

Taustaa Itämeren kemikalisoitumiselle

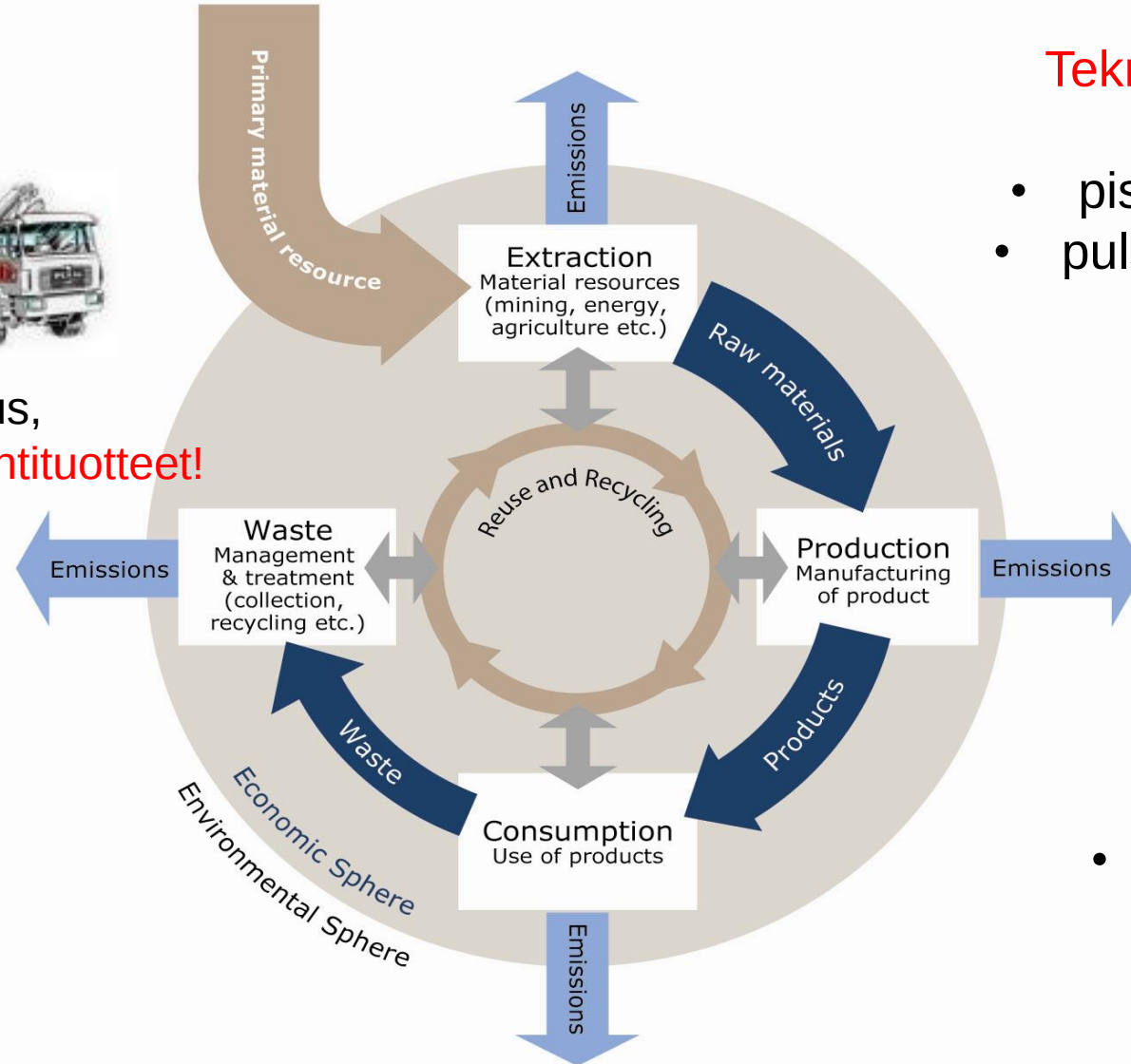
**Jaakko Mannio SYKE
Kulutuksen ja tuotannon keskus,
haitalliset aineet**

Päästöt kemikaalien elinkaaressa

26.5.2016
Mannio, SYKE



Kuljetus,
ml. tuontituotteet!

