

YMPÄRISTÖN-
SUOJELU

Pertti Koskinen, Kimmo Silvo, Jukka Mehtonen,
Marja Ruoppa, Hille Hyytiä, Sirpa Silander ja Laura Sokka

Esiselvitys tiettyjen haitallisten orgaanisten aineiden päästöistä



Pertti Koskinen, Kimmo Silvo, Jukka Mehtonen,
Marja Ruoppa, Hille Hyytiä, Sirpa Silander ja Laura Sokka

Esiselvitys tiettyjen haitallisten orgaanisten aineiden päästöistä

HELSINKI 2005

Julkaisu on saatavana myös Internetissä
www.ymparisto.fi/julkaisut

ISBN 952-11-2135
ISBN 952-11-2136-X (PDF)
ISSN 1238-7312

Kansikuva: Erno Forsström
Taitto: Callide/Terttu Halme

Edita Prima Oy
Helsinki 2005

Tiivistelmä

HAPROS -projekti toteutettiin vuosien 2004 ja 2005 aikana ja työn tavoitteena oli koota saatavilla olevat tiedot keskeisistä Suomen teollisissa prosesseissa syntyvistä hitaasti hajoavista haitallisista orgaanisista aineista (POP -yhdisteiden kaltaiset aineet) sekä tarkastella mahdollisia lisäselvitystarpeita muista haitallisista orgaanisista aineista. Lisäksi tavoitteisiin kuului arvioida alustavasti valittujen yhdisteiden päästöpotentiaalia Suomessa. Työssä laadittiin ehdotus prosesseissa syntyvien haitallisten aineiden systemaattisesta tunnistamisesta ympäristölupa-prosessissa. Projektin osana toteutettiin myös katsaus haitallisten aineiden päästöjen tarkkailukäytäntöihin Suomessa.

Projekti oli osa valtakunnallista kemikaaliohjelmaa ja se toteutettiin Suomen ympäristökeskuksen ympäristöasioiden hallintayksikössä, yhteistyössä SYKEN kemikaaliyksikön, haitallisten aineiden tutkimusohjelman sekä Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen kanssa.



Sisällys

Tiivistelmä	3
I Johdanto	7
2 Prosessi-, raaka-aine- ja polttoperäisten haitallisten aineiden päästöjen tunnistaminen	8
2.1 Kansalliset ja kansainväliset päästöjen tarkkailun ja arvioinnin kehittämistarpeet	8
2.2 Tarkasteltavien aineiden valinta	10
2.3 Päästöjen tarkkailun nykytila	10
2.3.1 Yleistä	10
2.3.2 Käyttötarkkailu	11
2.3.3 Päästöt vesiin	13
2.3.4 Päästöt vesihuoltolaitoksen viemäriin ja jätevedenpuhdistamoilta	15
2.3.5 Päästöt ilmaan	15
2.3.6 Jätteet ja lietteet	16
2.4 Haitallisten aineiden analysointivalmiudet Suomessa	17
2.5 Haitallisten aineiden kartoitukset	17
3 Ainekohtaiset tarkastelut	19
3.1 Dioksiinit ja furaanit	19
3.2 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet)	23
3.3 Hartsihapot ja sterolit	28
3.4 Polyklooratut bifenyylit (PCB)	32
3.5 Pentakloorifenoli (PCP)	35
3.6 Polyklooratut dibentsotiofeenit (PCDT)	36
3.7 Heksaklooributadieeni (HCBD)	37
3.8 Heksaklooribentseeni (HCB)	38
3.9 Polybromatut difenyylieetterit (PBDE) ja muut bromatut palonestoaineet	41
3.10 Polyklooratut difenyylieetterit (PCDE)	46
3.11 Bentseeni	47
3.12 Pentaklooribentseeni	49
3.13 Perfluoratut alkyloidut yhdisteet (PFAS)	50
3.14 Naftaleeni	53
3.15 Polyklooratut naftaleenit (PCN)	54
3.16 C 10-13 Kloorialkaanit	55
3.17 Heksakloorisykloheksaani	56
4 Haitalliset orgaaniset aineet jätteissä	58
5 Lähestymistapa prosessi- ja polttoperäisten haitallisten aineiden systemaattisesta tunnistamisesta ympäristölupaprosessissa	60
6 Yhteenveto ehdotetuista toimenpiteistä	61
Lähteet	65

Liitteet	70
Liite 1. Århusin sopimuksen PRTR-pöytäkirjan (KIOVAN pöytäkirja) Liite II ..	70
Liite 2. Vesiympäristölle haitalliset ja vaaralliset aineet	73
(Vesipuidedirektiivi 2000/60/EY ja Vaarallisten aineiden direktiivi 76/464/EY) – sisältää sekä yhteisötason aineet että kansallisesti VESPA-toimikunnassa ehdotetut aineet (20.5.2005)	
Liite 3. Helsingin Veden toiminta-alueen teollisuusjäteveden tarkkailumääritykset vuonna 2002	75
Kuvailulehdet	82

Johdanto



Hankkeen tavoitteena oli koota saatavilla olevat tiedot keskeisistä Suomen teollisissa prosesseissa syntyvistä hitaasti hajoavista haitallisista orgaanisista aineista (POP-yhdisteiden kaltaiset aineet) sekä muista mahdollisesti lisäselvityksiä vaativista haitallisista orgaanisista aineista ja arvioida alustavasti valittujen yhdisteiden päästöpotentiaalia Suomessa. Hankkeen toisena tavoitteena oli laatia ehdotus prosesseissa syntyvien haitallisten aineiden systemaattisesta tunnistamisesta ympäristölupaprosessissa. Työssä tehtiin myös katsaus haitallisten aineiden päästöjen tarkkailukäytäntöihin Suomessa.

Työssä rajauduttiin seuraaviin, Suomessa tärkeisiin teollisuussektoreihin ja energian tuotantoon: massa- ja paperiteollisuus, rauta- ja terästeollisuus, värime-talliteollisuus, öljyn jalostus, orgaanisten kemikaalien valmistus ja epäorgaanisten peruskemikaalien valmistus sekä fossiilisia polttoaineita, turvetta ja biopolttoaineita käyttävät energian tuotantolaitokset (yli 50 MW). Haitallisina aineina käsiteltiin pääasiassa pysyviä myrkyllisiä orgaanisia yhdisteitä (POP-yhdisteiden kaltaiset aineet), jotka voivat päästä prosesseista ympäristöön ilmapäästöjen, jätevesien tai jätteiden mukana. Tarkasteluun otettiin mukaan UNEP:n Tukholman sopimuksessa (2001), UNECE/CLRTAP Århusin pöytäkirjassa (1998) ja vesipuite-direktiivin (2000/60/EY) liitteessä 10 mainitut prosessiperäiset haitalliset aineet, vesiympäristölle haitallisten ja vaarallisten aineiden työryhmässä (VESPA) ehdotetut aineet sekä kansainvälisissä sopimuksissa ja direktiiveissä toistaiseksi täsmentämättömät POP-yhdisteet. Lisäksi tarkasteltiin kansallisena haitallisten aineiden ryhmänä puuperäisiä hartsihappoja ja steroleja.

Työ on osa valtakunnallista kemikaaliohjelmaa ja se toteutettiin SYKEN ympäristöasioiden hallintayksikössä (Pertti Koskinen, Kimmo Silvo, Jukka Mehtonen, Hille Hyytiä, Sirpa Silander, Laura Sokka) yhteistyössä SYKEN kemikaaliryhmän (AO/KEM, Eliisa Irpola, Timo Seppälä) ja haitallisten aineiden tutkimusohjelman (TO/HTO, Marja Ruoppa, Jaakko Mannio, Matti Verta) sekä Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen (Pekka Ojanen) kanssa. Keskeisten haitallisten aineiden tunnistamiseen käytettiin pohjatietoina kirjallisuudesta ja internetistä (mm. EU:n BREF-dokumentit, NMR-dokumentit, OECD:n ja US-EPA:n lähteet, tieteelliset julkaisut) saatavilla olevia tietoja. Lisäksi tutustuttiin ympäristöhallinnon ja muiden tutkimuslaitosten aihetta käsitteleviin tuoreisiin tutkimuksiin sekä teollisuuden keskusjärjestöjen kautta saatavilla olevaan tietoon.

Uusista kansainvälisistä sopimuksista haitallisten aineiden tarkkailutietoa tarvitaan erityisesti hitaasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä (ns. POP-yhdisteet) koskevan UNECE/CLRTAP:n pöytäkirjan ja UNEP:n Tukholman sopimuksen toimeenpanossa. Suomi on UNECE/CLRTAP POP-pöytäkirjan mukaisesti sitoutunut selvittämään taulukossa 1 esitettyjen yhdisteiden päästöjä ilmakehään. YK:n ympäristöohjelman UNEP:n alla vuonna 2001 solmitun Tukholman sopimuksen tavoite on rajoittaa POP-yhdisteiden käyttöä, tuotantoa ja päästöjä maailmanlaajuisesti. Sopimus tuli voimaan toukokuussa 2004 ja sen velvoitteet on Suomessa tuotu kansalliseen lainsäädäntöön valtioneuvoston asetuksella 735/2002. Tämän sopimuksen puitteissa Suomen tulee selvittää kahdentoista pysyvän orgaanisen yhdisteen päästöt ilmaan, maaperään ja vesiin (taulukko 1).

Suomen ympäristökeskuksessa on toteutettu ilmapäästöjen tietojärjestelmä (IPTJ), joka tuottaa ilmapäästötiedot UNECE/CLRTAP:n raportoinnin tarpeita varten. Samaa järjestelmää voidaan käyttää myös UNEP:n POP-pöytäkirjan raportointiin. Päästötiedot EU:n EPER-raportointiin on tuotettu ympäristöhallinnon VAHTI-päästörekinisterin avulla.

Taulukko 1. POP-sopimuksissa säädellyt haitalliset aineet.

Aine/yhdiste/muuttuja	UNECE/CLRTAP	UNEP/POP
aldriini	x	x
DDT	x	x
dieldriini	x	x
elohopea	x	
endriini	x	x
heksabromobifenyyl	x	
heksaklooribentseeni	x	x
heksakloorisykloheksaani	x	
heptakloori		x
kadmium	x	
klordaani	x	x
klordekoni	x	
lindaani (gamma-HCH)	x	
lyijy	x	
mirex	x	x
NMVOC	x	
PAH-yhdisteet	x	
PCB-yhdisteet	x	x
PCDD-yhdisteet	x	x
PCDF-yhdisteet	x	x
toksafeeni		x

Vuonna 1992 yksitoista Itämeren valuma-alueella sijaitsevaa maata sekä EU allekirjoittivat uudistetun Itämeren suojelusopimuksen, jossa jäsenmaille asetettiin mm. yleisvelvoite pistekuormittajien lupamääräyksissä yksilöityjen haitallisten aineiden seurannasta. Useat HELCOM:in suositukset velvoittavat jäsenmaita seuraamaan haitallisten aineiden pitoisuuksia ja kokonaismääriä päästöissä. Kattavin näistä on strategian muotoon laadittu suositus 19/5 vuodelta 1998. Suosituksen tavoitteena on lopettaa ympäristölle haitallisten aineiden päästöt vuoteen 2020 mennessä. Suosituksessa on priorisoitu 45 Itämeren suojelun kannalta olennaisia ainetta. Aineiden valinnassa on käytetty OSPAR:in (Oslo-Pariisi komissio, Koillis-Atlantin suojelusopimus) ja vesipuitedirektiivin priorisointityötä. Suosituksessa 19/5 todetaan tarve saada lisätietoa mm. haitallisten aineiden taustapitoisuuksista.

Tällä hetkellä säännöllisessä seurannassa on lähinnä eräitä raskasmetalleja (kupari, kadmium, lyijy, sinkki ja elohopea) ja muutamia pysyviä yhdisteitä (PCB, DDT, HCH, HCB). Lisäksi on tehty selvityksiä mm. toksafeenin, bromattujen palones- toaineiden, dioksiinien ja tributyylitinan osalta.

Valtioneuvoston periaatepäätöksessä toimista Itämeren suojelemiseksi (Itä- meren suojeeluohjelma) haitallisten aineiden päästöjen tunnistamiseen, arviointiin ja tarkkailun kehittämiseen sekä päästöjen rajoittamiseen on kiinnitetty paljon huomiota.

Ympäristönsuojelulain ja -asetuksen velvoitteet kattavat varsin hyvin kaikki ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavat aineet ja niiden päästöt sekä vel- voittavat riittävän tarkkailun järjestämiseen. Toisin sanoen tarkkailujen tehosta- misen osalta suoraa tarvetta ympäristönsuojelulain tai -asetuksen muuttamiseen ei ole vaan kehittämispaineet kohdistuvat tarkkailtavien aineiden tunnistamiseen, tarkkailumenettelyjen kehittämiseen ja tietojen laajempaan hyödyntämiseen.

2.2 Tarkasteltavien aineiden valinta

Kansainvälisissä sopimuksissa ja EU:n lainsäädännössä (Århus PRTR, EU-EPER, UNECE/CLRTAP, UNEP/POP, vesipuitedirektiivi) esiin nostettujen pääasiassa pro- sessi- tai polttoperäisten haitallisten aineiden pohjalta valittiin asiantuntija-arvio- na tarkastelun kohteeksi keskeisiä aineita, joista Suomen päästötiedot ovat puut- teellisia. Osa aineista on sellaisia, jotka saattavat lähitulevaisuudessa nousta kan- sainvälisten säätelytoimien piiriin. Lisäksi mukaan otettiin kansallisesti tärkeänä aineryhmänä puuperäiset hartsihapot ja sterolit Suomen metsäteollisuuden laaja- alaisuuden vuoksi. Työssä käsiteltiin seuraavia aineita ja aineryhmiä:

- Bentseeni
- Dioksiinit ja furaanit (PCDD/F)
- Hartsihapot ja sterolit *
- Heksaklooributadieeni (HCBD)
- Heksaklooribentseeni (HCB)
- Pentakloorifenoli (PCP)
- Polyklooridibentsotiofeeni *
- Polybromatut difenyylietterit (PBDE)
- Polyklooratut difenyylietterit (PCDE) *
- Polyklooratut bifenyylit (PCB)
- Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH)
- C10-13-kloorialkaanit (klooratut parafiinit, CP)
- Heksakloorisykloheksaani
- Polyklooratut naftaleenit (PCN) *
- Naftaleeni
- Perfluoratut alkyloidut yhdisteet, PFAS *
- Pentaklooribentseeni

*) näitä yhdisteitä ei ole toistaiseksi sisällytetty UNECE/PRTR-pöytäkirjaan (Århusin sopimuk- sen Kiovan pöytäkirja)

2.3 Päästöjen tarkkailun nykytila

2.3.1 Yleistä

Ympäristöluvanvaraiselta toiminnalta edellytetään ympäristönsuojelulain 46 §:n mukaan kuormituksen ja vaikutusten tarkkailua. Luvassa on annettava tarpeelli- set määräykset toiminnan käyttötarkkailusta, päästöjen, jätteiden ja jätehuollon,

toiminnan vaikutusten sekä toiminnan lopettamisen jälkeisestä ympäristön tilan tarkkailusta. Tarkkailumääräykset mm. mittausten menetelmistä, mittausten tiheydestä ja tulosten raportoinnista voidaan antaa itse luvassa tai sen nojalla annettavassa tarkkailuohjelmassa. Ympäristönsuojeluasetuksen 36 §:n mukaan ympäristöluvassa on annettava tarpeelliset määräykset myös yleiseen viemäriin johdettavien teollisuusjätevesien asianmukaiseksi esikäsittelyä varten. Toiminnanharjoittajien yleisiin velvollisuuksiin (YSL 5 §) kuuluu velvollisuus olla riittävästi selvillä toimintansa ympäristövaikutuksista, ympäristöriskeistä ja haitallisten vaikutusten vähentämismahdollisuuksista (selvilläolovelvollisuus). Tarkkailu on osa tämän velvollisuuden toteuttamista. Haitallisia aineita koskevia tarkkailumääräyksiä asetettaessa on otettava myös huomioon, että tarkkailu tuottaa EY-lainsäädännön ja kansainvälisten sopimusten edellyttämät tiedot.

Ympäristönsuojelulain ympäristölupaa koskevat säädökset kattavat siten sisänsä hyvin haitalliset aineet. Lainsäädännöllinen perusta ja velvoite sisällyttää haitalliset aineet luvanvaraisten toimintojen velvoitetarkkailuun on siis olemassa. Käytännössä kuitenkin haitallisten aineiden tarkkailuvelvoitteet ovat nykyisin riittämättömiä. Haitallisiin aineisiin on kiinnitetty huomiota vain muutamilla toimialoilla, minkä lisäksi tarkkailuvelvoitteet ovat kohdistuneet vain harvoihin aineisiin: lähinnä raskasmetalleihin, muutamiiin prosesseissa muodostuviin orgaanisiin yhdisteisiin (lähinnä dioksiinit ja furaanit) ja tiettyihin summaparametreihin kuten AOX.

Velvoitetarkkailut perustuvat tulevaisuudessa pääosin ympäristönsuojelulain nojalla tehtäviin päätöksiin. Toistaiseksi on kuitenkin voimassa useita lupia, jotka perustuvat vielä vesilakiin. Velvoitetarkkailun ensisijaisena tavoitteena on tuottaa tietoa lupamääräysten noudattamisen valvontaan. Lisäksi tarkkailun tavoitteena on luoda tietopohja lupamääräysten tarkistamista varten. Ympäristönsuojeluasetuksen mukaan lupapäätöksissä on asetettava päästömääräykset asetuksen liitteen 2 mukaisille aineille (taulukko 3), jos näitä aineita voi päästä ympäristöön sellaisia määriä, että toiminnasta voi aiheutua haitallisia ympäristövaikutuksia. Asetuksen liitteiden 1 (taulukko 2) ja 2 aineita ja aineryhmiä voidaan pitää suuntaantavana luettelona aineista, jotka on otettava huomioon harkittaessa käyttö-, päästö- ja vaikutustarkkailuun sisällytettäviä aineita.

Kemikaalilaissa (KemL 16a §) toiminnanharjoittajille on asetettu valintavelvollisuus, jonka mukaan toiminnanharjoittajan on, silloin kun se on kohtuudella mahdollista, valittava käyttöön olemassa olevista vaihtoehdoista kemikaali tai menetelmä, josta aiheutuu vähiten vaaraa. Sama ajatus sisältyy myös IPPC-direktiivin ja ympäristönsuojelulain ja -asetuksen mukaisiin parhaan käyttökelpoisen tekniikan arviointikriteereihin: käytettävien aineiden vaarallisuus sekä mahdollisuudet käyttää entistä haitattomampia aineita.

2.3.2 Käyttötarkkailu

Teollisuuslaitoksen käyttötarkkailulla tarkoitetaan toiminnanharjoittajan tekemää prosessien tarkkailua, jonka avulla pyritään varmistamaan prosessien häiriötön käynti. Käyttötarkkailun järjestämiseksi toiminnanharjoittaja esittää suunnitelman, josta päätetään joko ympäristölupamenettelyssä tai tarkkailusuunnitelman hyväksymisen yhteydessä.

Käyttötarkkailua voidaan hyödyntää päästöjen seurannassa erityisesti sellaisessa prosessiteollisuudessa, jossa päästöt määräytyvät laitoksen ajotilanteen mukaan tai häiriöpäästöt voivat olla merkittävä osa kokonaispäästöistä. Käyttötarkkailun avulla saadaan tietoa päästöjen muodostumiseen vaikuttavista tekijöistä ja sen avulla voidaan ennakoida poikkeuksellisia tilanteita ja minimoida häiriöpäästöjä. Käyttötarkkailua voidaan myös käyttää muutoin vaikeasti määritettävien päästöjen tai poikkeuksellisten suurien päästötilanteiden arviointiin.

Häiriöistä johtuvien päästöjen arviointi on usein mahdollista myös ainetaseen ja teknisen laskelman tai aiemmista poikkeuksellisten päästöjen mittauksista saadun tiedon avulla.

Kemikaaleista aiheutuvien päästöjen arvioinnin kannalta keskeisin osa käytötarkkailua on kemikaalien käyttömäärien ja -tapojen seuranta. Tietoa käytettävistä kemikaaleista tarvitaan ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavien aineiden tunnistamista varten. Kemikaalien käyttötiedot ovat päästö- ja vaikutustarkkailun suunnittelun lähtötieto.

Vesistöön johdettavan jäteveden määrään ja laatuun vaikuttavia tekijöitä koskevan käytötarkkailun kohteita ovat:

- puhdistamon käyttötapa ja sen muutokset
- puhdistusprosessien kuormitusarvot ja niiden vaihtelut
- puhdistusprosessien tila ja toiminta
- mittaus-, säätö-, ilmastus, annostus- ym. laitteiden toiminta
- prosessihäiriöt ja muut poikkeustilanteet sekä niiden edellyttämät toimenpiteet
- virtaamat
- ohjuoksutukset puhdistamolla

Ilmapäästöihin liittyvä käytötarkkailu voi kohdistua esimerkiksi polttoaineen kulutukseen ja laatuun, liuottimien käyttöön, kattiloiden käyttöaikoihin, puhdistus- ja mittalaitteiden aikakäytettävyyteen sekä savukaasujen jäännöshappi- ja hiilimonoksidipitoisuuksiin. Esimerkiksi hiilidioksidi- ja VOC-päästöjä voidaan laskea käytötarkkailun tietojen perusteella.

Taulukko 2. Ympäristönsuojeluasetuksen liitteessä I mainitut aineet.

YSA liite I

Aineet, joiden päästöt vesiin tai yleiseen viemäriin ovat ympäristöluvanvaraisia

Luettelo I

- 1 elohopea, kadmium, kromi, lyijy, nikkeli, tallium ja uraani sekä niiden yhdisteet
- 2 arseeni ja seleeni ja niiden yhdisteet
- 3 1,2-dikloorietaani, tetrakloorieteeni, trikloorieteeni, trikloorimetaani
- 4 pentakloorifenoli
- 5 muut vesiympäristölle vaaralliset orgaaniset halogeeniyhdisteet ja aineet, jotka vesiympäristössä voivat muodostaa sellaisia aineita
- 6 orgaaniset tinayhdisteet sekä ympäristölle vaaralliset orgaaniset fosforiyhdisteet
- 7 syöpää aiheuttavat, perimää vaurioittavat tai lisääntymiselle vaaralliset aineet

Luettelo II

- 1 kasvinsuojeluaineet, torjunta-aineet, suojauskemikaalit ja biosidivalmisteet sekä niiden johdannaiset, jotka eivät esiinny luettelossa I
- 2 barium, beryllium, hopea, koboltti, kupari, molybdeeni, sinkki, tina, titaani ja vanadiini sekä niiden yhdisteet
- 3 antimoni, boori ja telluuri ja niiden yhdisteet
- 4 syanidit ja fluoridit
- 5 mineraaliöljyt ja öljyperäiset hiilivedyt
- 6 rehevöitymistä aiheuttavat aineet, erityisesti typen ja fosforin yhdisteet
- 7 aineet, joilla on haitallinen vaikutus vesien happitalouteen
- 8 ympäristölle vaaralliset orgaaniset piiyhdisteet ja aineet, jotka saattavat vedessä muodostaa tällaisia yhdisteitä
- 9 aineet, joilla on haitallinen vaikutus vesiympäristöstä saatavien ihmisravinnoksi tarkoitettujen tuotteiden terveydelliseen laatuun, hajuun tai makuun, sekä yhdisteet, jotka voivat vedessä muodostaa tällaisia aineita
- 10 aineet ja seokset, jotka voivat kellua, liettyä veteen tai upota, ja jotka voivat haitata vesien käyttöä
- 11 muut vesiympäristölle vaaralliset aineet

Taulukko 3. Ympäristönsuojeluasetuksen liitteessä 2 mainitut aineet.

YSA liite 2

Tärkeimmät pilaantumista aiheuttavat aineet päästöjen raja-arvoja asetettaessa

Päästöt ilmaan

- 1 rikin oksidit ja muut rikkiyhdisteet
- 2 typenoksidit ja muut typpiyhdisteet
- 3 hiilimonoksidi
- 4 haihtuvat orgaaniset yhdisteet
- 5 metallit ja niiden yhdisteet
- 6 hiukkaset
- 7 asbesti, suspendoituneet hiukkaset ja kuidut
- 8 kloori ja sen yhdisteet
- 9 fluori ja sen yhdisteet
- 10 arseeni ja sen yhdisteet
- 11 syanidit
- 12 aineet ja valmisteet, joilla osoitetaan olevan karsinogeenisia, mutageenisia tai lisääntymiseen vaikuttavia ominaisuuksia
- 13 polyklooratut dibentsodioksiinit ja polyklooratut dibentsofuraanit

Päästöt vesiin

- 1 orgaaniset halogeeniyhdisteet ja aineet, jotka esiympäristössä voivat muodostaa sellaisia yhdisteitä
- 2 organofosforiyhdisteet
- 3 orgaaniset tinayhdisteet
- 4 aineet ja valmisteet, joilla osoitetaan olevan karsinogeenisia, mutageenisia tai lisääntymiseen vaikuttavia ominaisuuksia
- 5 pysyvät hiilivedyt ja pysyvät sekä biokertyvät myrkylliset orgaaniset aineet
- 6 syanidit
- 7 metallit ja niiden yhdisteet
- 8 arseeni ja sen yhdisteet
- 9 biosidit ja kasvinsuojeluaineet
- 10 suspendoituneet aineet
- 11 rehevöitymistä aiheuttavat aineet, erityisesti nitraatit ja fosfaatit
- 12 happitasapainoon epäedullisesti vaikuttavat aineet

Jätteiden käsittelyssä kerätään käyttötarkkailutietoja mm. jätteiden laadusta, lajista, määrästä, hyödyntämisen- ja käsittelytavoista, hyötykäytön edistämisestä, varastoinnista, edelleen toimittamisesta ja kaatopaikkakelpoisuudesta. Kaatopaikoilla käyttötarkkailuun rinnastettavaa toimintaa on esim. jätemäärien ja -lajien kirjaaminen.

2.3.3 Päästöt vesiin

Vesipäästöillä tarkoitetaan sekä viemärissä tai kanaalissa laitosalueelta poisjohdettuja päästöjä että laitosalueelta tapahtuvia hajapäästöjä esim. hulevesien mukana tai suotautumalla. Päästöihin lasketaan sekä normaalista toiminnasta aiheutuvat päästöt että poikkeustilanteiden (esim. ylös- ja alasajot) ja häiriöiden aikana tapahtuvat päästöt. Joissakin tapauksissa laitokselle otetun veden ainemääriä on vähennetty vesistöön johdettavista ainemääristä nettokuormituksen määrittämiseksi. Haitallisten aineiden vesipäästöjä voi muodostua prosesseissa, kemikaalien tai eliöntorjunta-aineiden käytössä, aineiden varastoinnissa, tehdasalueelta, kaatopaikoilta tai säiliöiden ja putkistojen vuodoissa. Epäsuorasti myös ilmapäästöistä voi laskeuman muodossa aiheutua kuormitusta vesiin.

Vesipäästöjen tarkkailun tavoitteena on seurata lupamääräysten toteutumista ja tuottaa tietopohjaa päästöjen vaikutusten arviointiin. Merkittävä osa teollisuuden jätevesitarkkailuista perustui vuonna 2003 vesilain nojalla annettuihin jätevesilupiin ja tarkkailuohjelmiin. Niin sanotut IPPC-laitokset hakevat ympäristönsuojelulain mukaista lupaa vuoden 2004 loppuun mennessä. Päästöraja-arvot on yleensä asetettu kuormitusraja-arvoina (esim. kg/d 1 kk tai 3 kk keskiarvona) ja joissakin tapauksissa esim. pintakäsittelylaitoksille myös pitoisuusraja-arvoina (mg/l).

Haitallisten aineiden päästömääriä vesiin voidaan mitata tai arvioida laskennallisesti. Laskennallinen arviointi perustuu tietoon aineen käyttömäärästä ja sen vaihteluista sekä käyttötavoista ja aineen käyttäytymisestä prosessissa. Laskennallisen arvioinnin luotettavuus riippuu tilanteesta.

Päästömäärien mittauksessa tietojen tuotantoketju koostuu virtaaman mittauksesta, näytteenotosta, näytteen esikäsittelystä ja käsittelystä, analysoinnista, tulosten laskennasta ja raportoinnista. Päästötietojen pätevyys ja luotettavuus määräytyy valitun tarkkailustrategian ja tiedon tuotannon ketjun kaikkien osavaiheiden muodostaman kokonaisuuden perusteella.

Vesipäästöjen määrittämiseksi mittauksin tarvitaan sekä riittävän luotettavaa virtaaman että pitoisuuksien mittaamista. Teollisuudessa ja yhdyskuntien jäteveden puhdistamoilla jäteveden virtaaman mittaaminen on yleensä jatkuvaa ja automatisoitua. Pitoisuudet mitataan yleensä tarkkailuohjelmassa määritetyn jakson aikana (esim. 1 vrk, 1 viikko tai 1 kuukausi) kerätystä kokoomanäytteestä (tarvittaessa esim. pakastus). Kuormituksen määrittämistä varten näyte pyritään ottamaan virtaamapainotettuna. Häiriötilanteissa vaaditaan yleensä intensiivitarkkailua. Teollisuuden vesipäästöjä on toistaiseksi vain harvoissa tapauksissa määritetty laskennallisesti esim. ainetaseen tai päästökertoimien avulla.

Ympäristöluvassa tai tarkkailuohjelmassa määritetään tarkkailtavat suureet (muuttujat), jotka voivat olla tiettyjä aineita tai aineryhmiä (esim. kok-P, NO₃-N, Hg), fysikaalisia suureita (esim. pH, johtokyky) tai ns. summaparametrejä (esim. COD_{Cr}, BOD₇, AOX). Valvonta- ja kuormitustietojärjestelmässä, VAHTI-rekisterissä, on haitallisia aineita koskevia päästötietoja tallennettu hyvin niukasti. Ongelmana on myös aineiden puutteellinen ja epäsystemaattinen määrittely VAHTI-rekisterissä. Taulukossa 4 on esitetty teollisuuden säännönmukaisessa tarkkailussa olevat aineet ja summaparametrit vuonna 2002 VAHTI-rekisterin tietojen mukaan.

Taulukko 4. Teollisuuden, energian tuotannon ja kaivosten säännönmukaisessa jätevesitarkkailussa olevat aineet ja summaparametrit vuonna 2002 VAHTI-rekisterin perusteella (234 laitosta).

