

Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 2/2002

Bromatut palonestoaineet ympäristössä

Leea Fraktman

Johdanto

1.1 Tausta

Bromatut palonestoaineet ovat bromia sisältävä orgaaninen kemikaaliryhmä, joka koostuu sadoista bromia sisältävistä palamisen estoon käytettävistä rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan erilaisista yhdisteistä. Niiden aiheuttamiin ympäristö- ja terveyshaittoihin on viime vuosina alettu kiinnittää huomiota.

Bromattuja palonestoaineita käytetään laajasti kaikkialla maailmassa esimerkiksi muovien ja kumien suojaukseen. Palonsuojattuja kuituja, kankaita ja muita materiaaleja käytetään muun muassa vaatteiden, huonekalujen ja elektroniikkatuotteiden valmistuksessa. Myös valmiita tuotteita suojataan näillä yhdisteillä. Bromattuja palonestoaineita joutuu ympäristöön kaikissa tuotteen elinkaaren vaiheissa.

Useiden tutkimusten mukaan eräitä yhdisteryhmän kemikaaleja löytyy ympäristöstä yhä kasvavia määriä (mm. Nylund ym. 1992, Noren ja Meironyte 1998, Peltola ja Ylä-Mononen 2000). Bromattuja palonestokemikaaleja on löytynyt ympäristöstä muun muassa ilmasta, vedestä, sedimenteistä ja jätevesilietteestä. Myös eläin- ja ihmiskudosnäytteissä on havaittu näitä yhdisteitä ja niiden pitoisuuksien on todettu selvästi kasvaneen viime vuosina.

Osaa ryhmän aineista epäillään biokertyviksi sekä hermostollisia-, kehityshäiriöitä ja syöpää aiheuttaviksi. Useiden ryhmän kemikaalien ympäristö- ja terveysvaikutusten tutkiminen ja tutkimukseen tarvittavan laboratorioanalytiikan kehittäminen on kesken. Esimerkiksi bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksista ja toiminnasta maaperässä ei ole saatavilla tutkimustietoa.

1.2 Tutkimuksen tavoitteet

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli koota tietoa bromatuista palonestoaineista, niiden kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista, tuotannosta ja käytöstä sekä ympäristö- ja terveysvaikutuksista. Lisäksi tarkoituksena oli tutkia maanäytteistä polybromattujen difenyylietterien (PBDE) esiintymistä Helsingin alueen maaperän pintahumuskerroksessa. Tavoitteena oli saada selville, esiintyykö PBDE-yhdisteitä Helsingin alueen pintamaassa, mikä on pitoisuuksien suuruusluokka maanäytteissä ja millainen on pitoisuuksien alueellinen vaihtelu eri puolilla Helsinkiä. Lisäksi haluttiin selvittää PBDE-yhdisteiden ominaisuuksia, käyttöä ja tuotantoa sekä ympäristö- ja terveysvaikutuksia. Selvityksessä keskityttiin tuotantomääriltään suurimpien, käytetyimpien ja ympäristön kannalta haitallisimpina pidettyjen orgaanisten bromattujen palontorjunta-aineiden tarkasteluun. Tutkimuksen teki Helsingin ympäristökeskuksen toimeksiannosta Helsingin yliopiston

Maatalous-metsätieteellisen tiedekunnan opiskelija Leea Fraktman. Työtä ohjasi ympäristötarkastaja Antti Salla. Näytteet analysoitiin Helsingin ympäristökeskuksen laboratoriossa.

Palonestoaineet

2.1 Yleistä

Palonestoaine on yleensä kemikaali, jota lisäämällä muutetaan materiaalin palo-ominaisuuksia suojaamaan tuotetta tulipalolta. Palonestoaineita kutsutaan myös tulenestoaineiksi ja palonsuoja-aineiksi. Palamisreaktion edellytyksenä on neljä perusasiaa: palava aine, happi, riittävä lämpötila ja keskeytymätön ketjureaktio. Palonestoaineella voidaan muuttaa palamisreaktion perusominaisuuksia. Kullakin palonestoaineella on fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksiensa mukaan sille ominainen vaikutusmekanismi tulipalon kulkuun. Aineet voivat muodostaa huonosti palavia välituotteita, hidastaa paloreaktioita radikaalireaktioin tai vähentää palavien yhdisteiden muodostumista. Aineet voivat myös estää tulen leviämisen ja niiden täyteaineet laskea lämpötilaa sitomalla palamisessa syntyvää energiaa. Kallion ym. (2001) mukaan palosuojattujen materiaalien lämmöntuotto on noin neljännes suojaamattomien materiaalien palotehosta. Palonestoaineiden käytöllä voidaan estää suuri osa tulipalojen aiheuttamista vakavista onnettomuuksista ja kuolemantapauksista. Tutkimuksissa on havaittu, että palavan tuotteen ollessa suojattu on palotilanteesta pelastautumiseen noin 15 kertaa enemmän aikaa kuin ilman suojaa (Kallio ym. 2001).

Palonestoaineet voidaan jakaa epäorgaanisiin ja orgaanisiin yhdisteisiin. Epäorgaanisia palonestoaineita ovat esimerkiksi alumiinitrihydroksidi, magnesiumhydroksidi ja ammoniumpolyfosfaatti. Epäorgaanisten palonestoaineiden ryhmään kuuluu myös bromia sisältäviä yhdisteitä. Orgaaniset palonestoaineet voidaan ryhmitellä halogenoituihin ja organofosforyyhdisteisiin. Halogenoidut palonestoaineet ovat pääosin bromia ja klooria sisältäviä yhdisteitä ja organofosforyyhdisteet fosfaattiestereitä (WHO IPCS 1997). Tässä tutkimuksessa kiinnostuksen kohteena ovat orgaaniset bromatut palonestoaineet.

Palonestoaine voi olla joko reagoiva (reactive) tai reagoimaton (additive) (WHO IPCS 1997). Reagoivat palonestoaineet sitoutuvat polymeereihin kemiallisesti kovalenttisin sidoksien ja tulevat näin osaksi polymeeriketjua. Niitä kutsutaan myös reaktiivisiksi palonestoaineiksi. Reagoimaton aine on lisäaineen kaltainen, eli se lisätään suojattavan materiaalin, kuten polymeerin, kanssa fysikaaliseksi seokseksi esimerkiksi liuottamalla tai sekoittamalla. Kemiallista reaktiota ei tällöin tapahdu. Reagoimattomia yhdisteitä kutsutaan myös lisättäviksi palonestoaineiksi.

2.2 Bromatut palonestoaineet

Bromatut palonestoaineet ovat orgaaninen palonestoaineryhmä, johon kuuluvien yhdisteiden ympäristölle ja terveydelle haitallisiin ominaisuuksiin ollaan viime aikoina havahduttu. Ryhmän yhdisteitä ei ole vielä tutkittu tarpeeksi, jotta laaja-alaista tietoa niiden haittavaikutuksista ympäristössä olisi saatavilla. Eräitä ryhmän yhdisteitä on haitallisuudessaan verrattu ympäristölle ja terveydelle haitallisiksi tiedettäviin polykloorattuihin bifenyyleihin (PCB) (Suomen ympäristökeskus (SYKE) 2001, Darnerud 2001). Orgaanisia bromattuja palonestoaineita on OECD:n vuonna 1994 julkaiseman raportin mukaan markkinoilla 50 erilaista ainetta, joista noin 30 on yleisesti käytettyjä. Maailman terveysjärjestön kemikaaliturvallisuusohjelman (World Health Organisation International Programme of Chemical Safety (WHO IPCS) 1997) mukaan käytössä olevien bromattujen palonestokemikaalien määrä on noin 70. Ne muodostavat 25 % maailman palontorjunta-aineiden tuotannosta. Näillä aineilla on satoja eri isomeerejä, joiden ominaisuudet ja haitallisuus ovat hyvin erilaiset.

Bromattujen ja muiden halogenoitujen orgaanisten palonestoaineiden teho perustuu paloreaktion hidastamiseen. Niillä suojataan erilaisia materiaaleja, kuten muoveja, kumeja ja tekstiilejä. Tärkeitä yhdisteillä palonsuojattavia tuotteita ovat esimerkiksi kulutuselektroniikkatuotteiden muoviosat, huonekalutekstiilit ja pehmusteet. Bromattujen palonestoaineiden käyttö lisääntyy maailmassa koko ajan, mihin on syynä niiden pysyvyys suojatussa materiaalissa ja tehokkuus verrattuna muihin palonestoaineisiin (WHO IPCS 1997). Yhdisteet ovat yrityksille myös edullisia käyttää; niiden hinta-laatusuhde on hyvä. Bromatuista palonestoaineista suurin osa on tyypiltään suojattavaan materiaaliin lisättäviä, mutta joitakin reagoivia yhdisteitä on myös käytössä (WHO IPCS 1997).

Yleisimmät bromatut palonestoaineet

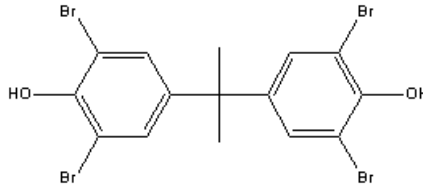
Maailmassa eniten käytettyjä bromattuja palonestoaineita ovat tetrabromibisfenoli A (TBBPA) ja sen johdannaiset, heksabromisyklododekaani (HBCD) ja polybromatut difenyylietterit (PBDE) (Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) 2000). Myös polybromatut bifenyylit (PBB) ovat olleet laajasti käytössä, mutta niiden käyttöä on vähennetty 1970-luvun alun jälkeen yhdisteiden myrkyllisyyden vuoksi (WHO IPCS 1994a).

3.1 Kemiaalliset ja fysikaaliset ominaisuudet

Bromatuissa palonestoaineissa hiiliketjun vetyatomeista yksi tai useampia on korvattu bromilla. Yhdisteet sisältävät yleensä noin 50-85 painoprosenttia bromia (WHO IPCS 1997). Niiden molekyyllipaino on suuri, liukoisuus veteen huono ja höyrynpaineet matalia. Bromatut palonestoaineet voidaan jakaa rakenteensa mukaan kolmeen ryhmään: alifaattisiin, syklo-

alifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin. Kaupallinen palonestoaine voi sisältää useita saman yhdisteen isomeerejä.

Alifaattisia bromattuja palonestoaineita käytetään vaahtojen, kuten polyuretaanin, polyesterikuitujen ja polystyreenin, suojaamiseen palamiselta. Alifaattisia yhdisteitä ovat esimerkiksi tetrabromieteeni ja bromoformi. Nii-



den käyttö ei ole yhtä yleistä kuin aromaattisten bromattujen yhdisteiden, koska niiden terminen pysyvyys ei ole yhtä hyvä (Kallio ym. 2001). Myös klooratut alifaattiset palontorjunta-aineet ovat bromattuja alifaattisia aineita stabiilimpia. Tämä on poikkeuksellista, koska sykloalifaattiset ja aromaattiset bromatut palonestoaineet ovat kloorattuja termisesti pysyvämpiä. Sykloalifaattisista yhdisteistä tunnetuin on HBCD. Aromaattiset bromiyhdisteet, joihin kuuluvat TBBPA, PBDE:t, PBB:t ovat termisesti hyvin pysyviä, minkä vuoksi ne soveltuvat hyvin suoja-aineiksi muun muassa polyolefiineille, polyestereille ja ABS-muoville (Danish Environmental Protection Agency 1999). Liitetaulukossa 1 on esitetty eniten käytettyjen bromattujen palonestoaineiden kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia.

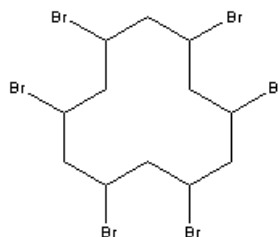
3.1.1 Tetrabromibisfenoli A (TBBPA)

Kaupallinen TBBPA on väritön, kiteinen, jauhemainen kiinteä yhdiste, joka sisältää 59 painoprosenttia bromia (WHO IPCS 1995). Sillä on miesto, mutta tunnistettava ominaishaju. Yhdiste liukenee veteen huonosti, mutta on hyvin liukoinen metanoliin ja asetoniin. Kaupallisten tuotteiden puhkausaste on 98,5 %.