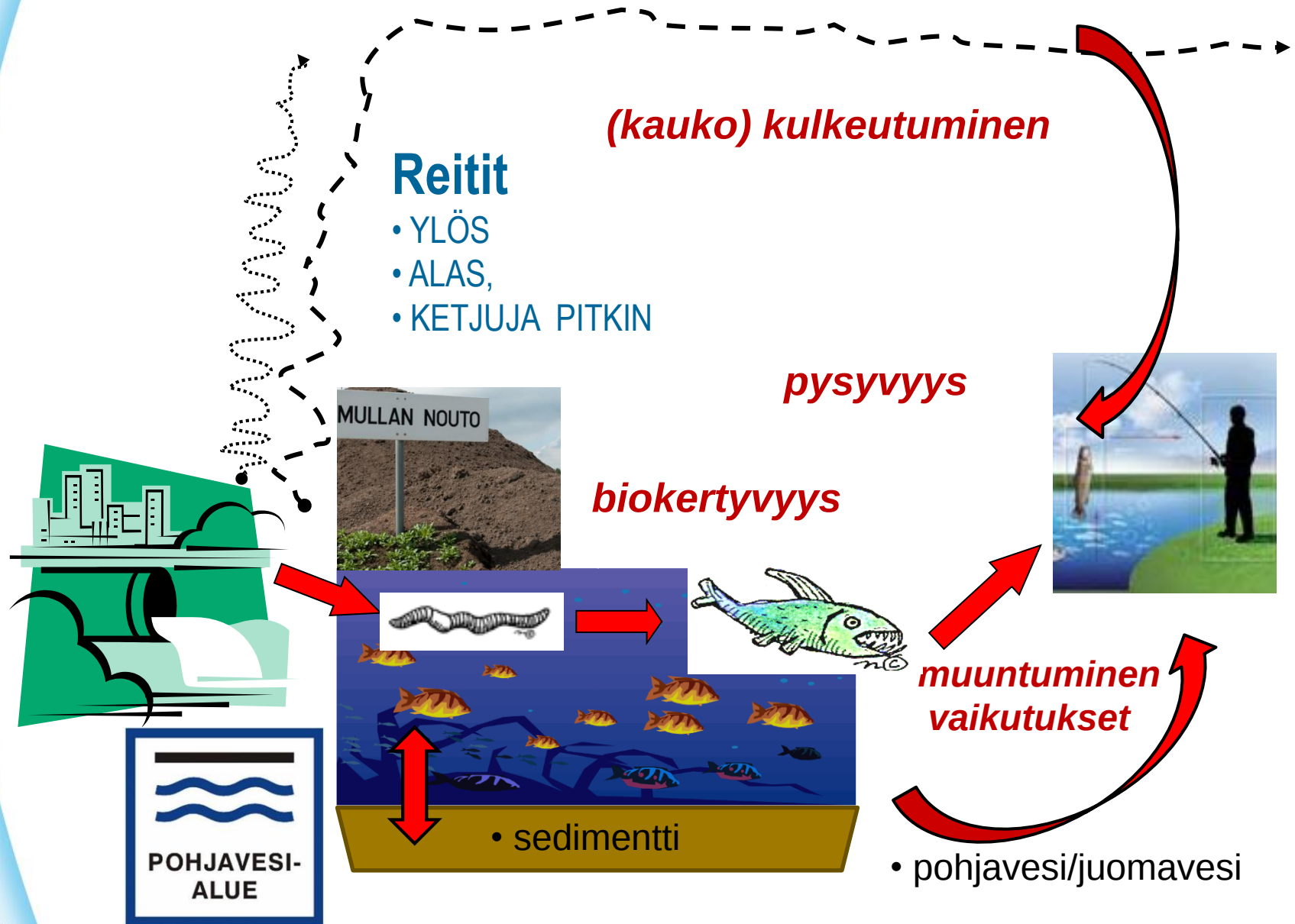


Teknosysteemi vuotaa:

- piste- / hajakuormitus
- pulssimainen / jatkuva

- Pysyvät
- Kertyvät
- Myrkylliset
- Hormonimaiset
- Kaukokulkeutuvat

Mihin kemikaalit karkaavat?



SEDIMENTIT:

Mannio, SYKE

Haitallisten aineiden arkisto

Haitta-aineet ovat kertyneet vuosikymmenten aikana merenpohjan kerrostumiin.

Ruoppaus vapauttaa aineet veteen, josta ne kertyvät ravintoketjuun.

Uudet aineet aiheuttavat uusia ongelmia.

TBT-maalit
Kertymä suurinta 1990-luvun lopussa

Dioksiini
Kertymä suurinta 1970-luvulla

Elohopea
Kertymä suurinta 1960-luvulla

Pinta-aktiiviset aineet

Palonestoaineet

Lääkeaineet

Mikroroskat

Päästöt kertyvät ravintoketjuun ja uusiin sedimentteihin.

SYKE

Pysyvät ja kertyvät yhdisteet – meriympäristön tyypillinen ongelma Suomenlahteen päätyy **uusia** yhdisteitä jatkuvasti:

- ➔ emme tunne näiden aineiden **määrää, lähteitä ja vaikutuksia**
- ➔ jotta voisimme arvioida niiden **merkitystä luonnossa**

Kuluttajatuotteissa palonsuoja- ja pintakäsittelyaineet, lääkkeet ja mikromuovit:

- ➔ **luotava tilannekuva jotta toimenpiteitä voidaan kohdistaa**

Haitalliset aineet ~~ **PBT**- ominaisuudet

■ **P**ersistent

- pysyvyys => kaukokulkeutuvuus

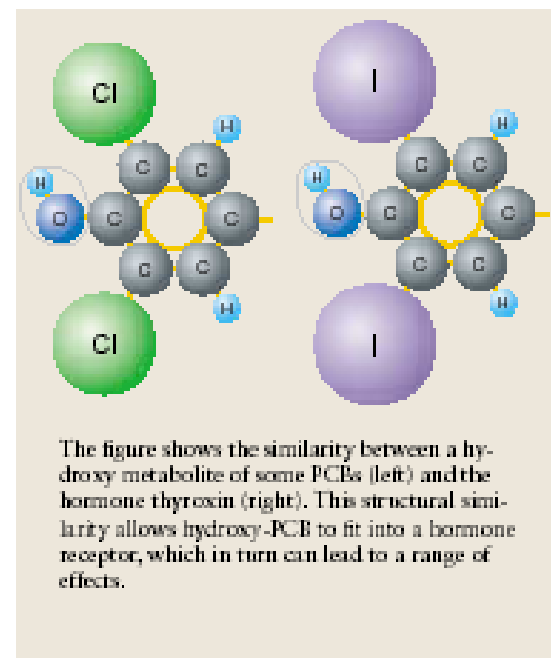
■ **B**ioaccumulating

- kertyvyys:
- orgaaniset myrkyt “POPs” /rasvakudos
Hg / lihas, Cd, PFOS /maksa

■ **T**oxic

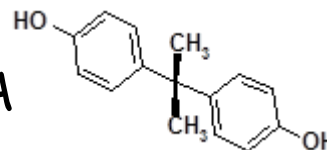
- myrkyllisyys: akuutti / krooninen

...ja ”häiriköinti”
esim. PCB vs.
kilpirauhashormoni

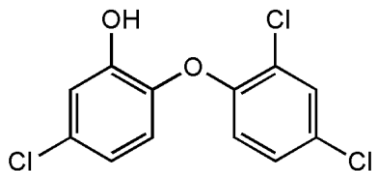


BrC1=CC=C(C=C1)Oc2ccc(Br)cc2

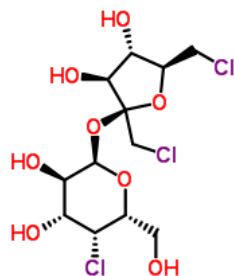
PBDE



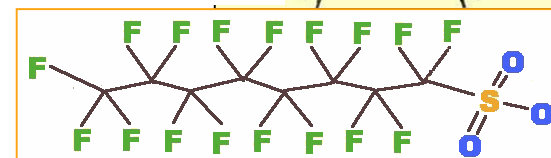
Perfluoraturat (PFC):