Yli 50 laitosta	Kiintoaine, BOD ₇ , BOD _{7(ATU)} , COD _{Cr} , kok-N, kok-P
20-49 laitosta	NH ₄ -N, tot-Cr, Cu, Fe, Ni, Zn
1-19 laitosta	COD _{Mn} , TOC, fenolit, styreeni, tolueni, vinyylidikloridi, öljyt ja rasvat, AOX, org-Cl, NO ₃ -N, PO ₄ -P, Br, Cl, F, Ca, K, Na, S, kok-S, SO ₄ -S, CN, Al, As, Cd, Co, Cr(VI), liuk-Cr, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, Ti

Haitallisia orgaanisia yhdisteitä ei tarkkailuihin ole sisällytetty fenoleja, öljyjä, styreeniä, tolueniä ja vinyylidikloridia lukuun ottamatta. Orgaanisten aineiden päästöjen seuranta tapahtuu käytännössä summaparametrien (BOD₇, COD_{Cr}, AOX) avulla. Metallipäästöjä tarkkaillaan verrattain kattavasti metalleja käsittelevissä laitoksissa. Sen sijaan muilta tuotannaloilta ja yhdyskuntien jätevedenpuhdistamoista metallipäästötietoja on niukalti.

2.3.4 Päästöt vesihuoltolaitoksen viemäriin ja jätevedenpuhdistamoilta

Nykyisin käytettävissä olevat tiedot yhdyskuntajätevedenpuhdistamoille tulevan jäteveden sisältämistä haitallisista aineista vaihtelevat puhdistamokohtaisesti. Tiedot rajoittuvat parhaimmassakin tapauksessa viemäriin liittyneiden teollisuuslaitosten tietoihin. Vesihuoltolaitos voi asettaa teollisuuden kanssa tehtäviin viemäriin liittymissopimukseen ehtoja johdettavan jäteveden laadulle ja edellyttää jäteveden tarkkailua. Tarkkailumääräyksiä on asetettu haitallisista aineista erityisesti raskasmetalleille puhdistamolietteen laatuvaatimusten vuoksi ja orgaanisille liuottimille puhdistamotyöntekijöiden työsuojelun vuoksi (mm. räjähdysvaara pumppaamoilla). Rajoituksia on myös yhdisteille, jotka voivat aiheuttaa viemäreissä korroosiota (mm. sulfaatit, kloridit).

Helsingin Veden (Viikin jätevedenpuhdistamo) toiminta-alueen teollisuusjäteveden tarkkailumääritykset vuonna 2002 on liitteenä 3.

Jätevetensä vesihuoltolaitoksen viemäriin johtavien laitosten ympäristölupahakemuksissa on oltava ympäristönsuojelulain mukaan riittävät tiedot haitallisten aineiden päästöistä, jotta luvassa voidaan asettaa ympäristönsuojeluasetuksen 36 §:n mukaisesti tarpeelliset määräykset jätevesien esikäsittelystä.

Luvanvaraisten laitosten ja laitosten, joilta vesihuoltolaitos edellyttää liittymissopimusta, lisäksi jätevedenpuhdistamoille tulee haitallisia aineita myös muista viemäröintialueen toiminnoista, kuten palveluyrityksistä, sairaaloista, toimistorakennuksista jne. Lisäksi kotitalouksien jätevedet sisältävät kotitalouksissa käytettäviä kemikaaleja (mm. pesu- ja puhdistusaineet, lääkkeet jne.). Haitallisia aineita joutuu jätevesiin myös elinkeinoelämän ja kotitalouksien käyttämistä tavaroista (esim. rakennusmateriaalit, huonekalut, elektroniikka, tekstiilit jne.). Sekaviemäröidyillä alueilla tulee vielä hulevesien mukana liikenteen päästöjä, katovesiä jne.

Jätevedenpuhdistamot keräävät viemäröintialueeltaan hyvin erilaisten toimintojen jätevesiin päästämät haitalliset aineet yhteen pisteeseen. Puhdistamolla osa aineista hajoaa tai haihtuu, osa joutuu puhdistamolietteeeseen ja osa pääsee vesistöön. Jätevedenpuhdistamolta vesistöön johdettavasta jätevedestä ei nykyisin tarkkailla säännöllisesti haitallisia aineita. Eri puhdistamot ovat mitanneet haitallisia aineita tulevasta ja lähtevästä jätevedestä sekä lietteestä erillisten selvitys- ja tutkimushankkeiden yhteydessä.

2.3.5 Päästöt ilmaan

Ilmaan menevien päästöjen määrittäminen voidaan jakaa seuraaviin kolmeen ryhmään:

- 1) Epäpuhtaudet, joille ympäristöluvassa on asetettu raja-arvoja ja jatkuva-toiminen mittaava vaatimus. Tähän ryhmään kuuluvat mm. hiukkas-, TRS- ja rikkidioksidipäästöt sekä typen oksidien päästöt IPPC-direktiivin mukaisissa laitoksissa.
- 2) Epäpuhtaudet, joille on annettu raja-arvoja ympäristöluvassa ja joiden päästöjen määrittäminen perustuu määräaikaisiin (jaksottaisiin) mittauksiin. Näin menetellään usein mm. metallipäästöjen, klooripäästöjen sekä dioksiini- ja furaanipäästöjen arvioimisessa. Päästöjen määrittämisessä hyödynnetään käyttötarkkailun avulla saatuja tietoja.
- 3) Epäpuhtaudet, joille ei ole asetettu raja-arvoja ympäristöluvassa ja joiden päästömittauksia ei vaadita. Tällaiset päästöt arvioidaan laskennallisesti päästökerrointen tai esim. ainetaseiden avulla.

Ilmapäästöt raportoidaan tavallisesti vuosipäästöinä (kg/a tai t/a) ottaen huomioon myös häiriötilanteiden ja hajalähteiden aiheuttamat päästöt. Lisäksi raportoidaan usein ominaispäästöt muodossa kg/MJ tai kg/t tuotetta (vuosikeskiarvona). Tarkkailun piirissä olevat aineet ja parametrit ilmenevät taulukosta 5 (tarkempi jaottelu on esitetty liitteessä 4).

Ilmapäästöjen luparaja-arvoja on asetettu tavallisesti ominaispäästöille tai pitoisuusraja-arvoina esim. mg/m³(n) redusoituna tiettyyn kuivan savukaasun happipitoisuuteen (esim. 3 %). Mittausmenetelmästä, tulosten sallitusta epävarmuudesta sekä mittausjärjestelmän ja puhdistustekniikan käyttöasteesta määrätään yhdessä luparajan kanssa. Lisäksi raja-arvosta on määräyksiä, milloin se katsotaan täyttyneeksi.

Prosessi- ja polttoaineperäisille haitallisille aineille raja-arvoja päästöille ilmaan on asetettu erityisesti metalleille ja VOC-yhdisteille. POP-yhdisteitä (esim. PAH-yhdisteet, dioksiinit ja furaanit) koskevia päästöjen mittausvelvoitteita on annettu muutamille laitoksille. VOC- ja POP-yhdisteiden sekä metallien valtakunnallisten päästöjen arviointi tehdään pääosin laskennallisesti aktiviteetti- ja päästökerrointietojen avulla.

Ympäristöluvassa on otettava tarvittavassa määrin huomioon ympäristönsuojelulain 26 §:n nojalla hyväksytyt suunnitelmat. Ilmanlaadun puitedirektiivin (1996/62/EY) tytärdirektiivien aineita koskevia suunnitelmia ei kuitenkaan ole laadittu, joten ne eivät ainakaan lähiaikoina ole merkityksellisiä. Valtioneuvoston antaman ns. VOC-asetuksen (435/23.5.2001) nojalla annetaan rajoituksia orgaanisia liuottimia käyttävien toimintojen liotinpäästöille.

Taulukko 5. Teollisuuden ja energian tuotannon ilmapäästötarkkailuissa olevat aineet ja summaparametrit VAHTI-rekisterin mukaan vuonna 2002.

Yli 50 laitosta	As, Hg, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, V, CO ₂ , PM, NMVOC, SO ₂ , NO ₂
20-49 laitosta	Etanoli, fenolit, formaldehydi, CO, muut alifaattiset hiilivedyt, muut aromaattiset hiilivedyt, muut alkoholit, TRS
1-19 laitosta	mm. bentseeni, butadieeni, 1,2-dikloorietaani, dioksiinit ja furaanit, dityppioksidi, klooridioksidi, ksyleeni, metyleenikloridi, CFC-yhdisteet, pentakloorifenoli, perkloorietyleni, PAH, styreeni, terpeenit, tolueni, 1,1,1-trikloorietaani, trikloorietyleni, trikloorimetaani, vetykloridi, vinyylisetaatti, vinyylikloridimonomeeri

2.3.6 Jätteet ja lietteet

Ympäristöluvanvaraisissa toiminnoissa seurataan syntyvän jätteen ja lietteen määrää jäteluokittain sekä jätteiden ja lietteiden kaatopaikkasijoittamista, hyötykäyttöä ja pilaantuneiden maiden määrää ja laatua. Jätetarkkailun laajuus ja sisältö riippuu laitoksella tuotetun jätteen määrästä, ominaisuuksista ja käsittelystä.

Jätteiden tehdastarkkailu sisältää syntyvien eri jättejakeiden määrän, niiden koostumuksen ja käsittelyn tarkkailun. Jätteiden käsittelyyn kuuluvat mm. poltto, kompostointi ja varastointi. Laitoksella syntyvien ongelmajätteiden määrää ja käsittelyä sekä toimitusta ongelmajätteiden käsittelylaitoksille seurataan. Vastavasti pidetään kirjaa hyötykäyttöön toimitettavien jätteiden määrästä ja laadusta. Jätteiden kaatopaikkasijoitukseen liittyvä tarkkailu sisältää laitoksen omalle ja ulkopuoliselle kaatopaikalle vietävien jätemäärien ja laadun seurannan sekä oman kaatopaikan jätteiden täyttöä ja hoitoa koskevan tarkkailun.

Laitosten tulee olla selvillä kaatopaikalle ja hyötykäyttöön menevien jäteerien haitta-ainepitoisuuksista (metallit ja haitalliset orgaaniset aineet) ja liukoisuudesta. Jätteiden kemiallista kaatopaikkakelpoisuutta varten määritetään laboratorio-olosuhteissa ympäristöviranomaisen hyväksymin testimenetelmin liukenevien aineiden määrät.

2.4 Haitallisten aineiden analysointivalmiudet Suomessa

Suomen ympäristökeskuksessa on tehty selvitys haitallisten aineiden analytiikkavalmiuksista Suomen ja pohjoismaiden osalta. Selvityksessä kartoitettiin 210 suomalaisen ja 52 muissa pohjoismaissa sijaitsevan laboratorion valmiuksia analysoida haitallisia aineita 150 eri yhdisteen ja 10 näytetyypin osalta. Kyselyn prioriteettiaineet oli valinnut SYKEN kemikaaliyksikkö. Kyselyyn sisältyivät vesipuitedirektiivin prioriteettiaineet, muussa EU-lainsäädännössä priorisoidut haitalliset aineet sekä Suomessa kansallisesti tärkeäksi katsotut haitalliset aineet. Yhdisteet oli ryhmitelty teollisuusaineisiin, prosesseissa syntyviin aineisiin, torjunta-aineisiin, biosideihin ja metalleihin (Kalevi ym. 2002). Taulukossa 6 on esitetty tässä työssä käsiteltyjen aineiden osalta analytiikkavalmiudet Suomessa ja Pohjoismaissa.

Taulukko 6. Vesipuitedirektiivin 2000/60/EY prioriteettiaineiden analytiikkatarjonta yhdisteittäin ja näytetyypeittäin: + = analytiikkaa löytyi Suomesta; (+) = analytiikkaa ei löytynyt Suomesta, mutta löytyi muista pohjoismaista; - = analytiikkaa ei löytynyt tämän kyselyn mukaan Suomesta eikä muista Pohjoismaista.

Yhdisteen nimi	TV	LV	JV	MA	SE	LI	JÄ	BM	IL	IH
Teollisuusaineet	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bentseeni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Heksaklooribentseeni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Heksaklooributadieeni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kloorifenolit, pentakloorifenoli	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lyhytketjuiset klooriparafiinit (kloorialkaanit C10-13)	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-
Pentaklooribentseeni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bromatut palonestoaineet										
PBDE (polybromatut difenyylietterit)	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
Prosessissa syntyvät aineet										
PAH	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+

Lyhenteiden selitykset: TV=talousvesi, LV=luonnonvesi, JV=jätevesi, MA=maa, SE=sedimentti, LI=liete, JÄ=jäte, BM=biologinen materiaali, IL=ilma, IH=ilman hiukkaset

2.5 Haitallisten aineiden kartoitukset

EU:n ja kansallisten prioriteettiaineiden (vesipuitedirektiivi) esiintymistä yhdyskuntien jätevesissä, kuormitettujen vesialueiden vedessä, sedimentissä ja eliöstössä on kartoitettu Suomen ympäristökeskuksen ja alueellisten ympäristökeskusten VESKA-projektissa vuosina 2003 - 2005. Kartoituksella pyritään mm. luomaan tietopohjaa vesipuitedirektiivin mukaisen seurantaohjelman laatimiselle. Tavoitteena on myös luoda laajemminkin toimintatapoja, joita voidaan hyödyntää haitallisten aineiden kartoitusluonteisessa seurannassa. Tässä raportissa on esitelty VESKA-kartoituksen tuloksia kyseisten aineiden kohdalla.

Pohjoismaiden ministerineuvosto on rahoittanut viime vuosina yhteispohjoismaisia haitallisten aineiden kartoitustutkimuksia. Kartoituksia on ohjannut kansallisista edustajista koostuva ohjausryhmä. (NTEM, Nordic Terrestrial Monitoring Group). Vuonna 2002 tehdyssä ensimmäisessä yhteiskartoituksessa selvitettiin myskiyhdisteiden esiintymistä ja toisessa, vuonna 2003 tehdyssä kartoituksessa käsiteltiin perfluorattuja alkyloituja yhdisteitä.

Haitallisten aineiden esiintymistä on kartoitettu merkittävimpien kemian-, metalli- ja metsäteollisuuslaitosten jätevesissä ja niiden kuormittamilla vesialueilla myös lupavelvoitteisiin perustuen. Näitä alueita ovat mm. Etelä-Saimaa, Kymijoen suualue, Porvoon edustan merialue, Kokemäenjoen alajuoksu ja suiston edustan merialue ja Kokkolan edustan merialue.

Teknolomiteollisuus Ry:n ja SYKEN yhdessä koordinoimissa metalliteollisuuden yrityshaastatteluisissa v. 2004 - 2005 ja kemianteollisuuden yrityshaastatteluisissa keväällä 2005 kerättiin tietoa teollisuuden ilma-, vesi- ja jätepäästöistä, sekä EPER- ja PRTR-rekistereiden yhdisteistä. Taulukossa 7 on esitetty kartoituksen tulokset tässä raportissa käsiteltyjen aineiden osalta.

Taulukko 7. Yhteenveto metalliteollisuuden (20 kpl) ja kemianteollisuuden (8 kpl) yritysten ilmoittamista haitallisten aineiden päästöistä.

CAS-nro	Yhdiste	Värimetalliteollisuus ja valimot	Rauta- ja terästeollisuus sekä valimot	Kemianteollisuus
71-43-2	Bentseeni	ei mittaustietoa tai ei muodostu	< 100 kg/a* tai ei mittaustietoa	ei mittaustietoa* tai ei muodostu
85535-84-8	Kloorialkaanit C ₁₀ -C ₁₃ Dioksiinit ja furaanit (PCDD/PCDF)	ei mittaustietoa tai ei muodostu ei mittaustietoa	ei mittaustietoa > 0,001 kg/a	ei muodostu > 0,001 kg/a* tai ei muodostu
118-74-1	Heksaklooribentseeni (HCB)	ei mittaustietoa tai ei muodostu	ei mittaustietoa	ei mittaustietoa* tai ei muodostu
87-68-3	Heksaklooributadieeni (HCBd)	ei mittaustietoa tai ei muodostu	ei mittaustietoa	ei muodostu
608-73-1	1,2,3,4,5,6-heksakloori- sykloheksaani (HCH)	ei mittaustietoa tai ei muodostu	ei mittaustietoa	ei muodostu
608-93-5	Pentaklooribentseeni	ei mittaustietoa tai ei muodostu	ei mittaustietoa	ei muodostu
87-86-5	Pentakloorifenoli (PCP)	ei mittaustietoa tai ei muodostu	ei mittaustietoa	ei muodostu
91-20-3	Naftaleeni	ei mittaustietoa tai ei muodostu	< 10 kg/a* tai ei muodostu	> 10 kg/a* tai ei muodostu
1336-36-3	Polyklooratut bifenyylit (PCB)	ei mittaustietoa tai ei muodostu	< 0,1 kg/a* tai ei muodostu	ei muodostu
	Bromatut difenyyleetterit (PBDE)	ei muodostu	ei muodostu	ei muodostu
	Polysykliset aromaattiset yhdisteet (PAH)	ei mittaustietoa tai ei muodostu	> 50 kg/a* tai ei mittaustietoa	> 5 kg/a* tai ei muodostu

*) vain yhden yrityksen ilmoitus

Ainekohtaiset tarkastelut

3.1 Dioksiinit ja furaanit

Yleistä

Polyklooratut dibentso-para-dioksiinit ja polyklooratut dibentsofuraanit (PCDD/F) ovat tasomaisia kolmirenkaisia yhdisteitä, joilla on hyvin samankaltainen rakenne ja ominaisuudet. PCDD/F-yhdisteet voivat sisältää 1 - 8 klooriatomia. Näin ollen dioksiineilla voi olla 75 eri isomeeriä ja furaaneilla 135 eri isomeeriä (kongeeneereja). Dioksiineista toksisimpia ja kertyvimpiä, ts. ympäristön kannalta haitallisimpia, ovat ne 17 dioksiiniyhdistettä, joilla on 2,3,7,8-kloorisubstituutio. Näitä yhdisteitä myös esiintyy yleisimmin eläinten ja ihmisten kudoksissa.

Päästölähteet

Polykloorattuja dioksiineja ja furaaneja ei ole valmistettu teollisiin tarkoituksiin, mutta niitä syntyy tahattomasti orgaanisten aineiden ja kloorin reagoitessa tietyissä olosuhteissa poltto- ja teollisuusprosesseissa sekä tulipaloissa. Dioksiineja voi myös esiintyä epäpuhtauksina muissa kemikaaleissa esim. PCB:ssä, kloorifenooleissa ja fenoksihapoissa.

Dioksiini- ja furaanipäästöjä voi muodostua pääasiassa seuraavista lähteistä:

- yhdyskuntajätteen ja ongelmajätteen poltto sekä krematoriot
- sellun kloorivalkaisu sekä mustalipeän, kuoren ja aktiivilietteen poltto
- romumetallin käsittely, metallisulatot, rauta- ja terästehtaat sekä kuparin alumiinin ja sinkin tuotanto
- energian tuotanto, pienpoltto.

Myös luonnon tulipaloissa, kaatopaikkapaloissa tai muissa tulipaloissa voi muodostua dioksiini- ja furaanipäästöjä. Metsäteollisuuslaitosten polttoprosesseissa dioksiini- ja furaanipäästöjä muodostuu tavallisimmin poltettaessa kuorta ja muuta ylijäämäpuuta yhdessä klooripitoisten jätevesilietteiden sekä muiden tukipolttoaineiden kanssa (mm. Ojanen 2005). Lietteen poltolla on havaittu olevan vaikutusta dioksiinipäästöihin, mutta yllättävästi ei juuri lainkaan furaanien päästömääriin. Näitä päästöjä on mahdollista seurata mittauksin, joihin eräät metsäteollisuuslaitokset on ympäristöluvissa velvoitettu.

Pienpoltossa epätäydellisessä palamisessa, erityisesti jätteiden ja esim. PVC-muovin poltossa, muodostuu dioksiineja ja furaaneja. Ympäristöministeriön ilman suojeleuohjelman 2010 mukaan pienpoltto aiheuttaa ilmaan joutuvista dioksiinipäästöistä yli 40 prosenttia.

EU:n EPER-raportoinnin (tiedot vuodelta 2001) mukaan dioksiinipäästöt ilmaan jakaantuivat seuraaville toiminnoille:

- metalliteollisuus (41 %)
- energiantuotanto (19 %)
- jätteenpoltto ja kaatopaikat (17 %)

- orgaaniset kemikaalit (17 %)
- sementti, keramiikka, mineraalit (4 %)
- lääketeollisuus (1 %)
- massa- ja paperiteollisuus (0,4 %).

Ruotsissa on kartoitettu dioksiini- ja furaanipäästöjä 2000-luvun alussa (Umeå universitet 2004). Dioksiini- ja furaanipäästöjen yhteenveto on esitetty taulukoissa 8 ja 9. Merkittävin päästölähde olivat polttoperäiset päästöt ilmaan. Tuhkiin ja jätteisiin arvioitiin joutuvan myös merkittäviä määriä dioksiineja ja furaaneja.

Taulukko 8. Dioksiini- ja furaanipäästöt (vuosittain ja yhteensä eri vuosien aikana) Ruotsissa (Umeå universitet 2004).

	PCDD/F -päästöt									
	Ilmapäästöt		Vesi/sedimentti		Maaperä		Jäännöstuotteet/ kaatopaikat		Tuotteet	
	Yht.		Yht.		g	Yht.	g	Yht.	g	Yht.
	g TEQ/a	kg TEQ	g TEQ/a	kg TEQ	TEQ/a	kg	TEQ/a	kg TEQ	TEQ/a	kg
Kem.teollisuus	0,008	-	1,7	0,3-2,0	-	-	0,3	0,7-1,5	-	-
Polttoperäiset	4-66	1,1	-	-	-	-	160-260	0,2-6	-	-
Metsäteollisuus	1,2	-	<0,1	0,1-0,8	-	2-50	0,04-60	-	<0,9	0,0-3
Met.teollisuus	11-17	1-4	-	-	-	-	3-146	0,1-6	-	-
Muut	-	-	0,05-0,6	-	-	-	0,2-14	0,003-0,2	-	-

Taulukko 9. Polttoperäiset dioksiinien ja furaanien päästömäärät Ruotsissa.

	Polttoperäiset PCDD/F-päästöt Ruotsissa			
	Ilmapäästöt gTEQ/a	Kok.päästö yht. kg TEQ	Tuhka/jätteet gTEQ/a	Tuhka/jätteet yht. kg TEQ
Kotitalousjäte	1,1	1,1	160	0,2-6
Ongelmajäte	0,025	-	-	-
Krematoriot	0,0001-0,0003	0,01-0,03	0,2 (suodattimet)	-
Biojätteen suurimittakaavainen poltto	0,04-20	-	0,07-100	-
Fossiiliset polttoaineet	0,12-15	-	-	-
Biojätteiden poltto kotitalouksissa	0,1-8	-	0,00001-0,005	-
Tulipalot	0,02-3	-	-	-
Kaatopaikkapalot	3-22	-	-	-
Yhteensä	4-66	1,1	160-260	0,2-6

Tanskassa kloorattuja dioksiineja arvioitiin muodostuvan 1998 - 1999 yhteensä 90 - 830 g I-TEQ/a (Hansen 2000). Päästöt jakaantuivat seuraavasti:

Ilmaan	19 - 170	g I-TEQ/a
Veteen	0,3 - 1,4	g I-TEQ/a
Maaperään	1,3 - 54	g I-TEQ/a
Kaatopaikoille	38 - 420	g I-TEQ/a

Laskeuman mukana Tanskan maa-alalle arvioitiin tulevan dioksiineja 16 - 160 g I-TEQ/a. Dioksiinien muodostuminen liittyy lähes täysin sellaisiin polttoprosesseihin, joissa orgaanista ainetta on läsnä (mm. puun ja oljen poltto, jätteen poltto, tulipalot, sementin valmistus, teräksen valmistus). Dioksiinien muodostumisen ja päästöjen suuret vaihteluvälit johtuivat arviointiin liittyvistä suurista epävarmuuksista.

Quass ym. (2001) ovat arvioineet, että EU:n alueella PCDD/F-päästöt teollisista lähteistä ovat vähentyneet jaksolla 1985 - 2005 10 500 g:sta (I-TEQ) 1 400 g:aan (I-TEQ). Muista lähteistä päästöt eivät vuoden 1995 jälkeen ole juuri vähentyneet (2005: 1 000 - 2 300 g I-TEQ). Merkittävimmät päästölähteet ovat rautamalmien sintraus sekä yhdyskuntajätteiden poltto (Quass ym. 2004). Ei-teollisista lähteistä muodostuvat PCDD/F-päästöt ylittänevät kuitenkin lähivuosina teollisista lähteistä peräisin olevat päästöt.

Päästöjen suuruusarvio

Suomi on raportoinut YK:n Euroopan talouskomission alaiselle kaukokulkeutumisopimukselle (UNECE/CLRTAP) ja EU:n komissiolle taulukon 10 mukaiset dioksiinien ja furaanien kokonaispäästöt ilmaan. Dioksiinien ja furaanien vesipäästöjä ei ole raportoitu.

Taulukko 10. Suomen UNECE/CLRTAP:lle raportoimat dioksiinien ja furaanien kokonaispäästöt ilmaan vuosina 1990 - 2003.

Vuosi	g I-TEQ
1990	30,0
1991	33,3
1992	31,2
1993	31,9
1994	32,7
1995	33,8
1996	31,7
1997	32,0
1998	32,1
1999	32,2
2000	30,7
2001	30,6
2002	32,2
2003	32,3

Taulukosta 11 ilmenee Suomen raportoimien dioksiini- ja furaani-ilmapäästöjen jakaantuminen eri päästölähteisiin vuosina 2002 ja 2003.

Taulukko II. Suomen dioksiini- ja furaani-ilmapäästöjen jakaantuminen eri päästölähteisiin vuosina 2002 ja 2003.

Päästölähde	2002 g I-TEQ	2003 g I-TEQ
Energiaperäiset	24,977	24,918
Sähkön- ja lämmön tuotanto	3,448	4,576
Öljynjalostus	0,018	0,016
Metallien tuotanto	0,003	0,002
Kemikaalien tuotanto	0,107	0,068
Massan ja paperin tuotanto	1,227	1,155
Elintarvikkeiden valmistus	0,022	0,019
Muut	0,968	0,070
Liikenne, josta	2,568	2,610
Henkilöautoliikenne	0,158	0,160
Pakettiautot	0,640	0,650
Raskaat ajoneuvot	1,770	1,800
Kauppa/institutionaaliset lähteet	0,888	0,903
Asuinkiinteistöt	13,938	13,674
Maa- ja metsätalouden kiinteät lähteet	1,570	1,607
Muut kiinteät lähteet	0,010	0,012
Kiinteiden polttoaineiden transformaatio	0,210	0,206
Teollisuusprosessit	4,717	4,911
Sementin tuotanto	0,070	0,074
Kalkin tuotanto	0,130	0,150
Muut mineraalituotteet	0,020	0,028
Kemian teollisuus	0,010	0,010
Metallien tuotanto	4,487	4,649
Jäte/jätteen poltto	2,544	2,459
Yhteensä	32,238	32,29

Päästöjen laskenta Suomessa

Energiantuotannon PCDD/F-päästöjen laskentaan käytetään UNEP (1999) päästökertoimia, paitsi puupolton osalta USEPA (1997) ja turpeen polton osalta suomalaisia (Ruuskanen 2000) päästökertoimia. Liikenteen PCDD/F-päästöt arvioidaan VTT:n LIPASTO-laskentajärjestelmän polttoaine- ja ajokilometrimäärän sekä Ruuskasen (2000) päästökerrointen perusteella.

Sementin, lasin, tiilien ja asfaltin valmistus: yksi sementtitehdas raportoi PCDD/F-päästöt Vahti-rekisteriin. Muiden laitosten osalta päästöt on laskettu tuotantotilastojen (Tilastokeskus 2002, Kemia-Kemi 2002) ja UNEP (1999) päästökerrointen perusteella.

Metallien valmistus: kaksi terästehdasta raportoi PCDD/F-päästöt VAHTI-rekisteriin. Muiden laitosten osalta päästöt on laskettu tuotantotilastojen ja päästökerrointen avulla. Päästökertoimina on käytetty sekä laitospohjaisia mittauksiin perustuvia päästökertoimia että kirjallisuudesta saatuja päästökertoimia (EIP-PCB 2000, UNEP 1999, SEPA 1996, TNO 1995, UBA 1998, USEPA 1998).

Jätteenpolton PCDD/F-päästöt on laskettu SYKEssä käyttäen VAHTI-rekisterin jätemäärätietoja ja tarvittaessa muita jätemäärätilastoja sekä UNEP (1999)

päästökertoimia. Kaksi jätteenpolttolaitosta raportoi päästöt suoraan VAHTI-rekisteriin.

Sellun valmistuksen osana toimivan soodakattilan mustalipeän poltosta aiheutuville PCDD/F -päästöille on UNEP:in raportissa annettu kertoimeksi 0,07 µg/tpa. Arvioitaessa soodakattilassa poltettavan mustalipeää tyypillisesti noin 1000 000 t/a, saadaan kokonaispäästökseksi noin 0,07g/a (Ojanen 2005).

Vesiin kohdistuvista dioksiinipäästöistä Suomessa ei ole tarkkaa arviota. Merkittävää dioksiinikuormitusta on aiemmin joutunut erityisesti Kymijokeen pentakloorifenolia (KY-5) 1940 - 1984 valmistaneen tehtaan toiminnasta. Teollisuuden prosessitekniset muutokset ja mm. alkuainekloorista luopuminen sellun valkaisuissa ovat merkittävästi pienentäneet dioksiinipäästöjä vesiin viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana.

Päästöihin kohdistuvat rajoitukset ja seuranta

Suomessa on lainsäädännöllä (VNp 362/2003) rajoitettu jätteiden poltosta aiheutuvia dioksiini- ja furaanipäästöjä ilmaan ja savukaasujen puhdistuksesta syntyvien jätevesien dioksiini- ja furaanipäästöjä; ilmaan saa päästä dioksiineja ja furaaneja enintään 0,1 ng/m³ I-TEQ ja savukaasujen puhdistuksesta syntyvissä jätevesissä saa olla dioksiineja ja furaaneja enintään 0,3 mg/l I-TEQ.

Dioksiinipäästöille on eräiden suurten prosessiteollisuuslaitoksien ympäristöluvuissa asetettu päästörajoja ja tarkkailuvelvoitteita. Lisäksi eräitä laitoksia on vaadittu selvittämään mahdolliset dioksiinipäästöt.

Dioksiinipäästöjä ilmaan tarkkaillaan säännöllisesti VAHTI-rekisterin perusteella neljällä laitoksella Suomessa.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Suomessa on ilmaan pääsevien dioksiini- ja furaanipäästöjen inventaariota tarkennettu 1990-luvun puolivälistä lähtien. Vuonna 2005 toteutettiin vertailu eri pohjoismaissa käytetyistä toimintokohtaisista päästökertoimista. Suomessa dioksiini- ja furaanipäästöt jätteisiin (pääasiassa tuhkat ja kuonat) ja vesiin ovat edelleen puutteellisesti tunnettuja. Myöskään energiantuotannon perinteisten polttoaineiden PCDD/F-ilmapäästöjä ei Suomessa ole kovin paljon tutkittu. Suomessa tulisi tehdä dioksiini- ja furaanipäästöjen sekä niiden vähentämistoimien kokonaiskartoitus kaikista merkittävistä päästölähteistä. Dioksiini- ja furaanipäästöjen kehittymiseen jatkossa voi vaikuttaa merkittävästi jätteiden ja biologisen materiaalin poltossa tapahtuvat muutokset.