Kuva 1. TBBPA:n molekyyli rakenne

3.1.2 Heksabromisyklododekaani (HBCD)

HBCD:tä tuotetaan sykloalifaattisista bromaamalla. Kaupallinen HBCD on valkeaa jauhetta, joka liukenee huonosti veteen (Chemfinder 2001). Sen bromipitoisuus on 75 painoprosenttia (Danish Environmental Protection Agency 1999).



Kuva 2. HBCD:n molekyyli rakenne

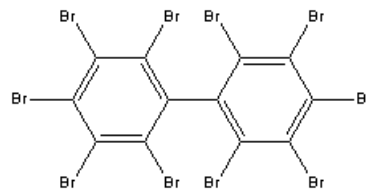
3.1.3 Polybromatut difenyylietterit (PBDE)

PBDE-yhdisteitä on yhteensä 209 isomeeriä, joilla kaikilla on erilaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Yhdisteissä on yhdestä kymmeneen bromiatomia. PBDE:n ominaisuuksia käsitellään tarkemmin kappaleessa 4.

3.1.4 Polybromatut bifenyylit (PBB)

Kaupalliset PBB:t ovat tyypillisesti valkoisia, luonnonvalkoisia tai beigen värisiä kiinteitä aineita. Niiden bromipitoisuus on 76-85 painoprosenttia (WHO IPCS 1994a). Teoriassa PBB:n ryhmään kuuluu 209 yhdistettä, mutta vain osa niistä on syntetisoitu. Yhdisteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet vaihtelevat yhdisteen bromausasteen mukaan. PBB-yhdisteiden oktanoli/vesi-jakautumis-kertoimien ($\log K_{OW}$) on todettu olevan välillä 4,59-8,58 ja kohoavan yhdisteiden sisältämien bromiatomien määrän mukaan (WHO IPCS 1994a).

PBB-yhdisteitä valmistetaan synteettisesti bifenyylejä bromaamalla. Kaupalliseen käyttöön tuotetut valmisteet ovat useiden PBB-yhdisteiden seoksia. Ne sisältävät pääasiassa heksa-, okta-, nona- ja dekabromibifenyylejä (WHO IPCS 1994a). Kaupalliset yhdisteet voivat lisäksi sisältää pieniä määriä mitä tahansa yhdisteryhmän 209 kongeneerista eli samaan yhdisteryhmään kuuluvasta yhdisteestä, joissa on eri määrä bromia.



Kuva 3. Dekabromibifenyylin (DeBB) molekyyli rakenne

3.2 Tuotanto ja käyttö

Bromattuja palonestoaineita tuotetaan OECD:n vuonna 1994 julkaiseman raportin mukaan maailmassa vuosittain arviolta 150 000 tonnia, noin 500 miljoonan USA:n dollarin arvosta. WHO IPCS taas arvioi vuonna 1995 jo pelkän TBBPA:n tuotannon olevan 120 000 tonnia vuodessa. Bromattujen palonestoaineiden tuotanto on hyvin keskittynyttä, yhdisteitä tuottaa alle 1000 yritystä koko maailmassa.

Yhdisteiden valmistuksessa tarvittavasta bromista tuotetaan kaikkiaan noin 55 % OECD-maissa. Muu osa tuotannosta sijoittuu pääosin entisen Neuvostoliiton alueelle ja Israeliin. Bromin tuotanto voidaan määrällisesti jakaa kolmeen maantieteelliseen alueeseen: Pohjois-Amerikka (40 %), Lähi-Itä (30 %) ja Eurooppa (25 %). Suurimmat bromintuottajat ovat Yh-

dysvallat ja Israel, jotka tuottavat 70 % maailman bromista. Bromatut palonesto-aineet ovat valmistusmäärältään suurin bromia sisältävä kemikaaliryhmä maailmassa. Ne muodostavat eri arvioiden mukaan 20 - 40 % kaikista tuotettavista bromiyhdisteistä (OECD 1994, Arias 2001). Pääosa tuotetuista bromatuista palonestoaineista on TBBPA:ta ja sen johdannaisia, noin 33% kokonaistuotannosta, sekä PBDE-yhdisteit, noin 27 % kokonaistuotannosta (OECD 1994).

Bromattujen palonestoaineiden käytön määrä ja käytettävien aineiden laatu vaihtelee maittain. Suurimpia kuluttajia ovat OECD-maat (OECD 1994). Tietty maa voi olla joko bromiyhdisteen valmistaja, palonsuojattavien materiaalien tai tuotteiden valmistaja tai vain valmiiden tuotteiden kohdemaana – tai näitä kaikkia. Myös erot kansallisissa palontorjuntaa koskevissa lainsäädännöissä selittävät maiden välisiä eroja palontorjunta-aineiden kulutuksessa.

Maailmanlaajuisesti käytetyin bromattu palontorjunta-aine on TBBPA johdannaisineen, toiseksi käytetyin dekabromidifenyylietteri (DeBDE) ja seuraavina muut PBDE:t (BSEF 2000). Sykloalifaattisista yhdisteistä käytetyin on HBCD. Myös muita bromattuja palonestoaineita on käytössä vähäisessä määrin. PBB-yhdisteitä on aiemmin käytetty runsaasti, mutta 1970-luvun jälkeen niiden käyttö on vähentynyt (OECD 1994, WHO IPCS 1997). PBB-yhdisteitä on palonsuojauksessa korvattu muun muassa difenyyliettereillä (SYKE 2001). Vuonna 1999 eniten käytettyjen bromattujen palonestoaineiden myyntimäärät maanosittain on esitetty liitetaulukossa 2. Bromattujen palonestoaineiden yhä lisääntyvään käyttöön on monta syytä. Aromaattisia bromattuja palontorjunta-aineita käytetään niiden termisen pysyvyyden vuoksi sovelluksissa, joissa tarvitaan korkeita lämpötiloja. Bromiyhdisteiden käytön yleisyyteen vaikuttaa myös se, että niiden hajoamistuotteet eivät ole niin herkästi haihtuvia kuin kloorattujen yhdisteiden (Koskinen ym. 1994). Näin suojavaikutus on parempi. Tiedot käytetyimmistä bromatuista palonestoaineista ja niiden käyttökohteista on esitetty liitetaulukossa 3.

3.2.1 Tilanne Suomessa

Bromattuja palonestoaineita käytetään Suomessa yleisimmin muoveissa, kumeissa ja eristeissä. Tyypillisiä käyttökohteita ovat kumikaapelit ja kulutuselektroniikkatuotteiden muoviosat. Sisustuksessa näitä palonestoaineita käytetään huonekalupehmusteissa, patjoissa ja muissa sisustustekstiileissä. Myös vaatteiden tekstiileissä ja eristysmateriaaleissa käytetään bromattuja palonestoaineita. Koskisen ym. (1994) mukaan bromattujen yhdisteiden käyttö palontorjuntaan on Suomessa kuitenkin vähäistä eikä aineita valmisteta Suomessa lainkaan.

Koskinen ym. (1994) selvittivät kemikaalien maahantuojilta vuonna 1990 Suomeen tuotuja bromattuja palonestokemikaaleja ja niiden määriä sekä palonsuojattujen muovituotteiden tuontimääriä. Tyypillisiä palonestoaineilla käsiteltyjä muoviosia ovat TV-kehikot, monitorin kotelot ja maskit. Niissä suoja-aineena oli käytetty pääasiassa DeBDE:ä. Pehmeä polyuretaanivaahdomuovi, jota käytetään patjoissa ja huonekalupehmusteissa,

suojattiin tetrabromidifenyylieetteriä (TeBDE) tai PeBDE:ä sisältävillä seoksilla. Kumikaapeleihin käytettiin eniten DeBDE:tä. Tekstiiliteollisuudessa bromatuilla palontorjunta-aineilla suojattiin yleisimmin sisustustekstiilejä sekä suoja- ja työvaatteita. Tarkoitukseen käytetyimpiä kemikaaleja olivat DeBDE ja PeBDE. Tuontitavaroiden palonsuojaus on voitu tehdä jo tuotteen tai sen osan valmistusmaassa. Käsiteltyjä tekstiilejä tuodaan sekä kankaina että kuituina. Myös elektroniikassa ja rakentamisessa käytetään bromattuja palonsuojakemikaaleja. Käyttö kohdistuu pääosin suulakepuristetusta solupolystyreenistä (XPS) valmistettuihin eristyslevyihin, sisustusmateriaaleihin ja teknisiin laminaattilevyihin (fenolipaperi- ja epoksilaminaatit). Teknisiä laminaatteja ei valmisteta Suomessa. Tuotteet on yleensä palonsuojattu valmistusmaassa. Tyypillinen palonestoaine epoksilaminaateissa on TBBPA, jonka keskimääräiseksi pitoisuudeksi luvussa arvioidaan 0,4 kg /m² laminaattia.

Koskisen ym. (1994) mukaan vuoden 1990 myyntilukujen perusteella on Suomessa bromattuja palonestoaineita käytetty kaikkiaan noin 105 tonnia vuodessa. Luvussa ovat mukana sekä kemikaalit että tuontimuoviraaka-aineet. Kun valmiisiin tuotteisiin varastoituneet kemikaalit otetaan mukaan, nousee bromattujen palonestoaineiden vuotuinen kokonaiskäyttömäärä Suomessa arviolta 200 tonniin.

Kemikaalirekisterin tuoterekisterin (KETU 2001) tietojen mukaan Suomessa on käytössä bromatuista palonestoaineista ainakin DeBDE:tä, jossa on epäpuhtautena muun muassa oktabromidifenyylieetteriä (OBDE) ja nonabromidifenyylieetteriä (NBDE) sekä pieniä määriä muita PBDE-yhdisteitä. Pääasiallisesti DeBDE:n käyttötarkoitukseksi rekisterissä ilmoitetaan kumisekoitusten, muovien ja kuitujen palamisenesto, mutta sitä käytetään myös hartseissa. DeBDE:n tuontimääräksi arvioidaan noin kuusi tonnia vuodessa. HBCD tuodaan Suomeen arviolta 400 tonnia vuodessa. KETU sisältää tietoja Suomessa markkinoilla olevista vaarallisiksi luokitelluista ja vaaraa aiheuttavista kemikaaleista.

3.3 Käyttäytyminen ja vaikutukset ympäristössä

Bromattuja palonestoaineita joutuu ympäristöön kaikissa niiden ja niitä sisältävien tuotteiden elinkaaren vaiheissa: valmistuksessa, käytössä ja jätteenkäsittelyssä. Niitä on löydetty lähes kaikkialta elollisesta ja elottomasta luonnosta: ilmasta, vedestä, sedimenteistä ja eliöistä. Itämerestä otetuista sedimenttinäytteistä on löydetty PBDE-yhdisteitä sedimenttikerroksista, joista vanhimpien arvellaan muodostuneen jo vuonna 1939 (Nylund ym. 1992). Selvä yhdisteiden pitoisuuksien kasvu oli havaittavissa 1980-luvun alun jälkeen muodostuneissa sedimenttikerroksissa, ja sedimentin pintakerroksessa PBDE:n pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin PCB:n pitoisuudet. Bromatuista palonestoaineista tutkituimpia ovat PBDE-yhdisteet.

PeBDE:n päästöistä suurimman osan on todettu muodostuvan sitä sisältävien tuotteiden murustumisessa ja kulumisessa (Peltola ja Ylä-Mononen 2000). PBB:n pääasiallisena päästölähteenä vesistöihin ovat teollisuuden kaatopaikat, joista yhdisteet kulkeutuvat suotovesien ja likaantuneen maan

eroosion mukana ympäristöön (OECD 1994). Yhdisteitä voi myös haihtua niitä sisältävistä tuotteista ja kulkeutua näin laajallekin alueelle. Päästöt ovat pääasiassa hajapäästöjä.

