasma on piisavalt kõrge temperatuuriga, et ergastada enamikku elementidest [20].

1.8.3 Liides, läätsed ja polükromaator

ICP-MS liidese eesmärk on ionide efektiivne, püsiv ja laengut mittemuutev transport atmosfäärirõhulisest plasmast massispektromeetrise, mille rõhk on enamasti umbes 10^{-6} torri (133×10^{-6} Pa). Liides koosneb kahest koonusest, mille vaheline rõhk hoitakse mehaanilise pumbaga umbes 1-2 torr. Koonuste tippudes on väikesed avad, millest osakesed läbi suunatakse [19].

Ioonläätsede süsteemi ülesanne on toimetada võimalikult suur kogus analüüdi ioone massianalüsaatorisse ja kõrvaldada võimalikult suur osa maatriksi osakesi ja footoneid, mis võivad detekteerimist häirida. See ülesanne täidetakse pannes massianalüsaatori ja liidese vahele füüsilise barjääri või viies analüsaatori liidese suhtes täisnurga alla. Füüsiline barjäär on maandatud, nii liiguvad ioonid sellest mööda, aga neutraalsed osakesed põrkuvad sellega. Ioonpeeglid või -läätsed on positiivselt laetud, peegeldades katioonid massianalüsaatorisse. [19].

Polükromaator asub kas plasmaga paralleelselt või selle otsa suunal. Koosneb enamasti kogumis peeglist või peeglitest, pilust, kolimaatorist, difraktsiooni võrest, prismast ja detektorist, kuid on olemas mitmeid erinevaid konfiguratsioone [20].

1.8.4 Massianalüsaator ja detektor

Kõige laialdasemalt kasutatav massianalüsaator on kvadrupool. See koosneb neljast ühepikkusest ja sama läbimõõduga silindrilisest või hüperboolse ristlõikega vardast, mis on valdavalt valmistatud roostevabast terasest. ICP-MS-i puhul on kvadrupooli vardad 15-20 cm pikkused ja 1 cm läbimõõduga. Kvadrupooli tööpõhimõte põhineb vastastikku asetsevatele varrastele optimaalse alalis- ja vahelduvpinge rakendamises, mis laseb teatud massi-laengu suhtega osakesel läbi, kuid muud osakesed juhib kõrvale [19].

ICP-OESI korral on kasutusel nii detektorid, mis skaneerivad tulemuse spektri mitu korda läbi, kui ka need, mis saavad registreerida kogu spektri intensiivsused korraga. Üks populaarseid detektoreid on ka Raman spektroskoopias kasutatav CCD (*Charge Coupled Device* – laengsidestusseadis), mis on ränipooljuhil põhinev detektorite jada, mis muundab enda peale langevad footonid elektronideks [20].

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Kasutatud reagensid, materjalid ja aparatuur

Õhuproovid koguti lasketiirudes ja jagati osakeste diameetri järgi fraktsioonidesse kahe tunni jooksul seadmega ELPI+™ (valmistaja Dekati Ltd.), läbivoolu kiirusega 0,6 m³/h, koostöös Eesti Keskkonnauuringute Keskuse töötajatega. Filtrite analüüs viidi läbi ICP-MS Agilent Technologies 7500 Series ja *vista-MPX CCD simultaneous* ICP-OES seadmetega Eesti Keskkonnauuringute Keskuses.

Filtritelt analüüdi lahustamiseks kasutati kontsentreeritud (69,0-70,0%) J.T. Baker'i lämmastikhapet. Proovi lahjendamiseks kasutati *Simplicity UV Millipore* puhastatud vett. ICP-MS seadme sisestandardiks oli *Internal Standard Stock Solution* 10%-s HNO₃-es 100mg/ml ⁶Li, Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu, Bi. ICP-MS-i Kalibreerimiseks kasutati *Enviromental Calibration Standard* 100 mg/l: Ca, Fe, K, Mg, Na; 10mg/l: Ag, Al, Ag, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tn, Tl, U, V, Zn. ICP-OES-i Kalibreerimis graafikud tehti Cot # QCCS-26 „*Quality Controll Standard* 26“ lahuse, mis sisaldas Al, B, Cu, Mo, Ag, Zn, Sb, Cd, Fe, Ni, Na, As, Ca, Pb, Tl, Ba, Cr, Mg, Se, Ti, Be, Co, Mn ja V 100 µg/l, K 1000 µg/l ning Si 50 µg/l, lahjendustega. Gaasina kasutati Eesti AGA AS argooni.

2.2 Proovide kogumine

Proovide kogumine toimus lasketiirudes kahe tunni jooksul.

Laskmised toimusid kolmes lasketiirus:

1. Jalaväebrigaadi sisetiirus Paldiskis (Joonis 4), Kuperjanovi

Jalaväepataljoni sisetiirus Võrus (Joonis 5) ja Kaitseväe

Ühendatud

Õppeasutuste sisetiirus Tartus (Joonis 6).

Paldiskis ja Tartus koguti proove kahel erineval päeval. Planeeritud teine

kogumine Võru lasketiirus jäi paraku

väljaõppe plaani tõttu ära, kuna selgus, et

planeeritud laskepäeval laskjaid ei olnud.



Joonis 4 1. Jalaväebrigaadi lasketiir Paldiskis (foto töödeldud)



Joonis 6 Kuperjanovi Pataljoni lasketiir Võrus (foto töödeldud)



Joonis 5 Kaitseväge Ühendatud Õppeasutuste lasketiir Tartus (foto töödeldud)

Paldiskis ja Tartus lasti püstolitest *Heckler & Koch* USP, kaliibriga 9x19 mm, Võrus püstolitest Makarov (MP), 9x18. 1. Jalaväebrigaadi lasketiirus kasutati Rootsi päritolu, tugevdatud laenguga püstolkuulipilduja moonaga m/39B, kuuli kaaluga 6,75 g. Tartus lasti esimesel päeval Magtechi valmistatud Luger FMJ (*full metal jacket* – täismantel) tüüpi moonaga, kuuli kaaluga 8 g, 510 lasku ja teisel päeval tundmatu päritolu moonaga kuuli kaaluga 7,45 g, 270 lasku. Võrus, MP-des kasutati tootja Barnaul Venemaal valmistatud moonaga, mille kuuli kaal oli 6 g, 875 lasku.

Proovikogumise ajal jälgiti ka temperatuuri, õhuniiskust ja rõhku, mis olid oluliste muutusteta. Lasketiiru mikrokliima andmed on toodud lisas. Kõigis tiirudes toimus suurim temperatuuri muutus esimese kahe mõõtepunkti vahel, kui ruumi tulid inimesed ja alustati laskmist.

2.3 Analüüsimetoodikad

Proovid lahustati filtritelt 5 ml kontsentreeritud lämmastikhappes mikrolaineahjus, järgmise programmiga: maksimaalne võimsus: 1600 W, kasutatav võimsus 75%, maksimaalse võimsuse saavutab 25 min jooksul, maksimaalne temperatuur 200°C, maksimaalne rõhk 500 PSI ($\sim 3,45 \times 10^6$ Pa), hoiab 10 min. Seejärel lasti teflonist anumatel jahtuda toatemperatuurile. Proov loputati filterpaberile ja kanti üle 25 ml mõõtkolbi, mis täideti märgini veega.

Kalibreerimisgraafikutel jäid kõigil mõõtmistel r^2 ülespoole 0,99995 (OES-i puhul) ja 0,9995 (MS-i puhul). Kalibreerimislahused olid vastavalt MS-i puhul: 0,1; 0,5; 5; 10; 25; ja 50 $\mu\text{g/l}$. OES-i puhul: 0,005; 0,2; 0,5 ja 1 mg/l . Kalibreerimisgraafikute lineaarne osa on praktiliselt lõpmatu.

Spektraalsed segajad olid seadme programmiga minimaliseeritud määrates vähimate segajatega isotoope.