3.2 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet)

Yleistä

Polysyklisissä aromaattisissa yhdisteissä on enemmän kuin yksi aromaattinen rengas. Monet PAH-yhdisteet on luokiteltu syöpää aiheuttaviksi ja ne kuuluvat pysyviin orgaanisiin yhdisteisiin. PAH-yhdisteet ovat yleensä sitoutuneina pienhiukkasiin.

YK:n kaukokulkeutumissopimukselle raportoidaan Århusin pöytäkirjan mukaisesti neljän PAH-yhdisteen summaa (PAH-4): bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(k)fluoranteeni ja indeeni (1,2,3-cd)pyreeni. EU:n EPER-ainelista (ns. Borneoff-6-(PAH)) ovat lisäksi bentso(ghi)peryleeni ja fluoranteeni.

Päästölähteet

PAH-yhdisteitä syntyy epätäydellisen palamisen yhteydessä ja niitä voi esiintyä sekä ilma-, vesi- että maaympäristössä. Ne ovat polttoaineen sisältämien hiilivetyjen pyrolyysituotteita. PAH-ilmapäästöjä voi syntyä polttoaineiden palaessa, metallien sulatuksessa, metsäpaloissa ja yleensä polttotapahtumassa. PAH-yhdisteitä on myös ajoneuvojen pakokaasuissa. PAH-yhdisteiden päästöihin vaikuttaa polttotavan, palamisen tehokkuuden ja ajomallien lisäksi mm. hiukkaserotintilaitteiden erotustehokkuus. Tyypillisiä PAH-yhdisteiden muodostumistilanteita ovat osakuorma- ja muutostilanteet sekä ylös- ja alasajot. PAH-yhdisteiden päästöjen muodostumista Suomen metsäteollisuudessa on käsitelty mm. Ojasen (2005) tekemässä kemiallisen metsäteollisuuden päästökartoituksessa.

PAH-päästöjä voi syntyä pääasiassa seuraavilla teollisuuden aloilla:

- energiantuotanto
- massa- ja paperiteollisuus, paperipainoteollisuus
- metalliteollisuus
- öljynjalostusteollisuus
- torjunta-aine-, maali- ja väriteollisuus sekä muu kemian teollisuus
- elintarviketeollisuus.

Päästöjen suuruusarvio

Suomi on raportoinut YK:n Euroopan talouskomission alaiselle kaukokulkeutussopimukselle (UNECE/CLRTAP) ja EU:n komissiolle taulukon 12 mukaiset PAH-yhdisteiden kokonaispäästöt ilmaan vuosilta 1990 - 2003.

Taulukko 12. PAH(4)-yhdisteiden kokonaispäästöt ilmaan Suomessa vuosina 1990 - 2003 (UNECE/CLRTAP-raportointi).

Vuosi	kg/a
1990	15 800
1991	15 300
1992	15 500
1993	15 700
1994	15 600
1995	16 900
1996	15 800
1997	16 100
1998	16 300
1999	15 900
2000	15 200
2001	16 300
2002	16 900
2003	16 700

Vuonna 2002 Suomen PAH(4)-päästöt ilmaan aiheutuivat taulukosta 13 ilmenevistä päästölähteistä (kansallinen inventaarioraportti UNECE/CLRTAP:lle 14.5.2004).

Taulukko 13. PAH(4)-päästöt päästölähteittäin Suomessa vuonna 2002 ja 2003 (UNECE/CLRTAP-raportointi).

Päästölähde	2002 kg/a	2003 kg/a
Energiaperäiset	16 728	16 331
Sähkön- ja lämmön tuotanto	665	772
Öljynjalostus	51	48
Metallien tuotanto	24	13
Kemikaalien tuotanto	62	47
Massan ja paperin tuotanto	317	242
Elintarvikkeiden valmistus	20	17
Muu energiaperäinen	382	110
Liikenne, josta	973	995
Henkilöautoliikenne	411	420
Pakettiautot	125	127
Raskaat ajoneuvot	437	448
Kauppa/institutionaaliset lähteet	775	782
Asuinkiinteistöt	10 815	10 612
Maa- ja metsätalouden kiinteät lähteet	1 272	1 311
Muut kiinteät lähteet	4	39
Kiinteiden polttoaineiden muunnokset	1 368	1 343
Teollisuusprosessit	335	350
Metallien tuotanto	83	94
Muut	39	43
Jätteen poltto	213	213
Yhteensä	17066*	16 681

* Vuoden 2002 päästöt laskettu uudelleen, luku poikkeaa aiemmin tilastoidusta

Energiantuotannon sekä pienpolton PAH-yhdisteiden päästöt lasketaan käyttäen EMEP/CORINAIR päästöinventaariorhjeen (EEA 2002) päästökertoimia ja laskentaperiaatteita. Öljyn polton päästökertoimet perustuvat UBA (1998) ja turpeen polton päästökertoimet KTM (1988) ohjeisiin. Aktiviteettitiedot perustuvat kattila- tai prosessikohtaisiin polttoaineen käyttötietoihin, jotka saadaan pääosin VAHTI-rekisteristä ja jotka tarkistetaan yhdensopiviksi tilastokeskuksen energiatilastojen kanssa.

Liikenteen PAH-yhdisteiden päästöt arvioidaan VTT:n LIPASTO-laskentajärjestelmän polttoaine- ja ajokilometrimäärän sekä EMEP/CORINAIR päästökertointen (EEA 2002) perusteella.

PAH-yhdisteiden päästökertoimet metallin tuotannossa perustuvat seuraaviin lähteisiin:

- raudan tuotanto, EPA 1998 (4,4 mg/t)
- koksamot, TNO 1995 (1,5 g/t)
- teräksen tuotanto, UBA 1998 (0,07 mg/t).

Yksi terästehdas raportoi PAH-päästöt VAHTI-rekisteriin.

Yksi sementtitehdas raportoi VAHTI-rekisteriin PAH-yhdisteiden päästöt.

Jätteen polton ja krematorioiden PAH-yhdisteiden päästökertoimet perustuvat seuraaviin lähteisiin:

- kotitalousjätteen poltto, OSPAR 1999 (340 mg/t)
- teollisuusjätteen poltto, EMEP/CORINAIR (20 mg/t)
- puhdistamolietteen poltto, EMEP/CORINAIR (1,5 mg/t)
- sairaalajätteen poltto, EMEP/CORINAIR (20 mg/t)
- krematoriot, OSPAR 1999 (1 mg/kg).

Vesiin kohdistuvista PAH-yhdisteiden päästöistä Suomessa ei ole tarkkaa arviota. Taulukossa 14 on esitetty Suomen ympäristökeskuksen VESKA-projektissa saatuja PAH-yhdisteiden pitoisuuksia yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden puhdistetussa jätevedessä sekä puhdistamolietteisä. Naftaleenipitoisuudet puhdistetussa jätevesissä olivat erittäin alhaisia.

Taulukko 14. VESKAI -Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoituksessa mitatut polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) pitoisuudet vuosina 2003-2004. PAH1-ryhmä = indeeni(1,2,3-cd)pyreeni ja bentso(ghi)peryleeni, PAH2-ryhmä -bentso(b)fluoranteeni ja bentso(k)fluoranteeni.

Jätevedenpuhdistamo	Liete, µg/kg k.a.					Puhdistettu jätevesi, µg/l naftaleeni maks.
	PAH1-ryhmä maks.	bentso-(k)fluoranteeni maks.	bentso-(a)pyreeni maks.	antraseeni maks.	fluoranteeni maks.	
Helsinki	270	110	210	45	720	< 0,1
Tampere	63	17	41	21	140	< 0,1
Jyväskylä	142	30	93	60	210	< 0,1
Lappeenranta	390	160	320	56	810	< 0,1
Oulu	48	15	31	25	150	< 0,1
Kemi	92	21	58	37	130	< 0,1
Joensuu	73	16	46	25	130	< 0,1
Lahti	75	21	52	45	160	< 0,1
Hyvinkää	44	15	27	5,4	61	< 0,1
Lohja	51	14	25	14	87	< 0,1
Haitaton pitoisuus²⁾	1000-3000¹⁾					2,4

¹⁾ Gawlik, B. M. & Bidoglio, G. (toimittajat). 2004. Evaluation of the relevance of organic micro-pollutants in sewage sludge. Provisional report for commenting: results of a JRC-Coordinated survey on background values.

²⁾ Arvioitu makean veden sedimentin, suspendoituneen aineen ja pintaveden haitaton pitoisuustaso sekä Euroopan komission asiantuntijaryhmän ehdottamat ympäristölaatu-normit (Draft 7th June 2004- Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC).

Taulukossa 15 on esitetty miten PAH(6)-päästöt jakaantuivat eri päästölähteisiin EU-EPER-raportoinnin perusteella vuonna 2001.

Taulukko 15. PAH(6)-päästöjen jakautuminen EU-EPER-raportoinnin perusteella ilmaan ja vesiin toimialoittain vuonna 2001.

Toiminto	PAH-päästöt ilmaan, %	PAH-päästöt veteen, %
Metalliteollisuus	35,5	38,4
Pintakäsittely	24,9	
Öljynjalostus	20,2	1,3
Orgaaniset kemikaalit	9,8	3,2
Koksaamot	3,0	2,6
Hiili	2,7	
Sementti, keraamiset tuotteet	2,3	
Energiantuotanto	0,7	2,4
Epäorgaaniset kemikaalit	0,7	
Jätteenkäsittely	0,3	0,8
Tekstiiliteollisuus		19,2
Lääketeollisuus		16,5
Epäorgaaniset kemikaalit		14,9
Elintarviketeollisuus		0,6
Yhteensä %	100	100
Yhteensä t/a	342	43

Päästöihin kohdistuvat rajoitukset ja seuranta

PAH-yhdisteiden päästöille on eräiden suurten prosessiteollisuuslaitosten ympäristöluvuissa asetettu tarkkailu- tai selvityselvoitteita.

PAH-yhdisteiden päästöjä ilmaan tarkkaillaan säännöllisesti VAHTI-rekisterin perusteella kolmella laitoksella Suomessa.

Vesiiin joutuvista PAH-yhdisteiden päästöistä ei ole tehty systemaattista inventaariota.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Suomessa on tehty inventaario vuodesta 1990 alkaen PAH(4)-yhdisteiden ilmapäästöistä (UNECE/CLRTAP). EU:lle on raportoitu PAH(6)-päästöt ilmaan vuodelta 2001 (EPER-raportointi). Inventaariossa käytettyjä päästökertoimia on vertailtu ja tarkennettu vuonna 2005 pohjoismaisena hankkeena. Ilmaan joutuvien PAH-yhdisteiden päästöjen inventaariota Suomessa erityisesti energiantuotannossa, massa- ja paperiteollisuudessa sekä metalliteollisuudessa tulisi kuitenkin edelleen tarkentaa. PAH-pitoisuuksista valikoiduissa jätevesissä tulisi myös saada lisää mittaustietoa. Tällä hetkellä mm. tiedot energiantuotannon PAH-päästöistä ilmaan ja vesiin ovat edelleen epävarmoja ja lisää analyysitietoa tarvitaan täys- ja osakuorma-ajon sekä häiriötilanteiden osalta. PAH-yhdisteiden päästöt jätevirroissa ovat myös edelleen puutteellisesti tunnettuja. PAH-yhdisteiden päästöistä ilmaan, veteen ja jätteisiin tulisi Suomessa laatia kokonaisselvitys.

3.3 Hartsihapot ja sterolit

Yleistä

Hartsihapot ja sterolit ovat luonteeltaan erilaisia kuin muut tässä esiselvityksessä käsitellyt haitalliset aineet. Ne ovat luontaisia puu- ja kasviperäisiä yhdisteitä, joita vapautuu jätevesiin puuraaka-aineesta uuttumistuotteina. Niitä esiintyy myös vesistöissä vähäisinä taustapitoisuuksina. Yhdisteet eivät ole kertyviä, mutta niiden on osoitettu aiheuttavan sekä akuutteja että subletaaleja myrkkyyvaikutuksia vesieliöissä. Sen lisäksi niillä sekä niiden muuntumis- ja hajoamistuotteilla on todettu olevan kalojen lisääntymiseen ja hormonitoimintoihin kohdistuvia vaikutuksia. Viime vuosina puunjalostusteollisuuden jätevesien haitallisuuteen liittyvät tutkimukset ovat kohdentuneet puuperäisiin uuteaineisiin, joita pidetään pääasiallisena syynä ko. jätevesien toksisuuteen. Nämä yhdisteryhmät otettiin mukaan johtuen puunjalostusteollisuuden laajuudesta Suomessa.

Hartsihapot

Hartsihapot ovat lähinnä havupuissa luontaisesti esiintyviä diterpeenirakenteisia monokarboksyylihappoja. Puun luonnollisia hartsihappoja ovat mm. palustrinihappo, levopimaarihappo ja mesabietiinihappo. Ne eivät ole vesiliukoisia, mutta liukenevat neutraaleihin non-polaarisiin liuottimiin. Hartsihappoja pidetään suhteellisen helposti hajoavina. Absorboitumisen partikkeleihin ja kiintoainekseen on osoitettu vähentävän niiden hajoamista ja biosaatavuutta. Puunjalostusteollisuuden jätevesille altistuneiden kalojen elimistöstä voi löytyä mitattavia hartsihappopitoisuuksia, mutta tutkimusten mukaan kalat pystyvät eliminoimaan näitä yhdisteitä.

Päästölähteet

Hartsihappoja joutuu vesistöihin lähinnä puunjalostusteollisuuden jätevesien mukana. Jätevesiin niitä vapautuu puuraaka-aineesta mm. kuorinnan, sellun keiton, happi-delignifikaation sekä esivalkaisun yhteydessä. Puunjalostusteollisuuden jätevesissä yleisimmin esiintyviä hartsihappoja ovat dehydroabietiinihappo, abietiinihappo, neoabietiinihappo, isopimaarihappo ja palustrinihappo. Ne voivat myös reagoida prosesseissa käytettävien klooriyhdisteiden kanssa muodostaen mm. mono- ja diklooridehydroabietiinihappoa. Hartsihappojen muuntumis- ja hajoamistuotteita syntyy prosessien sisällä, jätevesien biologisessa puhdistuksessa sekä jätevesien purkualueilla. Jätevesien purkualueilla on mitattu kohonneita hartsihappopitoisuuksia sekä vesinäytteistä, kaloista että sedimentistä.

Muut teollisuusprosessit kuin massa- ja paperiteollisuus sekä niiden jätevesipäästöt ovat hartsihappojen suhteen tuntemattomampia.

Päästöjen suuruus

Massa- ja paperiteollisuuden jätevesijakeiden sekä käsittelemättömien jätevesien hartsihappopitoisuuksien on useissa tutkimuksissa osoitettu ylittävän letaalin myrkyllisyyden tason. Raportoidut kokonaispitoisuudet käsittelemättömissä sellujätevesissä ovat vaihdelleet välillä 100 - 25 000 µg/l. Erityisen korkeita niiden on todettu olevan mekaanisen massan puhdistamattomissa jätevesissä (1 300 - 80 000 µg/l). Uudenaikaisten tehtaiden jätevesissä hartsihappopitoisuudet ovat tavalli-

sesti alle 1 000 µg/l. Myös kierrätysmassaa valmistavien tehtaiden jätevedet sisältävät hartsihappoja.

Koska mikrobiologiset prosessit hajottavat hartsihappoja, jätevesien biologinen puhdistus yleensä vähentää pitoisuuksia huomattavasti. Kloorautumattomien hartsihappojen pitoisuudet pienenevät yleensä noin 90 %:sti biologisessa puhdistusprosessissa, kloorautuneiden yhdisteiden ollessa pysyvämpiä. Aktiivilietelaitoksessa käsiteltyjen jätevesien kokonaishartsihappopitoisuuksien on todettu vaihtelevan välillä 3 - 70 µg/l. Uusimpien tehtaiden käsitellyistä jätevesistä on mitattu hartsihappopitoisuuksia välillä 1 - 2 µg/l huolimatta tuotannon moninkertaistumisesta. Jätevesien purkualueilta mitatut hartsihappopitoisuudet ovat vaihdelleet 0 - 5 µg/l.

Sterolit

Yleistä

Sterolit ovat luontaisia yhdisteitä sekä kasvien että eläinten elimistössä, jossa ne toimivat osana erilaisia säätely- ja aineenvaihduntamekanismeja. Kasvisterolit ovat yhdisteitä, jotka rakenteellisesti ja/tai toiminnallisesti muistuttavat eläinten sulkohormoneja. Steroidimolekyylissä on vähintään 8 hiiliatomin pituinen alifaattinen hiiliketju ja ainakin yksi hydroksyyli-ryhmä. Mänty-, kuusi- ja koivupuun sisältävät mm. sitosterolia, sitostanolia, kampesterolia ja stigmasterolia. Kasvisteroleista yleisin on b-sitosteroli. Se on erittäin lipofiilinen yhdiste, jota esiintyy sekä havu- että lehtipuissa. Kasvisteroleilla ja niiden muuntumistuotteilla on todettu haitallisia vaikutuksia kalojen lisääntymiseen ja hormonitoimintoihin. Luonnossa mikrobiologisten prosessien on todettu hajottavan steroleja, mutta hajoamistuotteet ovat melko tuntemattomia.

Päästölähteet

Kasvisteroleja vapautuu metsäteollisuuden prosessi- ja jätevesiin puuraaka-aineesta. Eniten niitä on löydytty koivuraaka-aineen jälkeisestä jätevedestä ja vähemmän mikäli raaka-aineena on käytetty kuusipuuta. Massa- ja paperiteollisuuden jätevesissä esiintyvät sterolit hajoavat suurelta osin biologisessa puhdistusprosessissa, mutta niitä saattaa esiintyä vielä puhdistetuissakin jätevesissä.

Myös kunnallisilla jäteveden puhdistamoilla käsiteltyjen jätevesien on osoitettu sisältävän steroleja. Muista mahdollisista päästölähteistä ei ole selkeää kuvaa.

Päästöjen suuruus

Eräiden Suomessa tehtyjen tutkimusten mukaan massa- ja paperitehtaiden puhdistetuissa jätevesissä esiintyi steroleja välillä 0,09 - 1,2 mg/l. Uudemmat tutkimukset osoittavat kuitenkin yli 90 % reduktioita kasvisteroli-pitoisuuksissa. Havupuusellusta peräisin olevien biologisesti puhdistettujen jätevesien sterolipitoisuuksiksi on mitattu 20 - 160 µg/l. Puhdistamolle tulevien jätevesien sisältämistä steroleista pääosa sitoutuu puhdistamolietteeseen.

Taulukoissa 16 - 19 on esitetty eräisiin Suomessa tehtyihin tutkimuksiin liittyviä hartsihappo- ja sterolipitoisuuksia puunjalostusteollisuuden käsittelemättömissä ja käsitellyissä jätevesissä.

Taulukko 16. Puunjalostusteollisuuden jätevesinäytteiden kokonaishartsihappo- ja sterolipitoisuuksia (mg/l) sekä myrkyllisyydestien (valobakteeritesti, levätesti sekä seeprakalan mäti- ja poikastestit) perusteella samoille jätevesinäytteille lasketut toksisuusindeksi-arvot (TI). TI-arvon vaihteluväli 0,0 (ei toksinen) - 1,0 (toksinen) (Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja -sarja A 189, 1994).

	Hartsihapot	Sterolit	TI
Tehdas 1			
Konv. valkaisuun jätevesi (mänty)	1,4	0,04	0,88
ECF- valkaisuun jätevesi (koivu) (22.5)	0,8	0,3	0,88
ECF- valkaisuun jätevesi (koivu) (13.7)	0,5	0,61	0,75
ECF- valkaisuun jätevesi (mänty)	0,4	0,02	0,50
TCF- valkaisuun jätevesi, otsoni (koivu)	0,1	0,68	0,63
TCF-valkaisuun jätevesi, otsoni (mänty)	0,2	0,03	0,69
Vesistöön menevä jätevesi (30.4)	2,4	0,22	0,06
Vesistöön menevä jätevesi (13.7)	0,1	0,4	0,13
Vesistöön menevä jätevesi (6.8)	0,2	0,02	0,00
Vesistöön menevä jätevesi (16.8)	0,1	0,00	0,00
Tehdas 2			
TCF-valkaisuun jätevesi, peroksidi (tasauksen jälkeen)	5,5	3,42	0,56
TCF-valkaisuun jätevesi, peroksidi (aktiivilietelaitoksen jälkeen)	0	0	0,00
TCF- valkaisuun jätevesi, peroksidi (purku vesistöön)	0	0,21	0,00
ECF-valkaisuun jätevesi (tasauksen jälkeen)	3,4	1,06	0,56
ECF-valkaisuun jätevesi (aktiivilietelaitoksen jälkeen)	0	0,05	0,00
ECF-valkaisuun jätevesi (purku vesistöön)	0	0	0,00

Taulukko 17. Rasvahappojen, hartsihappojen ja sterolien pitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) vesifaasissa ja kiintoaineissa ennen käsittelyä aktiivilietelaitoksessa ja ulos tulevassa jätevedessä (Kostamo ym. 2004).

	Tehdas A ¹⁾		Tehdas B ²⁾		Tehdas C ³⁾	
	Vesi	Kiintoaine	Vesi	Kiintoaine	Vesi	Kiintoaine
Rasvahapot (sisään)	4851	1182	757	16514	5540	15690
Rasvahapot (ulos)	78	64	64	354	92 (82) ⁴⁾	4563 (318)
Hartsihapot (sisään)	2259	320	7853	30653	11598	24088
Hartsihapot (ulos)	1,5	9	9,1	29	39 (18)	2034 (147)
Sterolit (sisään)	1055	770	131	2830	192	5422
Sterolit (ulos)	4,4	17	2,3	47	11 (4,5)	1294 (56)

¹⁾ sulfaattisellutehdas, ECF-valkaisu

²⁾ mekaanista massaa (TMP, PGW) ja paperia tuottava integraatti

³⁾ sulfaattisellua, mekaanista massaa (TMP, PGW) ja paperia tuottava integraatti, TCF-valkaisu

⁴⁾ suluissa olevat konsentraatiot 3 kuukautta viherlipeätestin jälkeen

Taulukko 18. Hajonneiden tai muuntuneiden sekä lietteeseen adsorboituneiden uuteaineiden osuudet, % (Kostamo ym. 2004).

	Hajonnut tai muuntunut			Adsorboitunut		
	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C
Primäärikäsittely						
Rasvahapot	37	33	82	6,4	17	2,1
Hartsihapot	59	13	78	3,9	34	4,5
Sterolit	21	51	76	4,0	15	2,4
Skualeeni	21	0	0	4,6	43	0
Triterpenyylialkoholit	0,8	-	-	14	-	-
Sekundäärikäsittely						
Rasvahapot	51	76	72	44	22	6,4
Hartsihapot	92	99	92	7,0	1,1	2,4
Sterolit	61	79	70	37	19	7,3
Skualeeni	72	56	0	22	30	0
Triterpenyylialkoholit	35	-	-	64	-	-

Taulukkoon 19 on koottu taulukoissa 16 ja 17 mainitun tehtaan A aktiivilietelaitokselle johdettuja ja sieltä vesistöön joutuneiden orgaanisten yhdisteiden päästöjen määriä sellutonna kohti sekä niiden pohjalta lasketut poistotehokkuudet. Puhdistamolle johdetaan orgaanisia aineita kuorimolta ja tuotantoprosessista.

Taulukko 19. Uuteaineiden käsittelyn tehokkuus sulfaattisellutehtaan aktiivilietelaitoksella (Kostamo ym. 2004).

	Käsittelyyn menevä päästö, g/t _s	Käsittelystä tuleva päästö, g/t _s	Erotustehokkuus, %
Hartsihappo	283	0,43	99,9
Rasvahappo	249	6,0	97,6
Sterolit	100	0,87	99,1
Triterpenyylialkoholi	119	2,8	97,7

Päästölähteet

- Puunjalostusteollisuus
- Kuorimon jätevedet
- Likaislahdevedet
- Yhdyskuntajätevedet

Päästöjen suuruusarvio

Tietoja hartsihappo- ja sterolipäästöjen suuruusluokasta on saatavilla melko vähän. Mittaukset perustuvat useimmiten tapauskohtaisiin tutkimustuloksiin. Vain yksi vajaan 500 000 t sellua vuodessa tuottava tehdas on ilmoittanut hartsihappopäästöksi 2,74 kg/a

Saatavilla olevan tiedon perusteella voidaan todeta mm. seuraavaa:

- Aktiivilietelaitos poistaa tavallisesti yli 90 % jätevesien puuperäisistä uuteaineista, jossa ne hajoavat, muuntuvat ja adsorboituvat lietteeseen.
- Biologisen puhdistusprosessin ongelmana saattaa olla hartsihappoja hajottavien mikrobilajien vähäisyys
- Alhainen lämpötila saattaa häiritä mikrobiologista hajotustoimintaa
- Prosessi on herkkä pH-vaihteluille
- 74 - 99 % uuteainepäästöistä tapahtuu partikkelien mukana.
- Sterolit ovat poistettavissa lähes kokonaan adsorboimalla talkkiin
- Talkki ei kuitenkaan adsorboi hartsihappoja.

Tiedon puutteet

Hartsihappojen ja sterolien esiintymistä ja vaikutuksia on tutkittu monissa pääosin metsäteollisuuden jätevesiin liittyvissä kansallisissa ja kansainvälisissä tutkimusprojekteissa ja selvityksissä. Tuloksia on käytettävissä tehtaiden jätevesillä ja purkualueilla tehdyistä tutkimuksista, jätevesi- ja puhdasainekokeista laboratorio-olosuhteissa sekä malliekosysteemikokeista. Järjestelmällistä seuranta uuteaineiden päästöistä tai pitoisuuksista purkualueilla ei kuitenkaan ole toteutettu.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Hartsihapot ja sterolit ovat luonnontuotteita, joita kuitenkin esiintyy konsentroituneessa muodossa sekä jätevesissä että jätevesien lähipurkualueilla. Viimeaikaisten tutkimusten mukaan ne ovat biohajoavia ja jätevesien biologinen puhdistus poistaa suurimman osan näistä puun uuteaineista. Verrattuna muihin POP-yhdisteisiin hartsihappojen ja sterolien ympäristöriskiä voidaan Suomessa pitää melko vähäisenä. Syytä on kuitenkin seurata näihin yhdisteisiin kohdistuvaa tutkimusta, sillä mahdollisia lisääntymis- ja hormonihäiriöitä ei voida pitää merkityksettöminä. Päästötasojen selvittämiseksi suositeltavaa olisi tehdä laajempi metsäteollisuuden jätevesipäästöjen hartsihappo- ja sterolipitoisuuksiin kohdistuva kartointus, johon liittyy myös pitoisuuksien selvittäminen purkualueilla.

3.4 Polyklooratut bifenyylit (PCB)

Yleistä

Polykloorattuja bifenyylejä (PCB-yhdisteet) on olemassa 209 kongeneeria, joista kaupallisissa tuotteissa on ollut käytössä 103 kongeneeria. Tuotteet voivat sisältää epäpuhtauksina muun muassa polykloorattuja dibentsodioksiineja, dibentsofuraaneja ja naftaleeneja. PCB-yhdisteet tuotiin markkinoille 1929 USA:ssa, Japanissa, Itä- ja Länsi-Euroopassa sekä Neuvostoliitossa. Niiden pääasiallisena käyttö-

kohteena ovat olleet kondensaattorit ja muuntajat, mutta niitä on käytetty myös esimerkiksi saumausmassoissa ja hydraulikkaöljyissä. Suomessa PCB-yhdisteitä käytettiin vuonna 1969 yhteensä noin 240 tonnia. 1970-luvulla PCB-yhdisteiden haittoihin kiinnitettiin jo huomiota ja käyttö alkoi vähetä. Vielä vuonna 1983 Suomessa oli kuitenkin PCB-yhdisteitä muuntajissa 250 tonnia ja kondensaattoreissa 1 800 tonnia. PCB:n ja niitä sisältävien tuotteiden valmistus, maahantuonti, myynti tai luovutus kiellettiin Suomessa vuoden 1990 alussa. Lisäksi PCB:tä sisältävät muuntajat ja vähintään yhden kvar:n kondensaattorit tuli poistaa käytöstä vuoden 1995 loppuun mennessä (VNp 1071/89). Vanhaa rakennuskantaa korjattaessa on tullut ilmi myös PCB-pitoisten saumausmassojen olemassaolo vanhojen lämpöikkunoiden tiivistäineina.

Päästölähteet

PCB-yhdisteitä vapautuu ympäristöön erilaisten poltto- ja kaasutustekniikoiden käytön seurauksena; suurin yksittäinen päästölähde on jätteiden poltto. Suomessa kaksi jätteidenpolttolaitosta ilmoittaa tietoja PCB-päästömääristä ilmaan VAHTI-rekisteriin.

Lisäksi yhdisteitä voi päästä ympäristöön vanhoista käytöstä poistetuista muuntajista ja kondensaattoreista, vaikka näiden käyttö olisi pitänyt lopettaa viimeistään vuonna 1994.

PCB-päästöjä vapautuu ilmaan myös liikenteestä, polttomoottoreissa tapahtuvan epätäydellisen palamisen seurauksena. Samoin kierrätettyjen voitelu- ja hydraulikkaöljyjen sisältämää PCB:tä löytyy mitattavissa olevia määriä jäteöljyistä.

Massa- ja paperiteollisuuden jätevesissä on aiempina vuosina havaittu pieniä määriä PCB-yhdisteitä. Metsäteollisuuden polttoprosesseissa voi myös muodostua PCB-yhdisteitä samanlaisissa olosuhteissa kuin dioksiineja ja furaanejakin, esim. DeNovo -synteesin kautta hiilestä ja kloorista kontaktissa partikkelituhkan kanssa (Dyke, 1998). Myös orgaanisen kemianteollisuuden on todettu voivan tuottaa PCB-yhdisteiden päästöjä ilmaan ja vesiin. Tekstiiliteollisuuden prosesseista voi myös joutua jätevesiin pieniä määriä PCB:tä. Homeenesto- ja säilöntäaineina ulkomailla valmistetuissa tekstiileissä saattaa esiintyä PCB-yhdisteitä. Tätä kautta joutuu jätteeksi päätyvien tekstiilien mukana kaatopaikoille myös PCB:tä. Erityisesti luonnonkuitujen käsittelyssä syntyy pieniä määriä PCB:tä, kuten myös muita orgaanisia klooriyhdisteitä. (Tekstiili- ja vaatetusteollisuus ry., http://www.finatex.fi/html/pdf/TY_kalvot.pdf)

Päästöjen suuruusarvio

VAHTI -järjestelmästä saatavan tiedon perusteella PCB-yhdisteiden ilmapäästöt Suomessa vuonna 2003 olivat yhteensä 204 g. Päästöistä vesistöihin ei tietokannassa ole tietoja.