PBDE- ja PCB-yhdisteiden samankaltaisesta kulkeutumisesta ja leviämisestä ympäristöön mainitaan ainakin kolmessa tutkimuksessa. Tieto on osittain ristiriitaista. Darnerudin (2001) mukaan PBDE:t kulkeutuvat ja leviävät ympäristöön samalla tavoin kuin PCB:t. Myös Erikssonin ym. (2001) mukaan PBDE-yhdisteiden jakautuminen ympäristössä on samankaltainen kuin PCB:n ja dikloori-difenyylitrikloorietaanin (DDT). Hardy (2001) taas toteaa DeBDE:n, PBB:n ja PCB:n ominaisuuksia vertaillaessa tutkimuksessaan, että yhdisteet ovat hyvin erilaisia sekä fysikaalisilta että kemiallisilta ominaisuuksiltaan ja että yhdisteiden käyttö, päästöt ympäristöön sekä myrkyllisyys ja biokertyvyys ovat niin erilaiset, että ainakaan DeBDE ei ole verrattavissa PBB- tai PCB-yhdisteisiin. Bromattujen palonestoyhdisteiden ympäristö- ja terveysvaikutusten tarkastelussa on kuitenkin tärkeää huomioida eri yhdisteryhmien kongeneerien suuri määrä ja kongeneerien keskenään hyvinkin erilaiset ominaisuudet, vaikutukset ja myrkyllisyys ja tarkastella aineita kongeneeritasolla.

Darnerudin ym. (2001) kokoaman tiedon mukaan viimeisten 15 vuoden aikana ympäristöstä ja ihmisestä on tavattu yhä suurempia PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia. Todetut pitoisuudet ovat olleet pienempiä kuin esimerkiksi ympäristölle ja eliöille haitallisina, pysyvinä ja biokertyvinä aineina tunnettujen PCB:n tai DDT:n pitoisuudet. Toisaalta Nylund ym. (1992) on todennut sedimentti- ja jätevesilietenäytteistä PCB:n ja DDT:n kanssa samaa suuruusluokkaa olevia PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia.

Yksi selvä ongelma tällä hetkellä ovat bromattuja palonestoaineita sisältävien tuotteiden kuumetessa tai palaessa muodostuvat polybromatut dioksiinit ja furaanit. Bromatuilla palontorjunta-aineilla käsitellyistä laitteista voi lämpötilan kohotessa käytön aikana vapautua pieniä määriä polybromattuja dibentsofuraaneja (PBDF). Muun muassa televisiovastaanottimista ja monitoreista on todettu haihtuvan huoneilmaan tri-, tetra-, penta- ja heksabromidibentsofuraaneja (Koskinen ym. 1994). Nykyään bromattujen palonestoaineiden käytölle tv-monitorien palonsuojauksessa on jo olemassa ympäristöystävällisempiä ja turvallisempia vaihtoehtoja ja uusia yhdisteitä on kehitteillä (Kallio ym. 2000).

Sähkö- ja elektroniikkatuotteita sisältävän jätteen poltossa voi muodostua ympäristölle haitallisia bromiyhdisteitä. Sähkö- ja elektroniikkaromu sisältää useita eri aineita, joista jotkut toimivat katalyytteinä ympäristölle haitallisten yhdisteiden muodostumiselle välttämättömissä reaktioissa. OECD:n vuonna 1994 julkaiseman raportin mukaan sähkölaitteissa oleva kupari toimii katalyyttinä reaktioissa, joissa muodostuu polybromattuja dibentso-dioksiineja (PBDD) ja -furaaneja (PBDF). PBDD- ja PBDF-yhdisteitä syntyy poltettaessa bromattuja palonestoaineita, kuten PBDE:tä ja PBB:tä, sisältäviä materiaaleja alle 800 °C:een lämpötiloissa. Tätä korkeammassa lämpötiloissa bromiyhdisteet hajoavat lähes täysin (Koskinen ym. 1994). PBDE-yhdisteillä tehdyissä polttokokeissa on havaittu yhdisteen bromin määrän vaikuttavan syntyvien PBDD:n ja PBDF:n määriin ja määräsuhteisiin (WHO IPCS 1994b.) Nykyaikaisten, kontrolloiduissa olosuhteissa toi-

mivien jätteenpolttouunien PBDE-yhdisteitä sisältävän jätteen poltossa syntyvien PBDD- ja PBDF-yhdisteiden päästöjen on todettu olevan hyvin vähäisiä eikä ympäristölle näin aiheudu yhdisteistä merkittävää haittaa (Öberg 1990).

Kaatopaikoilla sattuvien tulipalojen seurauksena voi ilmaan päästä haitallisia PBDD- ja PBDF-yhdisteitä (Euroopan yhteisöjen komissio (COM) 2000a). Myös muita bromiyhdisteitä voi vapautua ympäristöön esimerkiksi muovien palamisreaktioissa (Koskinen ym. 1994). Polymeerien palaessa tapahtuu pyrolysoituminen eli terminen hajoaminen, jossa syntyy kiinteitä, kaasumaisia ja nestemäisiä hajoamistuotteita. Osa näistä syntyvistä yhdisteistä voi olla ympäristölle tai terveydelle haitallisia.

Kaatopaikoilta voi valumaveden mukana joutua ympäristöön bromattuja palonestoaineita (OECD 1994). Kierrätyksessä saattaa bromattuja palonestoaineita sisältävien tuotteiden käsittelyssä syntyä PBDD- ja PBDF-yhdisteitä. Erityisesti niitä syntyy muovien kierrätykseen kuuluvien suula-kepuristusprosessien aikana, minkä vuoksi sähkö- ja elektroniikkamuoveja ei nykyään juurikaan enää kierrätetä (COM 2000a). Sähkö- ja elektroniikkaromua syntyy maailmassa suuria määriä. Vuonna 1998 määrä oli kuusi miljoonaa tonnia, ja sen on ennustettu kasvavan noin 3-5 %:n vuosivauhtia (Kallio ym. 2001). Sähkö- ja elektroniikkaromusta 90 % viedään kaatopaikoille tai hyödynnetään ilman esikäsitteilyä, minkä vuoksi suuri osa yhdyskuntajätteestä ympäristöön pääsevistä bromia sisältävistä haitta-aineista on peräisin juuri tästä jätteestä.

Lisättävät palonestoaineet eivät ole tuotteissa yhtä pysyviä kuin reagoivat aineet. Koska lisättävät yhdisteet eivät ole kovalenttisesti sitoutuneet muovituotteen polymeerirakenteeseen, ne vapautuvat tuotteesta helpommin kuin rakenteeseen sitoutuneet yhdisteet. Koskisen ym. (1994) mukaan lisättävistä palonestoyhdisteistä aiheutuvien ympäristöhaittojen voidaan olettaa olevan suurempia kuin tuotteen polymeerirakenteeseen liitetyistä reagoivista yhdisteistä aiheutuvien.

OECD:n raportin (1994) mukaan bromiyhdisteiden tuotanto on hyvin valvottua ja suunniteltua, koska palontorjuntaan käytettävien bromiyhdisteiden tuotantoon on erikoistunut vain pieni määrä yrityksiä maailmassa. Raportin mukaan on epätodennäköistä, että huomattavia määriä bromattuja palonestoaineita joutuisi ympäristöön tuotantoprosessien aikana. OECD:n raportissa ei tässä yhteydessä huomioitu tuotteiden elinkaaren aikana mahdollisesti tapahtuvia päästöjä.

3.3.1 Joutuminen maaperään

Maaperään bromatut palonestoaineet voivat joutua kaatopaikoilta valumavesien mukana, jätevesilietteessä, tuotanto- ja käsittelylaitosten päästöistä ja yhdisteitä sisältävien tuotteiden kulumisessa muodostuvan pölyn ja hiukkasten mukana. Myös jätteenpolttolaitokset ovat mahdollisia päästölähteitä (OECD 1994). Niiden tuottaman hiukkaslaskeuman mukana bromiyhdisteet voivat päätyä maaperään. OECD:n raportin (1994) mukaan bromattuja palonestoyhdisteitä joutuu maaperään oletettavasti pääosin

tuotantolaitosten ja teollisuuden kaatopaikkojen pistemäisten päästöjen seurauksena.

Bromattujen palonestoyhdisteiden epäillään kertyvän ympäristössä pääasiassa maahan ja sedimentteihin, koska yhdisteet ovat molekyylipainoltaan suuria ja niiden liukoisuus veteen on huono. Yhdisteillä on myös alhainen höyrynpaine. PBDE-yhdisteistä ainakin TeBDE:ä ja PeBDE:ä on löydetty jätevesiliete- ja sedimenttinäytteistä (Nylund 1992, OECD 1994). Myös TBBPA:ta ja PBB-yhdisteitä on todettu sedimenttinäytteistä (WHO IPCS 1994 ja 1997).

3.3.2 Liikkuvuus ja hajoaminen maassa ja sedimenteissä

Bromattujen palonestoyhdisteiden biologisen hajoamisen vedessä, maassa ja sedimenteissä oletetaan olevan hidasta. Yhdisteryhmien välillä on kuitenkin eroja. Tietoa on saatavilla pääasiassa yhdisteiden pitoisuuksista jätevesilietteessä ja sedimenteissä.

PBDE:t ovat erittäin pysyviä yhdisteitä ympäristössä. PeBDE:ä on tutkittu mallintamalla sen kulkeutumista ja hajoamista luonnossa sekä laboratorio-kokein. Se on osoittautunut kaukokulkeutuvaksi ja pysyväksi vedessä ja sedimenteissä (Peltola ja Ylä-Mononen 2000). DeBDE:n osalta on tutkittu yhdisteen hajoavuutta mikrobiologisesti ja valon vaikutuksesta. DeBDE-yhdisteen BDE-209:n mikrobiologisia hajoamistuotteita ei todettu sedimenttinäytteissä neljän kuukauden inkuboinnin jälkeen (Kemikalinspektiön 1994). DeBDE:n on todettu hajoavan UV-valon vaikutuksesta orgaanisissa liuottimissa, jolloin muodostuu bromausasteeltaan alempia PBDE-yhdisteitä ja niiden hajotessa myös PBDF-yhdisteitä, joiden rakenteessa on 1-6 bromiatomia (Watanabe ja Satsukawa 1987). DeBDE:n on todettu hajoavan myös sedimentissä ja maassa UV-valon vaikutuksesta. Tällöin hajoaminen on kuitenkin ollut selvästi hitaampaa kuin liuottimessa (Sellström ym. 1998).

TBBPA:n oletetaan WHO IPCS:n (1995) kokoaman tutkimustiedon mukaan pienen vesiliukoisuutensa vuoksi sitoutuvan pääasiassa sedimentteihin ja maan orgaaniseen ainekseen. Biohajoavuuskokeissa TBBPA:n on kuitenkin todettu osittain hajoavan maassa ja sedimenteissä. Hajoavuus vaihtelee maan ominaisuuksien, kuten maalajin ja orgaanisen aineksen pitoisuuden sekä lämpötilan ja kosteuden, mukaan. Maaperässä TBBPA:n määrän on todettu puolittuvan noin kahdessa kuukaudessa riippuen tutkimuksessa käytetystä maasta ja olosuhteista siellä. TBBPA:n biologisen saatavuuden on todettu kasvavan sedimenteissä orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden laskiessa. Ronen ja Abeliovichin (2000) suorittamien laboratoriokeiden perusteella TBBPA hajoaa sedimentissä mikrobiologisesti kaksivaiheisessa reaktiossa: ensin anaerobisessa debrominaatiossa bisfenoli-A:ksi, joka aerobisissa olosuhteissa voi sitten mineralisoida gram-negatiivisten bakteerien toimesta. TBBPA:n on todettu hajoavan myös fotolyttisesti UV-valon vaikutuksesta, jolloin pääasiallisena hajoamistuotteena on 2,4,6-tribromifenoli (Eriksson ja Jakobsson 1998).

PBB-yhdisteet ovat hyvin pysyviä ympäristössä. Maassa ne siirtyvät hydrofobisuutensa vuoksi pois maan vesifaasista maapartikkelien pinnoille ja maan orgaaniseen ainekseen. Niiden on kenttäkokeissa todettu jäävän maan pintakerrokseen. PBB-yhdisteiden sitoutumistaipumus maahan vaihtelee yhdisteen bromisubstituenttien määrän ja maan ominaisuuksien, kuten maalajin ja orgaanisen aineksen pitoisuuden, mukaan. Laboratorio- kokeissa PBB:n ei ole todettu hajoavan mikrobiologisesti. Kasvien ei myöskään ole todettu ottavan tai hajottavan PBB-yhdisteitä. (WHO IPCS:n (1994a).)