triklosaani

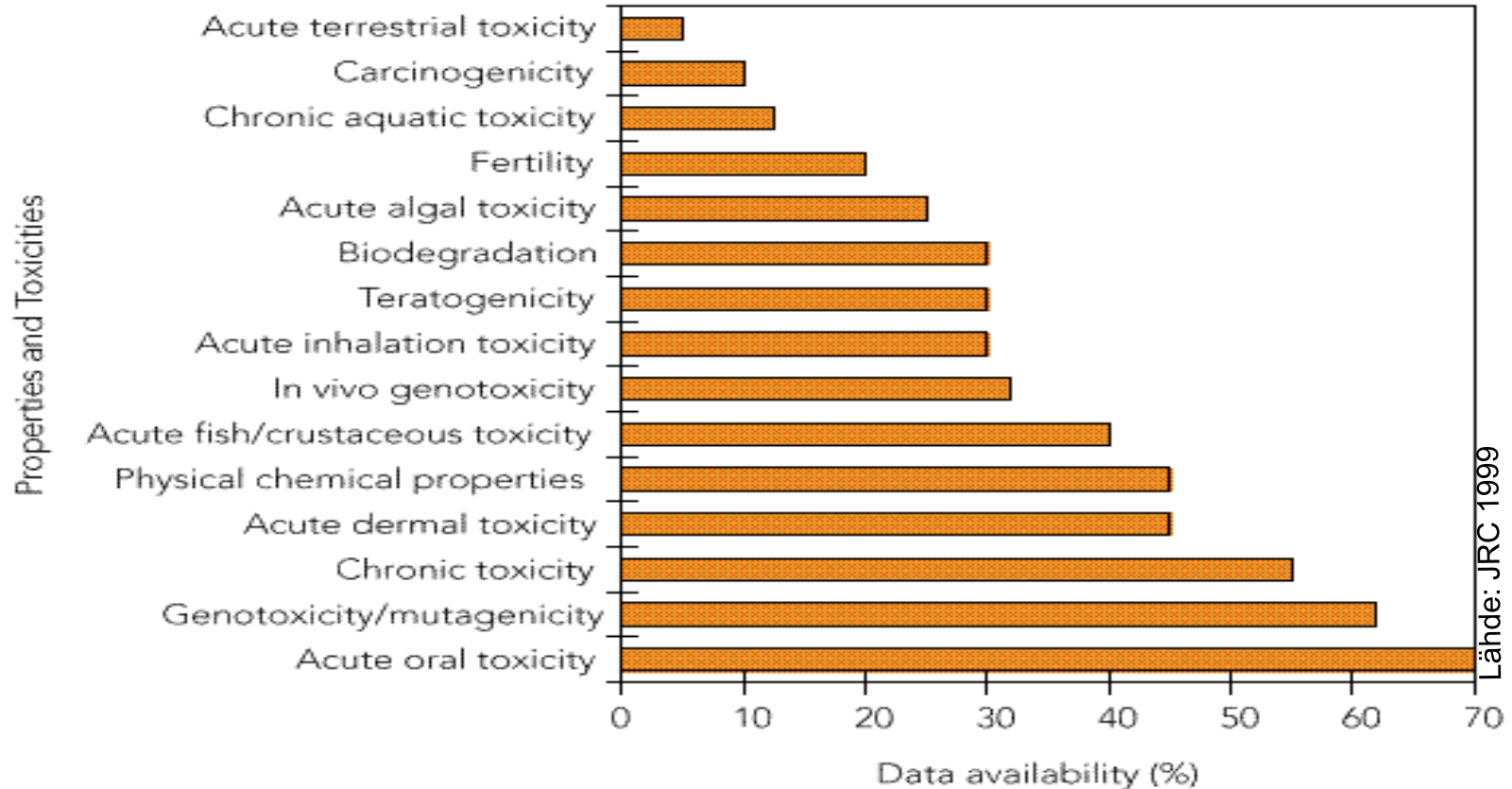


makeutusaine
sukraloosi



Mitä vaikutuksia?

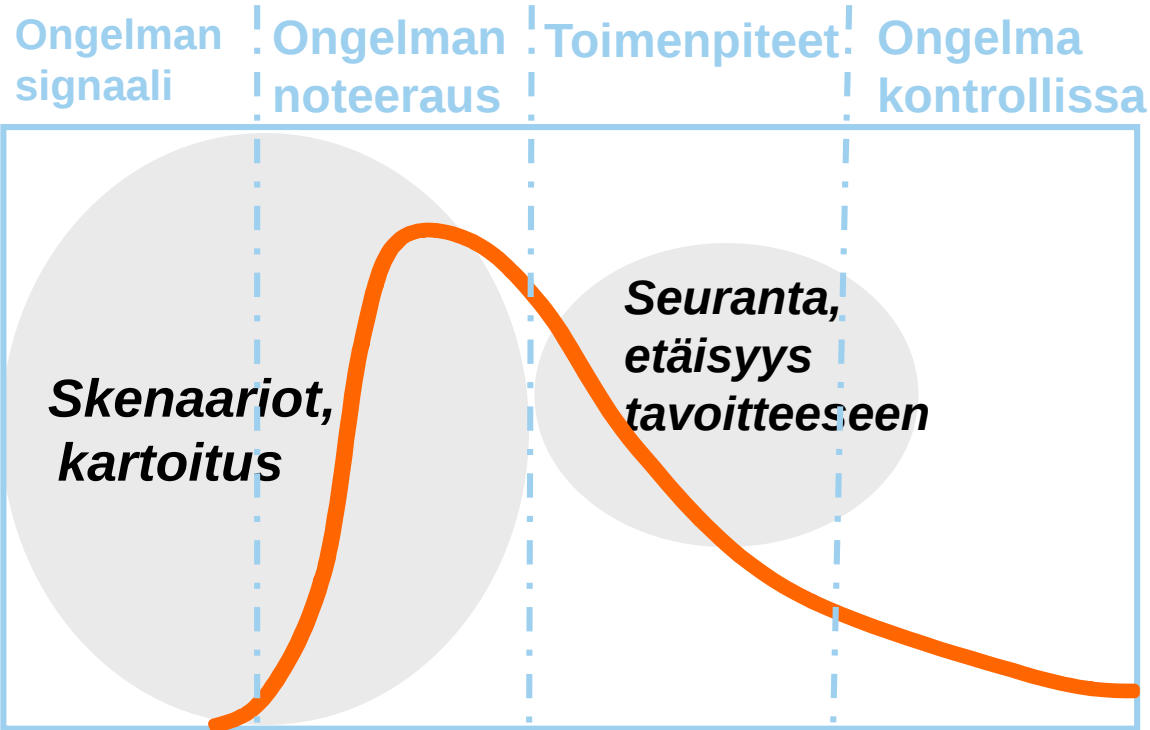
- Kuolleisuus, mutta yleisemmin: lisääntyminen, kasvu, yksilönkehitys, immunologia ja sairaudet, käyttäytyminen
- Luonnossa pienet pitoisuudet, yhteisvaikutukset, pitkä altistus
- Humaanitutkimuksia >> Eliötutkimuksia



Yleinen mielenkiinto vs. riskin hallinta

G.Schöning /EEA
mukailen

Julkisuus / poliittinen
mielenkiinto



Nano-
materiaalit,
mikropartikkelit

PFC / PFOS
uudet
palonestoaineet ja
pehmentimet,
lääkkeet, kosmetiikka
= "**NOUSEVAT**"