Rannikko- ja sisävesien PCB-pitoisuuksia on kartoitettu Suomessa (mm. Nakari ym. 2004, Herve ym. 2000). Suomenlahdella PCB:n sedimentaatio on 0,0045 - 0,015 µg/m²/d.

Viimeisimpien tietojen mukaan tarkastelujaksolla vuosina 2000 - 2003 PCB-yhdisteiden pitoisuudet vesieliöstössä ovat pysyneet pääosin ennallaan edelliseen tarkastelujaksoon (v. 1997 - 1999) verrattuna (Nakari ym. 2004). Ruotsissa tehdyn kartoituksen (Umeå universitet 2004) perusteella saatiin taulukoissa 20 ja 21 esitettyjä tuloksia PCB:n päästömääristä eri lähteistä.

Taulukko 20. PCB-päästöt (vuosittain 2000-luvun alussa ja eri vuosina yhteensä) Ruotsissa (Umeå universitet 2004).

	PCB –päästöt Ruotsissa									
	Ilmapäästöt		Vesi/sedimentti		Maaperä		Jäännöstuotteet/ kaatopaikat		Tuotteet	
	Yht.		Yht.		Yht.		Yht.		Yht.	
	g/a	kg	g/a	kg	g/a	kg	g/a	kg	g/a	kg
Kem.teollisuus	0,001	-	0,3	-	-	-	1,2	-	-	-
Polttoperäiset	370-1100	-	-	-	-	-	4000-11000	50-90	-	-
Metsäteollisuus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Met.teollisuus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Muut	-	-	9	-	-	-	6000-20000	200-400	-	-

Taulukko 21. Polttoperäiset PCB-päästöt Ruotsissa 2000-luvun alussa (Umeå universitet 2004).

	Polttoperäiset PCB-päästöt Ruotsissa	
	Ilmapäästöt, g/a	Tuhka/Kuona, g/a
Kotitalousjäte	60	3000-4000
Ongelmajäte	7-60	-
Krematoriot	-	-
Biojätteen suurimittakaavainen poltto	-	1000-7000
Fossiliset polttoaineet	-	-
Biojätteiden poltto kotitalouksissa	0,01-1	0,00001-0,001
Backyard burning	-	-
Tulipalot	-	-
Kaatopaikkapalot	300-1000	-
Yhteensä	370-1100	4000-11000

Tiedon puutteet

PCB:n rikastumisesta kierrätystuotteissa (paperi, ym.) saattaa vähitellen muodostua kasvava ongelma. Tarkkaa tutkimustietoa rikastumisesta kierrätettyjen raaka-aineiden ja materiaalien osalta on varsin vähän saatavilla. Samoin teollisuuden päästöistä vesiin saatavat tiedot PCB-yhdisteistä ovat niukkoja. Metsäteollisuudelle ei ole annettu PCB-päästöjä koskevia mittaus- tai seurantavelvoitteita. Orgaanisen kemianteollisuuden prosessipäästöjen osalta tietoa on vähän saatavilla niin ilma- kuin vesistö-päästöjenkin osalta.

Vesistötutkimuksissa erityisesti simpukkaseurannoissa muutamilla havaintopaikoilla on havaittu jopa nousevia trendejä PCB-pitoisuuksissa sedimenttien osalta. Päästöalue on onnistuttu simpukkakokeissa rajaamaan melko pienelle alueelle, kuitenkin varsinaisia päästölähteitä ja kuormittajia ei ilman lisätutkimuksia ole ollut mahdollista määrittää (Herve ym. 2000).

Ilmapäästöjen osalla VAHTI-tietokannassa on huomattavaa vaihtelua päästömäärissä eri vuosien välillä.

Tekstiiliteollisuuden osalta orgaanisten klooriyhdisteiden päästötietoja ei ole saatavilla.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Suomen PCB-päästöjen kokonaisarvio on edelleen puutteellinen. Tarkennettua päästötietoa tulisi saada tekstiiliteollisuuden ja mahdollisesti orgaanisen kemian teollisuuden PCB-päästöistä ilmaan ja veteen sekä erityisesti PCB:n määristä jäte-
virroissa (erityisesti tuhkat ja kuonat).

3.5 Pentakloorifenoli (PCP)

Yleistä

Kloorifenolit ovat myrkyllisiä sekä kasveille, eläimille että ihmisille. Niitä käytettiin 1930-luvulta 1980-luvulle puutavaran sinistymisen estämiseen sahoilla. Esimerkiksi sinistymisenestoaine "KY5" sisälsi 5 - 10 % pentakloorifenolia. Ainetta käytettiin arviolta 300 suurella ja 10 000 pienellä sahalla ympäri Suomea. Lisäksi kaatopaikkojen suotovesistä on analysoitu pentakloorifenoleja. (<http://www.jatelaitosyhdistys.fi/katsaus2.pdf>).

Kloorifenolien hajoaminen luonnossa on erittäin hidasta ja lopulta ne kertyvät vesistöjen pohjalle ja maaperään. Suomessa on satoja vanhoja saha-alueita, jotka ovat "KY5"-sinistymisenestoaineen saastuttamia. "KY5":n käyttö kiellettiin kokonaan vasta vuonna 1989. Pentakloorifenolien epäpuhtauksina esiintyy myös pieniä määriä dioksiineja.

Päästölähteet

Pentakloorifenoleja on aiemmin käytetty lähinnä sahoilla sinistymisenestoaineena. Nykyisin ainetta käytetään kansainvälisesti jonkin verran maali-, muovi-, tekstiili-, ym. teollisuudessa (Suomessa käyttö on kielletty). EU:n alueella pentakloorifenoleja ei valmisteta, vaan käytettävät aineet tuotetaan EU:n ulkopuolisissa maissa.

Hitaan hajoamisensa takia pentakloorifenoleja on sahalaitosten alueilla kertynyt maaperään ja pohjavesiin. 1980-luvun lopun jälkeen pentakloorifenolia ei ole käytetty puun kyllästysaineena Suomessa. PCP-ilmapäästöjä syntyy pieniä määriä kansallisella tasolla mm. jätteenpolttoprosesseissa.

Pentakloorifenolin käyttö kiellettiin Suomessa vuonna 1989. Pentakloorifenolipäästöt vesiin on kielletty valtioneuvoston päätöksellä 363/94. Päästöistä vesiin ei ole kuitenkaan saatavilla tarkkoja tietoja. Pentakloorifenolipäästöjä ilmaan voi teoriassa syntyä puuperäisiä aineita poltettaessa. EU-EPER-raportoinnin kynnyсарvo pentakloorifenoleiden ilmapäästöille on 10 kg/a, mutta yksikään laitos Suomessa ei ole raportoinut pentakloorifenolipäästöistä. EU:n EPER-raportoinnissa pentakloorifenolipäästöjä raportoitiiin koko EU:n alueella vuodelta 2001 ai-noastaan ilmaan päästölähteenä metalliteollisuus.

Päästöjen suuruusarvio

Ilmapäästöinä pentakloorifenoleja vapautuu Suomessa vuosittain muutamia kiloja vuodessa. VAHTI-järjestelmässä kaksi jätteenpolttolaitosta ilmoittaa pentakloorifenoleiden päästöt vuosittain. Päästöistä vesiin ei ole saatavilla tarkkoja tietoja.

Taulukossa 22 on esitetty pentakloorifenolien pitoisuustasoja yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä SYKEN teollisuus- ja kuluttajakemikaaleja selvittäneessä VESKA-projektissa saatujen tulosten pohjalta. Mitatut pitoisuudet olivat yleisesti ottaen hyvin alhaisia, joskin muutamalla paikkakunnalla havaittiin lievästi kohonneita pitoisuuksia. Marttisen ym. (2000) tekemässä 60 kaatopaikan puhdistamattomien suotovesien kartoituksessa pentakloorifenolin keskipitoisuus ylitti haitattoman pitoisuustason, joten monilta kaatopaikoilta suotautuu edelleen merkittäviä määriä pentakloorifenolia (taulukko 32).

Tiedon puutteet

Pentakloorifenolien käytön loputtua Suomessa vuonna 1989 on löydetty satoja saastuneita maa- ja pohjavesialueita, joiden alueilta yhdisteitä voi edelleen kulkeutua vesistöihin. Osa saha-alueista on kunnostettu ja osalle on laadittu kunnostussuunnitelmat, mutta tarkkaa tietoa puhdistamattomien alueiden määrästä ei ole. Tietoja metsäteollisuuden polttoprosessien pentakloorifenolipäästöjen suuruudesta ei ole, joskin ne voidaan olettaa vähäisiksi.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Suomessa pentakloorifenolin kulkeutuminen ympäristöön on vähentynyt merkittävästi viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana. Mittaustietoa kaatopaikkojen suotovesipäästöistä ja erityisesti metalli- ja metsäteollisuuden pentakloorifenolipäästöistä ilmaan tulisi kuitenkin täydentää.

3.6 Polyklooratut dibentsotiofeenit (PCDT)

Yleistä

Polyklooratut dibentsotiofeenit (PCDT) ovat rakenteeltaan dioksiinien ja furaanien kaltaisia kolmirenkaisia yhdisteitä, joissa kahden bentseenirenkaan välisessä viisijäsenisessä hiilirenkaassa yksi hiili on korvautunut rikkiatomilla. Dibentsotiofeenejä muodostuu dioksiineista ja furaaneista rikin läsnä ollessa. Polyklooratuilla dibentsotiofeeneillä voi olla 135 eri kongeneeria ja ne luetaan POP-yhdisteisiin. Haitallisuutensa ja myrkyvaikutustensa osalta dibentsotiofeenit on todettu vähemmän myrkylliseksi kuin TCDD-yhdisteet, mutta myrkyllisemmäksi verrattuna PCDD/F-yhdisteisiin (Pawel ym. 2004). On huomattava, että saatavilla olevat tiedot ovat vielä hajanaisia ja puutteellisia.

Päästölähteet

Pääasialliset dibentsotiofeenien päästölähteet ympäristöön ovat yhdyskunta- ja ongelmajätteen poltto sekä teollisuuden polttoprosessit. Tunnettuja lähteitä ovat myös PCB-yhdisteitä sisältävän jätteen poltto ja romumetallien uusiokäyttöön tähtäävät prosessit.

On myös useita potentiaalisia dibentsotiofeenien päästölähteitä, kuten autojen pakokaasut, puun poltto, öljy- ja kaasulämmitys (rikkipitoiset polttoaineet), PCB:n valmistus, triklooribentseenisulfonaatit ja puhdistamolietteen. Yhdisteitä on löydetty myös voimalaitosten lentotuhkasta ja hulevesistä. Kivihiilibitumitervan ja olefiinien valmistusprosessien sivutuotteena syntyvän naftaleenin epäpuh-

tautena esiintyy myös dibentsotiofeenejä (GDCh 1989). Tietoa näiden prosessien päästöistä ei kuitenkaan ole saatavilla.

Tiedon puutteet

Polykloorattujen dibentsotiofeenien päästöistä, pitoisuuksista ympäristössä ja ympäristövaikutuksista on saatavilla tietoa hyvin niukasti.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Polykloorattujen dibentsotiofeenien ympäristövaikutukset, päästölähteet ja pitoisuudet ympäristössä tulisi systemaattisesti selvittää kansainvälisenä yhteishankkeena. Kansainvälisen evaluaation perusteella (esim. UNECE) tulisi määrittää ne jatkotoimenpiteet, joita tarvitaan kansallisella tasolla.

3.7 Heksaklooributadieeni (HCBD)

Yleistä

Heksaklooributadieenia (perklooributadieeni, HCBD, CAS-No: 87-68-3) käytetään kumin seosaineiden valmistukseen sekä kumin liuottimena, voiteluaineiden valmistusprosesseissa, lämmönsiirtoaineena ja hydrauliiikkanesteinä sekä maali-, muovi ja tekstiiliteollisuudessa ja muilla kemianteollisuuden aloilla liuottimena. Heksaklooributadieenin käyttäytyminen maaympäristössä on edelleen puutteellisesti tunnettu. Heksaklooributadieeni kertyy kaloihin ja simpukoihin. HCBD on luokiteltu syöpävaaralliseksi aineeksi. Yhdiste poistuu nopeasti elimistöstä, mutta sen hajoamistuotteiden on todettu kerääntyvän rasvakudokseen. (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, USA 1994)

Päästölähteet

Heksaklooributadieenin päästölähteinä mainitaan kirjallisuudessa kloorattujen hiilivetyjen, kuten hiilitetrakloridi, tetrakloori- ja trikloorietyleenin tuotanto, joissa sitä syntyy sivutuotteena. Teollisessa mittakaavassa sitä on tuotettu ainakin Saksassa ja käyttöä on ollut Euroopan valtioista ainakin Ranskassa, Kreikassa, Italiassa ja Espanjassa (IARC1979; NTP 1991). Heksaklooributadieenia ei tiettävästi synny energiantuotannon jätevesiprosesseissa. Metsäteollisuus ei käytä eikä tuota heksaklooributadieenia.

Päästöjen suuruusarvio

Heksaklooributadieenin päästöistä ei ole minkäänlaisia tietoja VAHTI-tietokannassa. Myöskään muita päästölähteitä ei ole yksilöity. EU-EPER-raportoinnissa heksaklooributadieenipäästöjä raportoitiin EU-tasolla vain orgaanisten kemikaalien valmistuksesta vesiin. Heksaklooributadieenin päästöt vesiin ja yleiseen vieraan on Suomessa kielletty valtioneuvoston päätöksellä eräiden ympäristölle tai terveydelle vaarallisten aineiden johtamisesta vesiin 19.5.1994/363.

Taulukossa 22 on esitetty heksaklooributadieenin pitoisuustasoja yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä SYKEN Teollisuus- ja kuluttajakemikaaleja selvittäneessä VESKA-projektissa saatujen tulosten pohjalta. Merkittävästi kohonneita pitoisuuksia kartoituksessa ei havaittu.

Taulukko 22. VESKAI– Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoituksessa mitatut heksaklooributadieenin(HCBD) ja pentakloorifenolin (PCP) pitoisuudet vuosina 2003-2004.

Jätevedenpuhdistamo	Puhdistettu jätevesi ng/l	
	heksakloori-butadieeni	pentakloorifenoli
Helsinki	0,026	<20
Tampere	0,013	32
Jyväskylä	0,011	45
Lappeenranta	0,015	41
Oulu	<0,04	39
Kemi	<0,04	<20
Joensuu	<0,04	<20
Lahti	<0,04	<20
Hyvinkää	0,01	<20
Lohja	<0,04	<20
¹⁾	50	220

¹⁾ Arvioitu pintaveden haitaton pitoisuustaso ja Euroopan komission asiantuntijaryhmän ehdottamat ympäristölaatu- ja päästönormit (Draft 7th June 2004- Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC).

Tiedon puutteet

Heksaklooributadieenin päästöistä Suomessa ei juuri ole mittaustuloksia, mutta ne voidaan olettaa hyvin vähäisiksi.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Suomessa ei ole tunnistettu heksaklooributadieenin merkittäviä päästölähteitä eikä merkittäviä heksaklooributadieenin päästöjä Suomessa esiintyne.

3.8 Heksaklooribentseeni (HCB)

Yleistä

Heksaklooribentseeni (HCB) tuli markkinoille vuonna 1945. Sitä on käytetty peit-
tausaineena kasvitautien torjunnassa ja lähtöaineena kemikaalien valmistukses-
sa. HCB:tä on käytetty esimerkiksi liuottimina maali- ja muoviteollisuudessa sekä
muilla kemian-, tekstiili- ja metalliteollisuuden aloilla ja mm. fungisidina, puun-
suojausaineena ja paperin impregnoinnissa. Heksaklooribentseeniä muodostuu
myös sivutuotteena valmistettaessa klooria, suolahappoa ja muita klooripitoisia
teollisuuskemikaaleja. Ruotsissa (Umeå universitet 2004) on todettu, että HCB:tä
voi muodostua lisäksi jätteenpolton yhteydessä tai kloorialkaliteollisuuden ja puun-
kylästyksaineiden valmistuksen jätevesissä. Vuosina 1978 - 1981 sitä valmistettiin
maailmanlaajuisesti vuosittain noin 10 000 tonnia. Sivutuotteista tulevan määrän
on arvioitu vuosittain olleen vielä suurempi. Heksaklooribentseenin käyttö on
kielletty useissa maissa. Lisäksi joissakin maissa sen käyttöä on rajoitettu. Suo-
messä HCB:n käyttö torjunta-aineena kiellettiin vuonna 1996. HCB:tä sisältävien
tuotteiden ja HCB:llä käsiteltyjen tuotteiden tuonti ja vienti Suomen markkinoille
ja ulkomaille on ollut kiellettyä 1.9.2002 lähtien. HCB:tä käytetään yhä Kiinassa ja
Venäjällä kemiallisena apuaineena.

Heksaklooribentseenin on eläinkokeissa todettu olevan syöpävaarallista ja vaikuttavan muun muassa maksaan, keuhkoihin, munuaisiin, kilpirauhasiin, lisääntymiselimiin sekä hermostoon ja immunologisiin systeemeihin. Heksaklooribentseeni liukenee erittäin niukasti veteen (vesiliukoisuus on 0,01 - 0,04 mg/l). Se on ympäristössä erittäin pysyvä yhdiste. Puoliintumisajaksi on arvioitu maaperässä aerobisissa olosuhteissa noin kolme vuotta ja anaerobisissa olosuhteissa noin 23 vuotta. Haihtuminen ja sitoutuminen sedimenttiin ovat heksaklooribentseenin pääasialliset häviämistiet vedestä. Heksaklooribentseeni on erittäin kertyvää (log K_{ow} -arvo 3,0 - 6,4). Kokeellisesti mitatuiksi BCF-arvoiksi on saatu kaloille 22 000. Kertymistä voi tapahtua joko suoraan tai ravintoverkon kautta. Heksaklooribentseeni on erittäin myrkyllistä vesieliöille.

Ilmassa HCB:tä voi esiintyä sekä kaasufaasissa että partikkeleihin sitoutuneena (Umeå universitet 2004). Ilman epäpuhtausmittaukset ovat osoittaneet, että kaasufaasi on normaalisti dominoivampi. Kaasufaasin osuus kasvaa lämpötilan noustessa sekä suspendoituneiden partikkeleiden kokonaismäärän osuuden vähentyessä. Koska HCB on hydrofobinen, se ei laskeudu sadeveden mukana paitsi siinä tapauksessa, että yhdiste absorboituu ilman mukana kulkeviin hiukkasiin. Jos HCB ei laskeudu veden mukana, niin atmosfäärinen kulkeutuminen on tärkeä siirtymismekanismi HCB:lle. Suuria samankaltaisuuksia on havaittavissa myös PCB:lle.

HCB:n hydrofobisen luonteen ja korkean oktanoli/vesi jakaantumiskvotientin vuoksi HCB:llä on suurempi taipumus sitoutua maahan ja sedimenttiin kuin jäädä pintaveteen tai pohjaveteen (Umeå universitet 2004). HCB:n siirtyminen pohjaveteen kestää pitkään ja muuntuu maan ominaisuuksien mukaan. HCB:llä on myös taipumus sitoutua voimakkaasti maahan, jossa on korkea pitoisuus orgaanista materiaalia.

Päästölähteet

Suomessa heksaklooribentseenipäästöjä ilmaan vuosina 2001 - 2003 on raportoitu epäorgaanisesta kemianteollisuudesta 8,19 kg, 2,48 kg ja 0,46 kg. HCB-päästöjä veteen on raportoitu vuosina 2001 - 2002 kaatopaikoilta 0,02 kg ja 0,02 kg. Suomessa heksaklooribentseenipäästöjä ei syntyne energiantuotannossa eikä metsäteollisuus ilmoituksensa mukaan käytä taikka tuota prosesseissaan heksaklooribentseeniä (Vahti 2003, Saarinen ym. 2004).

Teollisuuden EPER- ja PRTR-rekistereiden raportointikynnys heksaklooribentseenipäästöille ilmaan on 10 kg/a ja veteen 1 kg/a (EPER 2000 ja PRTR 1996). EU:n EPER-raportoinnissa (vuoden 2001 päästöt) kaikki HCB-päästöt suoraan vesiin tulivat orgaanisten kemikaalien valmistuksesta ja päästöt ilmaan metalliteollisuudesta.

Päästöjen suuruusarvio

Heksaklooribentseenipäästöt kemianteollisuudesta Suomessa ovat vähentyneet viime vuosina olennaisesti. Suomessa ei ole HCB:ä valmistavaa teollisuutta. Heksaklooribentseenin päästöt vesiin ja yleiseen viemäriin on kielletty valtioneuvoston päätöksellä eräiden ympäristölle tai terveydelle vaarallisten aineiden johtamisesta vesiin 19.5.1994/363. HCB:n pitoisuuksia yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä sekä vastaanottavassa vesiympäristössä on kartoitettu VESKA-projektissa 2004 ja 2005 (taulukko 23). Merkittävästi kohonneita HCB-pitoisuuksia ei tässä kartoituksessa havaittu. Kaatopaikkojen suotovesissä on kuitenkin aiemmin havaittu merkittävästi kohonneita heksaklooribentseenin pitoisuuksia (Marttinen ym. 2000, taulukko 32).

Taulukko 23. VESKAI – Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoituksessa mitatut heksaklooribentseenin (HCB) pitoisuudet vuosina 2003 - 2004. k.a. = kuiva-aine, t.p. = tuorepaino. Sedimenttitulokset normeerattu 10 % orgaanisen hiilen pitoisuuteen, paitsi tulokset alle määrittämissä rajoissa.

Jätevedenpuhdistamo	Puhdistettu jätevesi, µg/lmaks	Pintavesi, µg/l	Sedimentti, mg/kg k.a.	Kala, mg/kg t.p.
Helsinki	0,00016	0,00011	<0,01	0,00011
Tampere	<0,00008	<0,00008	<0,01	0,00013
Jyväskylä	<0,00008	<0,00008	<0,01	-
Lappeenranta	<0,00008	<0,00008	<0,01	0,00008
Oulu	<0,00008	<0,00008	<0,01	0,00014
Kemi	<0,00008	<0,00008	<0,01	0,00011
Joensuu	<0,00008	<0,00008	<0,01	-
Lahti	<0,00008	<0,00008	<0,01	0,00018
Hyvinkää	<0,00008	<0,00008	<0,01	-
Lohja	<0,00008	<0,00008	<0,01	0,00013
Pori	-	0,00010	<0,01	0,00041
Kotka	-	-	<0,01	0,00010
Äänekoski	-	-	<0,01	-
Arvioitu haitaton pitoisuus¹⁾		0,0004	0,0169	0,0167

¹⁾ Arvioitu makeanveden sedimentin, suspendoituneen aineen ja pintaveden haitaton pitoisuustaso sekä Euroopan komission asiantuntijaryhmän ehdottamat ympäristölaatu- ja päästönormit (Draft 7th June 2004- Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC).

Ruotsissa tehdyn tutkimuksen (Umeå universitet 2004) perusteella saatiin taulukoissa 24 ja 25 esitetyjä tuloksia HCB:n päästömääristä eri lähteistä.

Taulukko 24. HCB-päästöt Ruotsissa (Umeå universitet 2004).

	HCB-päästöt Ruotsissa									
	Ilmapäästöt		Vesi/sedimentti		Maaperä		Jäännöstuotteet/ kaatopaikat		Tuotteet	
	Yht.		Yht.		Yht.		Yht.		Yht.	
	g/a	kg	g/a	kg	g/a	kg	g/a	kg	g/a	kg
Kem.teollisuus	12400	-	50	30-80	-	-	15	30-120	-	-
Polttoperäiset	1000-30000	-	-	-	-	-	620-6000	6-600	-	-
Metsäteollisuus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Met.teollisuus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Muut			90				2000-20000	20-300		

Taulukko 25. Polttoperäiset HCB-päästöt Ruotsissa (Umeå universitet 2004).

	Polttoperäiset HCB-päästöt Ruotsissa	
	Ilmapäästöt, kg/a	Tuhka/Kuona, g/a
Kotitalousjäte	1-30	600-6000
Ongelmajäte	-	-
Krematoriot	-	-
Biojätteen suurimittakaavainen poltto	-	20
Fossiiliset polttoaineet	-	-
Biojätteiden poltto kotitalouksissa	-	-
Tulipalot	-	-
Kaatopaikkapalot	-	-
Yhteensä	1-30	620-6000

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Teollisuuden heksaklooribentseenin päästöjä on Suomessa vähennetty viime vuosina. Kokonaiskuva Suomen heksaklooribentseenin päästöistä ilmaan, veteen ja jätteisiin tulisi kuitenkin kartoittaa mm. Tukholman POP-sopimuksen edellyttämällä tavalla.

3.9 Polybromatut difenyylieetterit (PBDE) ja muut bromatut palonestoaineet

Yleistä

Bromatut palonestoaineet ovat bromia sisältävä orgaaninen kemikaaliryhmä, joka koostuu sadoista bromia sisältävistä palamisen estoon käytettävistä rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan erilaisista yhdisteistä. 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, Peltola ja Ylä-Mononen 2001). 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 hermo- ja kehityshäiriöitä sekä syöpää aiheuttaviksi. Useiden ryhmän kemikaalien ympäristö- ja terveysvaikutusten tutkiminen ja tutkimukseen tarvittavan laboratorioanalytiikan kehittäminen on kesken. 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 tiedettyihin polykloorattuihin bifenyyleihin (PCB) (Darnerud ym. 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. Bromattujen palonestoaineiden käyttö lisääntyy maailmassa koko ajan, mihin on syynä niiden pysyvyys suojatussa materiaalissa ja tehokkuus verrattuna moniin muihin palonestoaineisiin (WHO IPCS 1997). Maailmassa eniten käytettyjä bromattuja palonestoaineita ovat tetrabromibisfenoli A (TBBPA) ja sen johdannaiset, heksabromisyklododekaani (HBCD) ja polybromatut difenyylieetterit (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 1994).

Markkinoilla on kolme kaupallista PBDE -yhdistettä: penta-, okta- ja deka-bromidifenyylieetterit. 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 2001). Palontorjuntaan käytettävät PBDE:t ovat lisättäviä palonestoaineita. PBDE:n 209 kongenee-

ristä vain osa esiintyy käytössä olevissa kaupallisissa tuotteissa. Hajoamisen tuloksena ympäristössä voi kuitenkin esiintyä kaikkia näitä yhdisteryhmän eri yhdistemuotoja. Vuonna 1990 PBDE-yhdisteitä tuotettiin maailmassa 40 000 tonnia, josta oli noin 10 % PeBDE:ä, 15 % OBDE:ä ja 75 % DeBDE:ä (WHO IPCS 1994).

Kemialliset 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 molekyylipaino on suuri, liukoisuus veteen huono ja höyrynpaineet matalia. Bromatut palonestoaineet voidaan jakaa rakenteensa mukaan kolmeen ryhmään: alifaattisiin, sykloalifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin. Kaupallinen palonestoaine voi sisältään useita saman yhdisteen isomeerejä.

Alifaattisia bromattuja palonestoaineita käytetään vaahtojen, kuten polyuretaanin, polyesterikuitujen ja polystyreenin, suojaamiseen palamiselta. Alifaattisia yhdisteitä ovat esimerkiksi tetrabromieteeni ja bromoformi. Niiden käyttö ei ole yhtä yleistä kuin aromaattisten bromattujen yhdisteiden, koska niiden terminen pysyvyys ei ole yhtä hyvä. 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, polyesterille ja ABS-muoville (Danish Environmental Protection Agency 1999).

PBDE-yhdisteitä on yhteensä 209 isomeeriä, joilla kaikilla on erilaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Yhdisteissä on yhdestä kymmeneen bromiatomia.

Tuotanto ja käyttö

Bromattuja palonestoaineita tuotettiin OECD:n vuonna 1994 julkaiseman raportin mukaan maailmassa vuosittain arviolta 150 000 tonnia. 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. Bromatut palonestoaineet ovat valmistusmäärältään suurin bromia sisältävä kemikaaliryhmä maailmassa. Ne muodostavat eri arvioiden mukaan 20 - 40 % kaikista tuotettavista bromiyhdisteistä (OECD 1994, Arias 2001).

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.

Tyypillisiä palonestoaineilla käsiteltyjä muoviosia ovat TV-kehikot, monitorin kotelot ja maskit. Niissä suoja-aineena oli käytetty pääasiassa DeBDE:ä. Pehmeä polyuretaanivaahtomuovi, jota käytetään patjoissa ja huonekalupehmusteissa, suojattiin tetrabromidifenyylietteriä (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 palonsuojake-mikaaleja. Käyttö kohdistuu pääosin suulakepuristetusta solupolystyreenistä (XPS) valmistettuihin eristyslevyihin, sisustusmateriaaleihin ja teknisiin laminaattilevyihin (fenolipaperi- ja epoksilaminaatit). Teknisiä laminaatteja ei valmisteta Suomessa. Tuotteet on yleensä palosuojattu valmistusmaassa. Koskisen ym. (1994) mukaan jo vuonna 1990 myyntilukujen perusteella Suomessa bromattuja palonestoaineita käytettiin 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. Pääasialliseksi DeBDE:n käyttötarkoitukseksi rekisterissä ilmoitetaan kumisekoitusten, muovien ja kuitujen palamisenesto, mutta sitä käytetään myös hartseissa. DeBDE:n tuontimääräksi arvioidaan noin kuusi tonnia vuodessa. HBCD:tä tuodaan Suomeen arviolta 400 tonnia vuodessa (Fraktman 2002).

Päästölähteet

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 -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 2001). PBB:n pääasiallisenä 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.

Yksi mahdollinen 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. 2001).

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 julkai-

seman raportin mukaan sähkölaitteissa oleva kupari toimii katalyyttinä reaktioissa, joissa muodostuu polybromattuja dibentsiodioksiineja (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 1994).

Nyky aikaisten, kontrolloiduissa olosuhteissa toimivien jätteenpoltto-uunien PBDE -yhdisteitä sisältävän jätteen poltossa syntyvien PBDD - ja PBDF -yhdisteiden päästöjen on todettu olevan hyvin vähäisiä eikä ympäristölle näin aiheudu yhdisteistä merkittävää haittaa. Kaatopaikoilla sattuvien tulipalojen seurauksena voi ilmaan päästä haitallisia PBDD- ja PBDF-yhdisteitä. 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). Samoin kierrätyksessä saattaa bromattuja palonestoaineita sisältävien tuotteiden käsittelyssä syntyä PBDD- ja PBDF-yhdisteitä. Erityisesti niitä syntyy muovien kierrätykseen kuuluvien suulakepuristusprosessien aikana, minkä vuoksi sähkö- ja elektroniikkamuoveja ei nykyään juurikaan enää kierrätetä.

OECD:n (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.

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 molekyyllipainoltaan 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 ym. 1992, OECD 1994). Myös TBBPA:ta ja PBB-yhdisteitä on todettu sedimenttinäytteistä (WHO IPCS 1994 ja 1997).

Päästöjen suuruusarvio

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.

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.

Helsingin maanäytteissä esiintyvät pitoisuudet olivat pieniä verrattuna Helsingin Kumpulan purosedimentistä ja Viikin jätevesilietteestä otetuista näytteistä löytyneisiin PBDE-pitoisuuksiin (Taulukko 26, Peltola ja Ylä-Mononen 2001).