3.3.3 Biokertyvyys ja hajoavuus eliöissä

Bromattuja palonestoaineita on löydetty muun muassa kaloista, valaista ja muista nisäkkäistä sekä petolinnuista ja niiden munista. Ympäristövaikutuksiltaan kaikkein tutkitumpia yhdisteitä ovat PBB:t, PBDE:t ja TBBPA. PBB:tä on löydetty kaloista, nisäkkäistä ja linnuista. PBB-yhdisteiden on todettu olevan sitä biokertyvämpiä, mitä enemmän yhdisteen rakenteessa on bromiatomeja (WHO IPCS 1994a). PeBDE:ä ja TeBDE:ä on löydetty kaloista sekä meri- ja maanisäkkäistä (WHO IPCS 1994b). Yhdisteiden on todettu olevan biokertyviä. Kalat ovat todennäköisesti nisäkkäiden ja lintujen pääasiallinen bromiyhdisteiden lähde. Molekyylikooltaan PeBDE:ä ja TeBDE:ä suurempien PBDE-yhdisteiden, kuten OBDE:n ja DeBDE:n, ei ole todettu olevan biologisesti kertyviä (WHO IPCS 1994b).

Kaloista PBDE-yhdisteitä on löytynyt jo 1980-luvulla (Andersson ja Blomqvist 1981). Vallitsevina yhdisteinä on todettu olevan 2,2',4,4'-tetrabromidifenyylieetteri (BDE 47) ja 2,2',4,4',5-pentabromidifenyylieetteri (BDE 99) ja 2,2',4,4',5,5'-heksabromi-difenyylieetteri (BDE 153) (Strandman ym. 1999, 2000a). BDE 47 ja BDE 99 ovat kaupallisten PeBDE-yhdisteiden pääkomponentteja. Suomessa tutkittiin vuonna 1999 silakka- ja kilohailinäytteiden PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia. Myös tällöin yhdisteiden todettiin kertyvän kaloihin (Strandman ym. 2000a). PeBDE:n biokonsentroitumiskertoimelle (BCF) on WHO IPCS:n (1994b) mukaan karpilla tehdyissä tutkimuksissa saatu arvo > 10 000. Euroopan Unionin (EU) tuoreessa PeBDE:n riskinarvioinnissa yhdisteen BCF-arvoksi oli arvioitu noin 27 400 (COM 2000b).

Viimeaikaisten tutkimusten mukaan PeBDE:n pitoisuudet ihmisissä, merinisäkkäissä ja kaloissa ovat jatkuvasti kohonneet ja tietyillä alueilla pitoisuudet lähenevät PCB-yhdisteiden pitoisuuksia (Peltola ja Ylä-Mononen 2000). Sellströmin ym. (2001) mukaan luonnonvaraisten muuttohaukkojen (*Falco peregrinus*) munien PBDE-pitoisuus on jopa 400-kertainen vangittuna eläviin lajitovereihin verrattuna. Tutkimuskohteeksi valittiin haukat, koska ne edustavat ravintoketjunsä huippua, ja tutkittujen yhdisteiden biokertyvyyden voitiin siten olettaa ilmenevän kemikaalin kohonneina pitoisuuksina niiden munissa.

Munista löytyi PBDE-kongeneerejä BDE 183 ja BDE 209. BDE 209 on DeBDE-yhdiste, jonka ei ole kaikissa tutkimuksissa todettu biokertyvän. Kuitenkin tämä tutkimus viittaa sen mahdollisesti rikastuvan ravintoketjussa. Toisen tutkimuksen mukaan PBDE-yhdisteitä löytyi kaikista tutkituista maa- ja merieläinten kudospäätteistä jänistä lukuun ottamatta Näytteet oli

kerätty 1970- ja 1980-luvuilla (Sellström ym. 1993). PBDE-pitoisuudet olivat keskimäärin suurempia merieläimissä kuin maalla elävissä lajeissa. Näytteistä löytyi yhdisteiden pitoisuuksia myös alueilta, joilla ei ollut pisteistä päästölähdettä. Tutkimuksessa todettiin PBDE-yhdisteitä löytyvän biologisista näytteistä koko Ruotsin alueelta, vaikka maassa ei tuoteta yhdisteitä.

HBCD:a on löydetty kaloista, minkä perusteella sitä on ympäristössä biologisesti saatavissa ja se on biokertyvä (Sellström ym. 1998). HBCD:n biokonsentroitumiskertoimen (BCF) on kaloilla tehtyjen tutkimusten perusteella arvioitu olevan välillä 9 000-18 000 (Lund ym. 2001). TBBPA:n on WHO IPCS:n (1995) mukaan todettu hajoavan kaloissa yhdessä ja ostereissa viidessä päivässä. Tutkimusten perusteella suurin osa kertyneestä TBBPA:sta ja sen metaboliatuotteista poistuu eliöistä 3-7 päivän kuluessa. Tutkimuksissa on saatu BCF-arvoja, jotka vaihtelivat 20-3 200 välillä. TBBPA:n ei ole todettu olevan voimakkaasti biokertyvä.

PBB:t ovat hyvin pysyviä ja ravintoketjussa rikastuvia yhdisteitä (WHO IPCS 1994a). Ne ovat rasvaliukoisia ja liukenevat vain niukasti veteen. Osa kongeneereista hajoaa aineenvaihdunnassa vain osittain. Tämän vuoksi ne kertyvät eliöiden rasvakudokseen.

3.3.4 Myrkyllisyys

Useimpia bromattuja palonestoaineita voidaan niiden kemiallisten ja fyysikaalisten ominaisuuksien perustella epäillä myrkyllisiksi (SYKE 2001). Peltolan ja Ylä-Monoson (2000) mukaan PeBDE:n on eläinkokeissa todettu aiheuttavan nisäkkäille maksavaurioita ja hermostollisia kehityshäiriöitä. Samassa artikkelissa todetaan, että solukokeissa PeBDE:llä ja sen ensisijaisilla muuntumistuotteilla on huomattu hormonitoimintaa häiritseviä vaikutuksia. Kaupallisten PBDE-valmisteiden, joiden tarkka koostumus olisi tiedossa, tai yksittäisten PBDE-kongeneerien osalta ei ole saatavissa kattavaa myrkyllisyys selvityksiä. Yksittäisten koe-eläintutkimusten perusteella PBDE-yhdisteiden akuutti toksisuus on vähäinen, mutta pitkäaikaisessa altistuksessa terveydellisiä haittavaikutuksia, kuten maksa- ja hermostovaurioita, voi esiintyä. Hiirillä tehdyissä kokeissa on havaittu PeBDE:n tärkeimpien komponenttien BDE-47:n ja BDE-99:n vaikuttavan aivojen kehitykseen ja aiheuttavan käyttäytymishäiriöitä sekä BDE-99:n vaikuttavan oppimis- ja muistitoimintoja heikentävästi (Eriksson ym. 2001). Eläinkokeissa PBDE:t (ei PeBDE) aiheuttivat myrkkyyvaikutuksen sikiössä jo annoksella, joka ei vielä ollut toksinen kantavalle emolle (Darnerud ym. 2001). PBDE-yhdisteillä on myös havaittu olevan synergistinen vaikutus PCB:n kanssa (SYKE 2001).

HBCD on nisäkkäillä ihoa herkistävä aine, jonka epäillään myös aiheuttavan maksavaurioita ja mahdollisesti syöpää. Yhdiste on myös todettu akuutisti myrkylliseksi vesieliöille. (SYKE 2001.) PBB-yhdisteiden akuutti toksisuus on suhteellisen vähäinen, mutta ne ovat kroonisesti myrkyllisiä ja aiheuttavat syöpää (WHO IPCS 1994a). TBBPA:ta ei sen sijaan ole rykyisten myrkyllisyydestien perusteella todettu kovinkaan vaaralliseksi aineeksi. Sen ei todettu Erikssonin ym. (2001) tutkimuksessa aiheuttavan

hiirillä PBDE-yhdisteiden vaikutukseen verrattavia haitallisia oireita, vaikka yhdisteiden annostus oli saman suuruinen. TBBPA:n on kuitenkin todettu koe-eläimillä häiritsevän kilpirauhastoimintaa (SYKE 2001).

3.3.5 Altistuminen ja terveysvaikutukset

Tutkimuksissa ihmisissä on todettu kohonneita bromattujen palonestoainesten pitoisuuksia. PBDE-yhdisteitä on analysoitu muun muassa rasvakudoksesta, verestä, äidinmaidosta ja istukasta (WHO IPCS 1994b, Strandman ym. 2000b). Meironyten ym. (1999) mukaan äidinmaidosta tutkittujen PBDE-yhdisteiden pitoisuudet ovat kasvaneet lähes eksponentiaalisesti vuosina 1972-1997 otetuissa näytteissä. Vastakohtana tälle PCB:n ja DDT:n pitoisuudet äidinmaidossa ovat samalla aikavälillä laskeneet. Myös Suomessa on tutkittu PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia äidinmaidosta ja istukanäytteistä. Näytteet oli otettu vuosina 1994-1998 (Strandman ym. 2000b). Tutkittuja yhdisteitä BDE 28, BDE 47, BDE 99 ja BDE 153 löytyi sekä maito- että istukanäytteistä. Kaikissa näytteissä BDE 47:n pitoisuus oli suurin, maidossa keskimäärin 1,09 ng/g rasvaa ja istukassa 1,31 ng/g rasvaa. Ympäristö- ja ihmiskudoksenäytteistä tutkituista PBDE-yhdisteistä yleisimpiä ja näytteissä pitoisuuksiltaan usein suurimpia ovat BDE-47 ja BDE 99.

Ihminen voi altistua bromatuille palonestoaineille ja niiden hajoamistuotteille monin tavoin. Altistuminen voi tapahtua palonestoaineilla suojattujen tuotteiden tuotannossa, käytössä, jätteenkäsittelyssä ja kuljetuksessa. Todennäköisin kulkeutumisreitti, jolla bromattuja palonestoyhdisteitä joutuu sellaisen ihmisen elimistöön, joka ei muutoin ole kosketuksissa näiden aineiden kanssa, on aineilla käsitellyistä vaatteista hengitys- tai ruoansulatuskanavan kautta (WHO IPCS 1997). Hagmar ym. (2000b) toteaa, että PBDE-yhdisteille ihminen altistuu tutkimusten mukaan pääasiassa ravintonsa kautta.

Tiettyjen ammattiryhmien on havaittu altistuneen bromatuille palonestoaineille (Sjodin ym. 1999, Hagmar ym. 2000a ja 2000b). Altistavia työympäristöjä voivat olla yhdisteitä tuottavat ja tuotteita käsittelevät laitokset. Elektroniikkateollisuuden työntekijöiden verestä on raportoitu kohonneita teollisissa seoksissa käytettävien PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia (Hagmar ym. 2000a). Sjodin ym. (1999) mukaan elektroniikan purkuun erikoistuneen yrityksen työntekijöiden veren seerumin PBDE-yhdisteiden pitoisuus oli selvästi korkeampi kuin verrokkiryhmän. Tutkimuksessa todettiin myös täysipäiväisesti tietokonepäänteen ääressä työskentelevien henkilöiden verestä todettiin lievästi kohonneita PBDE-pitoisuuksia. WHO IPCS:n vuonna 1997 julkaisemassa selvityksessä todettiin altistumisen tapahtuvan todennäköisimmin hengityselinten, ruoansulatuskanavan tai ihon kautta. Ravinnon aiheuttamaa altistumista käsitelleen tutkimuksen mukaan aikuinen ihminen saa ruoan mukana elimistönsä keskimäärin 51 nanogrammaa ja lapsi äidinmaidosta imetyksen aikana noin 110 nanogrammaa PBDE:tä vuorokaudessa (Darnerud 2001). Meironyten ym. (1999) mukaan vuonna 1997 PBDE:n konsentraatio Ruotsista kerätyissä äidinmaitonäytteissä oli keskimäärin 4 ng/g rasvaa, kun vertailukohteiden PCB:n konsentraatio oli 324 ng/g rasvaa ja DDT:n 14 ng/g rasvaa.

Ihmisten altistumista TBBPA:lle on tutkittu vähemmän kuin altistumista PBDE-yhdisteille. Eräitä tutkimuksia on tehty Ruotsissa sekä plasma- että äidinmaitonäytteistä. Niistä on löydetty TBBPA:n pitoisuuksia (Hagmar ym. 2000b, Noren ja Meironyte 1998). WHO IPCS:n (1995) selvityksen mukaan yhdessä Osakan alueella Japanissa vuonna 1990 tehdyssä tutkimuksessa ihmisten rasvakudosnäytteistä ei ollut löytynyt lainkaan TBBPA:ta. Myöskään HBCD:n vaikutuksista ihmiseen ei ole juurikaan tietoa. Yhdisteen riskinarviointi on tekeillä EU:ssa (SYKE 2001).