PBDE, Hg, Cd, Ni, org.Sn,
PCDD/F, dl-PCB

nyk. torj.-aineet PAH-yhd.
liuottimet, ftalaatit, alk fenolit
= "**PRIORITEETIT**"

DDT, muut vanhat
torj.-aineet, = "**LASKEVAT**"

Kemikaalien riski

Kemikaaliriski

=

Vaaraominaisuus

x

Altistuminen

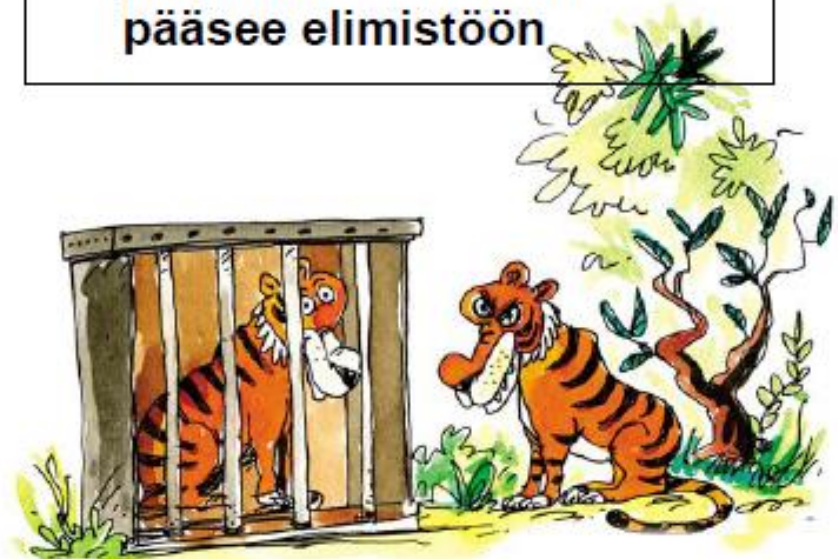
Vaaraominaisuus

esim. kyky aiheuttaa

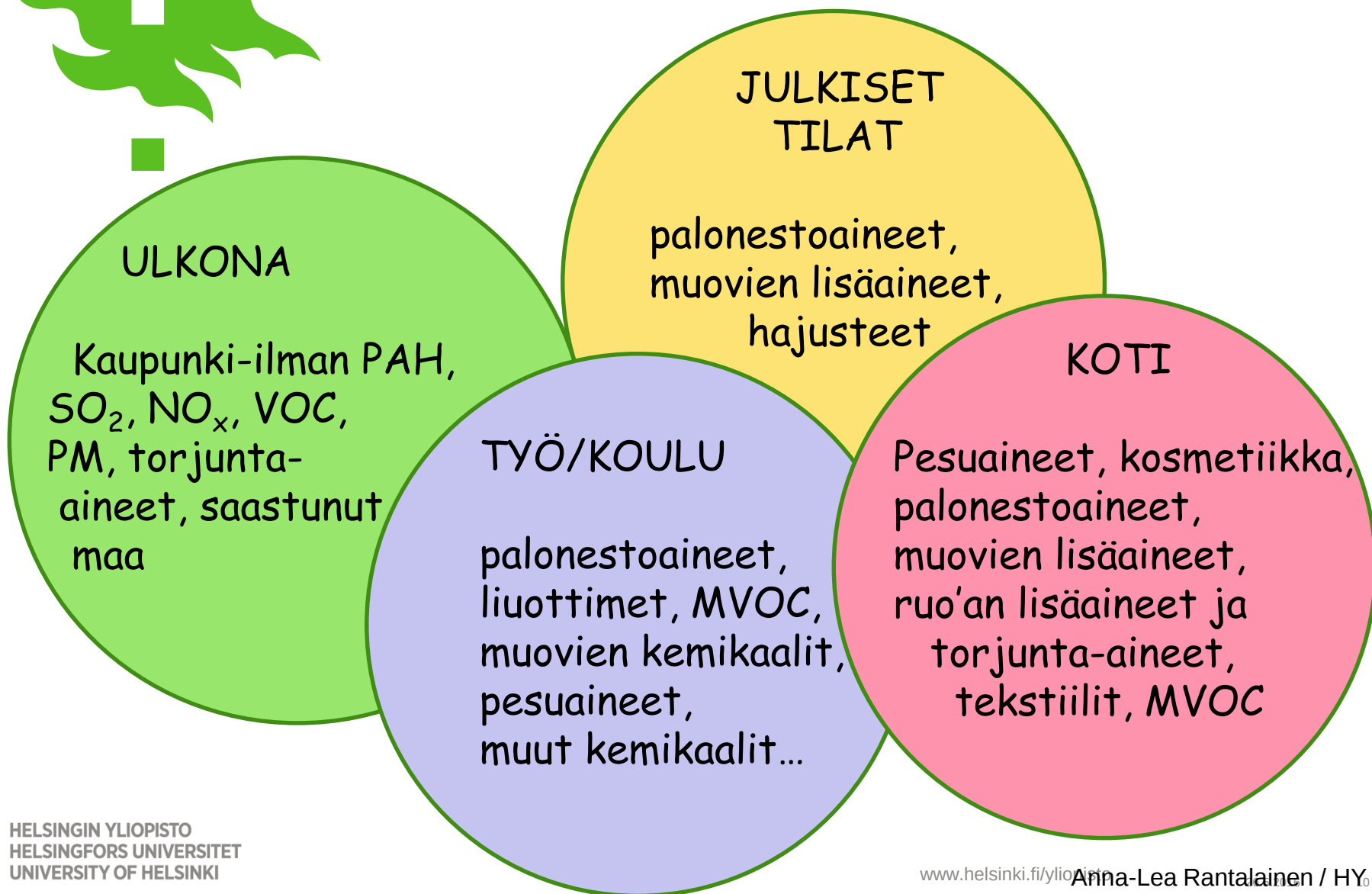
- syöpää
- kehityshäiriöitä
- maksavaurioita
- herkistävyyttä
- ihoärsytystä
- jne ...