Vase, plii ja strontsiumi hulk määrati ICP-OES seadmega, arseeni, nikli, tsingi, antimoni, baariumi, kaadmiumi ja koobalti hulk ICP-MS seadmega.

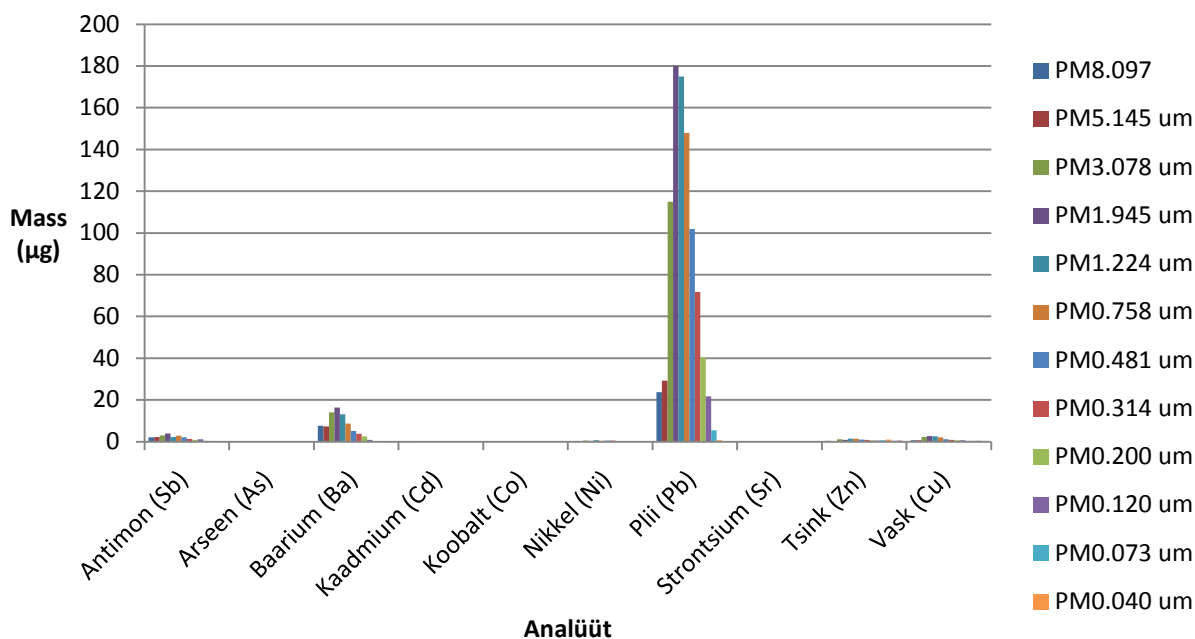
3. Tulemused ja arutelu

Esimene proovide kogumine Paldiskis oli eelmõõtmiste tarbeks, et selgitada välja, milliseid elemente tasub lähemalt uurida. Eelmõõtmiste ulemustes selgus (Tabel 3, Joonis 7), et uuritavatest metallidest on suurimas hulgas pliid. Märgatavas koguses leidus ka baariumi, antimoni, vase, tsingi ja nikli osakesi. Edaspidistel mõõtmistel otsustati loobuda kaadmiumi, strontsiumi ja koobalti määramisest, kuna leitud kogused olid üliväikesed ja strontsiumi puhul alla määramispiiri (Tabel 3). Kõrvale jäeti ka antimon ja baarium, kuna need elemendid antud sisaldusel ei ole suure tõenäosusega inimeste tervisele ohtlikud. Uurimise alla jäeti siiski arseen, kuna tegu on tuntud mürkainega.

Tabel 3 Elementide kogumassid Paldiski 1 proovis

Element	kogumass (µg)
Plii (Pb)	912,992
Baarium (Ba)	79,163
Antimon (Sb)	22,334
Vask (Cu)	15,134
Tsink (Zn)	10,068
Nikkel (Ni)	4,164
Strontsium (Sr)	<0,5
Arseen (As)	0,233
Koobalt (Co)	0,07
Kaadmium (Cd)	0,009

Elementide jaotus fraktsioonides



Joonis 7 Eelmõõtmiste tulemused

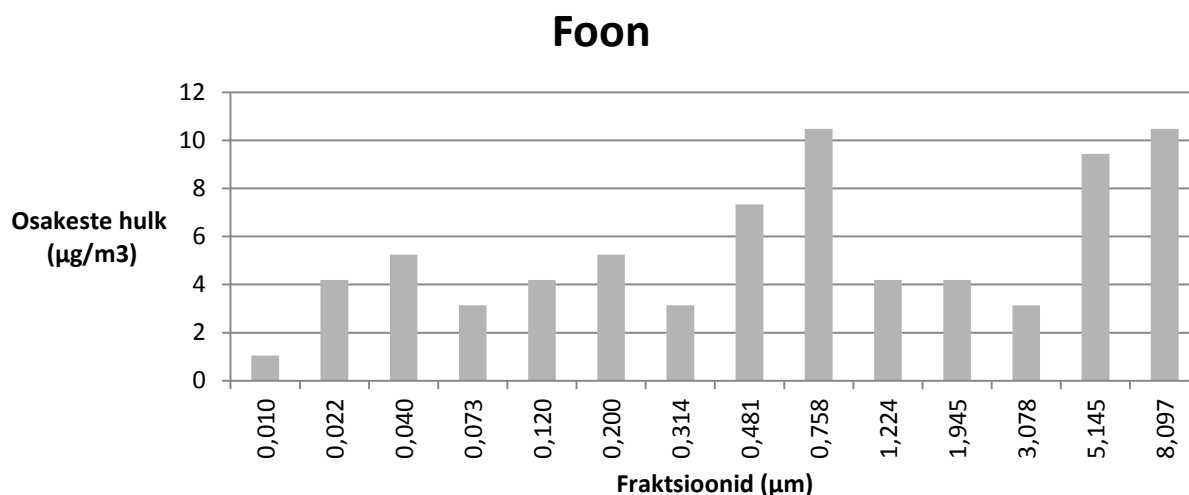
Määramatuste suurim komponent tulenes seadme ebatäpsusest. Määramatused on toodud ära Tabelis 4.

Tabel 4 Elementide määramiseks kasutatud meetodite suhtelised laiendmääramused ja määramispiirid iga elemendi kohta

ICP-MS		ICP-OES			
Suhteline laiendmääramatus		Määramis piir ($\mu\text{g/l}$)	Suhteline laiendmääramatus		Määramis piir (mg/l)
As:	10%	0,05	Cu	10%	0,02
Ni	16%	0,1	Pb	6%	0,04
Zn	17%	1	Sr	5%	0,02
Sb	20%	0,05			
Ba	16%	0,2			
Cd	22%	0,02			
Co	16%	0,05			

3.1 Proovide fraktsiooniline koostis

Kuna metalle sisaldavaid osakesi võib lasketiirude õhku sattuda ka mujalt, kui laskmistelt, lasti ELPI+ seadmel täiendavalt Paldiski lasketiirus öö läbi (kui laskmisi ei toimunud) proovi koguda. Tulemusena saadi foon, mis on suhteliselt rikkam väiksemate osakeste poolest, mis liiguvad kergemini ühest keskkonnast teise ja püsivad kauem õhus (Joonis 8).