Useita bromattuja palontorjunta-aineita epäillään syöpävaarallisiksi. Muun muassa eräiden PBB-kongeneerien on todettu aiheuttavan syöpää koe-eläimissä (WHO IPCS 1997). Kuitenkaan Michiganissa syksyllä 1973 sattuneen paikallisen PBB-yhdisteiden päästön seurauksena altistuneilla ihmisillä ei tosin todettu merkittäviä terveydelle haitallisia vaikutuksia (WHO IPCS 1994a, WHO IPCS 1997).

3.4 Lainsäädäntö

Bromattuja palonestoaineita koskeva lainsäädäntö vaihtelee maittain. Valtioilla on omat kansalliset lainsäädäntönsä ja EU:n alueella noudatetaan annettuja EU-direktiivejä. Joidenkin yhdisteiden käyttö on laajasti kielletty niiden selvän haitallisuuden vuoksi, esimerkkinä heksabromibifenyyl (HBB), jonka käyttö on kielletty sekä Pohjois-Amerikassa että Euroopassa.

3.4.1 Lainsäädäntö EU:n alueella ja Suomessa

EU-komissio teki 13.6.2000 direktiiviehdotuksen tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa (COM 2000a). Perusteena mainitaan yhä kasvavat ympäristöhaitat, jotka aiheutuvat sähkö- ja elektroniikkatuotteiden tuotanto- ja jätehuoltovaiheessa. Ehdotuksen mukaan elektroniikkalaitteiden sisältämät aineet kuten lyijy, elohopea, kadmium ja kuuden arvoinen kromi tulee korvata vähemmän haitallisilla aineilla vaarallisten jätteiden syntymisen ehkäisemiseksi. Tämän lisäksi PBB:n ja PBDE:n käyttö on korvattava muilla aineilla paloturvallisuusmääräyksien toteutumista kuitenkin heikentämättä.

EU:ssa on myös tekeillä riskinarvioinnit bromatuille palonestoyhdisteille: OBDE:lle, DeBDE:lle, HBCD:lle ja TBBPA:lle. PeBDE:n riskinarvio on jo valmistunut (COM 2000b). Riskinarvion antaman tiedon perusteella on tehty päätös PeBDE:n käytön rajoittamisesta direktiivillä. Direktiiviehdotuksessa 15.1.2001 painotetaan PeBDE:n ympäristölle aiheuttamia haittoja ja erityisesti yhdisteen kertymistä äidinmaitoon (COM 2001). Ehdotuksen mukaan PeBDE:n markkinointi ja käyttö tuotteissa kielletään. Vaikeutena on kaupallisten OBDE-yhdisteiden sisältämän PeBDE:n määrän kontrolloiminen. OBDE:n riskinarviointi EU:ssa on vielä kesken. Suomessa on kielletty PBB:n käyttö sellaisissa tekstiileissä, jotka joutuvat kosketuksiin paljaan ihon kanssa (OECD 1994).

3.4.2 Toimet ympäristö- ja terveyshaittojen vähentämiseksi

Bromattujen palonestoaineiden ympäristölle ja terveydelle aiheuttamia haittoja voidaan torjua monin tavoin. Ympäristösopimukset ja lainsäädäntömuutokset ovat pääasiallinen keino, jolla yhdisteiden valmistusta ja käyttöä voidaan rajoittaa. Bromiyhdisteille vaihtoehtoisia palonestoaineita ja -menetelmiä on jo saatavilla. Ne ovat pääosin kalliimpia kuin nykyään käytössä olevat menetelmät ja yhdisteet. Koskisen ym. (1994) mukaan ainakin PBDE-yhdisteiden osalta korvaavien aineiden käyttö palonsuojauksessa tulee 10-40 % kalliimmaksi kuin käytettäessä PBDE-yhdisteitä.

OECD on vuonna 1994 aloittanut tutkimuksen ja kartoituksen tiettyjen bromattujen palonestoaineiden aiheuttamista ympäristö- ja terveyshaitoista. Tutkimuksen tavoitteena on selvittää, mitä on tehtävissä ja mitä tehdään haittojen vähentämiseksi bromattujen palonestoaineiden tuotantolaitoksissa sekä kansallisesti että kansainvälisesti. Lisäksi OECD antaa suosituksen lopettaa PBDE-yhdisteiden (pääasiassa TeBDE:n ja PeBDE:n) käyttö (OECD 1994). Koillis-Atlantin merellisen ympäristön suojelukomissio on listannut bromatut palonestoaineet sellaisiin yhdisteisiin, joiden päästöt tulisi lopettaa yhden sukupolven aikana (SYKE 2001). Myös eräät kaupalliset yritykset ovat tiedostaneet bromattujen palonestoaineiden haitallisuuden ympäristölle eivätkä käytä niitä enää tuotteidensa suojaukseen. Nykyään bromiyhdisteille löytyy vaihtoehtoisia tuotteita ja tehokkaita korvaavia yhdisteitä kehitetään (Kallio ym. 2001). Esimerkiksi suuryritys IKEA lupaa Internet-sivuillaan (http://www.ikea.fi/about_ikea/code_of_conduct/file_of_facts.asp, 20.9.2001) olla käyttämättä bromattuja palontorjunta-aineita. Lakisääteisen palontorjunnan tuotteissaan yritys hoitaa muita palonestoyhdisteitä käyttäen.

Edellisessä kappaleessa mainitut EU:n direktiiviehdotukset ja mahdolliset tulevat direktiivit ovat selviä toimia bromattujen palonestoyhdisteiden aiheuttamien ympäristö- ja terveyshaittojen vähentämiseksi. Kuitenkaan EU:ssa tehtävät rajoituspäätökset eivät vaikuta kovin laajasti, koska suurin osa näillä yhdisteillä suojatuista tuotteista ja tuotteiden komponenteista tulee EU-alueen ulkopuolelta.

Polybromatut difenyylietterit (PBDE)

4.1 Esiintyminen ympäristössä

Antropogeenisten päästölähteiden lisäksi on uusissa tutkimuksissa todettu mahdollinen luonnollinen PBDE-yhdisteiden tai hyvin läheisesti niiden kaltaisten yhdisteiden lähde ympäristössä. Meressä elävistä sienistä on todettu rakenteeltaan sellaisia fenoliyhdisteitä, että ne voisivat olla joidenkin PBDE-kongeneerien mahdollisia metaboliatuotteita (Darnerud ym. 2001). Tämä herättää ajatuksen myös PBDE-yhdisteiden mahdollisesta luonnollisesta hajoamisreitistä ympäristössä.

Zegers ym. (2000) on tutkimuksessaan kartoittanut PBDE-yhdisteiden esiintymistä ja pitoisuuksia sedimenteissä eri puolilla Eurooppaa. Tulosten perusteella suurin osa PBDE-kongeneereistä on ollut käytössä ja niitä on päässyt ympäristöön ainakin jo 1960-luvun alkupuolella. Poikkeuksena on BDE-209, joka on yhdisteryhmän ainoa DeBDE-yhdiste. Sitä löytyi tutkimuksessa vasta 1970-luvulla muodostuneista sedimenttikerroksista otetuista näytteistä. Artikkelin mukaan tulokset vastaavat hyvin yhdisteiden teollista tuotantoa. Sedimenteistä suurimpina pitoisuuksina löydettiin kongeneerejä BDE-47, BDE-99 ja BDE 209. Myös kongeneerejä BDE-28, BDE-66, BDE-75, BDE-85, BDE-100, BDE-153 ja BDE-154 oli havaittavissa pieninä pitoisuuksina pääosassa näytteistä. Nylundin ym. (1992) mukaan PBDE-yhdisteitä esiintyi DDT:n ja PCB:n tavoin jo 1950-luvulla muodostuneista sedimenteistä otetuissa näytteissä. Sedimentin pintakerroksessa joidenkin PBDE-kongeneerien pitoisuudet ovat jo yhtä suuria kuin PCB:n pitoisuus, ja 1980-luvun alun jälkeen kerrostuneessa sedimentistä on huomattavissa voimakas ja nopea PBDE-pitoisuuksien kasvu.

Sedimenteistä ja jätevesilietteestä PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia on tutkittu useissa maissa. Pitoisuudet ovat pääosin olleet nano- tai mikrogrammoja kilossa kuiva-ainetta, mutta WHO IPCS:n (1994a) mukaan USA:sta on vuonna 1978 tuotantolaitoksen läheltä tavattu DeBDE:ä jopa 1g/kg sedimenttiä kuivapainoa kohden. Koska tietoa PBDE-yhdisteiden pitoisuuksista maaperässä ei ole, on pitoisuuksien suuruuden hahmottamisen helpottamiseksi kerätty taulukkoon 1 esimerkkejä yhdisteiden pitoisuuksista sedimenteissä.

Taulukko 1. Sedimenttinäytteistä mitattuja PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia. Pitoisuudet on ilmoitettu µg/kg kuiva-ainetta.

Näytteenottopaikka	k.a. (%)	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-209
Suomi (Peltola 2001)					
Kymijoki, Ahvenkoskenlahti	10,2	0,2	0,6	0,3	<17
Espoo, Suomenoja	13,8	0,3	0,3	0,3	<13
Helsinki, Kumpulanpuro	61,8	0,2	3,9	<0,1	7,4
Ruotsi (Nylund ym. 1992, Sellström ym. 1998)					
Itämeri, Bornholmin syväne	18	1,6	0,98		
Viskan-joki	18	<2	<1	<0,4	<20
"	19	7,4	3,5	1,2	<40
"	18	12	12	3,5	150
"	23	13	9,2	3,6	220
"	73	23	43	8,9	3400
"	67	50	53	19	12000
Häggan-joki	27	1,3	1,1	0,31	<20
"	49	2	2,7	0,69	<30
Tanska (Platz ja Christensen 2001)					
Venistä etelään	37	<0,1	0,25	<0,05	3,9
Anholtista kaakkoon	67	0,09	0,16	<0,04	2,2
Kööpenhaminan satama	64	1,12	2,14	0,38	21,5
Øresund	24	0,03	0,07	<0,02	1,6
Odensen vuono	50	<0,04	0,08	<0,04	1,9
Limfjorden	16	<0,03	0,06	<0,03	<0,9
Randersin vuono	81	0,23	0,64	0,08	
Randersin vuono	82	0,21	0,63	0,07	
Århusin lahti	70	0,1	0,12	0,03	
Århusin lahti	43	0,03	0,03	0,01	
Sørgardsø	92	0,33	0,44	<0,07	4,4
Varde Å	62	0,03	0,04	<0,03	<1,3
Silkeborg Langsø	85	0,46	0,76	0,02	4,2
Tystrup Sø	87	0,18	0,56	0,04	2,1
Brabrand Sø	85	0,9	1,28	0,12	8,1
Søndersø	64	0,1	0,14	<0,03	2,5

4.2 Kaupalliset valmisteet

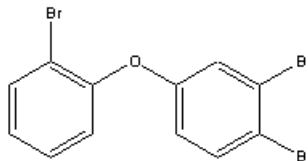
Markkinoilla on kolme kaupallista PBDE-yhdistettä: penta-, okta- ja dekabromidifenyylieetterit. Ne ovat kaikki seoksia, jotka sisältävät useita eri PBDE-kongeneerejä. PBDE-kongeneerien bromiatomien määrä vaihtelee yhdestä kymmeneen, mutta kaupallisissa tuotteissa esiintyy yhdisteitä, joiden rakenteessa on kolmesta kymmeneen bromiatomia (Peltola ja Ylä-Mononen 2000). Palontorjuntaan käytettävät PBDE:t ovat lisättäviä palonestoaineita. PBDE:n 209 kongeneeristä vain osa esiintyy käytössä olevissa kaupallisissa tuotteissa. Hajoamisen tuloksena ympäristössä voi kuitenkin esiintyä kaikkia näitä yhdisteryhmän eri yhdistemuotoja (SYKE 2001). Tiedot yleisimpien PBDE-yhdisteiden kemiallisista ja fysikaalisista vakioista löytyvät liitetaulukosta 1.