Taulukko 26. Sedimentinäytteistä (Helsinki Kumpula) mitattuja PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia (g/kg kuiva-ainetta). Vertailuna vastaavat pitoisuudet Helsingin maanäytteissä (Peltola ja Ylä-Mononen 2001).

	Pitoisuus sedimentissä	Pitoisuus maassa
BDE-47	0,03-50 mg/kg ka	0,08-0,67 mg/kg ka
BDE-99	0,03-53 mg/kg ka	0,21-0,86 mg/kg ka
BDE-100	0,01-19 mg/kg ka	0,02-0,16 mg/kg ka
PBDE:n kokonaispitoisuus yllämainittujen summana		
	0,06-120 mg/kg ka	0,15-1,65 mg/kg ka

SYKEssä tutkittujen näytteiden PBDE-kongeneerien BDE-47, BDE-85, BDE-99 ja BDE-100 yhteispitoisuus sedimentissä oli 4,1 mg/kg kuiva-ainetta ja jätevesilietteessä 56,2 mg/kg kuiva-ainetta. Helsingin Etelärannasta hulevedestä otetuissa näytteissä esiintyneet pitoisuudet taas olivat maanäytteiden pitoisuuksia selvästi pienemmät, PBDE:n yhteispitoisuus hulevedessä oli 0,01 mg/kg kuiva-ainetta. 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 esimerkissä tutkitun Helsingin alueella ole.

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 kudosnäytteissä (mm. Peltola ja Ylä-Mononen 2001, Strandman ym. 1999). 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. (Fraktman 2002).

Tiedon puutteet

PBDE-yhdisteitä on tutkittu Suomessa varsin vähän, mutta niissä tutkimuksissa, joita on tehty, 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 ovat mahdollisia. PBDE-yhdisteiden pitoisuuksien on todettu kasvaneen ympäristö- ja kudosnäytteissä viime vuosikymmeninä ja kasvu todennäköisesti jatkuu. Pitoisuuksien tulevaa kehitystä on tarpeen seurata.

Bromattujen palonestoyhdisteiden ympäristö- ja terveysvaikutusten tarkastelussa on tärkeää ottaa huomioon eri yhdisteryhmien kongeneerien suuri määrä ja kongeneerien keskenään hyvinkin erilaiset ominaisuudet, vaikutukset ja myrkyllisyys ja tarkastella aineita kongeneeritasolla. Darnerudin ym. (2001) kokoa-

man 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.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Penta- ja oktabromidifenyylieetteriä ei saa käyttää aineena eikä niitä sisältäviä tuotteita saa luovuttaa markkinoille (yli 0,1 p-% pitoisuuksina) EU:n alueella elokuun 2004 puolivälistä lähtien. Suomessa rajoitus astuu voimaan jo vuoden 2004 alussa. Rajoituksessa on lentokokeiden hätäpoistumisjärjestelmiä koskeva poikkeus 31.3.2006 saakka. Valtioneuvoston asetuksen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa 9.9.2004/853 4§:n mukaan "Markkinoille saatettavat uudet sähkö- ja elektroniikkalaitteet eivät 1 päivästä heinäkuuta 2006 alkaen saa sisältää lyijyä, elohopeaa, kadmiumia, kuuden arvoista kromia, polybromibifenyylia (PBB) tai polybromidifenyylieetteriä (PBDE)". Rajoituksista huolimatta Suomessa tarvitaan edelleen lisätietoja polybromattujen difenyylieettereiden päästölähteistä ja päästöjen suuruudesta päästöjen ja vaikutusten kokonaiskuvan tarkentamiseksi.

3.10 Polyklooratut difenyylieetterit (PCDE)

Yleistä

Polyklooratut difenyylieetterit ovat halogenoituja orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat rakenteellisesti PCB-yhdisteiden ja furaanien välimuotoja. PCDE-yhdisteiden myrkyllisyydestä on melko vähän tutkimustietoa. Ne ovat immunotoksisia aineita ja niillä on useita entsyymitoimintaan kohdistuvia vaikutuksia. PCDE-aineille on yritetty rakentaa vastaavaa toksisuusekvivalenttijärjestelmää kuin dioksiineille, mutta yleisesti hyväksyttyä luokitusta niille ei ole (Kurz ja Ballschmitter 1999). PCDE-yhdisteet ovat rasvaliukoisia, pysyviä ja biokertyviä aineita ja muistuttavat monessa suhteessa PCB-yhdisteitä. Voimakkaasta biokertymisestä huolimatta epävirallisena toksisuusekvivalenttina laskettuna PCDE-aineiden merkitys ei ole osoittautunut kovin suureksi. Koistinen ym. (1995) määrittivät PCDE-aineiden osuudeksi 10 % toksisuusekvivalentista, jossa oli mukana myös dioksiinit ja furaanit sekä PCB-aineet.

Päästölähteet

Kymijoen kaloissa on todettu suuria PCDE-pitoisuuksia. Pitoisuudet vaihtelivat välillä 2-33704 ng/g rasvaa kohden. Suurimmat pitoisuudet on todettu mateesta läheltä entistä KY-5 puunsuoja-aineen tuotantopaikkaa (Koistinen 2000). Eräs mahdollisuus on PCDE -yhdisteiden muodostuminen pentakloorifenoleista tai PCB-yhdisteistä.

Päästöjen suuruusarvio

Päästöjen suuruudesta Suomessa ei ole saatavissa tietoja.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Polykloorattujen difenyylieettereiden päästölähteet ovat Suomessa huonosti tunnettuja. Erityisesti kloorattuja orgaanisia yhdisteitä sisältävien kaatopaikkojen suotovesien PCDE-pitoisuuksia tulisi selvittää.

3.11 Bentseeni

Yleistä

Bentseeni, C₆H₆ (CAS-No 71-43-2), on eräs yleisimmistä peruskemikaaleista kemian ja petrokemian teollisuudessa. Bentseenirenkaassa kuusi hiiliatomia ovat sitoutuneet renkaaksi. Jokaisessa hiiliatomissa on kiinni yksi vetyatomi ja kaikki 12 atomia ovat samassa tasossa.

Bentseeni on väritön neste, jolla on tunnusomainen aromaattinen haju. Bentseeni haihtuu ilmaan hyvin helposti ja liukenee pienessä määrin veteen. Aine on erittäin helposti syttyvää. Bentseeniä tuotetaan teollisesti Suomessa raakaöljystä. Valtaosa bentseenistä käytetään etyylibentseenin, styreenin, kumeenin, sykloheksaanin, nitrobenntseenin ja monien muiden tärkeiden kemikaalien valmistukseen. Näitä kemian teollisuus käyttää muun muassa muovien, keinokumiin, voitelu-, väri-, lääke-, pesu- ja torjunta-aineiden tuotannossa.

Ilmaan joutunut bentseeni hajoo melko nopeasti. Ilmasta bentseeni voi huuhtoutua sateen mukana maahan. Maahan valunut bentseeni haihtuu helposti maan pinnasta. Bentseeni hajoo maaperässä aerobisissa olosuhteissa, mutta sen hajoisnopeus vaihtelee olosuhteista riippuen melkoisesti. Bentseeni on maaperässä helposti tai kohtalaisesti kulkeutuvaa, joten se voi joutua pohjaveteen ja aiheuttaa sen pilaantumisen. Bentseeni on veteen liukenevaa. Sitä voi haihtua pintavedestä ilmaan. Bentseeni on aerobisissa olosuhteissa kuitenkin biologisesti nopeasti hajavaa.

Bentseeni on myrkyllistä vesieliöille ja erittäin karsinogeenista sekä vaarallista luuytimelle. Bentseenin ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon. Voimassa olevien kriteerien perusteella bentseeniä ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi aineeksi.

Päästölähteet

Bentseenin päästölähteitä Suomessa ovat pääasiassa petrokemian teollisuuden hajapäästöt sekä liikenne, polttoainejakelun ja -varastoinnin säiliöistä vapautuvat höngät sekä pienpolton aiheuttamat bentseenipäästöt. Myös kaatopaikoilta on raportoitu bentseenin päästöistä veteen.

SYKEN Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoitukseen keskittyvässä VESKA-projektissa saatiin taulukon 27 mukaisia tuloksia bentseenin pitoisuuksista yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä ja vastaanottavassa pintavedessä. Kohonneita pitoisuuksia kartoituksessa ei havaittu.

EU-EPER raportoinnissa vuodelta 2001 bentseenipäästöt ilmaan EU-tasolla jakaantuivat eri toimialoittain taulukossa 28 esitetyllä tavalla.

Taulukko 27. VESKAI— Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikalibroituksessa mitatut bentseenin pitoisuudet yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä sekä vastaanottavassa pintavedessä vuosina 2003 - 2004.

Jätevedenpuhdistamo	Puhdistettu jätevesi, µg/l			Pintavesi, µg/l
	min	x	maks	
Helsinki	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Tampere	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Jyväskylä	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Lappeenranta	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Oulu	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Kemi		<0,05		<0,05
Joensuu		<0,05		<0,05
Lahti		<0,05		<0,05
Hyvinkää		<0,05		<0,05
Lohja		<0,05		<0,05
Pori		-		<0,05
Kotka		-		-
Äänekoski		-		-
Arvioitu haitaton pitoisuus				8 ¹⁾ ja 1,7 ²⁾

¹⁾ Muut kuin talousveden valmistukseen käytetyt pintavedet

²⁾ Talousveden valmistukseen käytetyt pintavedet

Taulukko 28. Bentseenipäästöt ilmaan EU:n alueella toimialoittain vuoden 2001 EU-EPER-raportoinnin perusteella.

Toiminto	Päästöt ilmaan, %
Öljynjalostamot	52,7
Orgaaniset kemikaalit	24,9
Metalliteollisuus	13,2
Sementti, mineraalit	3,3
Koksaamot	2,2
Jätteenkäsittely	0,7
Epäorgaaniset kemikaalit	0,5
Voimalaitokset	2,2
Yhteensä %	99,7
Yhteensä t/a	3969

Päästöjen suuruusarvio

VAHTI-tietokannassa on tietoja bentseenin päästöistä ilmaan vuodesta 1989 alkaen. Vuonna 2004 VAHTI-järjestelmään on bentseenipäästöistään ilmaan ilmoittanut kolme laitosta; yhteenlaskettu päästö määrä näiden osalta oli 91 120 kg. Bentseenin raportointikynnys Kiovan PRTR-pöytäkirjan mukaisesti on 1 000 kg/a ilmaan ja 200 kg/a veteen (BTEX). Tilastoidussa tiedossa on kuitenkin suuria vuosittaisia vaihteluja.

Ulkoilman bentseenipitoisuudet ovat ilmatieteen laitoksen tutkimuksen mukaan Suomessa nykyisin alhaisia. Kotitalouksien, maatalouden ja palvelusektorin puulämmitys aiheuttaa yli puolet Suomen bentseenipäästöistä. Kaupunkialueilla bentseenipitoisuuksiin vaikuttaa merkittävimmin liikenteen päästöt. Bentseenipitoisuudet alittavat raja-arvon ja ylemmän arviointikynnyksen todennäköisesti kaikkialla Suomessa. Alempi arviointikynnys voi ylittyä suurimmissa kaupungeissa lähinnä vilkkaimmilla risteysalueilla ja ulosmenoteiden varsilla.

Ilmatieteen laitos on tehnyt alustavan arvioinnin hiilimonoksidi- ja bentseenipitoisuuksien tasoista Suomessa ympäristöministeriön toimeksiannosta. Tasoja verrataan EU:n ilmanlaadun direktiivien sisältämiin ihmisten terveyden suojele-

miseksi annettuihin raja-arvoihin ja arviointikynnyksiin. Arviointikynnyksiä käytetään ilmanlaadun seurantavaatimusten määrittämisessä. Arvioinnin tuloksia hyödynnetään muun muassa määriteltäessä, millä tavalla ilmanlaadun seuranta tulee tehdä, mitä menetelmiä käytetään ja mikä on niiden vaadittu laatutaso. Alustavaa arviointia varten kerättiin ja analysoitiin kaikki Suomesta saatavissa ollut tieto hiilimonoksidin ja bentseenin päästöistä, ilmanlaadun mittauksista ja leviämismallilaskelmista vuosien 1997 - 2001 arviointiajanjaksolta. Alustavan arvioinnin yhteydessä tehtiin ensimmäisen kerran bentseenin päästöarvio Suomelle ja kehitettiin bentseenipitoisuuksien arvioimiseksi leviämismallimenetelmiä.

Pääkaupunkiseudun pienpolton päästöjen selvittämistä koskeneessa selvityksessä saatiin bentseenipäästöksi saatiin 180 (85 - 260) tonnia ja VOC-päästöiksi noin 1 500 - 1 900 tonnia. Pietarila ym. (2002) ovat arvioineet koko Suomen pienpolton bentseenipäästöiksi 5 000 tonnia. Saman lähteen mukaan pienpoltossa bentseenin osuus kaikista haihtuvista hiilivedyistä (VOC) on 19 %. Tämän mukaan VOC-päästöjä muodostuisi pienpoltosta pääkaupunkiseudulla 950 tonnia (430 - 1 400) vuodessa. Myllynen (1995) on arvioinut pääkaupunkiseudun omakotitalojen VOC-päästöiksi noin 1 000 tonnia. Hildén ym. (2001) esittävät koko Suomen pienpolton NMVOC-päästöiksi 30 000 tonnia.

Tietoja bentseenin päästöistä vesiin on hyvin vähän saatavilla. VAHTI-järjestelmässä on raportoitu vuodelta 2003 bentseenin päästöistä veteen. Kuitenkin vanhat polttoaineiden (lähinnä bensiinin) jakelu- ja varastointialueet saastuneine maaperineen ovat potentiaalisia bentseenin kulkeutumisreittejä pohja- ja pintavesiin.

Tiedon puutteet

Bentseeni on paljon käytettynä kemikaalina hyvin tutkittu ja tunnettu. Viime aikoina bentseenipäästöt ovat pienentyneet jatkuvasti. Bentseenin pitoisuuksia ilmassa seurataan useilla eri mittauspaikoilla jatkuvatoimisesti. Bentseenin päästömääristä vesiin on kuitenkin jokseenkin vähän tietoa saatavilla. Lähinnä polttoainetarastojen ja huoltoasemien bensiinillä saastunut maaperä kuitenkin on potentiaalinen bentseenin päästölähde.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Bentseenin päästöt ilmaan teollisista lähteistä ovat verrattain hyvin tunnettuja Suomessa. Sen sijaan vesiin joutuvia bentseenipäästöjä tulisi selvittää tarkemmin.

3.12 Pentaklooribentseeni

Yleistä

Pentaklooribentseeni, C_6HCl_5 (CAS No: 608-93-5) on väritön tai valkoinen, kristallimainen aine. Sitä on valmistettu käytettäväksi tuhosienten torjuntaan käytettävän pentakloorinitrobentseenin raaka-aineena ja palonestoaineena. Lisäksi Pohjois-Amerikassa sitä on käytetty PCB:n seosaineena muuntajaöljyissä. Sitä voi esiintyä heksaklooribentseenissä epäpuhtautena. Pentaklooribentseenin myynti ja käyttö on kielletty Suomessa vuonna 1996. Saatavilla olevan tiedon mukaan ainetta ei pitäisi olla myöskään varastoissa eikä sitä tiettävästi ole käytetty Suomessa vuoden 1991 jälkeen (UNECE 2003). Euroopassa pentaklooribentseeniä ei tuoteta, mutta sitä on tuotu Eurooppaan alle 400 t/a käytettäväksi puun ja tekstiilien suojaukseen; myynti on kielletty Euroopassa direktiivillä (00/816/EC) alkaen kesäkuusta 2002.

Pentaklooribentseeni kuuluu vesipuitedirektiivin (2000/60/EY) tarkoittamiin vaarallisiin prioriteettiaineisiin. Pentaklooribentseeni on biokertyvää ja sen on todettu kertyvän ainakin kaloihin, maitoon kasveihin ja nisäkkäisiin. Pentaklooribentseeni voi aiheuttaa pitkäaikaisia haitallisia vaikutuksia ympäristölle (ILO 2003). Pentaklooribentseeni on hitaasti hajoavaa maaperässä ja sedimenteissä. Pentaklooribentseenin on todettu olevan kaukokulkeutuvaa.

Päästölähteet

Mittausten perusteella on todettu pentaklooribentseenin muodostumista yhdyskuntajätteen poltossa silloin, kun poltettava jäte sisältää organoklooriyhdisteitä. Kvantitatiivista tietoa päästömääristä ei kuitenkaan ole saatavilla. Pentaklooribentseeniä on tunnistettu paperi- ja selluteollisuuden jätevesistä, rauta- ja metalliteollisuuden päästöistä, energiantuotannon polttoprosesseista ja aktiivilietelaitosten jätevesistä (CEPA 1993). Varsinaista pentaklooribentseenin päästölähdettä edellä mainituista prosesseista ei kuitenkaan ole löydetty (CEPA 1993).

Petrokemian teollisuuden on todettu olevan potentiaalinen pentaklooribentseenin päästölähde. Pentaklooribentseeniä on todettu voivan vapautua samoista lähteistä kuin PCDD/F -päästöjenkin. Varsinaisista päästölähteistä Suomessa ei kuitenkaan ole saatavilla tietoja.

Päästöjen suuruusarvio

Pentaklooribentseenin päästöistä Suomessa on saatavilla hyvin vähän tietoja. Kaatopaikkojen suotovesistä on mitattu pentaklooribentseenejä (Assmuth ym. 1990). Marttisen ym. (2000) laatimassa 60 kaatopaikan puhdistamattomien suotovesien katsauksessa pentaklooribentseenin keskipitoisuus oli noin kymmenkertainen haitattomaan pitoisuustasoon verrattuna (taulukko 32). SYKEN teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoitukseen keskittyvässä VESKA-projektissa on saatu taulukon 29 mukaisia tuloksia pentaklooribentseenin pitoisuuksista yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä ja vastaanottavassa vesiympäristössä. VESKA-projektissa havaitut pitoisuustasot olivat hyvin matalia.

Tiedon puutteet ja jatkotoimet

Suomessa pentaklooribentseenin päästöistä ja ympäristöpitoisuuksista on saatavilla varsin niukasti tietoja. Kartoitusluonteista mittaustietoa kaatopaikkojen suotovesien sekä metalli- ja kemianteollisuuden jätevesien pentaklooribentseenipitoisuuksista tulisi saada lisää.

3.13 Perfluoratut alkyloidut yhdisteet (PFAS)

Yleistä

Perfluoratut alkyloidut yhdisteet (PFAS) ovat varsin laaja synteettinen aineryhmä (mm. hiiliketjun pituus vaihtelee + isomeerit); pelkästään PFOS-yhdisteitä on identifioitu 177 kpl (Forsgren ym. 2004). PFAS-yhdisteiden globaalikäyttö teollisuudessa ja kuluttajatuotteissa on lisääntynyt voimakkaasti viimeisten 50 vuoden aikana (Kallenborn ym. 2004). PFAS-yhdisteet ovat kaukokulkeutuvia, mutta kulkeutumistapa on edelleen epäselvä (merivirtaukset ja ilmapirtaukset).

Ekotoksikologiset ja altistumispotentiaaliin liittyvät ominaisuudet vaihtelevat aineryhmän sisällä, mutta PFAS-yhdisteet ovat keskimäärin:

- erittäin pysyviä
- biokertyviä (erityisesti PFOS ja PFOSA)
- myrkyllisiä (PFOS), muut lievästi / kohtalaisen myrkyllisiä.

Taulukko 29. VESKAI– Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoituksessa mitatut pentaklooribentseenin pitoisuudet vuosina 2003 - 2004. k.a. = kuiva-aine, t.p. = tuorepaino. Sedimenttitulokset normeerattu 10% orgaanisen hiilen pitoisuuteen, paitsi tulokset alle määräysrajan.

Jätevedenpuhdistamo	Puhdistettu jätevesi µg/l maks	Pintavesi µg/l	Sedimentti mg/kg k.a.	Kala mg/kg t.p.	Liete mg/kg k.a		
					min	x	maks
Helsinki	0,000015	<0,00002 ³	<0,01	<0,01	0,16	0,30	0,58
Tampere	0,000038	<0,00002 ³	<0,01	<0,01	0,6	0,8	1,0
Jyväskylä	0,000051	0,00005	<0,01	-	0,24	0,38	0,56
Lappeenranta	0,000007	0,00005 ³	<0,01	<0,01	0,17	0,36	0,69
Oulu	0,000041	0,00006	<0,01	<0,01	0,15	0,24	0,32
Kemi	0,000010	<0,00002	<0,01	<0,01	0,18		
Joensuu	0,000085	0,00003	<0,01	-	0,12		
Lahti	0,000011	0,00004 ³	<0,01	<0,01	0,21		
Hyvinkää	0,000003	0,00002 ³	<0,01	-	0,8		
Lohja	<0,000040	<0,00002	<0,01	<0,04	0,08		
Pori	-	<0,00002	<0,01	0,01	-		
Kotka	-	-	<0,01	<0,01	-		
Äänekoski	-	-	<0,01	-	-		
Arvioitu haitaton pitoisuus¹⁾	-	0,0032	400 ²⁾	5,9			

¹⁾ Arvioitu makeanveden sedimentin, suspendoituneen aineen ja pintaveden haitaton pitoisuustaso sekä Euroopan komission asiantuntijaryhmän ehdottamat ympäristölaatuormit (Draft 7th June 2004- Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC).

²⁾ merivesissä 40 mg/kg k.a.

Perfluorattuja alkyloitua yhdisteitä esiintyy yleisesti ympäristön eri osissa (vedessä, jätevesilietteessä, sedimentissä, eliöstössä). Pohjoismaisen ministerineuvoston kustantaman pohjoismaisen tutkimuksen mukaan yleisimmin löydettyjä PFAS-yhdisteitä olivat perfluoro-oktaanisulfonaatit (PFOS) ja perfluoro-oktanohappo (PFOA). Erityisesti jätevedenpuhdistamot (PFOS- ja PFOA- yhdisteiden osalta) ja kaatopaikat (erityisesti PFOA) ovat merkittäviä PFAS-yhdisteiden päästölähteitä (Kallenborn ym. 2004).

Päästölähteet

Salosen (2004) PFAS-yhdisteiden käyttöselvityksessä, joka perustuu vuoden 2003 kemikaalituoterekisterin (KETU-rekisterin) tietoihin, on haettu tietoja 121 yhdisteestä. Yhdisteet olivat perfluoro-oktaanisulfonaatteja (PFOS), muita perfluoroalkaanisulfonaatteja (PFAS) ja fluoriyhdisteitä, jotka voivat hajota PFOS-yhdisteiksi, sekä joitakin perfluoro-oktyylihapon suoloja.

KETU-rekisteristä löytyi PFAS-yhdisteitä sisältäviä kemikaalituotteita seuraavasti:

- 2 kemikaalituotetta, joilla oli voimassa oleva rekisteri-ilmoitus sekä määrätietoja vuonna 2003
- 10 kemikaalituotetta, joilla oli voimassa oleva rekisteri-ilmoitus, mutta ei ollut määrätietoja vuosina 2001 - 2003
- 10 kemikaalituotetta, joilla ei ollut enää voimassa olevaa rekisteri-ilmoitusta (myynti lopetettu), tietoja ei ole esitetty.

Päästöjen suuruusarvio

KETU-rekisterin mukaan PFAS-yhdisteiden käyttömäärä Suomessa vuonna 2003 oli 0,175 tonnia ja kyseiset kemikaalituotteet olivat tuontitavaraa. Koska Ruotsissa vuosittaisen käytön on arvioitu olevan 30 - 40 tonnia, Norjassa 23 - 26 tonnia sekä EU:ssa 12 200 tonnia ja koska tiettyjen käyttökohteiden (mm. sammutusvaahdot, ks. taulukko 30) kemikaalituotteet puuttuvat täysin KETU-rekisteristä, voidaan päätellä, että tämä vain KETU-rekisterin tietoihin perustuva Suomen PFAS-aineiden käyttömäärä on selkeästi aliarvio.

PFAS-yhdisteiden tuotantoa ei Suomessa ole. KETU-rekisterin perusteella PFAS-yhdisteitä sisältävien kemikaalien käyttö ei myöskään vaikuttaisi olevan kovin laajaa. Tosin on otettava huomioon, että KETU-rekisteri ei kata kaikkia tuotteita ja sieltä selvästi puuttuu tuoteryhmiä, jotka tulisi sinne ilmoittaa (mm. sammutusvaahdot). Siksi olisikin tärkeää saada tarkentavaa tietoa PFAS-yhdisteiden käytöstä Suomessa.

Taulukko 30. PFAS-yhdisteiden nykyisiä käyttökohteita Suomessa kemikaalituoterekisterin vuoden 2003 tietojen sekä ulkomaisten selvitysten perusteella (OECD 2002, Footitt ym. 2004, Salonen 2004).

NACE-toimiala	Käyttötarkoitus	Tuotteiden sisältämä PFAS-yhdiste (suluissa CAS-numero)
A. Nykyisiä käyttökohteita, KETU		
285 – Metallien työstö ja päällystäminen ¹⁾	Kromihuuruun estoaine metallien pintakäsittelyssä	Tetraetyyliammoniumperfluorooktaanisulfonaatti (56773-42-3)
321 – Elektronisten piirien ja muiden elektronisten osien valmistus	- Pinta-aktiiviset aineet	Perfluorooktaanisulfonihapon yhdiste dietanoliamiinin kanssa (70225-14-8)
321 – Elektronisten piirien ja muiden elektronisten osien valmistus	- Pintakäsittelyaineet	Tetraetyyliammoniumperfluorooktaanisulfonaatti (56773-42-3)
747 – Siivous	- Puhdistus- ja pesuaineet/lattiankiillotusaine ja -vaha	Glysiini-, N-etyyli-N-(heptadekafluorooktyyli)sulfonyyli]-, kaliumsuola (2991-51-7)
747 – Siivous	- Puhdistus- ja pesuaineet/spraykiilloke	Glysiini-, N-etyyli-N-(heptadekafluorooktyyli)sulfonyyli]-, kaliumsuola (2991-51-7)
–	Erikoiskemikaali	Perfluorooktaanisulfonihapon kaliumsuola (2795-39-3)
B. Muita mahdollisia nykyisiä käyttökohteita		
285 – Metallien työstö ja päällystäminen	Anodisointi ja happoetsaus	PFAS-yhdisteitä
321 – Elektronisten piirien ja muiden elektronisten osien valmistus		PFAS-yhdisteitä
–	Sammutusvaahdot	PFAS-yhdisteitä
Valokuvausteollisuus	Valokuvien valmistus ja siinä käytetyt paperi- ja filmituotteet sekä painolevyt/-laatat	PFAS-yhdisteitä
Ilmaliikenne	Lentokoneiden hydraulikkaneesteet	PFAS-yhdisteitä
–	Kuluttajille myytävät kyllästysaineet	PFAS-yhdisteitä
–	Tekstiilien, mattojen ja nahan käsittely ²⁾	PFAS-yhdisteitä
C. Entisiä käyttökohteita, KETU		
21 – Massan, paperin ja paperituotteiden valmistus	Paperi- ja kartonkituotteiden kyllästys (mm. kertakäyttöastiat)	PFAS-yhdisteitä
–	Hyönteismyrkky	PFAS-yhdisteitä

¹⁾ Iso-Britannian (Footitt ym. 2004) riskinarviointiraportissa käyttökohteen PFOS-käyttömäärä on arvioitu suurimmaksi

²⁾ OECD:n (2002) selvityksessä käyttökohteen käyttömäärä on arvioitu suurimmaksi

Arvioitaessa PFAS-yhdisteiden kulkeutumista Suomeen on otettava huomioon lisäksi kaukokulkeutumisen ja maahantuotujen valmisteiden kautta tuleva toistaiseksi tuntematon kuormitus. Näiden määrää ja osuuksia kuormituksesta ei pystytä vielä puutteellisen tiedon vuoksi arvioimaan.

Tiedon puutteet

On todennäköistä, että kaatopaikkojen suotovesissä sekä jätevedenpuhdistamojen lietteissä ja jätevesissä esiintyy PFAS-yhdisteitä. Kaatopaikoille joutuneista mm. tekstiili- ja sammutusvaahdotuotteista liukenee suotoveteen erityisesti PFOA-yhdisteitä. Jätevedenpuhdistamojen puhdistettu jätevesi ja jätevesiliete sisältävät erityisesti PFOS- ja PFOA-yhdisteitä korkeina pitoisuuksina (Kallenborn ym. 2004). Tämä voi indikoida PFAS-yhdisteitä sisältävien tuotteiden kuluttajakäytön olevan mahdollisesti yleistä.

Johtopäätökset tarvittaviksi jatkotoimiksi

Jatkossa olisi tärkeää selvittää kuinka suuri osuus Suomen ympäristöön joutuva PFAS-kuormituksesta on peräisin kaukokulkeutumisesta ja maahantuoduista valmisteista sekä tunnistaa muut toistaiseksi tuntemattomat käyttökohteet ja kvantifioida näistä aiheutuva kuormitus.

3.14 Naftaleeni

Yleistä

Naftaleeni $C_{10}H_8$ (CAS 91-20-3), on huoneenlämpötilassa valkoista, kiinteää ainetta, jolla on voimakas tuoksu. Naftaleeni on luonnollinen fossiilisten polttoainesten ainesosa. Sitä muodostuu myös biologisen materiaalin palaessa. Naftaleeni syntyy sivutuotteena hiilibitumitervan valmistuksessa ja olefiinien valmistusprosessissa (GDCh 1989). Naftaleeniä on käytetty hyönteiskarkotteissa (koipallot), hiusväreissä, atsovärien valmistuksessa, lääketieteellisyydessä, wc-raikastimissa, hartsien valmistuksessa, ftaali-anhydridien väliaineena sekä PVC-muovituotteiden pehmentimien valmistuksessa.

Naftaleeni on herkästi haihtuvaa ja höyryn sekoituttua ilmaan seos palaa herkästi. Naftaleeni liukenee veteen, bentseeniin, alkoholeihin, eetteriin ja asetoniin. Naftaleeni on luokiteltu kohtalaisen vaaralliseksi tulipalotilanteessa. Aine reagoi hapettavien materiaalien ja aineiden sekä kromihapon kanssa. Naftaleeni on harvoin lopputuote; yli 90 % naftaleenista prosessoidaan edelleen muiksi tuotteiksi (GDCh 1989).

Päästölähteet

Naftaleeneja muodostuu ja pääsee ilmaan orgaanisen aineksen epätäydellistä palamisesta, kuten tulisijoista, öljykattiloista, ajoneuvoliikenteen pakokaasupäästöistä, lentoliikenteestä, energiantuotannon polttoprosesseista ja luonnollisista lähteistä, kuten metsäpaloista. Myös vesiliikenne on mainittu naftaleenipäästöjen lähteenä. Moottoribensiini sisältää naftaleeniä keskimäärin 0,5 % (GDCh 1989). Huviveneiden pakokaasut johdetaan nykymoottoreissa usein veden alle, joten naftaleenin joutuminen suoraan vesistöön on mahdollista. Kaatopaikkojen suotovesistä on Suomessa havaittu naftaleeneja (Assmuth ym. 1990). Myös puun ja orgaanisen aineksen poltossa sekä fossiilisten polttoainesten pienpoltossa vapautuu naftaleeneja. EMEP CORINAIR-käsikirjassa ei ole mainintaa yhdisteen päästöistä prosessiteollisuudessa.