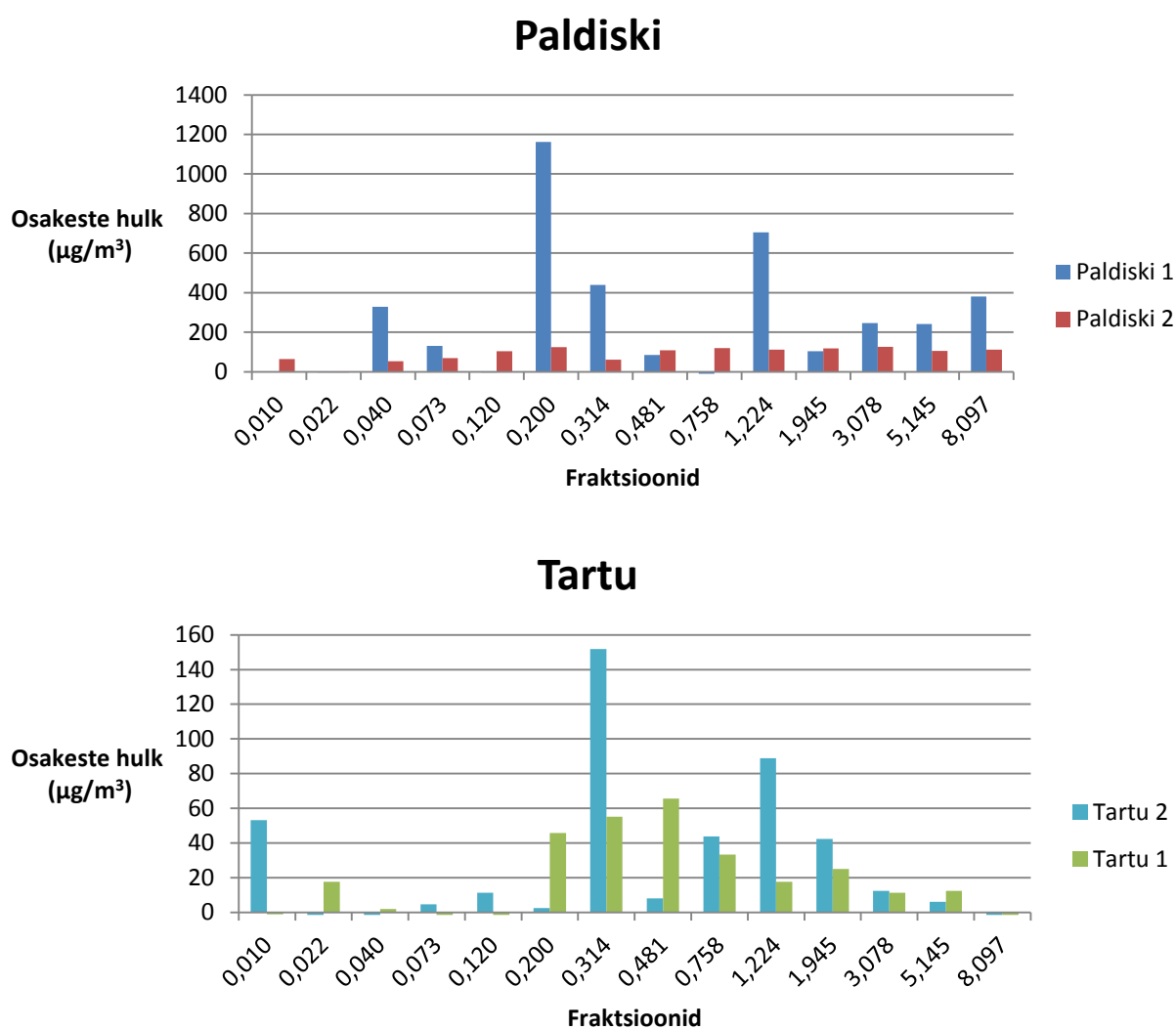


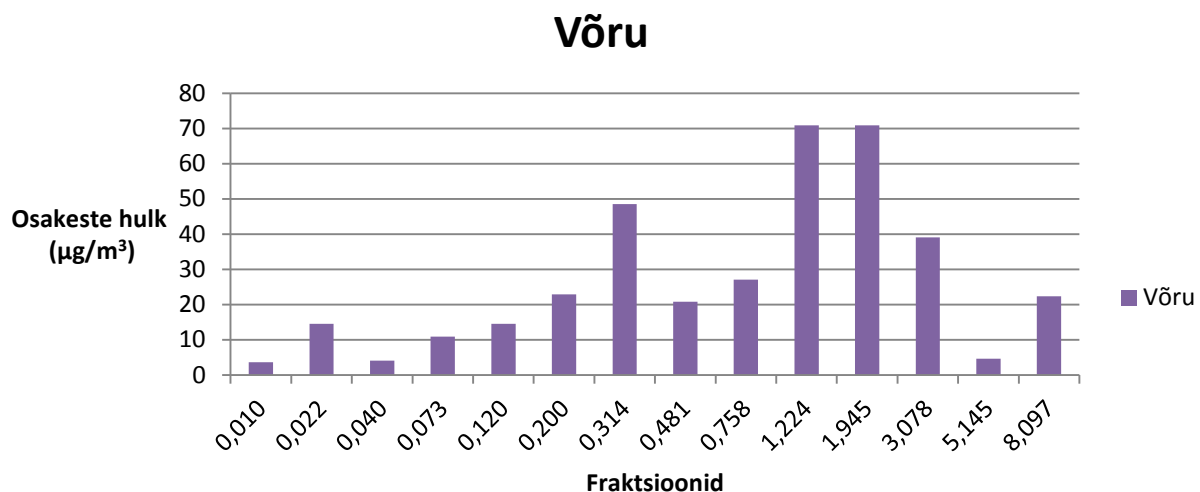
Joonis 8 Paldiski lasketiirus kogutud osakeste hulk eri fraktsioonides laskmistest vabal ajal

Edaspidistest tulemustest lahutati foonis leiduv osakeste hulk maha, et saada tulemusi ainult toimuvate laskmiste tekitatud õhus leiduvate osakeste kohta. Kuna foon oli laskmiste ajal kogutud

osakeste hulgaga võrreldes madal ja Paldiski lasketiir kõigist tiirudest keskmiselt kõige saastatum siis, Tartus ja Võrus enam fooni mõõtmisi ei tehtud ja kasutati Paldiski lasketiirus kogutud fooni kohta käivaid andmeid.

Järgnevates mõõtmistes leiti, et Paldiski lasketiirus on osakeste kontsentratsioon õhus kõige suurem (Joonis 9). Seda võivad põhjustada erinevad tegurid, näiteks asjaolu, et erinevalt Tartu ja Võru tiirudest pole Paldiski lasketiiru renoveeritud. Paldiskis kasutatakse ka tugevdatud laenguga püstolkuulipilduja mooni, mis võib nii laskmisel kui kuulikoguja kuuliga tabamisel rohkem jääkaineid õhku paisata.