Vuonna 1990 PBDE-yhdisteitä tuotettiin maailmassa 40 000 tonnia, josta oli noin 10 % PeBDE:ä, 15 % OBDE:ä ja 75 % DeBDE:ä (WHO IPCS 1994b). Niiden kokonaistuotantomäärä on pysynyt lähes samana koko 1990-luvun ajan, mutta nykyään tuotetaan entistä enemmän korkeasti

bromattuja yhdisteitä, kuten DeBDE:ä (Darnerud ym. 2001). PBDE-yhdisteitä tuotetaan WHO IPCS:n (1994b) mukaan kahdeksassa tuotantolaitoksessa maailmassa. Yritykset sijaitsevat Alankomaissa, Ranskassa, Isossa-Britanniassa, Japanissa (kolme tuottajaa) ja USA:ssa (kaksi tuottajaa). Darnerud ym. (2001) kokoaman tiedon mukaan EU:ssa PBDE-yhdisteitä tuotettiin ja tuotiin alueelle yhteensä 11 000 tonnia vuonna 1989. Oma tuotanto tästä määrästä oli noin 4000 tonnia. Vuonna 1999 kaupallisten PBDE-yhdisteiden kulutus EU:n alueella oli arviolta 150 tonnia PeBDE:ä, 400 tonnia OBDE:ä ja 7000 tonnia DeBDE:ä. Euroopan kemikaalitoimiston mukaan EU:n alueella ei tuoteta lainkaan pentabromidifenyylietteriä (PeBDE) (COM 2000b). Viime vuosina myös sen tuonti EU:n alueelle on vähentynyt ollen vuonna 1999 alle 150 tonnia. PeBDE:ä ei toimiston mukaan käytetä muussa kuin polyuretaanin palonsuojauksessa. Valmiissa tuotteissa ja niiden raaka-aineissa EU:n alueelle tulevan PeBDE:n määrästä ei ole tietoa.

4.3 Tribromidifenyylietteri (TBDE)

TBDE:ä ei ole juurikaan tutkittu. Sitä ei ole todettu syntyvän luonnossa. (WHO IPCS 1994b.)



Kuva 4. TBDE:n molekyyli rakenne

4.4 Tetrabromidifenyylietteri (TeBDE)

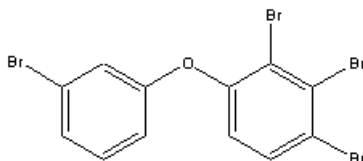
Kaupallinen TeBDE sisältää 41 % 2,2',4,4'-tetra- (BDE 47), 45 % 2,2',4,4',5'-penta- (BDE 99), 7 % heksa- ja 7 % tuntemattomia PBDE-yhdisteitä (WHO IPCS 1994b). Sen ominaisuuksista on toistaiseksi vain vähän tietoa. TeBDE:ä ei tuoteta sellaisenaan, mutta kaupallinen PeBDE voi sisältää 24-38 % TeBDE:ä. Maailmanlaajuisesta vuosittaisesta tuotantomäärästä ei ole tietoa, mutta esimerkiksi Japanissa vuonna 1987 tuotettiin 1000 tonnia TeBDE:ä (WHO IPCS 1994b).

WHO IPCS:n (1994b) kokoaman tiedon mukaan TeBDE:ä on löydetty biologisista näytteistä sekä sedimentti- ja jätevesilietenäytteistä. Japanissa tehdyssä tutkimuksessa TeBDE-pitoisuus sedimentissä oli 12-31 µg/kg kuiva-ainetta. Ruotsissa on mitattu jätevesilietteestä pitoisuus 15 µg/kg kuiva-ainetta. TeBDE arvioidaan biokertyväksi ja ympäristössä pysyväksi yhdisteeksi. Sitä on löydetty ainakin kaloista, vesilintujen munista, linnuista ja nisäkkäistä (WHO IPCS 1994b). Saksassa TeBDE:ä on löytynyt myös lehmän- ja äidinmaidosta. TeBDE:ä ei ole todettu syntyvän luonnossa. BDE 47:n BCF-arvoksi on laboratoriokokeissa saatu 1 300 000 (*Mytilus edulis* eli sinisimpukka), mikä osoittaa yhdisteen olevan hyvin biokertyvä (Gustafsson ym. 1999).

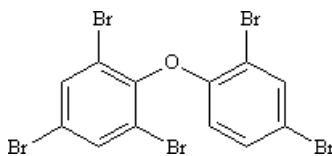
Kuva 5. TeBDE:n molekyyli rakenne

4.5 Pentabromidifenyyleetteri (PeBDE)

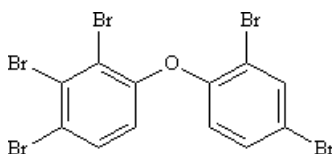
Kaupallinen PeBDE on nestemäinen, viskoosi seos, joka koostuu tri-, tetra-, penta-, heksa- ja heptabromidifenyyleetereistä (WHO IPCS 1994b). Se sisältää noin 50-60 % PeBDE:ä, 24-38 % TeBDE:ä ja 4-8 % HBDE:ä. Kaupallisten PeBDE-tuotteiden pääkomponentit ovat BDE 47 ja BDE 99. Kaupallisen PeBDE:n bromipitoisuus on 70,8 painoprosenttia. PeBDE:ä tuotetaan maailmassa vuosittain noin 4000 tonnia.



Kuva 6.1. 2,2',4,4',5-PeBDE (BDE-99)



Kuva 6.2. 2,2',4,4',6-PeBDE (BDE-100)



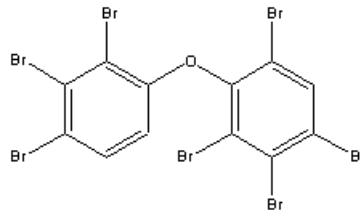
Kuva 6.3. 2,2',3,4,4'-PeBDE (BDE-85)

PeBDE on tutkimuksissa todettu pysyväksi ja biokertyväksi yhdisteeksi. Sitä on löydetty nisäkkäistä, kaloista ja linnuista useissa maissa (WHO IPCS 1994b). BDE 99:n biokonsentroitumiskertoimeksi (BCF) on laboratorikokeissa saatu 1400 000 (sinisimpukka), mikä osoittaa yhdisteen olevan hyvin biokertyvä (Gustafsson ym. 1999). Peltola ja Ylä-Mononen (2000) toteavat, että pienen vesiliukoisuutensa ja höyrynpaineensa vuoksi PeBDE:n oletetaan kulkeutuvan ympäristössä pääasiassa kiinteisiin hiukkasiin sitoutuneena.

Kaupallisen PeBDE:n akuutti toksisuus on todettu pieneksi eikä PeBDE:ä ei ole todettu syntyvän luonnossa (WHO IPCS 1994b). Yhdisteen pitkäaikais- ja ympäristövaikutuksista on toistaiseksi vain vähän tietoa. PeBDE:ä on tutkimuksissa todettu jätevesilietteestä muun muassa USA:ssa, Ruotsissa ja Suomessa sekä sedimenteistä muun muassa Japanissa, Ruotsissa, Tanskassa ja Suomessa (Peltola ja Ylä-Mononen 2000). Japanissa vuosina 1981-83 otetuista järvisedimenttinäytteistä löytyi PeBDE:ä 9-28 µg/kg kuivaa ainesta (WHO IPCS 1994b).

4.6 Heksabromidifenyylieetteri (HBDE)

HBDE:ä ei tuoteta sellaisenaan kaupalliseen käyttöön, mutta sitä esiintyy kaupallisten PBDE-seosten epäpuhtautena. Kaupallisissa TeBDE-, PeBDE ja OBDE-tuotteissa sitä esiintyy 4-12 % (WHO IPCS 1994b). HBDE:ä ei ole todettu syntyvän luonnossa. BDE 153:n BCF-arvoksi on laboratorio-kokeissa saatu 220 000 (sinisimpukka), mikä osoittaa yhdisteen olevan biokertyvä (Gustafsson ym. 1999).



Kuva 7. HBDE:n molekyyli rakenne

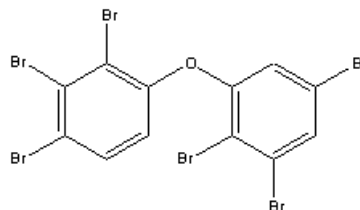
4.7 Heptabromidifenyylieetteri (HpBDE)

HpBDE:ä ei tuoteta sellaisenaan, mutta sitä esiintyy OBDE:n epäpuhtautena (WHO IPCS 1994b). HpBDE:ä ei ole todettu syntyvän luonnossa.

Kuva 8. HpBDE:n molekyyli rakenne

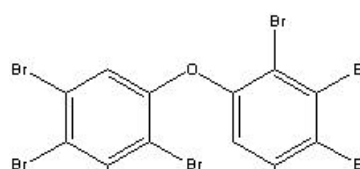
4.8 Oktabromidifenyylieetteri (OBDE)

Kaupallinen OBDE on väriltään vaalea, puuterimainen jauhe, jolla on lievä ominaishaju. Sen bromipitoisuus vaihtelee 79-81 painoprosentin välillä. Kaupallinen OBDE on sekoitus, joka sisältää noin 11 % PeBDE:ä/HBDE:ä, 44 % HpBDE:ä, 31-35 % OBDE:ä ja 10 % NBDE:ä (WHO IPCS 1994b). OBDE:ä tuotetaan maailmassa vuosittain noin 6000 tonnia, josta 70 % käytetään ABS-muovin suojaukseen. ABS-muovin pääasiallisena käyttökohteena ovat tietokoneet ja toimisto-sisustaminen. OBDE on PBDE-yhdisteistä toiseksi eniten käytetty yhdiste. Sitä ei ole todettu syntyvän



luonnossa.

OBDE on WHO IPCS:n (1994b) kokoamien tutkimusten mukaan ympäris-



tössä hyvin pysyvä ja sitoutuu maaperään ja sedimentteihin. Sen ei ole todettu olevan biokertyvä. Japanissa vuosina 1988-89 kerätyistä ja tutkituista kalanäytteistä OBDE:ä ei löytynyt lainkaan. Näytteitä kerättiin 48 alueelta yhteensä 144 kappaletta. Määritysraja oli 5 µg OBDE:ä kilossa kalaa märkápainoa kohti. Kaupallisen OBDE-seoksessa osana olevat OBDE:ä vähemmän bromia sisältävät PBDE-molekyylit voivat kuitenkin olla biokertyviä ja rikastua ravintoketjussa.

Kuva 9. OBDE:n molekyylirakenne

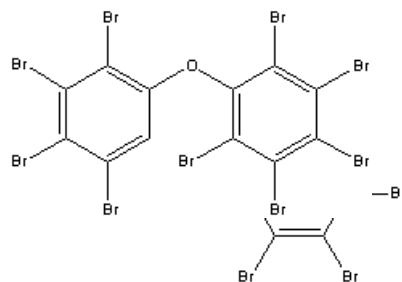
4.9 Nonabromidifenyylieetteri (NBDE)

NBDE:ä ei ole juurikaan tutkittu. Sitä esiintyy OBDE:n epäpuhtautena (WHO IPCS 1994b). NBDE:ä ei ole todettu syntyvän luonnossa.

Kuva 10. NBDE:n molekyylirakenne

4.10 Dekabromidifenyylieetteri (DeBDE)

Kaupallinen DeBDE on hajuton luonnonvalkoinen jauhe, jonka bromipitoisuus on 81-83 painoprosenttia ja puhtausaste 97-98 % (WHO IPCS 1994b). DeBDE:n lisäksi yhdiste sisältää NBDE- ja OBDE-yhdisteitä. DeBDE:llä on vain yksi isomeeri. DeBDE on PBDE-yhdisteistä kaupallisesti tärkein yhdiste. Sitä on tuotettu 1970-luvulta alkaen. Vuotuinen tuotanto maailmassa on noin 30 000 tonnia (WHO IPCS 1994b). Pysyvänä, reagoimattomana ja käyttökustannuksiltaan edullisena yhdisteenä DeBDE on suosittu ja laajasti käytetty palonestoaine. DeBDE:llä suojatut tuotteet sisältävät yhdistettä 6-22 %.