Altistuminen

- paljonko kemikaalia pääsee elimistöön



Kemikaaleille altistuminen



Riskiin perustuva priorisointi (PEC/PNEC)

ALTISTUSARVIO

- Käyttömäärät ja tavat
- Päästötiedot
- Pysyvyys
- Kertyvyys
- Kulkeutuvuus

Mittaus / laskennallinen arvio

pitoisuus

laatunormi

SUHTEELLINEN
RISKI

VAIKUTUSARVIO

Toksisuus eliöille:

- ”Perinteiset” vaikutukset
- Endokriinivaikutukset
- Muut haitalliset vaikutukset

Haitaton pitoisuustaso



Vesiympäristölle haitallisia aineita muoveissa

1/2

Kemikaalin lyhenne	Kemikaalin virallinen nimi	Käyttötarkoitus	Muovit joihin lisätään
BPA*	Bisfenoli A	Monomeeri, käytetään muovien valmistuksessa, antioksidantti	polykarbonaatit, epoksihartsit, PVC, jäykkä PUR, modifioitu polyamidi ja saturoitumaton polyestyerihartsit
BBP*	Bentsyylibutyyliftalaatti	Pehmennin	PVC, PMMA, polyamidi, termoplastinen polyesteri
DBP*	Dibutyyliftalaatti	Pehmennin	PVC, PP (katalyytti) PVA -pohjaiset liimat
DEP	Dietyyliftalaatti		ihon pehmentimenä, väri- ja tuoksu kiinnitteet
DEHP*	Di-(2-etyyliheksyyli)ftalaatti	Pehmennin	PVC –muovit, PMMA, ABS, polyamidi, polystyreeni, termoplastinen polyesteri
DIHP*	Di-isoheptyyliftalaatti	Pehmennin	PVC, PUR, acrylaatit
HB CD*	Heksabromosyklo-dodekaani	Palonsuoja-aine	EPS, XPS, HIPS
PBDE*	Polybromatut difenyylietterit	Palonsuoja-aine	ABS, HIPS, EPA, polyamidit, PBT, polyetyleeni, polypropyleeni, epoksi, saturoitumaton polyesteri, PUR
TBBA**	Tetrabromibisfenoli A	Palonsuoja-aine	ABS, PC, PP, epoksi, saturoitumaton polyesteri

* Irtoaa muoveista

** Käytetään sekä reaktiivisena että additiivisena

Vesien- ja merenhoidon **vaarallinen** aine

Vesien- ja merenhoidon **haitallinen** aine

Vesiympäristölle haitallisia aineita muoveissa

2/2

Kemikaalin lyhenne	Kemikaalin virallinen nimi	Käyttötarkoitus	Muovit joihin lisätään
NP/NPE*	Nonyylifenolit ja niiden etoksylaatit	Stabillaattori	PP- ja PS –muovit, PUR, PVC, fenoli/formaldehydi muovit, epoksi
OP/OPE**	Oktyylifenolit ja niiden etoksylaatit	antioksidantti, stabilaattori, emulgointiaine	fenoli/formaldehydi hartsit, PVC, styreeni-butadieeni copolymeerit
OT*	Organotinat	Biosidi, stabilaattori	PVC, PUR
SCCP*	Lyhytketjuiset klooriparafiinit	Sekundäärinen pehmennin, palonsuoja-aine	PVC –muovi (USA), kumi ja elastomeerit (tiivisteet), PUR sekä tekstiili kuidut (EUR)
PFOA*	Perfluorioktaanihappo	Dispergointiaine	PTFE, fluoroetyleni propyleeni (FEP), polyvinyylifluoridi (PVFD)
PAH*	Polyaromaattiset hiilivedyt	Epäpuhtautena mm. mineraaliöljypohjaisissa muoveissa	ABS, PP
Pb	Lyijy ja lyijy-yhdisteet	Lämpö ja UVstabilaattori PVC:ssä Pigmentti	Kaikki muovityypit Stabilaattorit etenkin PVC:ssä
Cd	Kadmium ja kadmiumyhdisteet	Pigmenttinä Lämpö ja UV stabilaattoreina	Kaikki muovityypit Stabilaattoreina etenkin PVC:ssä
Hg*	Elohopea ja elohopeayhdisteet	Katalysaattori	PUR

* Irtoaa muoveista

** Käytetään sekä reaktiivisena että additiivisena

Vesien- ja merenhoidon **vaarallinen** aine

Vesien- ja merenhoidon **haitallinen** aine

Hansen et al. 2013

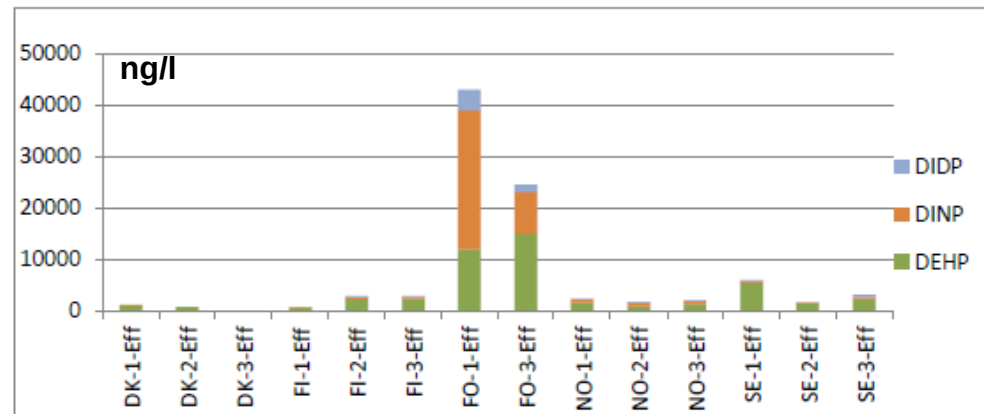
Pohjoismainen kartoitus muovien lisäaineista

- Esiintymisprosentti näytteissä

- Pitoisuus puhdistamolta lähtevässä vedessä

Remberger et al. 2013

	jätevesi	liete	sedimentti	kala	muna
# of samples	14	15	18	21	4
DBP	79%	100%	84%	48%	50%
BBP	100%	100%	63%	0%	0%
DEHP	93%	100%	84%	81%	0%
L79P	7%	31%	16%	0%	0%
DOP	64%	88%	26%	0%	0%
DINP	86%	100%	95%	19%	50%
DIDP	64%	100%	84%	10%	0%
DUP	0%	31%	11%	0%	0%
DEHA	71%	94%	68%	0%	0%
BOA	14%	25%	0%	0%	0%
DINA	0%	0%	0%	0%	0%
DBEEA	0%	0%	0%	0%	0%
DEHZ	0%	6%	0%	0%	0%