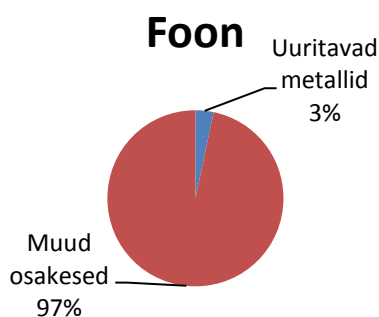




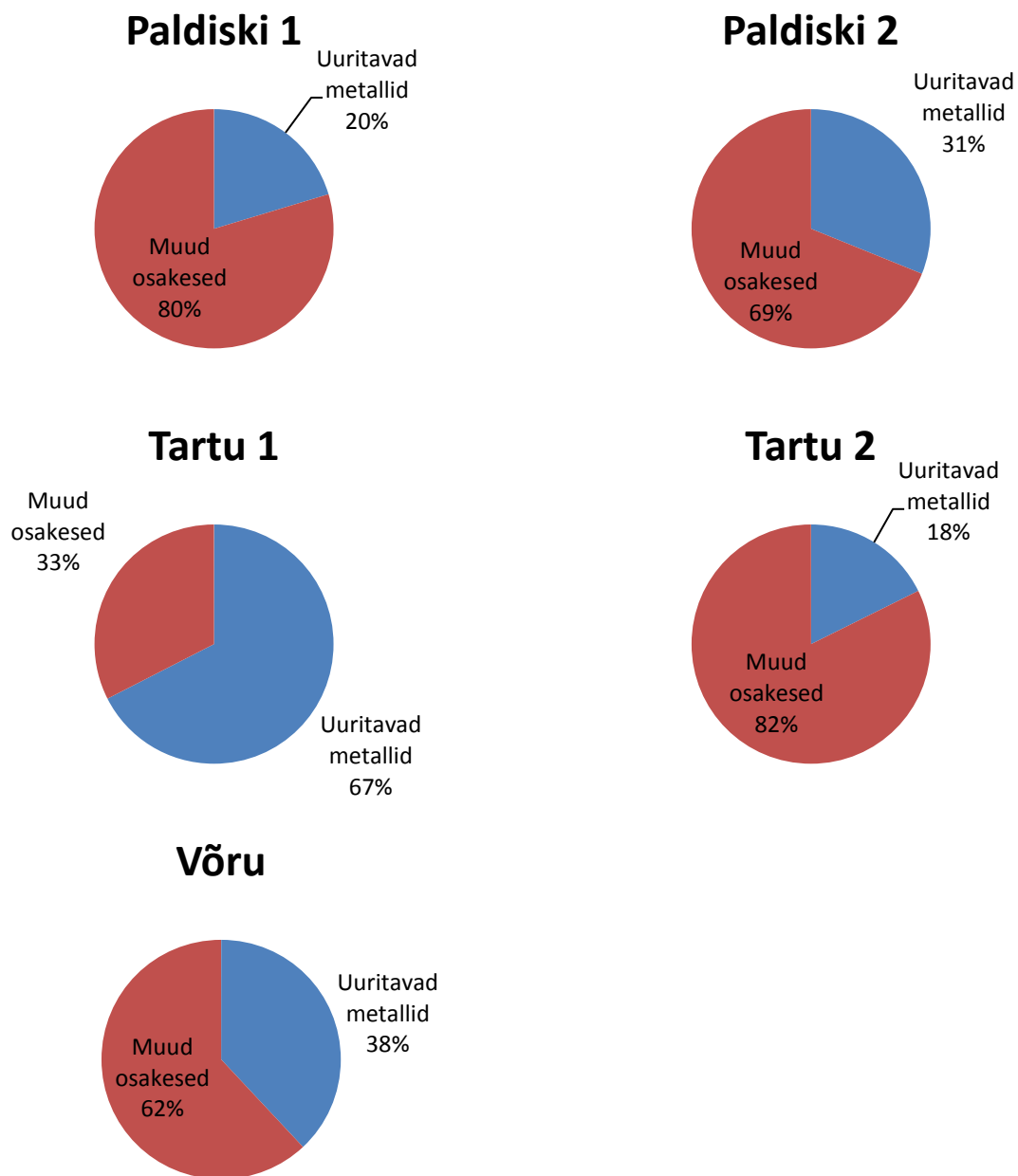
Joonis 9 Filtrile jäänud osakeste hulk fraktsioonides kuupmeetri õhu koht. Foon on kõigist tulemustest maha lahutatud

3.2 Fraktsioonide keemiline koostis

Fooni mõõtmistel moodustasid uuritavad metallid proovi kogu massist väga väikese osa (Joonis 10). Samas laskmistel kogutud proovides oli analüütide ja muu materjali osakaal väga varieeruv. Esimestel mõõtmistel Tartus moodustasid analüüdid kogu proovi massist tervelt 67%, kuid teisel korral vaid 18% (Joonis 11). Erinevuse põhjuseks on tõenäoliselt erineva moona kasutamine eri mõõtepäevadel. Paldiskis moodustasid uuritavad metallid vastavalt 20% ja 31% proovide kogumassist, Võrus 38 % (Joonis 11).

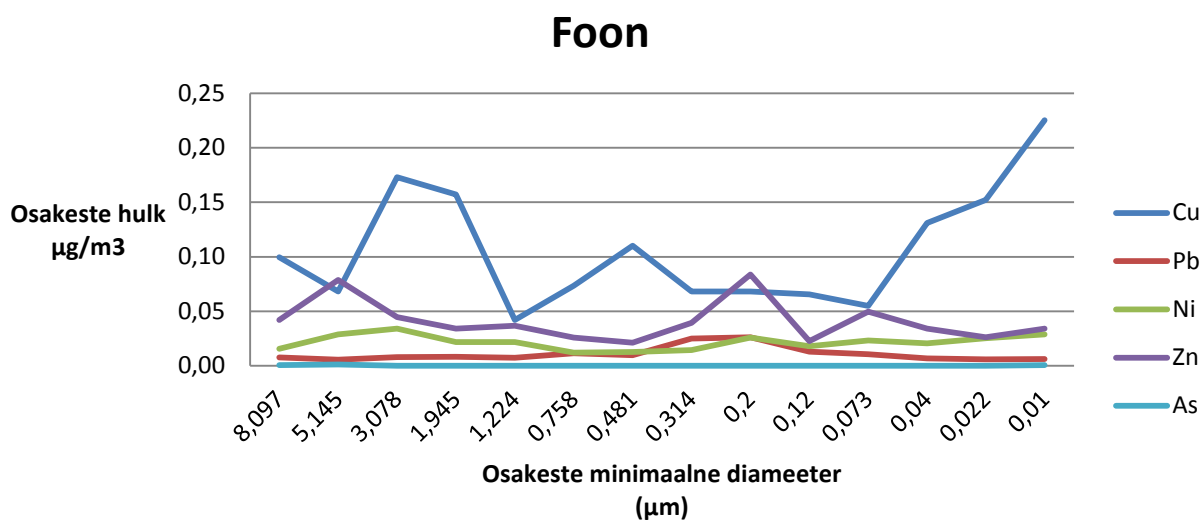


Joonis 10 Fooni jaotus analüütide ja muu õhus lenduva materjali vahel



Joonis 11 Analüütide ja muu õhus lenduva materjali jaotus lasketiirudes

Foonis oli analüütidest kõige suurema sisaldusega vask (Joonis 12). Siiski jäid kõigi analüütide sisaldused foonis oluliselt väikeseks võrreldes laskmistel kogutud proovides leitud analüütide hulgaga.

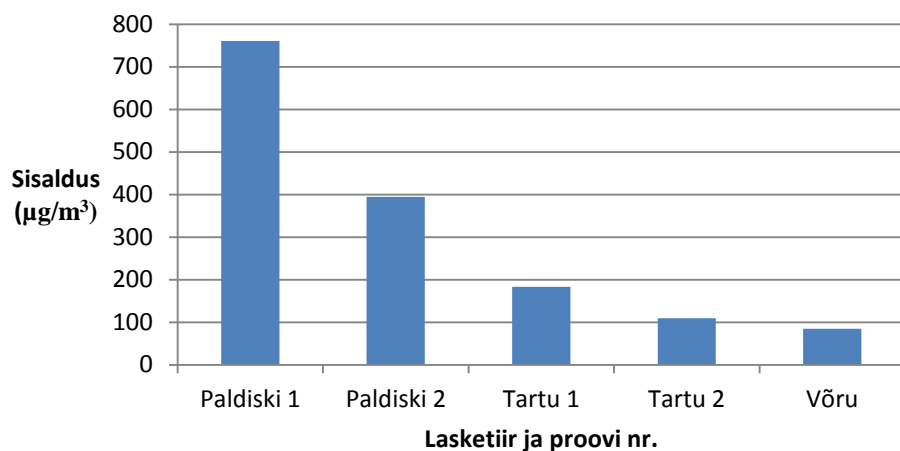


Joonis 12 Analüütide sisaldus fooni proovides fraktsioonide kaupa

Kõige suuremal hulgal leidis õhus pliidi sisaldavaid osakesi (Joonis 13 ja 14). Esimestel mõõtmistel Paldiskis kogutud proovidest leiti kaheksatunnise tööpäeva keskmist normi [14] 15 korda ületav kogus pliidi. Kõige vähem pliidi sisaldavaid osakesi leiti Võru lasketiirust kogutud proovidest, kuid ka seal oli plii kogus $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Kui sellises õhus viibida tööpäeva jooksul viis tundi, ületab see Eestis kehtiva ohutu normi.