Kuva 11. DeBDE:n molekyylirakenne

DeBDE:n on todettu hajoavan orgaanisissa liuottimissa UV-valon vaikutuksesta muodostaen pienempiä bromattuja difenyylieettereitä sekä bromattuja dibentsofuraaneja (Watanabe ja Satsukawa 1987). Fotolyyttistä hajoamista on todettu tapahtuvan myös auringonvalon vaikutuksesta vedessä (WHO IPCS 1994b). Pienen vesiliukoisuutensa ja kaasunpaineensa vuoksi DeBDE:n oletetaan kulkeutuvan ympäristössä pääasiallisesti kiin-

teisiin hiukkasiin sitoutuneena (OECD 1994). Yhdisteen biologisesta saatavuudesta ei ole yksiselitteistä tutkimustietoa, mutta suuren molekyylikonsa vuoksi yhdisteen ei ole oletettu olevan biokertyvä. DeBDE:ä ei ole tutkimuksissa todettu kaloissa eikä muissa vesieliöissä. Esimerkiksi Japanissa vuonna 1987 tehdyssä tutkimuksessa, jossa 138 kalanäytettä kerättiin 46 eri alueelta, ei yksikään näytteistä ylittänyt määritysrajaa, joka oli 5 µg DeBDE:ä kilossa kalaa märkäpainoa kohti (WHO IPCS 1994b). Sellströmin ym. (2001) tutkimuksessa DeBDE:ä kuitenkin löytyi muuttohaukkojen munista, mikä viittaa yhdisteen sittenkin olevan biokertyvä. Japanissa vuosien 1977-91 aikana otetuissa näytteissä on jokisedimentteistä löytynyt DeBDE:ä enimmillään 12 mg/kg ja Yhdysvalloissa tuotantolaitoksen läheltä samana ajanjaksona otetuissa sedimenttinäytteissä jopa 1g/kg kuiva-ainetta (WHO IPCS 1994b).

PBDE Helsingin maaperässä

5.1 Tutkimuksen tausta ja tavoitteet

Helsingistä on löydetty PBDE:tä sedimentistä ja jätevesilietteestä. Suomen ympäristökeskus otti kesällä 2000 näytteitä Kumpulasta purosedimentistä, Viikistä jätevesilietteestä ja Etelärannasta hulevedestä (Peltola 2001). Näytteistä löytyi PBDE-yhdisteitä. Mitattujen PBDE-kongeneerien BDE-47, BDE-85, BDE-99 ja BDE-100 yhteispitoisuus sedimentissä oli 4,1 µg/kg ja BDE-209 pitoisuus 7,4 µg/kg kuiva-ainetta. Jätevesilietteessä kongeneerien 47-100 pitoisuus oli 56,2 µg/kg ja BDE-209 pitoisuus 584 µg/kg kuiva-ainetta ja hulevedessä 0,01 µg/kg ja 0,4 µg/kg kuiva-ainetta.

Myös Helsingin maaperässä voi esiintyä PBDE-yhdisteitä. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, löytyykö Helsingin alueen pintamaan humuskerroksesta otetuista näytteistä polybromattuja difenyyliettereitä (PBDE). Maanäytteiden avulla haluttiin selvittää PBDE-yhdisteiden pitoisuuksien suuruus ja se, mitä PBDE:n kongeneereistä maaperässä esiintyy. Tarkoituksena oli myös selvittää, onko Helsingissä paikallinen päästölähde vai ovatko pitoisuudet peräisin kaukokulkeumasta. Tavoitteena oli myös määrittää mahdollinen bromattujen palonestoaineiden esiintymiseen ja ympäristövaikutuksiin liittyvä jatkotutkimusten tarve Helsingin alueella.

5.2 Aineisto ja menetelmät

5.2.1 Näytteenotto

Maaperän PBDE-yhdisteiden pitoisuuden määrittämistä varten otettiin yksi kokoomanäyte maan pintahumuskerroksesta kultakin kahdeksalta tutkimusalueelta eri puolilta Helsinkiä. Näytteet otettiin 25. ja 26.9.2001 Alppipuistosta, Tuomarinkylästä, Agroksenmäeltä, Lammassaaresta, Kivikosta,

Ruskeasuolta, Vuosaaresta ja Tapulikaupungista. Kartta näytteenottoaikojen sijainnista Helsingin alueella on karttaliitteessä 1.

Näytteenottoalueet valittiin eri perustein. Näytepaikat Alppipuistossa ja Tuomarinkylässä valittiin alueilta, joille oli levitetty jätevesilietettä tai sitä sisältävää multaa. Agrokseenmäki ja Lammassaari valittiin näytteenottoalueiksi, jotta voitiin tutkia Kyläsaaren jätteenpolttolaitoksen vaikutusta PBDE-yhdisteiden pitoisuuteen maassa. Kivikon näyte valittiin otettavaksi vilkkaasti liikennöidyn tien (Kehä I) läheisyydestä, koska liikenne voi olla mahdollinen PBDE-päästöjen lähde (Peltola 2001). Kolme viimeistä näytealuetta Ruskeasuolta, Vuosaaresta ja Tapulikaupungista valittiin niiden pintamaassa esiintyvien PCB-yhdisteiden Helsingin alueen keskimääräistä pitoisuutta korkeamman pitoisuuden perusteella. Haluttiin selvittää PBDE- ja PCB-yhdisteiden esiintymistä samoilla alueilla, koska yhdisteillä epäillään olevan synergistinen vaikutus (SYKE 2001). PCB-pitoisuudet oli otettu Helsingin maaperän haitta-aineiden taustapitoisuuksia selvittäneissä tutkimuksissa (Salla 1999 ja 2000).

Näytteisiin otettiin koko humuskerrosta edustava otos, paitsi Alppipuiston ja Tuomarinkylän multa- ja peltomaanäytteissä, joissa näytteenottosyvyys oli 0-10 cm muokattua maata. Osanäytteet kerättiin metallilapiolla muovipusseihin ja ennen näytteenottoa maan pinnasta poistettiin hajoamaton kasviaines, kuten kuolleet lehdet ja havunneulaset. Osanäytteet sekoitettiin keskenään kokoomanäytteeksi, josta otettiin metallilapiolla näyte lasipurkkiin. Näytteenottovälineet ja näytepurkit oli puhdistettu 94 painoprosenttia etanolia sisältävällä A-luokan Etax-etanolilla. Kokoomanäytteen osanäytteiden lukumäärä vaihteli näytepaikoittain. Seuraavassa on kuvattu näytteenottoalueita, alueiden maaperää ja kasvillisuutta sekä muita alueille tunnusomaisia piirteitä yksityiskohtaisemmin.

Alppipuisto

Näytteenottoalue on rakennettu puisto keskellä Helsinkiä Linnanmäen kuppeissa junaradan vieressä. Alueelle istutettujen pensaiden ravinteeksi ja maanparanteeksi on lisätty jätevesilietettä sisältävää kompostimultaa. Näytteet kerättiin eri puolilta puistoa istutusmullasta puiston pensaiden alta. Näytteet otettiin muokatusta maasta 0-10 cm:n syvyydeltä noin 0,6 hehtaarin alueelta. Osanäytteitä otettiin 20.

Tuomarinkylä

Näytteet otettiin Pohjois-Helsingissä sijaitsevan Haltialan tilan kynnetyiltä pelloilta kahdelta eri alueelta satunnaisista pisteistä. Näytteet otettiin peltomullasta kynnetystä muokkauskerroksesta 0-10 cm:n syvyydestä yhteensä noin kolmen hehtaarin kokoiselta alueelta. Osanäytteitä kokoomanäytteeseen otettiin kaikkiaan 15.

Agrokseenmäki

Agrokseenmäki sijaitsee aivan Sörnäisten vankilan itäpuolella lähellä Kyläsaaren rantaa. Alue on roskainen ja mäen alueella on tehty ratakuilun täyttö maa-aineksella, jonka koostumusta ei tunneta. Maan pintakerroksen

paksuus vaihteli runsaasti näytteenottoaikoittain. Alueelta otettiin kaikkiin viisi osanäytettä maan humuskerroksesta 0-5 cm:n syvyydestä noin 1,5 hehtaarin alueelta. Näytteenottopisteissä kasvoi pääasiassa sammalta ja heinää.

Lammassaari

Lammassaari on helsinkiläisten ulkoilusaari, joka sijaitsee Vanhankaupungin selällä luonnonsuojelualueella. Saaren ranta-alueelta otettiin viisi osanäytettä 0-5 cm:n syvyydestä maan humuskerroksesta noin 0,2 hehtaarin alalta. Alueella kasvoi pääosin heinää.

Kivikko

Näytteenottoaika sijaitsee sekametsässä vilkkaasti liikennöidyn Myllymestarintien (Kehä I) varressa. Alueelta otettiin viisi osanäytettä kohtisuorassa linjassa tieltä poispäin noin 3-20 metrin etäisyydeltä tien reunasta. Osanäytteet otettiin maan humuskerroksesta 0-3 cm:n syvyydestä. Näytepaikoissa kasvoi heinää ja sammalta. Tietä lähinnä sijainneessa näytteenottopisteessä oli maahan lisätty haketta.

Ruskeasuo

Ruskeasuon näytteenottoalue kuuluu Helsingin Keskuspuistoon. Alueella kasvaa sekametsää. Osanäytteitä otettiin viidestä maan humuskerroksesta 0-6 cm:n syvyydeltä. Näytteenottopisteissä kasvoi mustikkaa, käenkaalia ja heinää. Metsässä näytteenottoalueen läheisyyteen oli kyhätty asuinkoju ja pieni tunkio, jonka ympäristö oli hyvin roskainen. Näytteet otettiin noin hehtaarin alueelta.

Vuosaari

Vuosaaren näytteenottoalue on hiekkapohjainen ja siellä kasvaa sekametsää. Aluetta käyttävät ulkoilijat ja lähellä sijaitsevan koulun oppilaat. Kokoomanäytteeseen otettiin viisi osanäytettä maan humuskerroksesta 0-6 cm:n syvyydestä hehtaarin suuruiselta alueelta. Näytteenottopisteissä kasvoi heinää ja sammalta.

Tapulikaupunki

Tapulikaupungin näytteenottoalueella kasvaa tuoreen kankaan sekametsää. Alue sijaitsee lähellä Tapulikaupungin urheilupuistoa ja on paikoittain roskainen. Maaperä oli kostea ja kasvoi rehevänä sammalta, heinää ja muita ruohovartisista kasveja. Osanäytteitä otettiin viisi maan humuskerroksesta 0-6 cm:n syvyydestä noin kahden hehtaarin suuruiselta alueelta.

5.2.2 Tutkitut yhdisteet

Maanäytteet analysoitiin Kuopiossa Kansanterveyslaitoksen (KTL) laboratorioissa 10.11.- 4.12.2001. Näytteistä tutkittiin 14 eri PBDE-kongeneerin

pitoisuudet eli kaikki ne yhdisteet, joiden analysoitiin KTL:n laboratoriollla on valmius. Luettelo tutkituista yhdisteistä on taulukossa 2.