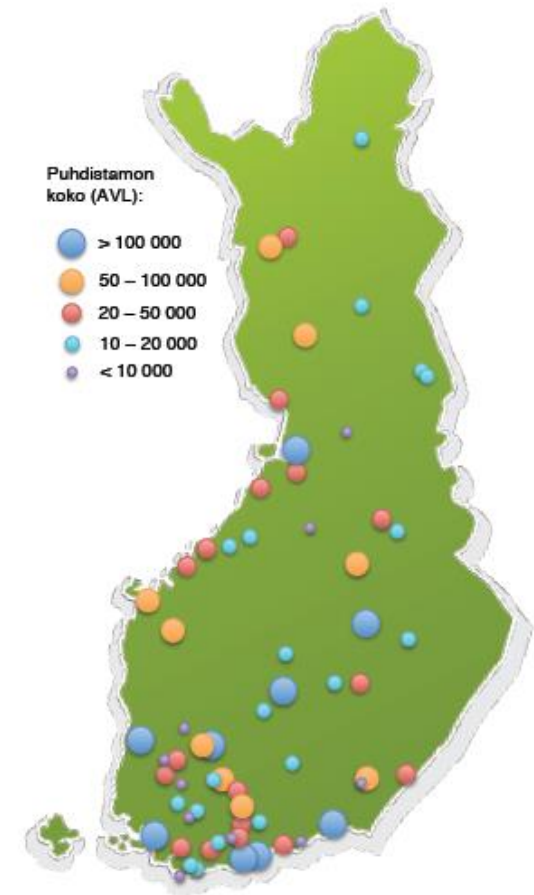
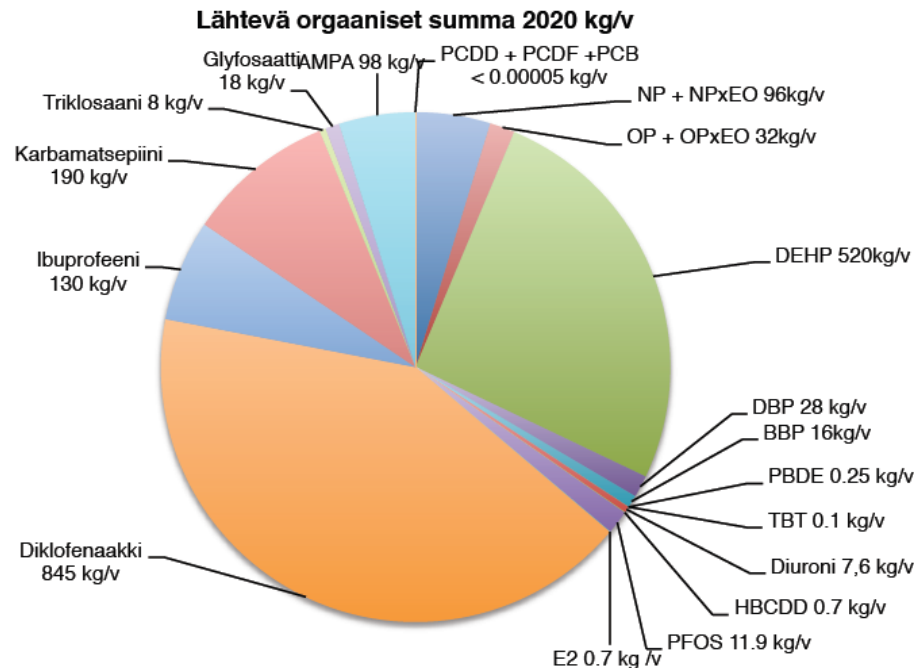


Huom: Färnsaarilla ei biologista puhdistusta (liete jätevedessä)



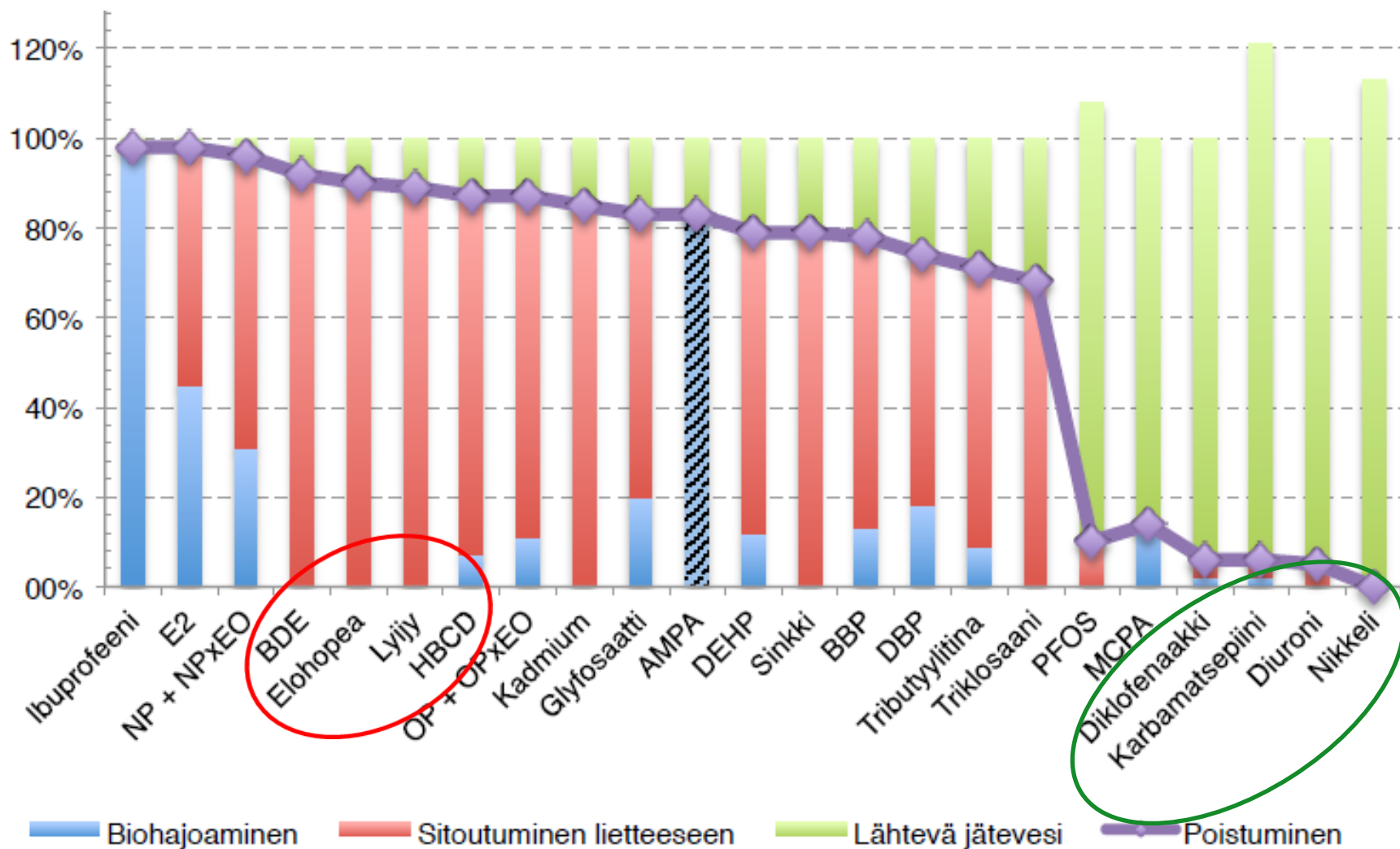
Vesilaitosyhdistyksen puhdistamokartoitus 2013-2014

- 64 puhdistamoa
- 42 VPD ainetta



Mihin kontaminantit joutuvat jäteveden puhdistamolta?