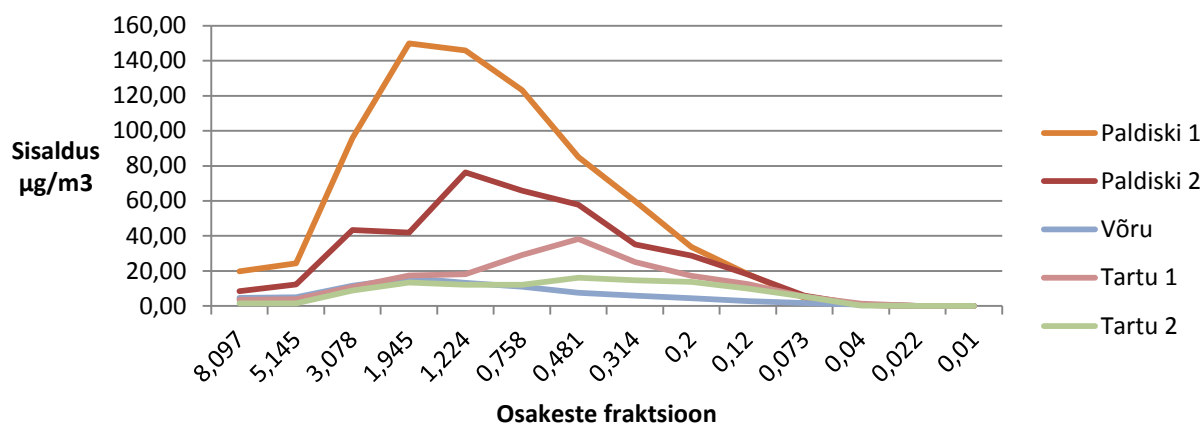
Plii paistab silma ka sellega, et kõige rohkem (89%) leidub plii osakesi, mille diameeter jääb $3,078 \mu\text{m}$ ja $0,2 \mu\text{m}$ vahele. Nanomõõtmes (alla $\text{PM}_{0,073}$ ka.) osakesi pole peaaegu üldse (vaid 1,7% kogumassist) (Joonis 13).

Plii



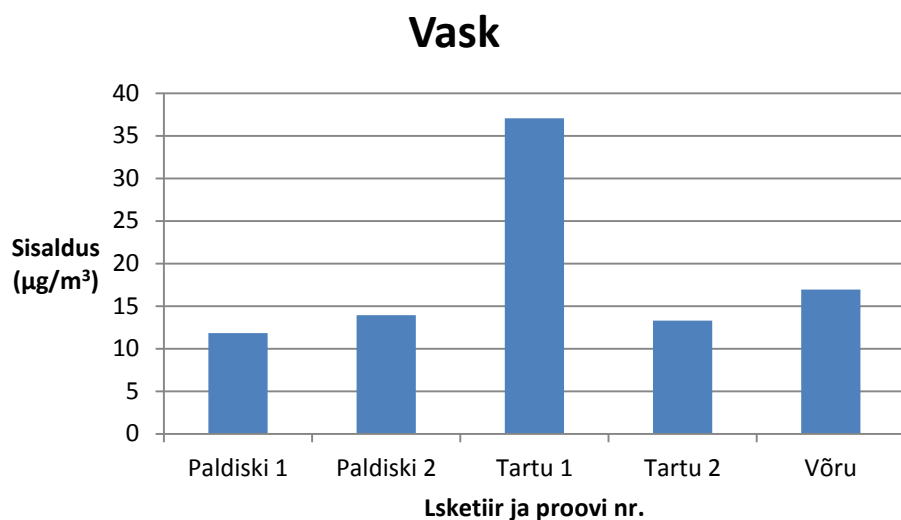
Joonis 13 Plii koguhulk peentes osakestes (PM10) kuupmeetri õhu kohta laskmiste ajal erinevates lasketiirudes, foon maha lahutatud

Plii (Pb) sisaldused lasketiirude õhus

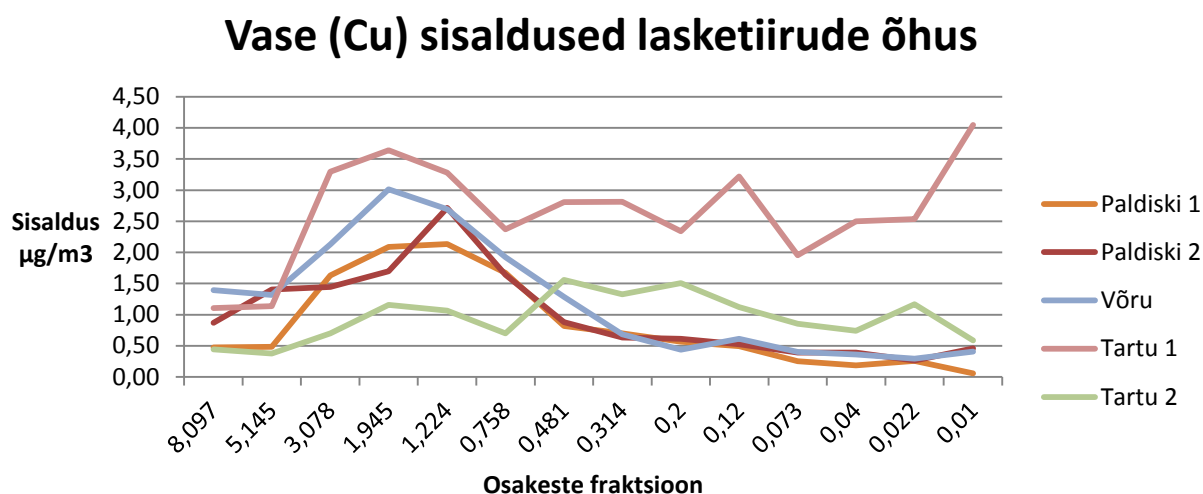


Joonis 14 Plii kogused lasketiirudes laskmiste ajal vastavalt fraktsioonidele, foon maha lahutatud

Vask oli sisalduse poolest järgmine element, mida kõige enam leidis Tartu lasketiiru õhus (Joonis 15). Vase koguhulgad jäid alla anorgaanilise tolmu hulgale kehtestatud normatiive, kuid erinevalt pliiist oli suur hulk vase osakesi nanomõõtmes (21%). Sarnaselt pliile tegi ka vase osakeste rohkus tõusu kui osakeste mõõtmed läksid alla $PM_{5,145}$ (Joonis 16).

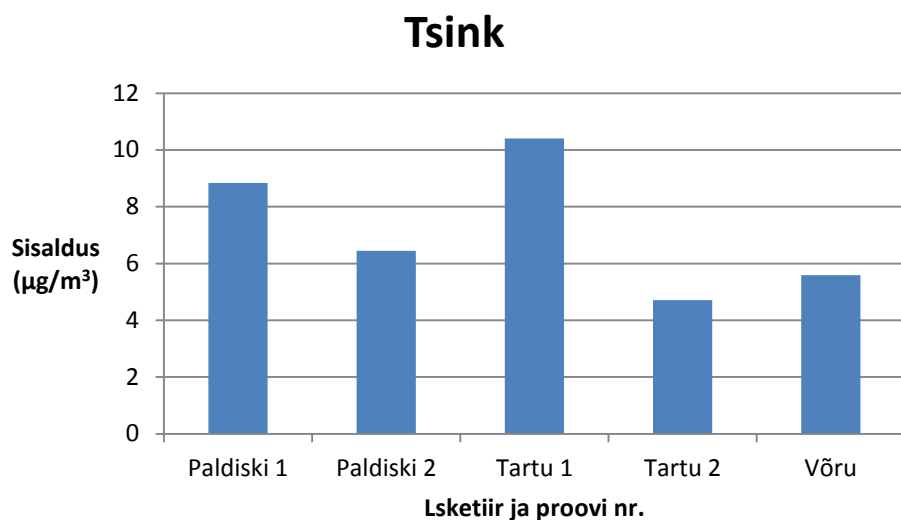


Joonis 15 Vase koguhulk kuupmeetri õhu kohta laskmiste ajal erinevates lasketiirudes, foon maha lahutatud