Päästöjen suuruusarvio

Naftaleenien ilmapäästöjen arvioiminen on hankalaa olemassa olevan tiedon valossa. Kiovan PRTR-pöytäkirjassa naftaleenin raportointikynnys on ilmapäästöille 100kg/a ja veteen 10 kg/a.

Taulukossa 14 on esitetty naftaleenin pitoisuustasoja yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä VESKA-projektissa saatujen tulosten pohjalta. Kartoituksessa ei havaittu kohonneita pitoisuuksia. Taulukosta voidaan havaita, että esim. naftaleenin pitoisuus on hyvin alhainen ja siten yhdyskuntajätevesipuhdistamot eivät kuormita merkittävästi vesistöjä. Joidenkin kaatopaikkojen puhdistamattomissa suotovesissä on kuitenkin havaittu haitalliselle tasolle kohonneita naftaleenipitoisuuksia (Marttinen ym. 2000, taulukko 32)

Ajoneuvoliikenteen naftaleenipäästöistä saatavilla oleva tieto on ristiriitaista; katalysaattoreiden ja ilman katalysaattoria olevien ajoneuvomoottoreiden eroista ei ole tietoja. Tietojen perusteella dieselmootoreiden naftaleenipäästöt näyttäisivät olevan moninkertaiset bensiinimoottoreiden vastaaviin verrattuna, joskin dieselmootoritekniikan parantuminen on viime aikoina vähentänyt päästöjä.

Ilma-alusten ja pienpolton sekä biopolttoaineiden käytöstä aiheutuviasta naftaleenipäästöistä ei ole saatavilla tietoja. Tavanomaisille öljykattiloille on saatu naftaleenin päästökertoimeksi 100 mg/MJ (Ehrenberg ja Törnqvist 1993).

Tiedon puutteet ja jatkotoimenpiteet

Tietämys naftaleenien ilmapäästöistä on varsin puutteellista. Tarvittava ajantasainen tieto moottori- ja fossiilisten polttoaineiden sisältämistä naftaleenipitoisuuksista ja naftaleenin muodostumisesta polttoprosesseissa puuttuu. Energiantuotannon naftaleenipäästöistä ei ole saatavilla tietoja. Biopolttoaineet, kuten hake, puu, turve ja pelletit ovat kuitenkin potentiaalisia naftaleenin ilmapäästöjen lähteitä. Myöskään tietoja katalysaattori- ja savukaasujen puhdistustekniikoiden vaikutuksista naftaleenien ilmapäästöihin ei ole saatavilla. Energiantuotannon ja liikenteen naftaleenipäästöt tulisi kartoittaa. Naftaleenin päästöt vesiin lienevät Suomessa vähäisiä, mutta joidenkin kaatopaikkojen suotovesistä on havaittu kohonneita pitoisuuksia. Tällaisia päästölähteitä tulisi tarkkailla.

3.15 Polyklooratut naftaleenit (PCN)

Yleistä

Polykloorattuja naftaleeneja (PCN) syntetisoitiin ensi kertaa 1900-luvun alkupuolella. Tietoa tuotetusta kokonaismäärästä ei ole saatavilla, mutta arviot liikkuvat maailmanlaajuisesti pääasiallisen tuotannon osalta noin 150 000 tonnissa. Useita kaupallisia yhdisteitä on ollut saatavilla. Yhteensä mahdollisia kongeneereja on olemassa kaikkiaan 75. Polykloorattuja naftaleeneja on käytetty laajasti erilaisissa teollisuuden sovelluksissa, kuten muuntaja- ja kondensaattoriöljyissä, palonestoaineina muovin ja kumin lisäaineina, öljyjen lisäaineina, sienimyrkkyinä, tiivisteiden pehmittiminä ja tekstiilien ja papereiden viimeistelyssä. (Marti ja Ventura 1997).

Muita käyttökohteita ovat olleet galvanointi, hiusvärien apuaineet ja erilaisina kalibrointiaineina (Lundgren ym. 2002). Päätuottajamaassa USA:ssa tuotanto lopetettiin 1977, mutta Euroopassa tuotanto jatkui vielä muutamia vuosia tämän jälkeen. PCN-yhdisteitä esiintyy myös epäpuhtauksina PCB-yhdisteissä, tosin matalina pitoisuuksina.

Päästölähteet

Polykloorattujen naftaleenien päästölähteistä ei ole tarkkaa tietoa. Esimerkiksi Pohjanlahden vuosikuormitukseksi on arvioitu 91kg/a (Lundgren ym. 2002). PCN-yhdisteitä on kaikkialla Itämeren alueella, kaloissa, linnuissa ja pohjasedimenteissä. Kloorialkaaliteollisuuden lähialueilta on löydetty PCN-yhdisteitä Ruotsissa ja Saksassa (Jarnberg ym. 1997), samoin kuin niiden jätevesilietteistä. Kaatopaikkojen suotovedet ovat eräs potentiaalinen polykloorattujen naftaleenien päästölähde. Haihtuminen käytössä olevista tai käytöstä poistetuista laitteista on todettu erääksi PCN-yhdisteiden päästölähteeksi (Yamashita ym. 2000). PCN-yhdisteitä sisältäviä laitteita on todettu olleen Euroopassa käytössä vielä 1990-luvun alussa (Weistrand ym.1992).

Päästöjen suuruusarvio ja jatkotoimenpiteet

Päästöjen suuruudesta kuten myöskään yksittäisistä päästölähteistä Suomessa ei ole saatavilla tietoja. Polykloorattujen naftaleenien päästölähteitä ja -määriä tulisi kartoittaa kansainvälisenä yhteishankkeena. Kansainvälisen arvioinnin perusteella (esim. UNECE) voidaan määritellä mahdollisia toimenpiteitä kansallisella tasolla.

3.16 C 10-13 Kloorialkaanit

Yleistä

Lyhytketjuiset klooratut parafiinit ovat biologisesti huonosti hajoavia. Niiden on todettu kertyvän ainakin kaloihin ja simpukoihin. Kloorattujen parafiinien myrkyllisyys ympäristölle vaihtelee hiiliketjun pituuden ja kloorausasteen mukaan. Klooratut parafiinit sitoutuvat voimakkaasti sedimentteihin.

Lyhytketjuisten kloorattujen parafiinien yleisimmät käyttökohteet Suomessa ovat palonestoaineet, pehmentimet muoveissa ja maaleissa, laimentamattomana tai veteen laimennettuna metallien työstössä, maalit, lakat, suojavärit, painovärit ja nahkatuotteiden teollinen käsittely. Muita käyttökohteita ovat mm. korkeapaineisissa hydraulikkajärjestelmissä öljyjen lisäaineena, kumin valmistuksen apuaineena ja metallien pintakäsittelyssä. Suomessa vuotuinen valmistus- ja maahantuontimäärä oli vuonna 2002 yhteensä 16 tonnia.

Vesipuitedirektiivissä (2000/60/EY) lyhytketjuiset klooratut parafiinit on yksilöity vesiympäristölle vaarallisiksi aineiksi.

Kloorattujen parafiinien markkinointia ja käyttöä on rajoitettu EU:n tasolla direktiivin 76/769/ETY nojalla. Suomessa on annettu valtioneuvoston asetus (416/2003) lyhytketjuisten kloorattujen parafiinien sekä penta- ja oktabromidifenyyleetterin markkinoille luovuttamisen ja käytön rajoittamisesta.

Päästölähteet

Päästölähteinä on tunnistettu ainakin yhdyskuntajätteen käsittelyprosessit, perusmetallien tuotannon päästöt vesiin ja kemian teollisuuden päästöt. Pienempiä päästöjä saattaa mahdollisesti tulla tekstiiliteollisuudesta. Metsäteollisuus ei ilmoituksensa mukaan käytä prosesseissaan kloorattuja parafiineja.

Päästöistä ilmaan klooriparafiinien osalta mainitaan vähäisessä määrin nahhan käsittely, perusmetallien tuotanto sekä kumi- ja muovituotteet (HELCOM 2002).

Päästöjen suuruusarvio ja jatkotoimenpiteet

VAHTI-tietokannassa ei ole tietoja lyhytketjuisten kloorattujen parafiinien päästöistä vesiin tai ilmaan. Aineryhmän käyttöä on Suomessa viime vuosina rajoitettu melko voimakkaasti, joten päästöt ympäristöön lienevät vähenemässä. Käyttörajoitusten vaikutuksia vesiympäristön pitoisuustasoihin tulisi kartoittaa.

3.17 Heksakloorisykloheksaani

Yleistä

Heksakloorisykloheksaania (HCH), (CAS N:o 608-73-1) on käytetty mm. torjunta-aineena (hyönteismyrkky). Suomessa aineen käyttö torjunta-aineena on ollut kielletty 1988 jälkeen. Muita käyttökohteita ovat liuotinkäyttö muovi- ja kemianteollisuudessa, maalien valmistuksessa sekä tekstiili- ja metalliteollisuudessa. HCH:ta ei synny teollisuuden prosesseissa eikä polttoprosesseissa. Heksakloorisykloheksaanin päästöt vesiin ja yleiseen viemäriin on Suomessa kielletty valtioneuvoston päätöksellä eräiden ympäristölle tai terveydelle vaarallisten aineiden johtamisesta vesiin 19.5.1994/363.

Päästölähteet

EPER/PRTR -asiakirjoissa mainittu päästökynnys ilmaan heksakloorisykloheksaanille on 10 kg/a ja veteen 1 kg/a. VAHTI-järjestelmässä ei ole tietoja heksakloorisykloheksaanin päästöistä. Energiantuotantosektori ja metsäteollisuussektori eivät tunnistanee EPER-kartoituksessa HCH-päästöjä toiminnassaan.

Päästöjen suuruusarvio

Heksakloorisykloheksaanin päästömääriä ei ole Suomessa arvioitu. HCH-pitoisuuksia yhdyskuntien puhdistetussa jätevedessä on tutkittu SYKEN Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoituksessa (VESKA). Kartoituksessa mitatut pitoisuudet on esitetty taulukossa 31. Pitoisuudet olivat yleisesti ottaen alhaisia, joskin lievästi kohonneita pitoisuuksia havaittiin muutamien kaupunkien yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden puhdistetussa jätevedessä.

Kaatopaikkojen puhdistamattomissa suotovesissä on myös havaittu kohonneita HCH-pitoisuuksia (Marttinen ym. 2000, taulukko 32).

Ehdotukset jatkotoimenpiteiksi

Heksakloorisykloheksaanin käyttö torjunta-aineena sekä päästöt vesiin ja yleiseen viemäriin on Suomessa kielletty. Käyttö- ja päästökieltojen vaikutuksia vesiympäristön HCH-pitoisuuksiin tulisi kuitenkin ajoittain selvittää kartoituksin.

Taulukko 31. VESKAI— Teollisuus- ja kuluttajakemikaalikartoituksessa mitatut heksakloorisykloheksaanin (HCH) neljän isomeerin (alfa, beta, gamma ja delta) pitoisuudet vuosina 2003 - 2004.

Jätevedenpuhdistamo	Puhdistettu jätevesi ng/l				
	HCH-alfa maks.	HCH-beta maks.	HCH-gamma ²⁾ maks.	HCH-delta maks	HCH-kaikki maks.
Helsinki	0,15	0,2	5,2	0,46	5,5
Tampere	0,042	0,13	2,2	<0,06	2,4
Jyväskylä	0,043	0,17	6,5	<0,06	6,6
Lappeenranta	0,075	0,19	1,6	0,12	1,6
Oulu	0,047	<0,06	2,3	<0,06	2,3
Kemi	<0,04	0,094	0,4	<0,06	0,5
Joensuu	<0,04	0,12	0,87	<0,06	1,0
Lahti	0,055	0,11	5,2	<0,06	5,4
Hyvinkää	<0,04	0,15	0,71	<0,06	0,9
Lohja	<0,04	0,12	2,6	<0,06	2,7
Haitaton pitoisuus¹⁾					20

¹⁾ Arvioitu pintaveden haitaton pitoisuustaso ja Euroopan komission asiantuntijaryhmän ehdottamat ympäristönläätynormit (Draft 7th June 2004- Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC).

4

Haitalliset orgaaniset aineet jätteissä

Kiinteiden jätteiden sisältämien orgaanisten haitta-aineiden määrästä on hyvin vähän tietoja. Jätteiden sisältämien orgaanisten tai muiden haitta-aineiden määriä ei kartoiteta tai tilastoida systemaattisesti. Jätteiden sisältämien ainevirtojen arviointia vaikeuttaa lisäksi jätetilastoinnin puutteellisuus. Pysyviä orgaanisia yhdisteitä on päätyneet jätteiden mukana kaatopaikoille vuosikymmenien ajan ja näiden varantojen suuruuden selvittäminen vaatisi tietoja jo aiemmista jätevirroista. Kuitenkin vuosittaisia, systemaattisia tilastoja jätemäärästä on saatavilla vasta 1990-luvun loppupuolelta lähtien. Tiedot sitä aikaisemmista jätemäärästä perustuvat yksittäisiin tutkimuksiin, selvityksiin, komiteamietintöihin tai yksittäisiin tilastoihin (esim. Jätehuoltokomitea 1970, Selvitys jätteiden hyödyntämisestä 1985, Ympäristötilasto 1987) ja ovat näin ollen hyvin epävarmoja (esim. Merilehto ym. 2005).

Tietyt orgaanisia haitta-aineita sisältävät laitteet tai jätteet luokitellaan ongelmajätteiksi ja niiden määriä seurataan nykyään melko tarkasti. Esimerkiksi kaikki PCB:tä sisältävät muuntajat on kartoitettu. Myös uudet tuottajavastuusäädökset esimerkiksi sähkö- ja elektroniikkaromusta parantavat mahdollisuuksia orgaanisia haitta-aineita sisältävien jätejakeiden seurantaan. Kuitenkin käytännössä kaikki jätejakeet sisältävät monia pysyviä orgaanisia yhdisteitä pieninä pitoisuuksina. Niiden mukana jätehuoltoon päätyvien haitta-aineiden määriä voidaan tällä hetkellä arvioida lähinnä kirjallisuudesta saatavien pitoisuustietojen avulla. Seuraavassa on kartoitettu saatavilla olevaa tutkimustietoa aiheesta.

Tapaustutkimuksia tiettyjen jätejakeiden sisältämisestä orgaanisista haitta-aineista on tehty jonkin verran. Näiden perusteella voidaan esittää hyvin karkeita arvioita vuosittaisen jätekertymän sisältämien pysyvien orgaanisten yhdisteiden määrästä. Suomessa Aalto (1992) on tutkinut jätevesilietteiden sisältämiä orgaanisten haitta-aineiden määriä. SAMASE-projektissa (Holopainen 1993) tutkittiin polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja dibentsofuraanien lähteitä. Tutkimuksessa tarkasteltiin myös joitakin kiinteitä jätteitä.

Tietoja yhdyskuntajätevesilietteiden ja yhdyskuntajätteen polton tuhkien pysyvien orgaanisten haitta-aineiden pitoisuuksista löytyy useista ulkomaalaisista tutkimuksista. Sen sijaan muita jätteitä on tutkittu vain vähän. Yhdyskuntajätevesilietteitä käsittelevät ainakin Katsoyiannis ja Samara (2005), Gawlik ja Bidoglio (2004), Ruotsin Naturvårdsverket (2002), Sewart ym. (1995) sekä Wild ja Jones (1989). Yhdyskuntajätteiden polton tuhkia ovat tutkineet muun muassa Bagnoli ym. (2005), Johansson ja van Bavel (2003) sekä Abad ym. (2003). Muita jätteitä ovat tutkineet esimerkiksi Sakai ym. (2000, elektroniikka- ja autoromu), Jang ja Townsend (2001, rakennusjäte) sekä Lulek (1998, jäteöljyt). Ruoan sisältämien dioksiinien ja niiden kaltaisten yhdisteiden määriä on tutkittu Ruotsissa osana laajempaa dioksiinitutkimusta (de Wit ja Strandell 1999), ja tutkimuksen pohjalta on mahdollista arvioida ruokajätteen sisältämiä kyseisten yhdisteiden määriä.

Kaikkia edellä mainittuja tutkimuksia yhdistää tulosten laaja hajonta. Pitoisuuksien hajonta on laaja samankin tutkimuksen sisällä ja eri tutkimusten välillä erot voivat olla jopa yli tuhatkertaisia. Ulkomaalaiset tutkimukset eivät myöskään välttämättä ole sovellettavissa Suomen olosuhteisiin. Kuitenkin ainoat kotimaiset tutkimukset ovat melko vanhoja ja suppeita, joten ulkomaalaisten lähte-

den käyttäminen on välttämätöntä, mikäli jätteiden sisältämiä orgaanisten haitta-aineiden määriä halutaan arvioida. Monista jätteistä tai yhdisteistä ei kuitenkaan ulkomaalaisiakaan tutkimuksia ole tehty lainkaan.

Taulukossa 32 on esitetty eräiden yhdisteiden mitattuja pitoisuuksia kaatopaikkojen suotovesissä. Tulosten perusteella haitallisten aineiden pitoisuudet kaatopaikkojen suotovesissä ovat paikoitellen selvästi yli haitattomaksi arvioidun pitoisuustason.

Ehdotukset jatkotoimenpiteiksi

Kokonaisuutena Suomen jätevirroissa olevia POP-tyyppisten aineiden määriä tulisi arvioida nykyistä tarkemmin mm. Tukholman POP-sopimuksen toimeenpanosuunnitelman puitteissa. Monien kaatopaikkojen puhdistamattomissa suotovesissä on havaittu kohonneita haitallisten aineiden pitoisuuksia. Suotovesien haitallisten aineiden pitoisuuksia tulisi tarkkailla, mikäli riski vesiympäristössä haitattoman pitoisuustason ylittävälle pitoisuuksille on olemassa.

Taulukko 32. Mitattuja haitallisten aineiden pitoisuuksia kaatopaikkojen puhdistamattomassa suotovedessä Suomessa. Vertailuarvoina mitatuille tuloksille on aineiden haitattomat pitoisuudet pintavedessä. < DR = alle detektorajan

Aine	Suotovesi, keskiarvo µg/l	Suotovesi, maksimi µg/l	Suotovesi, vaihteluväli µg/l	Haitaton pitoisuus pintavedessä ⁴⁾ µg/l
Bentseeni 60 kaatopaikkaa ¹⁾	0,58	1,2	ei ilm.	8 ⁵⁾ 1,7 ⁶⁾
Naftaleeni 60 kaatopaikkaa ¹⁾ 6 kaatopaikkaa ²⁾ 11 kaatopaikkaa ³⁾	2,3 ei ilm. ei ilm.	9,0 8,1 2,7	ei ilm. 0,24 - 8,1 < DR - 2,7	2,4
Fluoranteeni 6 kaatopaikkaa ²⁾ 11 kaatopaikkaa ³⁾	ei ilm. ei ilm.	1,0	0,1 - 1,0 < DR - 0,10	0,09
Pentaklooribentseeni 60 kaatopaikkaa ¹⁾	0,04	2,6	ei ilm.	0,0032
Heksaklooribentseeni 60 kaatopaikkaa ¹⁾	0,51	10	ei ilm.	0,0004
Pentakloorifenoli 60 kaatopaikkaa ¹⁾	0,48	3,0	ei ilm.	0,22
HCH-delta-isomeeri (lindaani)¹⁾	0,43	15	ei ilm.	0,02

¹⁾ Marttinen ym. 2000; tiivistelmä kolmen aikaisemman tutkimuksen tuloksista

²⁾ Kettunen ym. 2000; Kapula (Hyvinkää), Kontionsuo (Joensuu), Mustankorkea (Jyväskylä), Rusko (Oulu), Tarastenjärvi (Tampere) ja Ämmässuo (Espoo), vuoden 1998 selvityksiä.

³⁾ Marttinen ym. 2003; toimivia kaatopaikkoja olivat Ämmässuo (Espoo), Jyväskylä, Tampere, Hyvinkää, Iisalmi, Lahti, Nurmijärvi & Joensuu ja suljettuja olivat Konnus (Leppävirta), Palokka (Jyväskylä) & Mankkaa (Espoo), vuosien 1998-2001 selvityksiä.

⁴⁾ Arvioitu pintaveden haitaton pitoisuustaso ja Euroopan komission asiantuntijaryhmän ehdottamat ympäristölaatu normit (Draft 7th June 2004- Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC).

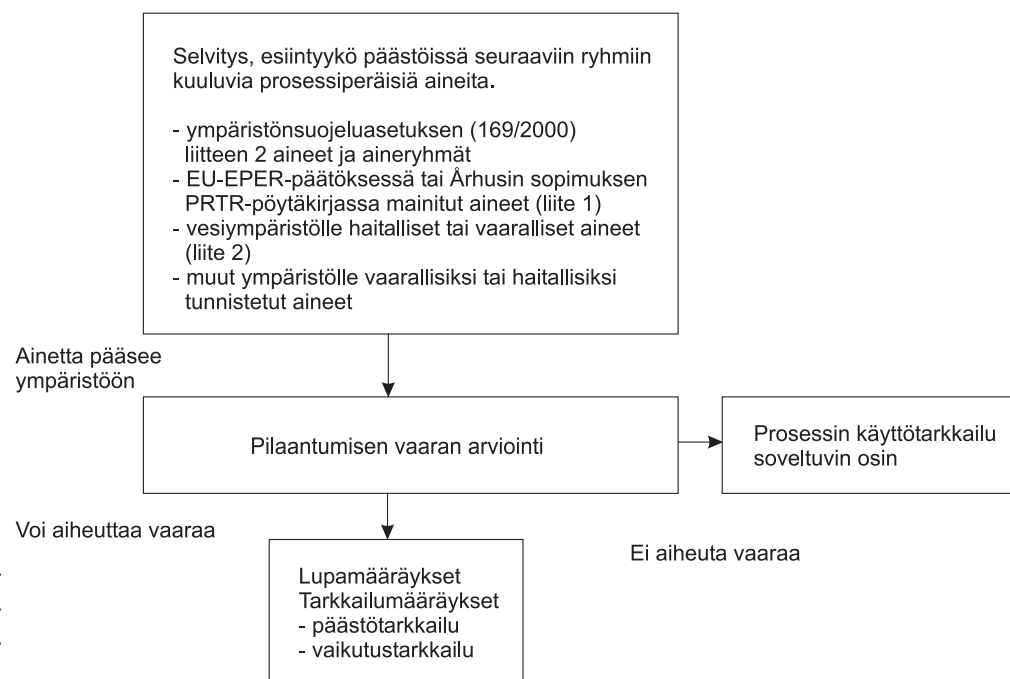
⁵⁾ Muut kuin talousveden valmistukseen käytetyt pintavedet

⁶⁾ Talousveden valmistukseen käytetyt pintavedet

5

Haitallisten aineiden tunnistaminen ympäristölupa-prosessissa

Teollisissa prosesseissa saattaa syntyä ympäristön kannalta haitallisia aineita, joita joutuu jätevesien, ilmapäästöjen tai jätteiden kautta ympäristöön. Toiminnanharjoittajan tulee ympäristönsuojelulain 5 §:n mukaan olla riittävästi selvillä mm. toimintansa ympäristövaikutuksista ja ympäristöriskeistä. Tiettyihin prosesseihin liittyvien haitallisten aineiden esiintymisen selvittäminen vaatii yleensä jätevesistä, ilmapäästöistä ja jätteistä tehtäviä kemiallisia määrittämiä eli päästöjen karakterisointia. Vastaavista prosesseista saatuja tuloksia muissa laitoksissa voidaan kuitenkin käyttää vertailukohtina. Myrkyllisyys- ja biotesteillä saatuja viitteitä päästöjen biologisista vasteista voidaan käyttää lisäperusteena päästöissä olevien haitallisten aineiden esiintymisen tarkemmalle selvittämiselle. Prosessiperäisten haitallisten aineiden päästöjen aiheuttama pilaantumisen vaaran arviointi tehdään kuten kemikaaliperäisillekin haitallisten aineiden päästöille. Prosessiperäisten haitallisten aineiden pitoisuuksia jätevesissä voidaan määrittää esimerkiksi muutama kerran lupakauden aikana tai silloin kun on tapahtunut merkittäviä prosessitai raaka-ainemuutoksia. Kuvassa 1 on esitetty menettely prosessiperäisten haitallisten aineiden päästöjen tarkkailumääräysten asettamiseksi riskiperusteisesti. Vesiympäristölle haitallisista ja vaarallisista aineista annettava asetus (tullee voimaan 2006) luo säädöspuitteet haitallisten aineiden vesipäästöjen ja niiden vaikutusten tarkkailulle. Päästötarkkailuun liittyy läheisesti ympäristöpitoisuuksien seuranta ja havaittujen pitoisuustasojen vertailu ympäristölaatonormeihin tai muihin haitattomiin pitoisuustasoihin.



Kuva 1. Kaavio prosessiperäisten päästöjen tunnistaminen riskiperusteisesti tarkkailua varten.

Yhteenveto ehdotetuista toimenpiteistä

6

EU:n teollisuusalaakohtaisten **BAT-vertailuasiakirjojen tarkistaminen** on käynnistymässä. Prosessi- ja polttoperäisistä haitallisista aineista sekä muista kemikaaleista tulisi lisätä ainekohtaisia tietoja EU:n BAT-vertailuasiakirjoihin. Tämä on perusteltua, sillä kemikaalit ja haitalliset aineet ovat yhtenä kohtana IPPC-direktiivin liitteessä IV, jossa on listattu BAT:n kriteerejä. Suomen ja muiden jäsenmaiden sekä teollisuuden tulisi aktiivisesti tuottaa tarkistustyön tietopohjaksi ajan tasalla olevaa tietoa teollisuuden haitallisten aineiden käytöstä sekä päästöistä ja niiden vähentämistekniikoista.

Toimijat ja aikataulu: SYKE/BAT-verkosto, 2008.

Suomessa on **ilmaan pääsevien dioksiini- ja furaanipäästöjen inventaariota** tarkennettu 1990-luvun puolivälistä lähtien. Vuonna 2005 toteutettiin vertailu eri pohjoismaissa käytetyistä toimintokohtaisista päästökertoimista. Suomessa dioksiini- ja furaanipäästöt jätteisiin (pääasiassa tuhkat ja kuonat) ja vesiin ovat edelleen puutteellisesti tunnettuja. Myöskään energiantuotannon perinteisten polttoainesten PCDD/F-ilmapäästöjä ei Suomessa ole kovin paljon tutkittu. Suomessa tulisi tehdä dioksiini- ja furaanipäästöjen sekä niiden vähentämistoimien kokonaiskartoitus kaikista merkittävistä päästölähteistä. Dioksiini- ja furaanipäästöjen kehittymiseen jatkossa voi vaikuttaa merkittävästi jätteiden ja biologisen materiaalin poltossa tapahtuvat muutokset.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, teollisuus ja energiasektori, 2007 (kansallinen toimeenpanosuunnitelma)

Suomessa on tehty inventaario vuodesta 1990 alkaen PAH(4)-yhdisteiden ilmapäästöistä (UNECE(CLRTAP)). EU:lle on raportoitu PAH(6)-päästöt ilmaan vuodelta 2001 (EPER-raportointi). Inventaariossa käytettyjä päästökertoimia on vertailtu ja tarkennettu vuonna 2005 pohjoismaisena hankkeena. Ilmaan joutuvien **PAH-yhdisteiden päästöjen inventaariota** Suomessa erityisesti energiantuotannossa, massa- ja paperiteollisuudessa sekä metalliteollisuudessa tulisi kuitenkin edelleen tarkentaa. PAH-pitoisuuksista valikoiduissa jätevesissä tulisi myös saada lisää mittaustietoa. Tällä hetkellä mm. tiedot energiantuotannon PAH-päästöistä ilmaan ja vesiin ovat edelleen epävarmoja ja lisää analyysitietoa tarvitaan täys- ja osakuorma-ajon sekä häiriötilanteiden osalta. PAH-yhdisteiden päästöt jätevirroissa ovat myös edelleen puutteellisesti tunnettuja. PAH-yhdisteiden päästöistä ilmaan, veteen ja jätteisiin tulisi Suomessa laatia kokonaisselvitys.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, teollisuus ja energiasektori, 2007 (kansallinen toimeenpanosuunnitelma)

Hartsihapot ja sterolit ovat luonnontuotteita, joita kuitenkin esiintyy konsentroituneessa muodossa sekä jätevesissä että jätevesien lähipurkualueilla. Viimeaikaisen tutkimusten mukaan ne ovat biohajoavia ja jätevesien biologinen puhdistus poistaa suurimman osan näistä puun uuteaineista. Verrattuna muihin POP-yhdisteisiin hartsihappojen ja sterolien ympäristöriskiä voidaan Suomessa pitää melko vähäisenä. Syytä on kuitenkin seurata näihin yhdisteisiin kohdistuvaa tutkimusta, sillä mahdollisia lisääntymis- ja hormonihäiriöitä ei voida pitää merkityksettömi-

nä. Päästötasojen selvittämiseksi suositeltavaa olisi tehdä laajempi metsäteollisuuden jätevesipäästöjen hartsihappo- ja sterolipitoisuuksiin kohdistuva kartoitustutkimus, johon liittyy myös pitoisuuksien selvittäminen purkualueilla. Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset ja metsäteollisuus, 2008.

Suomen **PCB-päästöjen kokonaisarvio** on edelleen puutteellinen. Tarkennettua päästötietoa tulisi saada tekstiiliteollisuuden ja mahdollisesti orgaanisen kemian teollisuuden PCB-päästöistä ilmaan ja veteen sekä erityisesti PCB:n määristä jätevirroissa (erityisesti tuhkat ja kuonat). Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, tekstiili-, kemian- ja metsäteollisuus, 2007 (kansallinen toimeenpanosuunnitelma).

Suomessa **pentakloorifenolin** kulkeutuminen ympäristöön on vähentynyt merkittävästi viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana. Mittaustietoa kaatopaikkojen suotovesipäästöistä ja erityisesti metalli- ja metsäteollisuuden pentakloorifenolipäästöistä ilmaan tulisi kuitenkin täydentää. Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, kunnat, metalli- ja metsäteollisuus, 2008.

Polykloorattujen dibentsotiofeenien ympäristövaikutukset, päästölähteet ja pitoisuudet ympäristössä tulisi systemaattisesti selvittää kansainvälisenä yhteishankkeena. Kansainvälisen arvioinnin perusteella (esim. UNECE) tulisi määrittää ne jatkotoimenpiteet, joita tarvitaan kansallisella tasolla. Toimijat ja aikataulu: YM, SYKE, 2007.