– jos ei **veteen**, niin **lietteeseen**...ja sitten?



Loppuraportti linkistä: http://www.vvy.fi/files/3739/Haitta-aineet_loppuraportti_1.6.2014.pdf

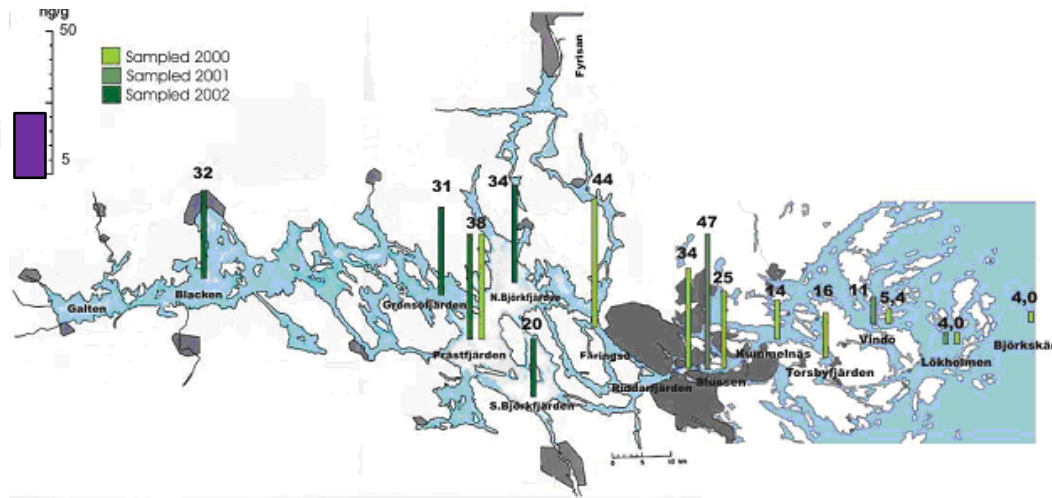
Vesilaitosyhdistyksen puhdistamokartoitus (Vesitalous 3/2014)

Perfluorattuja aineita ympäri Eurooppaa kaupunkien liepeillä

- PFOS Tukholman alueen ahvenissa (lihas) samaa luokkaa kuin Helsingissä (16-40 ng/g)

ng/g tuorep.

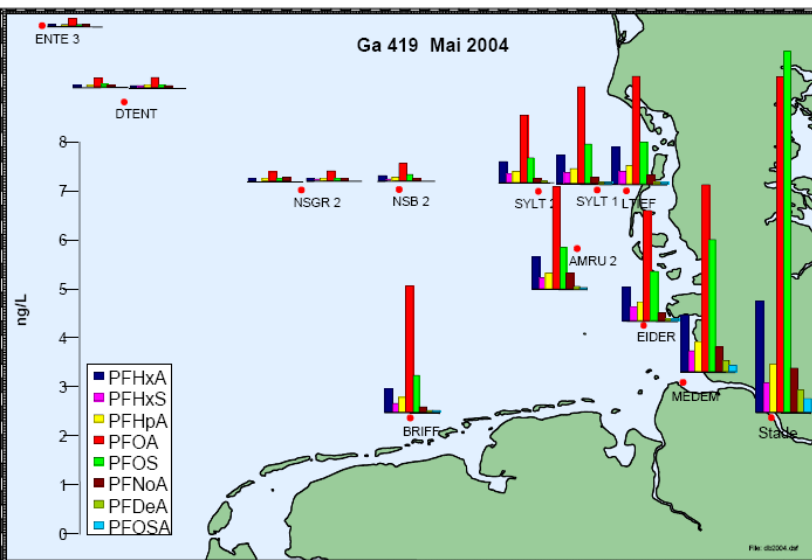
Helsinki, ahven
Vanhankaupungin lahti



Järnberg ym. 2006

Theobald 2006

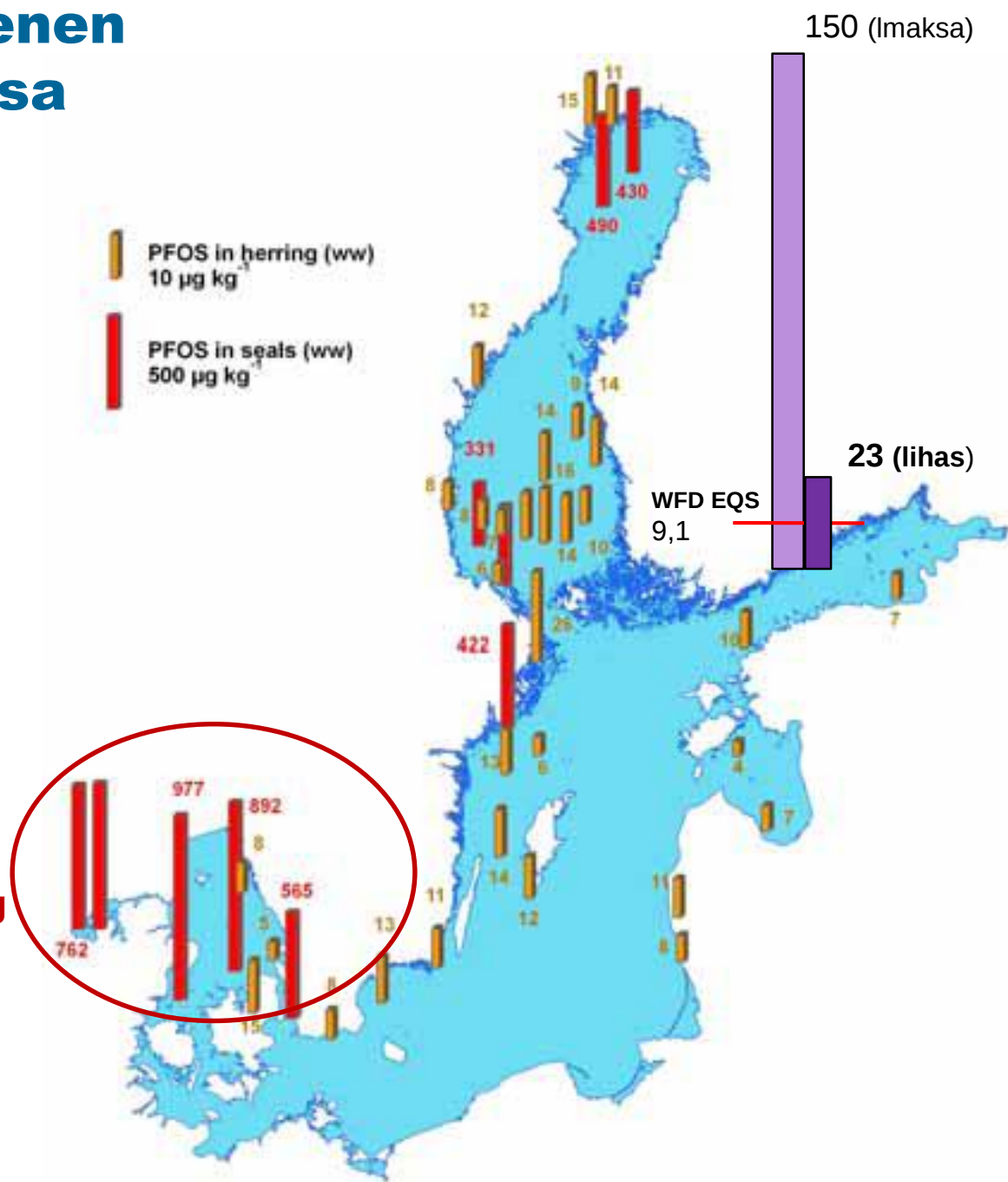
- Pohjanmerellä jokien tuoma kuormitus näkyy vedessä