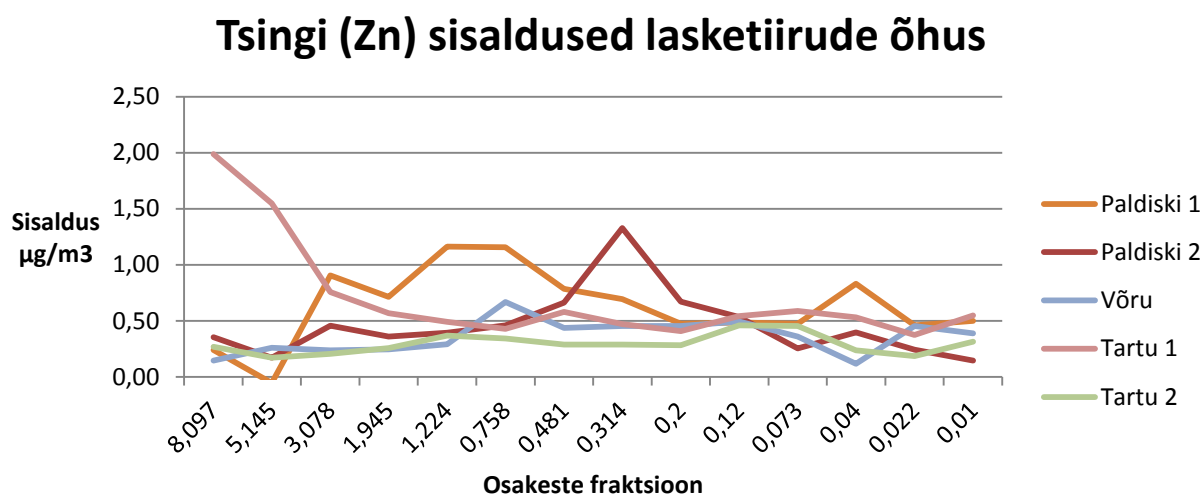


Joonis 16 Vase kogused lasketiirudes laskmiste ajal vastavalt fraktsioonidele, foon maha lahutatud

Võrreldes plii ja vasega leiti tsinki suhteliselt vähe, kuid siiski on näha, et laskmisel tsingi osakesi õhku paisatakse (Joonis 17 ja 18). Tsingi fraktsiooniline jaotus on suhteliselt stabiilne. Mõõdetud vahemikus moodustavad nanoosakesed 23% kogu osakeste massist. Uuritud lasketiirudes tsingi kogusisalduse vahel suuri erinevuseid ei olnud.



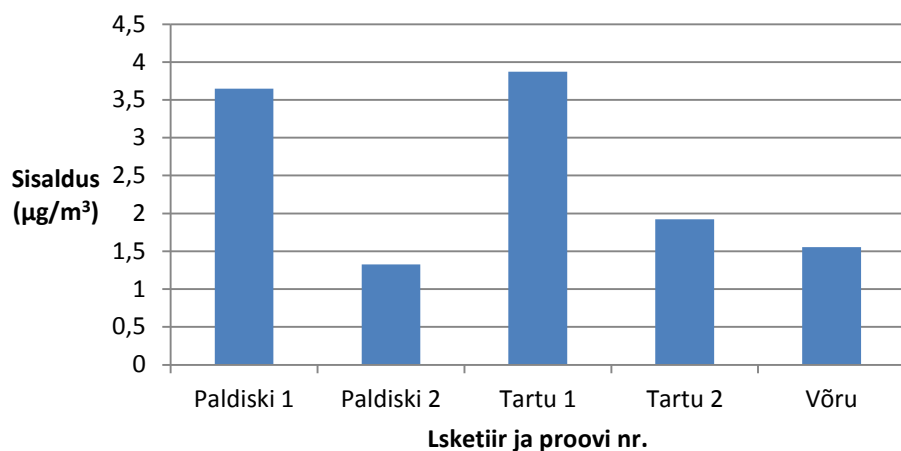
Joonis 17 Tsingi koguhulk kuupmeetri õhu kohta laskmiste ajal erinevates lasketiirudes, foon maha lahutatud



Joonis 18 Tsingi kogused lasketiirudes laskmiste ajal vastavalt fraktsioonidele, foon maha lahutatud

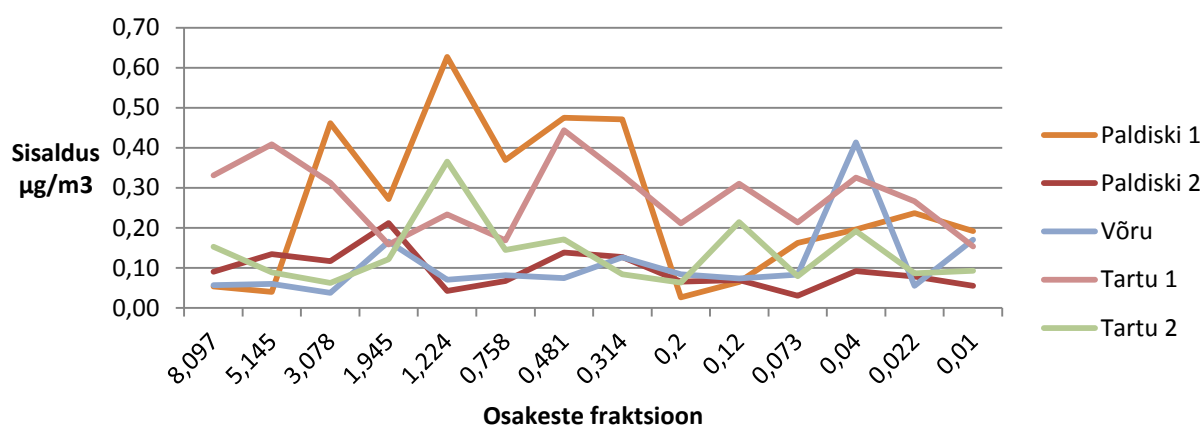
Nikli sisaldus lasketiirude õhus on juba väga madal, jäädes 1,6 ja 3,6 µg/m³ vahele (Joonis 19). Eri fraktsioonide vahel toimub niklit sisaldavate osakeste hulgas väga suuri kõikumisi. Nagu tsingi puhul ei toimu osakeste hulgas järsku langust nanosakaalal (Joonis 20).

Nikkel



Joonis 19 Nikli koguhulk kuupmeetri õhu kohta laskmiste ajal erinevates lasketiirudes, foon maha lahutatud

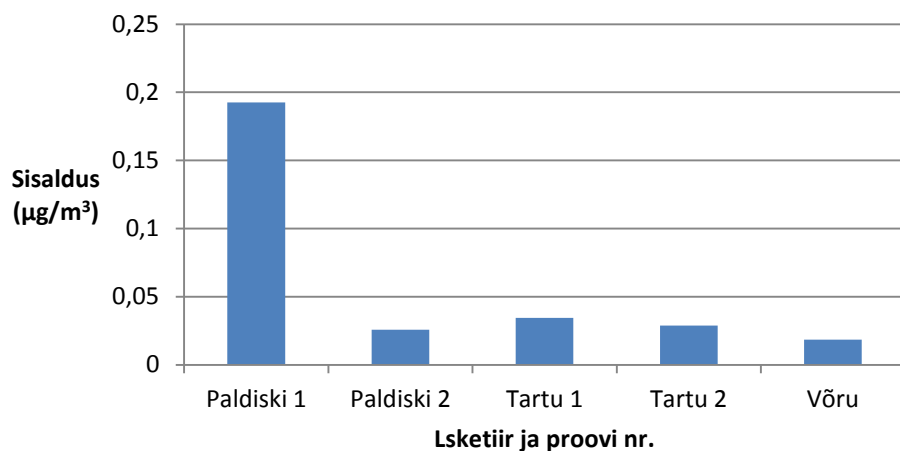
Nikkli (Ni) sisaldused lasketiirude õhus