Taulukko 2. Maanäytteistä tutkitut PBDE-yhdisteet

5.2.3 Analyysimenetelmä

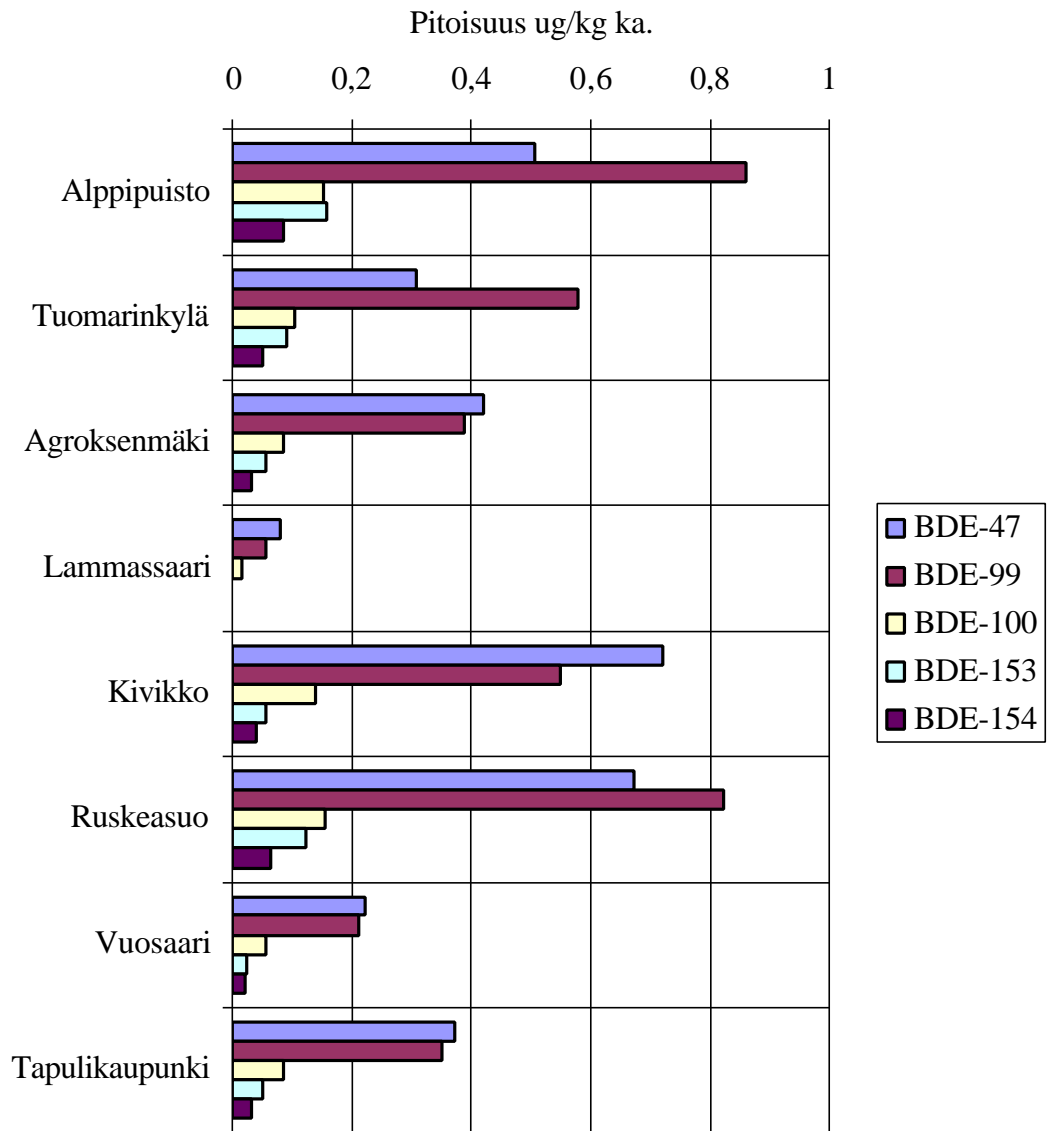
Määritettävät yhdisteet uutettiin maanäytteestä ylikriittisellä uutolla (suprex AutoPrep 44). Ylikriittisenä fluidina oli hiilidioksidi (uuttopaine 400 atm, uuttolämpötila 100 °C, staattinen aika 10 min, dynaaminen aika 60 min). Uuttuvat yhdisteet kerättiin aktiivihilitrappiin, josta PBDE-yhdisteet eluoiitiin heksaanilla. Näyte puhdistettiin alumiinioksidipylväässä. PBDE-yhdisteiden kvantifioinnissa käytettiin sisäisinä standardeina ¹³C-leimattuja PBDE-standardeja (yhteensä seitsemän kappaletta). Standardit lisättiin uuttohylsyyn. Yhdisteet analysoitiin kaasukromatografisesti (Hewlett-Packard 6890) korkean erotuskyvyn massaspektrometrillä (VG 70-250SE)

Yhdiste	Systemaattinen nimi (IUPAC)
PBDE 28	2,4,4'-tribromidifenyylieetteri
PBDE 47	2,2',4,4'-tetrabromidifenyylieetteri
PBDE 66	2,3',4,4'-tetrabromidifenyylieetteri
PBDE 71	2,3',4',6-tetrabromidifenyylieetteri
PBDE 75	2,4,4',6-tetrabromidifenyylieetteri
PBDE 77	3,3',4,4'-tetrabromidifenyylieetteri
PBDE 85	2,2',3,4,4'-pentabromidifenyylieetteri
PBDE 99	2,2',4,4',5-pentabromidifenyylieetteri
PBDE 100	2,2',4,4',6-pentabromidifenyylieetteri
PBDE 119	2,3',4,4',6-pentabromidifenyylieetteri
PBDE 138	2,2',3,4,4',5'-heksabromidifenyylieetteri
PBDE 153	2,2',4,4',5,5'-heksabromidifenyylieetteri
PBDE 154	2,2',4,4',5,6'-heksabromidifenyylieetteri
PBDE 190	2,3,3',4,4',5,6-heptabromidifenyylieetteri

käyttäen SIR-tekniikkaa ja 10 000 resoluutiota. Erotuskolonnina käytettiin J&W Scientificin DB5MS-kolonnia (60 m, ID 0,25 mm, 0,25µm). Yksittäisten PBDE-yhdisteiden kvantitointiraja kuiva-ainetta kohti on 0,02-1 ng/g.

5.3 Tulokset

Maanäytteistä löytyi polybromattujen difenyylieettereiden (PBDE) kongeneerejä BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 ja BDE-154. Yhdisteistä BDE-47 ja BDE 99 ovat kaupallisen PeBDE:n pääkomponentteja. Maanäytteistä tutkittujen PBDE-kongeneerien analyysitulokset on esitetty liitetaulukossa 4. Kuvassa 12 on esitetty PBDE-yhdisteiden kokonaispitoisuudet näytealueittain ja kuvassa 13 näytteistä todettujen PBDE-yhdisteiden pitoisuudet eri näytteenottoalueilla.



Kuva 12. PBDE-yhdisteiden kokonaispitoisuus maassa näytteenottoalueittain.

Kaikista maanäytteistä todettiin PBDE-yhdisteitä. PBDE:n kokonaispitoisuudet olivat suurimmat Ruskeasuolla (1,836 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka) ja Alppipuistossa (1,764 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka), sitten Kivikossa (1,52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka), Tuomarinkylässä (1,13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka), Agroksenmäellä (0,982 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka) ja Tapulikaupungissa (0,893 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka). Kokonaispitoisuudet olivat pienimmät Lammassaareissa (0,149 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka) ja Vuosaareissa (0,53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka). Lammassaaren näytteen PBDE:n kokonaispitoisuus oli selvästi muita näytealueita pienempi. Pitoisuuksissa esiintyi alueellista vaihtelua.

Kuva 13. BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 ja BDE-154 -pitoisuudet tutkituissa maanäytteissä näytteenottoalueittain ilmoitettuna.

Kaikilla näytealueilla esiintyi selvästi eniten yhdisteitä BDE-47 ja BDE-99. Seuraavaksi eniten esiintyi kongeneeriä BDE-100 ja pienimpinä pitoisuuksina BDE-153:a ja BDE-154:ää. Lammassaaren näytteessä ei kahta viimeksi mainittua yhdistettä esiintynyt. Muita kuin kuvassa 13 esitettyjä PBDE-yhdisteistä ei maanäytteistä todettu lukuun ottamatta kongeneerin BDE-28 pitoisuutta Kivikon maanäytteessä. Pitoisuus oli 0,019 µg/kg kuivaa maata. Eri PBDE-kongeneerien pitoisuudet on esitetty numeerisesti liitetaulukossa 4.

5.4 Tulosten tarkastelu

PBDE-yhdisteiden pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin pienimmät sedimentissä todetut PBDE:n pitoisuudet taulukossa 1. Sedimentissä suurimpina pitoisuuksina esiintyvää PBDE-kongeneeriä BDE-209 ei tutkimuksessa analysoitu lainkaan, joten sille ei ole vertailukohdetta. Seuraavassa on vertailtu sedimentissä eri tutkimuksissa (Peltola 2001, Nylund ym. 1992, Sellström ym. 1998, Plaz ja Christensen 2001) esiintyneitä PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia, pienintä ja suurinta tutkimuksissa todettua, Helsingin maanäytteistä analysoituihin pitoisuuksiin.

	<u>Sedimentissä (eri näytealueita)</u>	<u>Maassa (Helsinki)</u>
BDE-47	0,03-50 µg/kg ka	0,08-0,67 µg/kg ka
BDE-99	0,03-53 µg/kg ka	0,21-0,86 µg/kg ka
BDE-100	0,01-19 µg/kg ka	0,02-0,16 µg/kg ka
PBDE:n kokonaispitoisuus yllämainittujen summana:		
	0,06-120 µg/kg ka	0,15-1,65 µg/kg ka

Kumpulasta purosedimentistä ja Viikistä jätevesilietteestä ottamista näytteistä löytyneisiin PBDE-pitoisuuksiin verrattuna (Peltola 2001) Helsingin maanäytteissä esiintyvät pitoisuudet olivat pieniä. SYKE:ssa tutkittujen näytteiden PBDE-kongeneerien BDE-47, BDE-85, BDE-99 ja BDE-100 yhteispitoisuus sedimentissä oli 4,1 µg/kg kuiva-ainetta ja jätevesilietteessä 56,2 µg/kg kuiva-ainetta. Etelärannasta hulevedestä otetuissa näytteissä esiintyneet pitoisuudet taas olivat maanäytteiden pitoisuuksia selvästi pienemmät, PBDE:n yhteispitoisuus hulevedessä oli 0,01 µg/kg kuiva-ainetta.

Suurimpina pitoisuuksina Helsingin maanäytteissä kaikilla näytealueilla esiintyvät PBDE-kongeneerit BDE-47 ja BDE-99 ovat kaupallisen PeBDE:n pääkomponentit. Juuri näitä kongeneerejä on havaittu esiintyvän runsaimmin lähes kaikissa ympäristö- ja kudoksenäytteissä (mm. Peltola ja Ylä-Mononen 2000, Strandman ym. 1999, 2000a ja 2000b). Myös BDE-100, jota löytyi maanäytteistä seuraavaksi eniten, on PeBDE-yhdiste. Pienimpinä pitoisuuksina esiintyneet BDE-153 ja BDE-154 ovat molemmat HBDE-yhdisteitä, joita esiintyy kaupallisten PeBDE-yhdisteiden epäpuhtautena.

Tulosten perusteella ei voida tehdä selkeitä johtopäätöksiä jätevesilietettä sisältävän mullan lisäyksen, jätteenpolttolaitoksen, liikenteen tai pintamaan PCB-pitoisuuden vaikutuksesta pintamaan PBDE-pitoisuuteen. Koska pitoisuudet ovat maanäytteissä suhteellisen pieniä, on todennäköistä, että ne ovat seurausta PBDE-yhdisteiden hajakuormituksesta ja/tai kaukokulkeumasta. Pistemäistä päästölähdettä ei Helsingin alueella ole.

5.5 Johtopäätökset

Helsingin alueen maaperässä esiintyy PBDE-yhdisteitä, myös biokertyviksi epäiltyjä kaupallisen PeBDE:n komponentteja. PBDE-pitoisuudet maanäytteissä eivät ole samaa suuruusluokkaa kuin PCB-yhdisteiden pitoisuudet Helsingin alueella (Salla 1999 ja 2000). Merkittävää on se, että kaikilta näytealueilta löytyi PBDE-yhdisteitä. Tämä viittaa siihen, että näitä aineita leviää antropogeenisistä toiminnoista kaikkialle Helsinkiin. Koska pistemäisiä päästölähteitä ei Helsingissä ole havaittu, kulkeutuvat yhdisteet ympäristöön esimerkiksi pölynä käytössä kuluvista ja jätteenä hajovista bromiyhdisteillä suojatuista tuotteista.

PBDE-yhdisteitä on tutkittu Suomessa vasta hyvin vähän, mutta niissä tutkimuksissa, joita on tehty (Peltola 2001), on yhdisteitä löytynyt ympäristöstä. Vaikka tällä hetkellä ei voida sanoa mitään varmaa PBDE:n ja muiden bromattujen palonestoyhdisteiden aiheuttamista ympäristö- ja terveyshaitoista, tutkimustulokset viittaavat siihen, että haitat – jopa PCB:n ja DDT:n aiheuttamien kaltaiset – ovat mahdollisia. PBDE-yhdisteiden pitoisuuksien on todettu kasvaneen ympäristö- ja kudoksenäytteissä viime vuosikymmeninä, ja kasvu todennäköisesti jatkuu. Altistumme siis yhdisteille. Tällä hetkellä pitoisuudet Helsingin pintamaassa ovat kuitenkin niin pieniä, että syytä huoleen terveydelle haitallisesta altistumisesta tätä kautta tuskin on. Pitoisuuksien tulevaa kehitystä on kuitenkin syytä seurata.