Suomessa ei ole tunnistettu **heksaklooributadieenin** merkittäviä päästölähteitä eikä merkittäviä heksaklooributadieenin päästöjä Suomessa esiintyne.

Teollisuuden **heksaklooribentseenin** päästöjä on Suomessa vähennetty viime vuosina. Kokonaiskuva Suomen heksaklooribentseenin päästöistä ilmaan, veteen ja jätteisiin tulisi kuitenkin kartoittaa mm. Tukholman POP-sopimuksen edellyttämällä tavalla. Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, teollisuus- ja energiasektori, 2007 (kansallinen toimeenpanosuunnitelma).

Polybromattuja difenyylieettereitä sisältävien tuotteiden käyttöä ollaan Suomessa rajoittamassa. Rajoituksista huolimatta Suomessa tarvitaan edelleen lisätietoja polybromattujen difenyylieettereiden päästölähteistä ja päästöjen suuruudesta päästöjen ja vaikutusten kokonaiskuvan tarkentamiseksi. Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, 2008.

Polykloorattujen difenyylieettereiden päästölähteet ovat Suomessa huonosti tunnettuja. Erityisesti kloorattuja orgaanisia yhdisteitä sisältävien kaatopaikkojen suotovesien PCDE-pitoisuuksia tulisi selvittää. Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, 2008.

Bentseenin päästöt ilmaan teollisista lähteistä ovat verrattain hyvin tunnettuja Suomessa. Sen sijaan vesiin joutuvia bentseenipäästöjä tulisi selvittää tarkemmin. Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, kemianteollisuus, 2008.

Suomessa **pentaklooribentseenin** päästöistä ja ympäristöpitoisuuksista on saatavilla varsin niukasti tietoja. Kaatopaikkojen suotovesistä on kuitenkin mitattu kohonneita pitoisuuksia. Kartoitustulosteista mittaustietoa kaatopaikkojen suo-

tovesien sekä metalli- ja kemianteollisuuden jätevesien pentaklooribentseenipitoisuuksista tulisi saada lisää.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, kunnat, 2008.

Perfluorattujen alkyloitujen yhdisteiden osalta olisi tärkeää selvittää, kuinka suuri osuus Suomen ympäristöön joutuvasta PFAS-kuormituksesta on peräisin kaukokulkeutumisesta ja maahantuoduista valmisteista sekä tunnistaa muut toistaiseksi tuntemattomat käyttökohteet ja kvantifioida näistä aiheutuva kuormitus. PFAS-yhdisteiden päästölähteet ja -määrät tulisi kartoittaa.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, 2008.

Tietämys **naftaleenien ilmapäästöistä** on varsin puutteellista. Tarvittava ajantasainen tieto moottori- ja fossiilisten polttoaineiden sisältämistä naftaleenipitoisuuksista ja naftaleenin muodostumisesta polttoprosesseissa puuttuu. Energiantuotannon naftaleenipäästöistä ei ole saatavilla tietoja. Biopolttoaineet, kuten hake, puu, turve ja pelletit ovat kuitenkin potentiaalisia naftaleenin ilmapäästöjen lähteitä. Energiantuotannon ja liikenteen naftaleenipäästöt tulisi kartoittaa. Naftaleenin päästöt vesiin lienevät Suomessa vähäisiä, mutta joidenkin kaatopaikkojen suotovesistä on havaittu kohonneita pitoisuuksia. Tällaisia päästölähteitä tulisi tarkkailla.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, energiasectori, 2008.

Polykloorattujen naftaleenien osalta päästöjen suuruudesta kuten myöskään yksittäisistä päästölähteistä Suomessa ei ole saatavilla tietoja. Polykloorattujen naftaleenien päästölähteitä ja -määriä tulisi kartoittaa kansainvälisenä yhteishankkeenä. Kansainvälisen evaluaation perusteella (esim. UNECE) voidaan määrittellä mahdollisia toimenpiteitä kansallisella tasolla.

Toimijat ja aikataulu: YM, SYKE, 2007.

VAHTI-tietokannassa ei ole tietoja **lyhytketjuisten kloorattujen parafiinien** päästöistä vesiin tai ilmaan. Aineryhmän käyttöä on Suomessa viime vuosina rajoitettu melko voimakkaasti, joten päästöt ympäristöön lienevät vähenemässä. Käyttörajoitusten vaikutuksia vesiympäristön pitoisuustasoihin tulisi kartoittaa.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, 2008.

Heksakloorisykloheksaanin käyttö torjunta-aineena sekä päästöt vesiin ja yleiseen viemäriin on Suomessa kielletty. Käyttö- ja päästökieltojen vaikutuksia vesiympäristön HCH-pitoisuuksiin tulisi kuitenkin ajoittain selvittää kartoituksin.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, 2008.

Yhtenä heikosti tunnettuna prosessiperäisenä **POP-aineryhmänä** voidaan lisäksi todeta **polyklooratut styreenit**, jonka mahdollisia päästölähteitä tulisi selvittää kansainvälisenä yhteistyönä.

Toimijat ja aikataulu: YM, SYKE, 2007.

Kokonaisuutena Suomen jätevirroissa olevia **POP-tyyppisten aineiden** määriä tulisi arvioida nykyistä tarkemmin mm. Tukholman POP-sopimuksen toimeenpanosuunnitelman puitteissa. Monien kaatopaikkojen puhdistamattomissa suotovesissä on havaittu kohonneita haitallisten aineiden pitoisuuksia. Suotovesien haitallisten aineiden pitoisuuksia tulisi tarkkailla, mikäli riski vesiympäristössä haittoman pitoisuustason ylittävälle pitoisuuksille on olemassa.

Toimijat ja aikataulu: SYKE, alueelliset ympäristökeskukset, kunnat, 2007.

Työssä esitettiin lähestymistapa **prosessi- ja polttoperäisten haitallisten aineiden** päästöjen systemaattiseksi tunnistamiseksi ja tarkkailumääräysten asettamiseksi ympäristölupaprosessissa. Lähtökohtana ovat kansalliset tai kansainväliset aine-
luettelot ja aineiden mahdollisten päästöjen aiheuttamien ympäristöriskien kar-
toittaminen. Tarkkailuille ja seurannoille on kehitteillä ympäristöhallinnossa uusia
ohjeita ja ohjelmia. Vesiympäristölle haitallisista ja vaarallisista aineista annettava
asetus (tulee voimaan 2006) luo säädospuitteet haitallisten aineiden vesipäästö-
jen ja niiden vaikutusten tarkkailulle.

Toimijat ja aikataulu: Ympäristölupavirastot, alueelliset ympäristökeskukset, SYKE, 2007.

Lähteet

- Aalto, J. 1992. Selvitys yhdyskuntien jätevedenpuhdistamolietteen haitallisista orgaanisista yhdisteistä. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 358. Helsinki: Vesi- ja ympäristöhallitus
- Abad, E., Caixach, J. & Rivera, J. 2003. Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona. *Chemosphere* 50: 1175-1182.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1994.
- Anttila, P., Alaviippola, B. & Salmi, T. 2003. Ilmatieteen laitos: Ilmanlaatu Suomessa – Mitatut pitoisuudet suhteessa ohje- ja raja-arvoihin sekä vertailuja eurooppalaiseen pitoisuustasoihin.
- Arias, P. 2001. Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) 2000.
- Arias, P. 1992. Brominated Diphenyloxides as Flame Retardants; Bromine Based Chemicals. Consultant report to the Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, France, 1992.
- Assmuth, T., Poutanen, H., Strandberg, T., Melanen, M., Penttilä, S. & Kalevi, K. 1990. Kaatopaikkojen ongelmajätteiden ympäristövaikutukset (Environmental impacts of hazardous wastes in landfills). Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisu – sarja A 67.
- Bagnoli, E., Bianchi, A., Ceccarini, A., Fuoco, R. & Giannarelli, S. 2005. Trace metals and organic pollutants in treated and untreated residues from urban solid waste incinerators. *Microchemical Journal* 79: 291-297.
- Bergqvist, P.-A., Strandberg, B., Ekelund, R., Rappe, C. & Granmo, Å. 1998. Temporal Monitoring of Organochlorine Compounds in Seawater by Semipermeable Membranes Following a Flooding Episode in Western Europe. (1998) *Environmental Science and Technology* 32.
- CEPA (Canadian Environmental Protection Act) 1993. Priority Substances List Assessment Report: Pentachlorobenzene. Government of Canada.
- Danish Environmental Protection Agency. 1999 Brominated Flame Retardants: A substance flow analysis and assessment of alternatives; An overview of BFR uses and regulations in Denmark.
- Darnerud P. O., Eriksen G. S., Johannesson T, Larsen P. B. & Viluksela M. 2001. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ Health Perspect*;109 Suppl 1:49-68.
- Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Johannesson, T, Larsen, PB. & Viluksela, M. 1998. Polybrominated Diphenyl Ethers: Food Contamination and Potential Risks. *Tema Nord* 503. Copenhagen: Nordic Council of Ministers.
- Darnerud, P. O. & Thuvander, A. 1998. Studies on immunological effects of polybrominated diphenyl ether (PBDE) and polychlorinated biphenyl (PCB) exposure in rats and mice. *Organohalogen Compounds* 35.
- Darnerud, P. O., Atuma, S., Aune, M., Cnattingius, S. & Wernroth, M.-L. 1998. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from primiparous women in Uppsala county, Sweden. *Organohalogen Compounds*: 411-41.
- Dyke, P. H. & Stratford, J. 1998. Updated Inventory of PCB Releases in the UK, *Organohalogen Compounds* 36.
- EEA 2004. EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook - 3rd edition September 2004 UPDATE <<http://reports.eea.eu.int/EMEP/CORINAIR4/en>>
- EEA 2002. EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook – 3rd edition, Sept. 2003. EEA (European Environment Agency) Technical report No 30.
- Ehrenberg, L. & Törnqvist, M. 1993. Småskalig vedeldning och cancerrisk. Kunskapssammanställning. Rapport från Naturvårdsverket nr 4224.
- EIPPCB 2000. IPPC BAT Reference Document on Iron and Steel Industries (BREF). European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, Seville. March 2000.
- EPA 1998. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter (EPA-454/R-98—014) July 1998.
- EPA 1995. Pentachlorobenzene <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/factshts/pentchlb.pdf>

- EPER 2000. Guidance Document for EPER implementation. European Commission Directorate-General for Environment, Luxembourg. November 2000.
- ESIS: European chemical Substances Information System 2005. <<http://ecb.jrc.it/esis/esis.php?PGM=ora&DEPUIIS=autre>>
- Fraktman L. 2002. Bromatut palonestoaineet ympäristössä. Helsingin kaupungin ympäristökeskus.
- Footitt, A., Nwaogu, T. A. & Brooke, D. 2004. Perfluorooctane Sulphonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. Final report for Department of Environment, Food and Rural Affairs. Risk & Policy analysts Limited (RPA) & BRE Environment.
- Forsgren, A., Persson, J. & Arnér, M. 2004. Framtagning av mer information om kemiska ämnen eventuellt aktuella för screening 2005. WSP Environmental. 73 s.
- Gawlik, B. M. & Bidoglio, G. (toim.) 2004. Evaluation of the relevance of organic micro-pollutants in sewage sludge. European Commission DG JRC Institute for Environment & Sustainability. JRC Ispra.
- GDCh 1989. Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (BUA report 39).
- Haaparanta, S., Myllynen, M. & Koskentalo, T. 2003. Pienpoltto pääkaupunkiseudulla, Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV). Helsinki.
- Hallgren, S. & Darnerud, P. O. 1998. Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorinated paraffins (CPs) on thyroid hormone levels and enzyme activities in rats. *Organohalogen Compounds* 35.
- Hansen, E. 2000. Substance Flow Analysis for dioxins in Denmark. Environmental Project No. 570. Danish EPA.
- HELCOM 2002. Baltic Marine Environment Protection Commission. Implementing the HELCOM Objective with regard to Hazardous Substances. Guidance document on Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP).
- Herve, S., Paasivirta, J. & Heinonen, P. 2000. Orgaanisten klooriyhdisteiden trendit 1984-1998 Suomen sisävesissä: simpukkaseurannan tulokset. Keski-Suomen ympäristökeskuksen monistesarja 38. Jyväskylä.
- Hilden, M., Attila, M., Hiltunen, M., Karvosenoja, N. & Syri, S. 2001. Kansallisen ilmastostrategian ympäristövaikutusten arviointi. Suomen ympäristö 482.
- Holopainen, K. 1993. SAMASE-projekti. Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja dibentsofuraaanit: lähteet, käyttäytyminen, myrkyllisyys, hävittäminen ja analytiikka. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 530. Helsinki.
- IARC 1979. The IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Occupational Exposures in Insecticide Application and Some Pesticides. International Agency for Research on Cancer. Vol 20, Lyon, France.
- ILO 2003. International Chemical Safety Cards, Pentachlorobenzene
- Jang, Y.-C. & Townsend, T.G. 2001. Occurrence of organic pollutants in recovered soil fines from construction and demolition waste. *Waste Management* 21: 703-715.
- Jarnberg, U., Asplund, L., deWit, C., Egeback, A. L., Wideqvist, U. & Jakobsson, E. 1997. Distribution of polychlorinated naphthalene congeners in environmental and sourcerelated samples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 32(3): 232-245.
- Johansson, I. & van Bavel, B. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in weathered bottom ash from incineration of municipal solid waste. *Chemosphere* 53: 123-128.
- Jätehuoltokomitea 1970. Jätehuoltokomitean mietintö. Helsinki: Sosiaali- ja terveysministeriö.
- Kalevi, K., Luotola, M. & Suortti, A-M. 2002. Haitallisten prioriteettiaineiden analytiikkavalmiuksien selvitys vuonna 2001. Suomen ympäristökeskuksen moniste 267. Helsinki.
- Kallenborn, R., Berger, U. & Järnberg, U. 2004. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. Painossa TemaNord 2004-sarjaan.
- Kallio, M., Nurmi, V., Kolari, M. & Sääsilahti, V. 2001. Sähkölaitteiden palonestoaineet, TUKES. Helsinki.
- Katsoyiannis, A. & Samara, C. 2005. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: fate and mass balance. *Environmental Research* 97: 245-257.

- Kettunen, R., Rintala, J., Marttinen, S., Jokela, J. & Sormunen, K. 2000. Kaatopaikkavesien vaikutus yhdyskuntajätevedenpuhdistamon toimintaan ja mitoitukseen sekä kaatopaikkavesien esikäsittelytarpeen ja menetelmien arviointi. KAATO 2001 –hankkeen loppuraportti 20.6.2000.
- Kemia-Kemi 2002. Activity data for cement production in 2002.
- Koistinen, J. 2000. Polychlorinated Diphenyl Ethers (PCDE). In: Paasivirta, J. ed. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 3 Series: Anthropogenic Compounds. Vol. 3K: New Types of Persistent Halogenated Compounds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 3-540-65338-6.
- Koskinen, M., Hokkanen, J. & Rossi, E. 1994. Bromatut palonsuoja-aineet. Ympäristöministeriö. Helsinki.
- Kostamo, A., Holmbom, B. & Kukkonen, J. 2004. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research* 38, 972 – 982.
- KTM 1998. Ministry of Trade and Industry. National total emissions from energy production. KTM, Energiaosasto, D:162.1998.
- Kurz, J. & Ballschmitter, K. 1999. Vapour pressures, aqueous solubilities, Henry's law constants, partition coefficients between gas/water (K_{gw}) n-octanol/water (K_{ow}) and gas/n-octanol (K_{og}) of 106 Polychlorinated diphenyl ethers (PCDE). *Chemosphere*, 38.
- Lehtinen, K-J. & Tana, J. 2001. Review of endocrine disrupting natural compounds and endocrine effects of pulp and paper mill and municipal sewage effluents. *The Finnish Environment* 447. Helsinki.
- Lulek, J. 1998. Levels of polychlorinated biphenyls in some waste motor and transformer oils from Poland. *Chemosphere* 37 (9-12): 2021-2030.
- Lundgren, K., Tysklind, M., Ishaq, R., Broman, D. & van Bavel, B. 2002. Polychlorinated naphthalene levels, distribution, and biomagnification in a benthic food chain in the Baltic Sea. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* 36(23): 5005-5013.
- Marti, I. & Ventura, F. 1997. Polychlorinated naphthalenes in groundwater from the Llobregat aquifer (Spain). *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A* 786(1): 135-144.
- Marttinen, S., Kettunen, R. & Rintala, J. 2003. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *The Science of the Total Environment* 301: 1-12.
- Marttinen, S., Jokela, J., Rintala, J. & Kettunen, R. 2000. Jätteiden hajoaminen kaatopaikalla sekä kaatopaikkavesien muodostuminen, ominaisuudet ja käsittely. KAATO 2001 –hankkeen kirjallisuuskatsaus 20.6.2000.
- Merilehto, K., Rytönen, T. & Tyni, A. 2005. Kiinteän yhdyskuntajätteen virrat. Aineistotarkastelua jätealan seurantajärjestelmän avulla. *Suomen ympäristö* 728. Helsinki.
- Myllynen, M. 1995. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) päästöt pääkaupunkiseudulla. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C1995:19. Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta YTV. Helsinki.
- Nakari, T., Nuutinen, J., Pehkonen, R. & Järvinen, O. 2004. Sisä- ja rannikkovesien ympäristömyrkköjen seuranta v. 2000-2003. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen moniste 298. Helsinki.
- Naturvårdsverket 2002. Organic contaminants in sewage sludge. Stockholm: Naturvårdsverket.
- Nordic Council of Ministers 1995. Chloro-organic used as flame retardants. Copenhagen 1995.
- NTP 1991. NTP Chemical Repository Phosphamidon, <http://ntp-db.niehs.nih...m1/Radi-an13171-21-6.txt>
- Nurmi, E. 2000. Kemikaalien hormonaaliset vaikutukset ympäristössä. *Suomen ympäristö* nro 399. Helsinki.
- Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., & Jonsson, P. 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 24.
- OECD 2002. Organisation for Economic Co-Operation and Development. Environmental directorate, Joint Meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology. Co-operation on existing chemicals. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. Report JT00135607; ENV/JM/RD(2002)17/Final.

- OECD 1994. Organisation for Economic Co-Operation and Development Selected Brominated Flame Retardants. Background and National Experience with Reducing Risk. OECD Environment Monograph Series No. 102. Risk Reduction monograph no. 3 edition. Paris: OECD.
- Ojanen, P. 2005. Kemiallisen metsäteollisuuden prioriteetti- ja haitallisten aineiden päästöjen kartoitus ja seuranta. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus. Alueelliset ympäristöjulkaisut 376. Kouvola.
- OSPAR 1999. Oslo and Paris Convention for the protection of the North-East Atlantic. Draft Harp-Haz Guidance on Quantification and Reporting of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH).
- Pawel, R., Puzyn, T., Swieczkowski, A. & Falandysz, J. 2004. Organohalogen compounds – Volume 66, 2004 Prediction of Environmental Partition Coefficients for 135 congeners of Polychlorinated Dibenzothiophenes (PCDT's). University of Gdansk.
- Peltola, J. & Ylä-Mononen, L. 2001. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. Copenhagen - Nordic Council of Ministers.
- Pietarila H., Alaviippola, B., Hellen, H., Salmi, T., Laurila, T. & Hakola, H. 2002. Ilmanlaadun alustava arviointi Suomessa. Hiilimonoksidi ja bentseeni. The preliminary assessment under the EC air quality directives in Finland. Carbon monoxide and benzene. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun tutkimus, Helsinki
- PRTR 1996. Protocol on Pollutant Release and Transfer Registers, Organization for Economic Co-operation and Development. 17 September 1996.
- Quass, U., Fermann, M. & Bröker, G. 2004. The European Dioxin Emission Inventory Project-Final Results. Chemosphere 54: 1319-1327.
- Ruuskanen, J. 2000. Environmental protection technology for reducing dioxin emissions in the 1990's. Ympäristö ja Terveys 3:2000.
- Saarinen, K., Lammi, R., Silvo, K. & Hietämäki, M. 2004. Ympäristönsuojelu, Päästötietojen tuottamismenetelmät – Metsäteollisuus 1.7.2004. Suomen ympäristö. <<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=19942&lan=fi>>
- Sakai, S., Urano, S. & Takatsuki, H. 2000. Leaching behavior of PCBs and PCDDs/DFs from some waste materials. Waste Management 20: 241-247.
- Salonen, H. 2004. PFAS-aineiden käyttö. Esitelmä Suomen ympäristökeskuksen lehdistötiedotustilaisuudessa 11.10.2004.
- Selvitys jätteiden hyödyntämisestä 1985. Ympäristö- ja luonnonsuojeluosaston julkaisu A:36. Helsinki: Ympäristöministeriö.
- SEPA 1996. Alternatives to persistent organic pollutants. Rapport från kemikalieinspektionen, 4/96, Swedish Environment Protection Agency, SEPA.
- Seppälä, T. 2005. Revised reporting format under art 15_rev_1 2004 FINLAND. Suomen ympäristökeskus.
- Sewart, A., Harrad, S. J., McLachlan, M. S., McGrath, S. P. & Jones, K. C. 1995. PCDD/Fs and NON-o-PCBs in digested UK sewage sludges. Chemosphere 30 (1): 51-67.
- Strandman, T., Koistinen, J., Kiviranta, H., Vuorinen, P. J., Tuomisto, J., Tuomisto, J. & Vartiainen, T. 1999. Levels of some polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish and human adipose tissue in Finland. Organohalogen Comp 40:255-358 (1999).
- Suomen ympäristökeskus 2004. Päästötietojen tuottamismenetelmät – Energiantuotanto 1.10.2004. Suomen ympäristö, Ympäristönsuojelu <<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=12105&lan=fi>>
- Tana, J. & Lehtinen, K.-J. 1996. The aquatic environmental impact of pulping and bleaching operations – an overview. The Finnish Environment 17. Helsinki.
- Tilastokeskus 2002. Wastes from Manufacturing and Related Industries 1992. Official Statistics of Finland, Environment 1995 (7).
- TNO 1995. TNO-Report TNO-MEP – 95/247: Technical paper to the OSPARCOM-HELCOM-UNECE emission inventory of heavy metals and POP.
- UBA 1998. Investigation of emissions and abatement measures for persistent organic pollutants in the FRG, research report 295 44 365, UBA-*FB 98-115/e, 75/98. Umwelt Bundesamt.
- Umeå universitet 2004. Kartläggning av utsläppskällor för oavsiktligt bildade ämnen: PCDD/F, PCB och HCB. Rapportering av uppdrag åt Naturvårdsverket Kontrakt 505 0302. Umeå.

- UNECE 2003. E. van de Plassche, A. Schwegler, M. Rasenberg and G. Schouten: Pentachlorophenol.
- UNEP 1999. United Nations Environment Programme. Dioxin and furan inventories. National and regional emissions of PCDD/PCDF, May 1999.
- USEPA 1997. United States Environmental Protection Agency. Office of Air Quality Planning and Standards. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans, USEPA, May 1997.
- USEPA 1998. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter (EPA-454/R-98-014) July 1998.
- Verta, M. 1994. Happikemikaalien käyttöön perustuvan massanvalkaisun ympäristövaikutuksia. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja-sarja A nro 189. Helsinki.
- Watanabe, I. & Satsukawa, R. 1987. Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromodiphenyl ether in hexane solution by UV and sunlight. *Bull Environ Contam Toxicol* 39:953-959.
- Weistrand, C., Lunden, A., & Noren, K. 1992. Leakage of polychlorinated biphenyls and naphthalenes from electronic equipment in a laboratory. *CHEMOSPHERE* 24: 1197-1206.
- WHO 1998. Environmental Health Criteria 205: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, World Health Organisation, Geneva.
- WHO 1997/ IPCS. Flame retardants: A general introduction. Environmental Health Criteria 192.
- WHO 1994/IPCS. International Program on Chemical Safety. Brominated Diphenyl Ethers. Environmental Health Criteria 162.
- Wild, S.R. & Jones, K.C. 1989. The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludges. *Chemosphere* 19 (10-11): 1765-1777.
- de Wit, C.A. & Strandell, M. 1999. Levels, Sources and Trends of Dioxins and Dioxin-Like Substances in the Swedish Environment. – The Swedish Dioxin Survey, Volume 1. Report 5047. Swedish Environmental Protection Agency. Stockholm.
- Yamashita, N, Kannan K, Imagawa T, Miyazaki, A & Giesy J.P. 2000. Concentrations and profiles of polychlorinated naphthalene congeners in eighteen technical polychlorinated biphenyl preparations. *Environmental Science & Technology* 34(19): 4236-4241.
- Ympäristöhallinnon www-palvelu. 2005. Heksaklooribentseeni; <<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=109039&lan=FI>>
- Ympäristötilasto. 1987. Helsinki: Tilastokeskus.
- Zegers, B., Lewis, W. & Boon, J. 2000. *Organohalogen Compounds* 47, 229-232.
- Öberg, T. & Bergström, J. 1990. Bromine and waste incineration -an environmental risk? *Organohalogen Comp* 2: 339-342.

Liite I. Århusin sopimuksen PRTR-pöytäkirjan (KIOVAN pöytäkirja) Liite II.

Pilaavat aineet ja niiden päästöjen kynnystasot (sisältää EU:n komission EPER-päätöksen, 2000/479/EY, aineet (lihavoituna)).

No.	CAS numero	Pilaava aine	Päästöjen kynnystaso			Kynnystaso laitosalueen ulkopuoliseen siirtoon	Valmistuksen, prosesoinnin tai käytön kynnysarvo		
			(sarake 1)					(sarake 2)	(sarake 3)
			ilmaan	vesiin	maahan				
(sarake 1a)	(sarake 1b)	(sarake 1c)	(sarake 2)	(sarake 3)					
			kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a		
1	74-82-8	Metaani (CH₄)	100 000	-	-	-	*		
2	630-08-0	Hiilimonoksidi (CO)	500 000	-	-	-	*		
3	124-38-9	Hiilidioksidi (CO₂)	100 million	-	-	-	*		
4		Fluorihiihivedyt (HFCs)	100	-	-	-	*		
5	10024-97-2	Dityppioksidi (N₂O)	10 000	-	-	-	*		
6	7664-41-7	Ammoniakki (NH₃)	10 000	-	-	-	10 000		
7		Haihtuvat hiilivedyt (NMVOC)	100 000	-	-	-	*		
8		Typen oksidit (NO_x/NO₂)	100 000	-	-	-	*		
9		Perfluorihiihivedyt (PFCs)	100	-	-	-	*		
10	2551-62-4	Rikkiheksafluoridi (SF₆)	50	-	-	-	*		
11		Rikin oksidit (SO_x/SO₂)	150 000	-	-	-	*		
12		Kokonaistyyppi (N)	-	50 000	50 000	10 000	10 000		
13		Kokonaisfosfori (P)	-	5 000	5 000	10 000	10 000		
14		Hydrokloorifluorihiihivedyt (HCFCs)	1	-	-	100	10 000		
15		Kloorifluorihiihivedyt (CFCs)	1	-	-	100	10 000		
16		Halonit	1	-	-	100	10 000		
17	7440-38-2	Arseeni ja sen yhdisteet (As)	20	5	5	50	50		
18	7440-43-9	Kadmium ja sen yhdisteet (Cd)	10	5	5	5	5		
19	7440-47-3	Kromi ja sen yhdisteet (Cr)	100	50	50	200	10 000		
20	7440-50-8	Kupari ja sen yhdisteet (Cu)	100	50	50	500	10 000		
21	7439-97-6	Elohopea ja sen yhdisteet (Hg)	10	1	1	5	5		
22	7440-02-0	Nikkeli ja sen yhdisteet (Ni)	50	20	20	500	10 000		
23	7439-92-1	Lyijy ja sen yhdisteet (Pb)	200	20	20	50	50		
24	7440-66-6	Sinkki ja sen yhdisteet (Zn)	200	100	100	1 000	10 000		
25	15972-60-8	Alakloori	-	1	1	5	10 000		
26	309-00-2	Aldriini	1	1	1	1	1		
27	1912-24-9	Atratsiini	-	1	1	5	10 000		
28	57-74-9	Kloridaani	1	1	1	1	1		
29	143-50-0	Klordekoni	1	1	1	1	1		
30	470-90-6	Klorfenvinfossi	-	1	1	5	10 000		
31	85535-84-8	Kloorialkaanit, C10-C13	-	1	1	10	10 000		
32	2921-88-2	Klorpyrifossi	-	1	1	5	10 000		
33	50-29-3	DDT	1	1	1	1	1		
34	107-06-2	1,2-dikloorietaani (EDC)	1 000	10	10	100	10 000		
35	75-09-2	Dikloorimetaani (DCM)	1 000	10	10	100	10 000		
36	60-57-1	Dieldriini	1	1	1	1	1		
37	330-54-1	Diuroni	-	1	1	5	10 000		
38	115-29-7	Endosulfaani	-	1	1	5	10 000		
39	72-20-8	Endriini	1	1	1	1	1		

No.	CAS numero	Pilaava aine	Päästöjen kynnystaso (sarake 1)			Kynnystaso laitosalueen ulkopuoliseen siirtoon (sarake 2)	Valmistuksen, prosessoinnin tai käytön kynnysarvo (sarake 3)
			ilmaan	vesiin	maahan		
			(sarake 1a) kg/a	(sarake 1b) kg/a	(sarake 1c) kg/a		
40		Halogenoidut orgaaniset yhdisteet (AOX)	-	1 000	1 000	1 000	10 000
41	76-44-8	Heptakloori	1	1	1	1	1
42	118-74-1	Heksaklooribentseeni (HCB)	10	1	1	1	5
43	87-68-3	Heksaklooributadieeni (HCBD)	-	1	1	5	10 000
44	608-73-1	1,2,3,4,5,6-heksakloorisykloheksaani (HCH)	10	1	1	1	10
45	58-89-9	Lindaani	1	1	1	1	1
46	2385-85-5	Mirex	1	1	1	1	1
47		PCDD + PCDF (dioksiinit ja furaanit) (Teq)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
48	608-93-5	Pentaklooribentseeni	1	1	1	5	50
49	87-86-5	Pentakloorifenoli (PCP)	10	1	1	5	10 000
50	1336-36-3	Polyklooratut bifenyylit (PCBs)	0,1	0,1	0,1	1	50
51	122-34-9	Simatsiini	-	1	1	5	10 000
52	127-18-4	Tetrakloorietyleeni (PER)	2 000	-	-	1 000	10 000
53	56-23-5	Tetrakloorimetaani (TCM)	100	-	-	1 000	10 000
54	12002-48-1	Triklooribentseenit (TCB)	10	-	-	1 000	10 000
55	71-55-6	1,1,1-trikloorietaani	100	-	-	1 000	10 000
56	79-34-5	1,1,2,2-tetrakloorietaani	50	-	-	1 000	10 000
57	79-01-6	Trikloorietyleeni	2 000	-	-	1 000	10 000
58	67-66-3	Trikloorimetaani	500	-	-	1 000	10 000
59	8001-35-2	Toksafeeni	1	1	1	1	1
60	75-01-4	Vinyylikloridi	1 000	10	10	100	10 000
61	120-12-7	Antraseeni	50	1	1	50	50
62	71-43-2	Bentseeni	1 000	200 (BTEX) ^{a/}	200 (BTEX) ^{a/}	2 000 (BTEX) ^{a/}	10 000
63		Bromatut difenyylietterit (PBDE)	-	1	1	5	10 000
64		Nonyylifenolietoksyylaattit (NP/NPEs) ja niille läheiset aineet	-	1	1	5	10 000
65	100-41-4	Etyylibentseeni	-	200 (BTEX) ^{a/}	200 (BTEX) ^{a/}	2 000 (BTEX) ^{a/}	10 000
66	75-21-8	Etyleenioksidi	1 000	10	10	100	10 000
67	34123-59-6	Isoproturoni	-	1	1	5	10 000
68	91-20-3	Naftaleeni	100	10	10	100	10 000
69		Orgaaniset tinayhdisteet(kokonais-Sn)	-	50	50	50	10 000
70	117-81-7	Di-(2-etyyliheksyyli) ftalaatti (DEHP)	10	1	1	100	10 000
71	108-95-2	Fenolit (kokonais-C)	-	20	20	200	10 000
72		Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH)bi	50	5	5	50	50
73	108-88-3	Tolueneeni	-	200 (BTEX) ^{a/}	200 (BTEX) ^{a/}	2 000 (BTEX) ^{a/}	10 000
74		Tributyylitina ja yhdisteet	-	1	1	5	10 000
75		Trifenyylitina ja yhdisteet	-	1	1	5	10 000
76		Kokonais orgaaninen hiili (TOC) (kok-C tai COD/3)	-	50 000	-	-	**
77	1582-09-8	Trifluraliini	-	1	1	5	10 000
78	1330-20-7	Ksyleenit	-	200 (BTEX) ^{a/}	200 (BTEX) ^{a/}	2 000 (BTEX) ^{a/}	10 000

No.	CAS numero	Pilaava aine	Päästöjen kynnystaso (sarake 1)			Kynnystaso laitosalueen ulkopuoliseen siirtoon (sarake 2) kg/a	Valmistuksen, prosessoinnin tai käytön kynnysarvo (sarake 3) kg/a
			ilmaan	vesiin	maahan		
			(sarake 1a) kg/a	(sarake 1b) kg/a	(sarake 1c) kg/a		
79		Kloridit (kok-Cl)	-	2 000 000	2 000 000	2 000 000	10 000 ^{d/}
80		Kloori ja epäorgaaniset yhdisteet (HCl)	10 000	-	-	-	10 000
81	1332-21-4	Asbesti	1	1	1	10	10 000
82		Syanidit (kok-CN)	-	50	50	500	10 000
83		Fluoridit (kok-F)	-	2 000	2 000	10 000	10 000 ^{d/}
84		Fluori ja epäorgaaniset yhdisteet (HF)	5 000	-	-	-	10 000
85	74-90-8	Vetysyanidi (HCN)	200	-	-	-	10 000
86		Hiukkaset (PM10)	50 000	-	-	-	*

Alaviitteet:

- a/ Raportoidaan yksittäiset pilaavat aineet, jos BTEX:n kynnystaso (bentseenin, toluenin, etyylibentseenin ja ksyleenin summaparametri) ylittyy.
- b/ Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH) mitataan seuraavina yhdisteinä: bentso(a)pyreeni (50-32-8), bentso(b)fluorantheeni (205-99-2), bentso(k)fluorantheeni (207-08-9), indeno(1,2,3-cd)pyreeni (193-39-5) (kuten kaukokulkeutuvia ilman epäpuhtauksia koskevassa yleissopimuksessa).
- c/ Epäorgaanisina yhdisteinä.
- * Käytetään ensisijaisesti sarakkeen 1a kynnysarvoa
- ** Käytetään ensisijaisesti sarakkeen 1b kynnysarvoa

Liite 2. Vesiympäristölle haitalliset ja vaaralliset aineet.