Joonis 20 Nikkli kogused lasketiirudes laskmiste ajal vastavalt fraktsioonidele, foon maha lahutatud

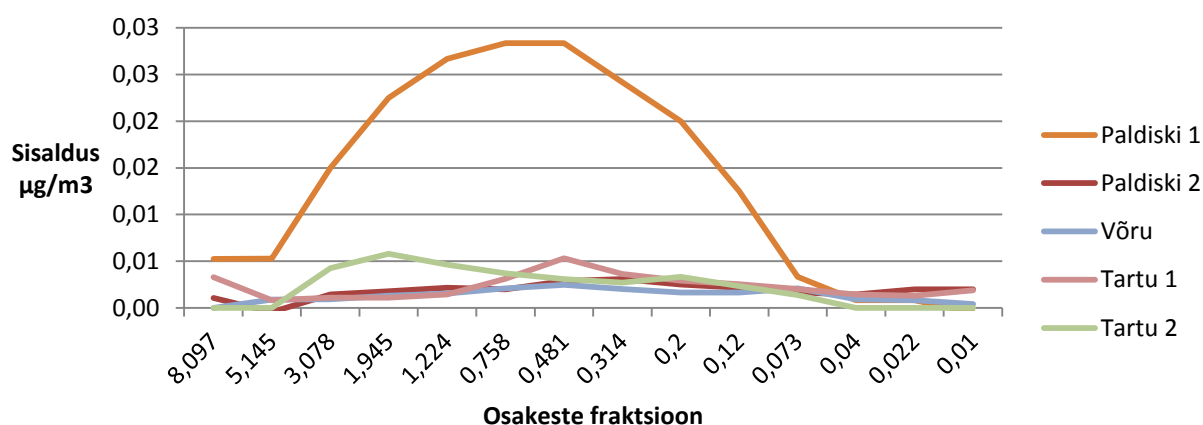
Arseeni sisaldavaid osakesi tekib laskmisel äärmiselt vähe, kuid siiski on erinevus fooniga olemas ja stabiilne (Joonis 21). Antud andmete põhjal ei ole võimalik öelda, mis põhjustas Paldiski lasketiiru proovis PM_{0,12} kuni PM_{3,078} teistest sedavõrd palju kõrgema arseenisisalduse (Joonis 22).

Arseen



Joonis 21 Arseni koguhulk kuupmeetri õhu kohta laskmiste ajal erinevates lasketiirudes, foon maha lahutatud

Arseni (As) sisaldused lasketiirude õhus



Joonis 22 Arseni kogused lasketiirudes laskmiste ajal vastavalt fraktsioonidele, foon maha lahutatud

3.3 Toksilisus

Uuritud elementidest on kõige suurem ohuallikas selgelt plii. Lasketiirude õhus leidub väga suurel hulgal pliidi sisaldavaid osakesi, eriti just peenosakesi, mis satuvad kergesti sügavale hingamisteedesse [14]. Plii on ka uuritud metallidest mürgisem, põhjustades väga mitmekülgsid terviseprobleeme, alustades neuroloogilistest häiretest kuni luukahjustusteni [9].

Vase ohtlikkust võib hinnata mõõdukaks, kuna lasketiirudes leiduvas õhus leidub seda peenosakestena (PM₁₀) alla piirnorni. Siiski on vase nanoosakeste suurem hulk võimaliku ohu

näitajaks, kuna vase nanoosakesi on hinnatud mikroorganismidele väga mürgiseks ja nende negatiivset mõju ka inimeste tervisele on väga tõenäoline [11] [6].

Tsingi osakeste toksilisust on hinnatud vase omast väiksemaks ja lasketiirude õhus leidub seda elementi oluliselt vähem [11]. Tsinki sisaldavate osakeste hulga vähene langus peenestusastme tõusuga väärib siiski edasist uurimist, kuna kõige peenematel nanomõõdus osakestel võib olla isegi väga väikeses koguses oluline negatiivne mõju tervisele.

Nikkel kui kirjanduse andmetel viimasest neljast elemendist kõige väiksema toksilisusega [11], omab tõenäoliselt väiksemat võimalikku mõju inimeste tervisele (samas nanomõõdus ei saa tema kahjulikku mõju välistada).

Arseeni paiskub laskmisel õhku vaid jälgelemendina ja seetõttu see ilmselt erilist terviseriski ei kujuta.

Kokkuvõte

Peenosakeste, eriti nanoosakeste, toksikoloogia on kasvav suund ja vajab palju tähelepanu. Nanoosakesed käituvad bioloogilises keskkonnas väga mitmekülgsest ja ei vasta makroosakeste või lahustunud ainete omadustele. Raskmetallide nanoosakeste toksilisus võib sõltuda erinevatest teguritest nagu pinnalaeng, kuju või ümbritsev kest.

Metalli sisaldavate peenosakeste kogumiseks fraktsioonide kaupa on Eestis kasutusel ELPI (*electric low pressure impactor*) seade, mis võimaldab neljateistkümne fraktsiooni, PM₁₀ kuni PM_{0,01}, kogumist filtritele. Ka väga väikest hulka filtrile kogunenud metalli on võimalik määrata ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) meetodil.

Käesolev uuring näitas, et plii sisaldus Eesti Kaitseväge lasketiirude õhus võib oluliselt ületada Eestis kehtivaid piirnorme ja kujutab terviseriski lasketiirudes pikaajaliselt töötavatele teenistujatele. Teiste elementide sisaldused küll piirnorme ei ületa, kuid kuna nad esinevad nanoosakestena, võivad nad siiski olla ohtlikud inimeste tervisele. Edasist uurimist väärivad lasketiirude töötajate tervisenäitajate sõltuvus tööstaažist ja raskemetallide sisaldus nende organismis. Lasketiirude õhk on nanoosakeste poolest saastunud töökeskkond. Seega sobivad käesoleva töö tulemused n-ö halvima juhu hinnanguks, et testida näiteks loomudelites kas sellistel lasketiirudes leiduvatel metalli nanoosakestel on toksiline mõju.

Tuleb rõhutada, et käesolevas töös keskenduti lasketiirude õhus leiduvate osakeste metallide sisalduse uurimisele, kuid toksilisust mõjutab oluliselt ka osakese kest, mis on moodustunud orgaanilistest ainetest. Kest võib oluliselt muuta osakeste (ja nende materjali) toksilisust.

Kirjandus

- [1] Fathi Zereini, *Urban Airborne Particulate Matter : Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts*, Fathi Zereini and Clare L. S. Wiseman, Eds. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.
- [2] The Royal Society, "Nanoscience and nanotechnologies:," London, 2004.
- [3] Anfreas Elsaesser and C. Vyvyan Howard, "Toxicology of nanoparticles," *Advanced Drug Delivery Reviews*, no. 64, pp. 129-135, 2012.
- [4] Ruth Magaye, Jinshun Zhao, Linda Bowman, and Min Ding, "Genotoxicity and carcinogenicity of cobalt-, nickel- and copper-based nanoparticles (Review)," *EXPERIMENTAL AND THERAPEUTIC MEDICINE*, no. 4, pp. 551-561, 2012.
- [5] Sumit Arora, Rajwade Jyutika M., and Kishore M. Paknikar, "Nanotoxicology and in vitro studies: The need of the hour," no. 258, pp. 151–165, 2012.
- [6] Hanna L. Karlsson, Johanna Gustafsson, Pontus Cronholm, and Lennart Möller, "Size-dependent toxicity of metal oxide particles—A comparison," *Toxicology Letters*, no. 188, pp. 112-118, 2009.
- [7] Won Hyuk Suh, Kenneth S. Suslick, Galen D. Stucky, and Yoo-Hun Suh, "Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience," *Progress in Neurobiology*, no. 87, 2009.
- [8] Alexandra Kroll, Mike H. Pillukat, Daniela Hahn, and Jürgen Schneckeburger, "Current in vitro methods in nanoparticle risk assessment: Limitations and challenges," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, no. 72, 2009.
- [9] Lisa Truong et al., "Differential stability of lead sulfide nanoparticles influences biological responses in embryonic zebrafish," *Arch Toxicol*, no. 85, pp. 787-798, 2011.
- [10] Jan Topinkaa, Alena Milcovaa, Jana Schmuczerovaa, Jiri Krouzekb, and Jan Hovorkab, "Ultrafine particles are not major carriers of carcinogenic PAHs and their genotoxicity in size-segregated aerosols," *Mutation Research/Genetic Toxicology and*, no. 754, pp. 1-6, 2013.
- [11] Yong-Wook Baek and Youn-Joo An, "Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO,

- NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to Escherichia coli, and Streptococcus aureus," *Science of the Total Environment*, no. 409, pp. 1603–1608, 2011.
- [12] Xiao-Yan Zou, Bin Xu, Chang-Ping Yu, and Hong-Wu Zhang, "Combined toxicity of ferroferric oxide nanoparticles and arsenic to the ciliated protozoa Tetrahymena Pyriformis," *Aquatic Toxicology*, no. 134-135, pp. 66-73, 2013.
- [13] Andrea Masotti, Letizia Da Sacco, and Gian Franco Bottazzo, "Risk assessment of inorganic arsenic pollution on human health," *Environmental Pollution*, no. 157, pp. 1771–1772, 2009.
- [14] Vabariigi Valitsus. (2007) Riigi Teataja. [Online]. <https://www.riigiteataja.ee/akt/12872786>
- [15] (2014, Märts) Eesti Kaitsevägi. [Online]. <http://www.mil.ee/et/kaitsevagi/tehnika/relvad>
- [16] James Smyth Wallace, *Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
- [17] Dekati Ltd., "Dekati® ELPI+™ Electrical Low Pressure Impactor," 2012.
- [18] Peter H McMurry, "A review of atmospheric aerosol measurements," *Atmospheric Environment*, no. 34, pp. 1959-1999, 2000.
- [19] Robert Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [20] Xiandeng Hou and Bradley T. Jones, "Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers, Ed. Chichester,: John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 9468-9485.
- [21] Ruthe Magaye, Jinshun Zhao, Linda Bowman, and Min Ding, "Genotoxicity and carcinogenicity of cobalt-, nickel- and copper-based nanoparticles (Review)," *EXPERIMENTAL AND THERAPEUTIC MEDICINE*, pp. 551-561, 2012.
- [22] V. Stone and K. Donaldson, "Nanotoxicology: signs of stress," *Nature Nanotechnology*, no. 1, pp. 23-24, 2006.

Particles emitted during shooting and their toxicity

Haldo-Rait Harro

Summary

Particulate matter, especially nanoparticles, is a growing scientific field and demands a lot of attention. Nonparticles behave very differently from bulk material or solutions in biological environments. The toxicity of heavy metal nanoparticles can depend on a variety of factors, including surface charge, shape and corona.

In Estonia an ELPI (*electric low pressure impactor*) device was used to collect particulate matter. It can separate 14 fractions of PM from 10 to 0,006. Even very small amounts of metal particles can be analyzed with an ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) method.

The current study showed, that the amount of lead in airborne particulate matter, during firing in Estonian Defense Forces indoor shooting ranges, exceeds the standard limits for work environments and poses a health risk for servicemen working long hours in these ranges. Other analyzed elements do not exceed these limits; however, considering that these elements are present in nanoparticles, they can still pose health concerns. Further study is required to determine the relation between the length of military service and heavy metal content in the media of people working in firing ranges. As shooting ranges are working environments polluted by nanoparticles, this study can be used as a case assessment to study toxicity *in vivo* animal experiments.

It must be stressed that only the metal (and arsenic) element content of particulate matter in firing ranges was measured in this study and that the corona (or shell), that is usually composed of organic molecules, can have an additional strong influence over the toxicity of a nanoparticle.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks

Mina Haldo-Rait Harro

(autori nimi)

(sünnikuupäev: 09.07.1989)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Laskmisel tekkivad osakesed ja nende toksilisus,
(lõputöö pealkiri)

mille juhendajad on Hans Orru, Ph.D. ja Koit Herodes, Ph.D.,
(juhendajate nimi)

reprodutseerimiseks ainult säilitamise, sealhulgas digitaalarhiivis DSpace säilitamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni. Lõputöö avaldamine **ei ole** lubatud.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud reprodutseerimise õigus jääb alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2014**

Lisa

Kuupäev	17.04.2014
Väljaõppe keskus	1. Jalaväebrigad
Linn	Paldiski

Laskemoon:	
tüüp:	9mm LUGER, FMJ (sk ptr m/39B RAM)
tootja:	Rootsi kaitseväge
kaal:	106 gr
Kogus:	

Distrantsid(m):	
laskude arv:	

Keskonnatingimused:			
Kellaeg	t°	Suhteline õhuniiskus	Õhurõhk
8:37	11 °C	63 %	1015,7 hPa
9:00	10,4 °C	64 %	1015,7 hPa
10:00	11,1 °C	65 %	1015,3 hPa
10:54	11,8 °C	63 %	1014,8 hPa
Keskmine:	11,1 °C	64 %	1015,4 hPa
Muutus:	9:36	0:00	21:36

Kuupäev	22.04.2014
Väljaõppe keskus	KVÕÜA,
Linn	Tartu

Laskemoon:	
tüüp:	9mm LUGER, FMJ
tootja:	Magtech
kaal:	124 gr
Kogus:	510 tk

Distrantsid(m):	10	15	20	25
laskude arv:	60	150	150	150

Keskonnatingimused:			
Kellaeg	t°	Suhteline õhuniiskus	Õhurõhk
9:00	20,1 °C	37 %	1005,8 hPa
10:00	21,5 °C	34 %	1005,8 hPa
10:40	21,6 °C	34 %	1005,7 hPa
11:15	21,7 °C	33 %	1005,7 hPa
Keskmine:	21,2 °C	35 %	1005,8 hPa
Muutus:	1,6	4	0,1

Kuupäev	23.04.2014
Väljaõppe keskus	Kuerjanovi JvPa,
Linn	Võru

Laskemoon:	
tüüp:	9mm Makarov, FMJ
tootja:	Barnaul
kaal:	94 gr
Kogus:	875 tk

Distrantsid(m):	15	20	25
laskude arv:	125	125	625

Keskonnatingimused:			
Kellaeg	t°	Suhteline õhuniiskus	Õhurõhk
8:30	18,2 °C	38 %	1009,2 hPa
9:30	19,9 °C	35 %	1009,6 hPa
10:00	20,1 °C	35 %	1009,9 hPa
10:40	20,2 °C	33 %	1010,4 hPa
11:30	20,4 °C	32 %	1010,9 hPa
Keskmine:	20,2 °C	34 %	1010,2 hPa
Muutus:	2,2	6	1,7

Kuupäev	24.04.2014
Väljaõppe keskus	KVÕÜA,
Linn	Tartu

Laskemoon:	
tüüp:	9mm LUGER, FMJ
LOT:	00164/D
kaal:	115 gr
Kogus:	270

Distrantsid(m):	25
laskude arv:	270

Keskonnatingimused:			
Kellaeg	t°	Suhteline õhuniiskus	Õhurõhk
9:00	18,4 °C	40 %	1024,4 hPa
9:30	20,9 °C	36 %	1024 hPa
10:30	21,8 °C	30 %	1024 hPa
11:00	22 °C	28 %	1023,9 hPa
Keskmine:	20,8 °C	34 %	1024,1 hPa
Muutus:	3,6 °C	12 %	0,5 hPa

Keskmissid:		StDev
Temperatuur:	20,5 °C	
Temperatuuri muutus:	2,2 °C	1,0
Õhuniiskus:	34,2 %	
Keskmine suhtelise õhuniiskuse muut	6 %	4
Õhurõhk:	1013,0 hPa	
Õhurõhu muut:	0,8 hPa	0,7