(Vesipuitedirektiivi 2000/60/EY ja Vaarallisten aineiden direktiivi 76/464/ETY) – sisältää sekä yhteisötason aineet että kansallisesti VESPA-toimikunnassa ehdotetut aineet (20.5.2005).

A) Vesiympäristölle haitalliset aineet

	Nimi	CAS
1.	klooribentseeni	108-90-7
2.	diklooribentseeni, 1,2-	95-50-1
3.	diklooribentseeni, 1,4-	106-46-7
4.	butyylibentsyyliftalaatti (BBP)	85-68-7
5.	dibutyyliftalaatti (DBP)	84-74-2
6.	dimetooatti	60-51-5
7.	4-kloori-2-metyylifenoksisietikkahappo (MCPA)	94-74-6
8.	metamitroni	41394-05-2
9.	prokloratsi	67747-09-5
10.	etyleenitiourea (mankotsebin hajoamistuote)	96-45-7
11.	tribenuroni-metyyli	101200-48-0
12.	klorpyrifossi	2921-88-2
13.	alakloori	15972-60-8
14.	atratsiini	1912-24-9
15.	antraseeni	120-12-7
16.	klorfenvinfossi	470-90-6
17.	simatsiini	122-34-9
18.	trifluraliini	1582-09-8
19.	endosulfaani (alfa-endosulfaani)	115-29-7 959-98-8
20.	diuroni	330-54-1
21.	isoproturoni	34123-59-6
22.	bentseeni	71-43-2
23.	di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP)	117-81-7
24.	dikloorimetaani	75-09-2
25.	fluoranteeni	206-44-0
26.	lyijy- ja lyijy-yhdisteet	7439-97-6
27.	naftaleeni	91-20-3
28.	oktyylifenolit (para-tert-oktyylifenolit)	1806-26-4 140-66-9
29.	nikkeli ja nikkeliyhdisteet	7440-02-0
30.	bromatut difenyylietterit	-

B) Vesiympäristölle haitalliset aineet

	Nimi	CAS
1.	2-(tiosyanometyyli)bensotiatsoli (TCMTB)	21564-17-0
2.	merkaptobentsotiatsoli(MbeT) (merkaptobentsotiatsolidisulfidin hajoamistuote; CAS 120-78-5)	149-30-4
3.	resorsinoli	108-46-3
4.	bronopoli	52-51-7
5.	nonyylifenolit (4-(para)nonyylifenoli)	25154-52-3 104-40-5
6.	nonyylifenolietoksylaatit (NPE)	9016-45-9

C) Vesiympäristölle vaaralliset aineet

	Nimi	CAS
1.	pentabromidifenyylieetterit	32534-81-9
2.	kadmium ja kadmiumyhdisteet	744-43-9
3.	C10-13-kloorialkaanit	85535-84-8
4.	elohopea ja elohopeayhdisteet	7439-97-6
5.	pentaklooribentseeni	608-93-5
6.	polyaromaattiset hiilivedyt	ei ole
	(bentso(a)pyreeni)	50-32-8
	(bentso(b)fluoranteeni)	205-99-2
	(bentso(g,h,i,)peryleeni)	191-24-2
	(bentso(k)fluoranteeni)	207-08-9
	(indeno(1,2,3-cd)pyreeni)	193-39-5
7.	tributyylitinayhdisteet	688-73-3
	(tributyylitinakationi)	36643-28-4

D) Vesiympäristölle vaaralliset aineet, joita ei saa päästää pintaveteen tai vesihuoltolaitoksen viemäriin.

	Nimi	CAS
1.	1,2-dikloorietaani	
2.	aldriini	309-00-2
3.	dieldriini	60-57-1
4.	DDT	50-29-3
	(para-para-DDT)	ei ole
5.	endriini	72-20-8
6.	heksaklooribentseeni	118-74-1
7.	heksaklooributadieeni	87-68-3
8.	heksakloorisykloheksaani	608-73-1
9.	hiilitetrakloridi	56-23-5
10.	isodriini	465-73-6
11.	pentakloorifenoli	87-86-5
12.	tetrakloorieteeni	127-18-4
13.	triklooribentseeni	12002-48-1
14.	trikloorieteeni	79-01-6
15.	trikloorimetaani (kloroformi)	67-66-3

Liite 3. Helsingin Veden toiminta-alueen teollisuusjäteveden tarkkailumääritykset vuonna 2002.

Määritys	Teollisuus kpl	Helsingin Vesi kpl
Arseeni	20	
Koboltti	72	
Sinkki	217	91
Kupari	187	105
Nikkeli	198	377
Lyijy	191	391
Kromi, 6-arvoinen	26	14
Kromi (kok.)	221	91
Rauta	12	
Elohopea	111	68
Kadmium	179	371
Hopea	9	9
Orgaaniset liuottimet	9	
Sulfaatti	18	2
Syanidi	25	
Fosfori (kok.)	271	68
Typpi (kok.)	269	68
Ammoniumtyppi	2	
Fluoridi	18	
Kloridi	1	
TFM öljyt ja rasvat	104	
Mineraaliöljyt	26	8
pH	354	381
Sähkönjohtokyky	21	
Lämpötila	1	
Haihdutusjäännös	40	
Hehkutusjäännös	10	
Kiintoaine	381	68
BHK ₇	257	68
COD (Cr)	95	6
COD (Mn)	1	
Yhteensä	3 346	2 186

Lisäksi rekisteröivää pH-mittausta teollisuudessa 1 512 määritystä ja Helsingin Veden valvontatarkkailussa 2 208 määritystä.

Liite 4. Päästöt ilmaan: Tarkkailun piirissä olevat aineet ja parametrit (VAHTI 2002).

Päästöt ilmaan Laitoslukumäärä	Elintarviketeollisuus	Energiantuotanto	Kaivosteollisuus	Öljynjalostusteollisuus	Lannoiteollisuus	Muu kemianteollisuus	Kemik. ja palav.nest.var.	Metalliteollisuus	Muu teollisuus	Nahkateollisuus	Puunjalostust.kem.	Puunjalostust.mek.	Rakennusteollisuus	Rehuteollisuus	Tekstiiliteollisuus	Yhdyskunnat	Liikenne (Hki-Vantaa)	Pa- ja kemik.varastot	Jätteenkäsittely	Jätekuljetukset	Yhteensä
Laitoksia yhteensä	27	460	20	3	2	73	17	61	93	1	33	26	15	1	1	1	2	17	2	1	
Orgaaniset parametrit																					
2-Butanoni	1								1												2
Asetoni	1	1				9			3									2			16
Asetonitriili						1															1
Bentseeni		1				2												2			5
Butaani						1												1			2
Butadieenit						3															3
Butanoli		1				1												1			3
Buteeni						2															2
Butyyliakrylaatti																		1			1
Butyyliasetaatti										1			1					2			4
Butyyliglykoli										1											1
Diasetonialkoholi		1																			1
Dikloorietaani-1,2																		1			1
Dimetyyliformamidi		1				1															2
Dioksiinit ja furaanit (ITEQ)TCDD-ekv.(VNp)						1		2	1												4
Dityppioksidi, typpioksiduuli		1			1	1															3
Eetteri						2		1													3
Etaani						1															1
Etanoli	1	3	1			9	1		6			1									22
Eteeni						5															5
Etikkahappo						1												1			2
Etoksipropanolit		1	1			1			3												6
Etyyliasettaatti	1	3	1			4			8			1						1			19
Etyyliglykoli		1																			1
Fenoliset yhdisteet		3	1			2		2	5		1	9						1			24
Formaldehydi		4	1			2		2	5		1	10									25
Heksaani	1					1	1	1													4
Hiilimonoksidi		9	1			2		5	3		3	1				1					25
Isopropanoli	1	2				3		1	4									1			12
Isopropyleenibentseeni (Kumeeni)						1															1
Ksyleeni		1				4	1	4	4	1		1						1			17

Päästöt ilmaan Laitoslukumäärä	Elintarviketeollisuus	Energiantuotanto	Kaivosteollisuus	Öljynjalostusteollisuus	Lannoiteollisuus	Muu kemianteollisuus	Kemik. ja palav.nest.var.	Metalliteollisuus	Muu teollisuus	Nahkateollisuus	Puunjalostust.kem.	Puunjalostust.mek.	Rakennusteollisuus	Rehuteollisuus	Tekstiiliteollisuus	Yhdyskunnat	Liikenne (Hki-Vantaa)	Pa- ja kemik.varastot	Jätteenkäsittely	Jätekujiutukset	Yhteensä
Liuotinbenssiinit						3						1									4
Metaani		4						1								1		1			7
Metanoli	1	1				6			1		1							2			12
Metoksispropanoli									1	1											2
Metyleenikloridi					4			1									1	1			7
Metyylietyliketoni		1			1				2												4
Metyyli-isobutyliketoni									1												1
Muu tglykolieetterit		1						7	3			1	1								13
Muut alifaattiset hiilivedyt		4				5	2	6	1		1	2					1	1			23
Muut alkoholit		1				6	1	10	7	1		3					1				30
Muut aromaattiset hiilivedyt		2					2	9	3			3	1				1	2			23
Muut CFC-yhdisteet						1			1												2
Muut eetterit						1		1										1			3
Muut esterit		1				2	2	6	4			3						1			19
Muut glykolit		1				2		3	1			1									8
Muut halogenoidut hiilivedyt									1								1	1			3
Muut ketonitaldehydit		2				5	1	5	2			3					1				19
Muut orgaaniset hapot						1						2									3
Muut orgaaniset typpiyhdisteet						2		1													3
Muut VOC-Yhdisteet (NMVOC)	2	15	1	3		25	14	24	27		3	11	2				1	13			141
Nitraattityppinä					1	1															2
PCB-Yhdisteet																					2
Pentaani						4			2												6
Pentakloorifenoli																				1	1
Perkloorietyleeni																		1			1
Polysyklisetaromaattiset hiilivedyt		1						1	1												3
Propaani						4	1		3												8
Propanolit						2				1											3
Propeeni						4															4
Propyleeniglykoli- metyylieetteri									1												1
Propyleeniglykolimetyyli- eetteriasetaatti									1												1
Styreeni						7			1									5			13
Sykloheksanoni		1							1									1			3

Päästöt ilmaan Laitoslukumäärä	Elintarviketeollisuus	Energiantuotanto	Kaivosteollisuus	Öljynjalostusteollisuus	Lannoitteollisuus	Muu kemianteollisuus	Kemik. ja palav.nest.var.	Metalliteollisuus	Muu teollisuus	Nahkateollisuus	Puunjalostust.kem.	Puunjalostust.mek.	Rakennusteollisuus	Rehuteollisuus	Tekstiiliteollisuus	Yhdyskunnat	Liikenne (Hki-Vantaa)	Pa- ja kemik.varastot	Jätteenkäsittely	Jätekuljetukset	Yhteensä
Terpeenit	1										5										6
Tetrahydrofuraani	1																				1
Tetrakloorietyleeni						1															1
Tolueeni	1					6			3									1			11
Tolueenidi-isosyanaatti									1												1
trikloorietaani-I,I,I								1													1
Trikloorietyleeni	1							2													3
Trikloorimetaani																		1			1
Vinyylisetaatti							1											2			3
Vinyylikloridimonomeeri						1															1
Metallit																					
Alumiini	4				1			2													7
Antimoni								1													1
Arseeni	1	74	1					12	1		6	1		1							97
Elohopea	1	58				2		6			6	1		1							75
Kadmium	1	68	1					15	2		6	1		1							95
Koboltti		8				1		1	1		2										13
Kromi	1	75	2					13	3		6	1		1							102
Kupari		44	1			1		20	2		2			1							71
Lyijy	1	82	1					23	2		7	1		1							118
Magnesium		1						1													2
Mangaani		7						1	1												9
Nikkeli	1	96	2	1		2		19	3		6	1	1	1							133
Rauta		1						4	1												6
Seleeni								2													2
Sinkki		46	2					22	1		2			1							74
Tallium		3							1												4
Telluuri								1													1
Tina								2													2
Vanadiini	1	91	1	1				6	2		4	1	1	1							109
Vismutti								1													1
Muut parametrit																					
Ammoniakki		5	1		1			4	4		1										16
Ammoniumtyppi					1	1		1													3
Fluori					1	2															3
Fluori ja epäorg.yhd		1				1		1	3												6
Fluoridi								1													1
Fosfori					1	1															2
Haju(Luku)																				1	1
Hiilidioksidi, BIO	6	119	1			5		1	3		22	10				1					168
Hiilidioksidi, FOSS	23	448	15	3	2	37	6	33	65	1	31	7	13	1	1	1	1	4			692
Hiukkaset	17	435	16	3	2	28	5	45	45	1	24	23	14	1	1	1	1	2			664

Päästöt ilmaan Laitoslukumäärä	Elintarviketeollisuus	Energiantuotanto	Kaivosteollisuus	Öljyjäljöstusteollisuus	Lannoiteteollisuus	Muu kemianteollisuus	Kemik. ja palav.nest.var.	Metalliteollisuus	Muu teollisuus	Mahkateollisuus	Puunjäljöstust.kem.	Puunjäljöstust.mek.	Rakennusteollisuus	Rehuteollisuus	Tekstiiliteollisuus	Yhdyskunnat	Liikenne (Hki-Vantaa)	Pa- ja kemik.varastot	Jätteenkäsittely	Jättekuljetukset	Yhteensä
Kloori ja epäorgaaniset yhdisteet		1			1	2		1			2										7
Kloori, aktiivinen					1	1					8										10
Klooridioksidi											1										1
Muut pelkistyneet rikkiyhdisteet TRS (Rikkiä)		2	1			5			2		17										27
Rikki		2				1		2				1									6
Rikkidioksidi	18	419	14	3	2	23	6	27	47	1	26	9	11	1	1	1	1	1			611
Rikkihiilirikkinä						2															2
Sulfaattirikkinä					1																1
Sulfiitti		1				1		1													3
Typenoksidit NO ₂ -na	21	513	14	3	2	31	6	30	58	1	31	15	13	1	1	1	1	1			743
Typpiyhdisteet		3				2		3				1									9
Vety						2															2
Vetykloridihappo		3				3		2	2												10
Vetysulfiidi		1	1			2					1										5

Liite 5. Teollisuuden velvoitetarkkailujen haitta-ainemääritykset vesi-, sedimentti- ja kalanäytteistä 1980 ja 1990 luvuilla.

Luku kertoo kuinka monessa tarkkailuohjelmassa kyseistä ainetta tai aineryhmää tarkkaillaan.

	Määritys vesinäytteistä tarkkailujen määrä, kpl	Määritys sedimentinäytteistä tarkkailujen määrä, kpl	Määritys kalanäytteistä tarkkailujen määrä, kpl
Tarkkailuohjelmien kokonaislukumäärä	51	57	36
Määritys tai määritysryhmä			
a-HCH	1		
Alumiini	5	1	
Anisolit ja veratrolit			4
Arseeni	17	11	
Barium	1		1
Boori			1
DDT		2	1
Dikloropropi	1		
Dioksiinit		4	2
Elohopea	11	28	21
Fenolit	7	2	
Fluori	2		
Formaldehydi	1		
Ftalaatit	1	1	
Furaanit		2	2
Guajakolit			2
Hartsihapot	4	6	6
Hopea			1
Kadmium	10	29	6
Kloorifenolit	11	11	10
Kloorihiilivedyt	1	1	1
Kloroformi	2		
Koboltti	6	3	2
Kromi	17	26	4
Kupari	24	30	1
Lindaani	1		
Lyijy	16	25	2
Magnesium		1	
Mangaani	8	7	
MCPA	1		
Mekoproppi	1		

	Määritys vesinäytteistä tarkkailujen määrä, kpl	Määritys sedimenttinäytteistä tarkkailujen määrä, kpl	Määritys kalanäytteistä tarkkailujen määrä, kpl
Nikkeli	17	17	2
Nitrobentseeni	1		
PAH		2	
PCB	1	7	8
Poolittomat hiilivedyt	1		
Rauta	15	10	
Sinkki	25	27	4
Syanidi	4		
TBT		1	
Tina		3	
Titaani		3	
Tolueeni	2		
Trietyyliamidi	1		
Vanadiini	2	6	1
Vismutti			1
Öljyt	6	8	
NO ₂		1	
Org. kloori		1	
PO ₄		1	
SO ₄	5		
AOX	7	3	
COD		1	
EOCL		2	
TOC		3	
TOCL		2	

Kuvailulehti

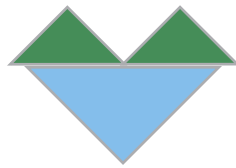
Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisu-aika Joulukuu 2005
Tekijä(t)	Pertti Koskinen, Kimmo Silvo, Jukka Mehtonen, Marja Ruoppa, Hille Hyytä, Sirpa Silander ja Laura Sokka	
Julkaisun nimi	Esiselvitys eräiden haitallisten aineiden päästöistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana myös Internetistä: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Julkaisussa on selvitetty eräiden haitallisten aineiden päästötilannetta Suomessa. Hankkeen tavoitteena oli koota saatavilla olevat tiedot keskeisistä Suomen teollisissa prosesseissa syntyvistä hitaasti hajoavista haitallisista orgaanisista aineista (POP-yhdisteiden kaltaiset aineet) sekä muista mahdollisesti lisäselvityksiä vaativista haitallisista orgaanisista aineista ja arvioida alustavasti valittujen yhdisteiden päästöpotentiaalia Suomessa. Hankkeen toisena tavoitteena oli laatia ehdotus prosesseissa syntyvien haitallisten aineiden systemaattisesta tunnistamisesta ympäristölupaprosessissa. Työssä tehtiin myös katsaus haitallisten aineiden päästöjen tarkkailukäytäntöihin Suomessa.</p> <p>Työssä rajauduttiin seuraaviin, Suomessa tärkeisiin teollisuussektoreihin ja energian tuotantoon: massa- ja paperiteollisuus, rauta- ja terästeollisuus, värimetalliteollisuus, öljyn jalostus, orgaanisten kemikaalien valmistus ja epäorgaanisten peruskemikaalien valmistus sekä fossiilisia polttoaineita, turvetta ja biopolttoaineita käyttävät energian tuotantolaitokset (yli 50 MW). Haitallisina aineina käsiteltiin pääasiassa pysyviä myrkyllisiä orgaanisia yhdisteitä (POP-yhdisteiden kaltaiset aineet), jotka voivat päästä prosesseista ympäristöön ilmapäästöjen, jätevesien tai jätteiden mukana. Tarkaste-luun otettiin mukaan UNEP:n Tukholman sopimuksessa (2001), UNECE/CLRTAP Århusin pöytäkirjassa (1998) ja vesipuitedirektiivin (2000/60/EY) liitteessä 10 mainitut prosessiperäiset haitalliset aineet, vesiympäristölle haitallisten ja vaarallisten aineiden työryhmässä (VESPA) ehdotetut aineet sekä kansainvälisissä sopimuksissa ja direktiiveissä toistaiseksi täsmentämättömät POP-yhdisteet. Lisäksi tarkasteltiin kansallisena haitallisten aineiden ryhmänä puuperäisiä hartsihappoja ja steroleja.</p> <p>Työ on osa valtakunnallista kemikaaliohjelmaa ja se toteutettiin SYKEN ympäristöasioiden hallintayksikössä.</p>	
Asiasanat	POP-yhdisteet, prosessi- ja polttoperäiset päästöt, haitalliset aineet, hartsihapot, sterolit	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristö 810	
Julkaisun teema	Ympäristönsuojelu	
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja	Suomen ympäristökeskus	
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1238-7312	ISBN 952-11-2135-1
		952-11-2136-X (PDF)
	Sivuja 84	Kieli Suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta 12 e
Julkaisun myynti/ jakaja	Edita Publishing Oy, Asiakaspalvelu, PL 800, 00043 EDITA puh. 020 450 05, faksi 020 450 2380, sähköposti: asiakaspalvelu@edita.fi www-palvelin: http://www.edita.fi/netmarket	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Edita Prima Oy, Helsinki 2005	

Presentationsblad

Utgivare	Finlands miljöcentral	Datum December 2005
Författare	Pertti Koskinen, Kimmo Silvo, Jukka Mehtonen, Marja Ruoppa, Hille Hyytiä, Sirpa Silander och Laura Sokka	
Publikationens titel	Esiselvitys eräiden haitallisten aineiden päästöistä (Utredning över utsläpp av vissa skadliga organiska ämnen)	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>I publikationen utreds nuläget för utsläpp av vissa skadliga ämnen i Finland. Projektets mål var att samla ihop tillgängliga data om centrala skadliga organiska ämnen som uppstår vid industriella processer i Finland och nedbryts långsamt (ämnen som liknar POP-föreningar) samt andra skadliga organiska ämnen som eventuellt fordrar tilläggsutredning samt att preliminärt bedöma utsläppspotentialen för valda föreningar i Finland. Ett annat mål för projektet var att lägga fram ett förslag om hur skadliga ämnen som uppstår i processerna systematiskt skall kunna identifieras i miljötillståndsprocessen. I samband med utredningen gjordes även en översikt gällande övervakningen av utsläpp av skadliga ämnen i Finland.</p> <p>Utredningen begränsades till följande för Finland viktiga sektorer inom industri och energiproduktion, massa- och pappersindustri, järn- och stålindustri, produktion av icke-järnmetaller, oljeindustri, tillverkning av organiska kemikalier och tillverkning av oorganiska baskemikalier samt energiproduktionsanläggningar som använder fossila bränslen, torv och biobränsle (över 50 MW). Som skadliga ämnen behandlades i huvudsak persistenta giftiga organiska föreningar (ämnen som liknar POP-föreningar), som kan frigöras från processerna i miljön i anslutning till luftutsläpp, avloppsvatten och avfall. I utredningen upptogs processbaserade skadliga ämnen som nämns i UNEP:s Stockholmskonvention (2001), UNECE/CLRTAP Århusprotokollet (1998) och bilaga 10 till ramdirektivet för vatten (2000/60/EG), ämnen som föreslogs i arbetsgruppen för ämnen som är skadliga och farliga för vattenmiljön (VESPA-arbetsgruppen) samt POP-föreningar som tills vidare inte specificerats i internationella avtal och direktiv. Dessutom behandlades träbaserade hartssyror och steroler som en grupp av nationella skadliga ämnen.</p> <p>Utredningen är en del av det nationella kemikalieprogrammet och genomfördes i enheten för miljöstyrning vid Finlands miljöcentral.</p>	
Nyckelord	POP-föreningar, utsläpp från processer och förbränning, skadliga ämnen, hartssyror, steroler	
Publikationsserie och nummer	Miljön i Finland 810	
Publikationens tema	Miljövård	
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdragsgivare	Finlands miljöcentral	
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN 1238-7312	ISBN 952-11-2135-1
		952-11-2136-X (PDF)
	Sidantal 84	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	Pris 12 EUR
Beställningar/ distribution	Edita Publishing Ab, PB 800, 00043 EDITA, växel 020 450 05 Postförsäljningen: telefon 020 450 05, fax 020 450 2380 e-mail: asiakaspalvelu@edita.fi , Internet: http://www.edita.fi/netmarket	
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Edita Prima Ab, Helsingfors 2005	

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute	Date December 2005
Author(s)	Pertti Koskinen, Kimmo Silvo, Jukka Mehtonen, Marja Ruoppa, Hille Hyytiä, Sirpa Silander and Laura Sokka	
Title of publication	Esiselvitys eräiden haitallisten aineiden päästöistä (Preliminary Assessment of Releases of Certain Hazardous Substances in Finland)	
Parts of publication/ other project publications	The Publication is also available in the Internet: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Abstract	<p>This document clarifies the releases of certain hazardous substances in Finland. The target of this project was to collect the available information of emissions and discharges of persistent hazardous substances (POP, Persistent Organic Pollutants) and other potentially hazardous substances that are formed in industrial processes or energy production and to make a preliminary assessment of the release potential of the selected substances in Finland. Second target of this project was to create a proposal for systematic identification of hazardous substances in the environmental permission procedure. Part of the project was also to review the monitoring practices of hazardous substances in Finland. The studied industrial and energy production sectors were pulp and paper industry, iron and steel industry, non-ferrous metal industry, oil refining, production of organic and inorganic chemicals and the energy production plants (over 50 MW) using fossil fuels, peat, and biofuel.</p> <p>The hazardous substances studied here were mainly Persistent Organic Pollutants (POP) that can be released to the environment via air emissions wastewater releases and waste deposits. The substances studied here were chosen from The UNEP Stockholm Convention (2001), UNECE/CLRTAP Århus protocol (1998), the process based hazardous substances from the EU Water Frame Directive (2000/60 EY, appendix 10), the substances hazardous for water-environment mentioned in VESPA workgroup and hazardous substances unspecified at the present in the international conventions and directives. In addition resin acids and sterols were studied as a national group of hazardous substances.</p> <p>This work is a part of the National Chemicals Programme and it was carried out in the Environmental Management Division of Finnish Environment Institute.</p>	
Keywords	Persistent Organic Pollutants (POP), industry, process based emissions, energy production, hazardous substances, resin acids, sterols	
Publication series and number	The Finnish Environment 810	
Theme of publication	Environmental protection	
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner	Finnish Environment Institute	
Project organization		
	ISSN 1238-7312	ISBN 952-11-2135-1
		952-11-2136-X (PDF)
	No. of pages 84	Language Finnish
	Restrictions Public	Price 12 EUR
For sale at/ distributor	Edita Publishing Ltd., P.O.Box 800, FIN-00043 EDITA, Finland, Phone +358 020 450 05 Mail orders: Phone +358 20 450 00, Fax +358 020 450 2380 e-mail: asiakaspalvelu@edita.fi Internet: http://www.edita.fi/netmarket	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Edita Prima Ltd., Helsinki 2005	



YMPÄRISTÖN- SUOJELU

Esiselvitys tiettyjen haitallisten orgaanisten aineiden päästöistä

Ympäristössämme lisääntyvä kemikalisoituminen on lisännyt tarvetta tiedon hankkimiseen erilaisten haitallisten aineiden päästöistä ja vaikutuksista. HAPROS-projektissa koottiin saatavilla olevat tiedot keskeisistä Suomen teollisissa prosesseissa syntyvistä, hitaasti hajoavista haitallisista orgaanisista aineista (POP-yhdisteiden kaltaiset aineet) sekä tarkasteltiin mahdollisia lisäselvitystarpeita myös muiden haitallisten aineiden osalta. Lisäksi tarkasteltiin kansallisena haitallisten aineiden ryhmänä hartsihappoja ja steroleja.

Työssä laadittiin myös ehdotus prosesseissa syntyvien haitallisten aineiden systemaattisesta tunnistamisesta ympäristölupaprosessissa sekä tehtiin katsaus haitallisten aineiden päästöjen tarkkailukäytäntöihin Suomessa. HAPROS-projekti oli osa valtakunnallista Kemikaaliohjelmaa.

Julkaisu on saatavissa myös Internetissä:

www.ymparisto.fi/julkaisut

ISBN 952-11-2135-1 (nid.)

ISBN 952-11-2136-X (PDF)

ISSN 1238-7312

Myynti:

Edita Publishing Oy

PL 800, 00043 EDITA, vaihde 020 450 00

Asiakaspalvelu:

puhelin 020 450 05, faksi 020 450 2380

Edita-kirjakauppa Helsingissä:

Annankatu 44, puhelin 020 450 450 2566