PFOS silakan, ahvenen ja hylkeen maksassa (HELCOM 2010, BSEP 120B)

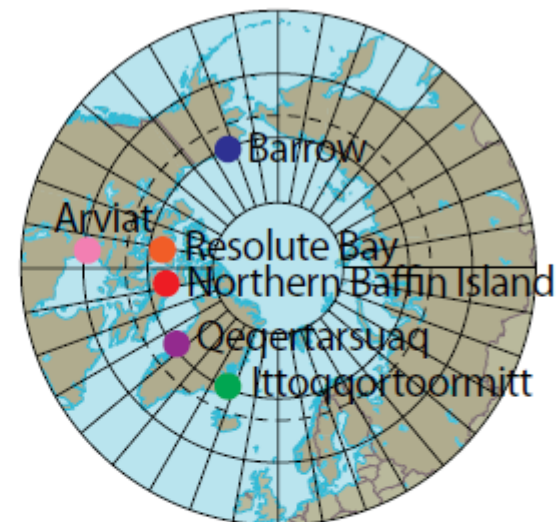
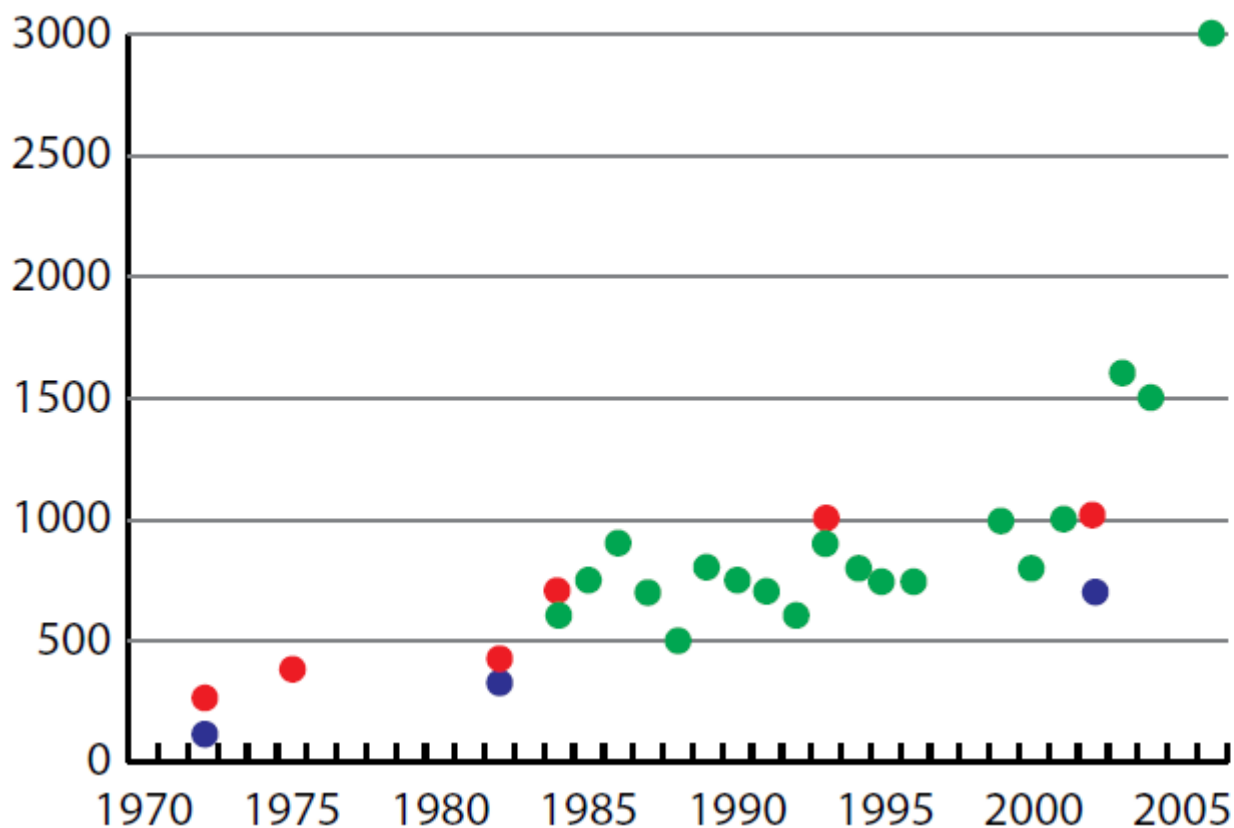
Vanhankaupungin lahti:

- Tuleva normi (2018: 9,1 $\mu\text{g/kg}$) ylittyy
- PFOS maksassa n. 150 $\mu\text{g/kg}$; kymmenkertainen verrattuna silakkaan
- ...mutta paljon vähemmän kuin hylkeissä 300-1000 $\mu\text{g/kg}$ (huom. eri skaala)



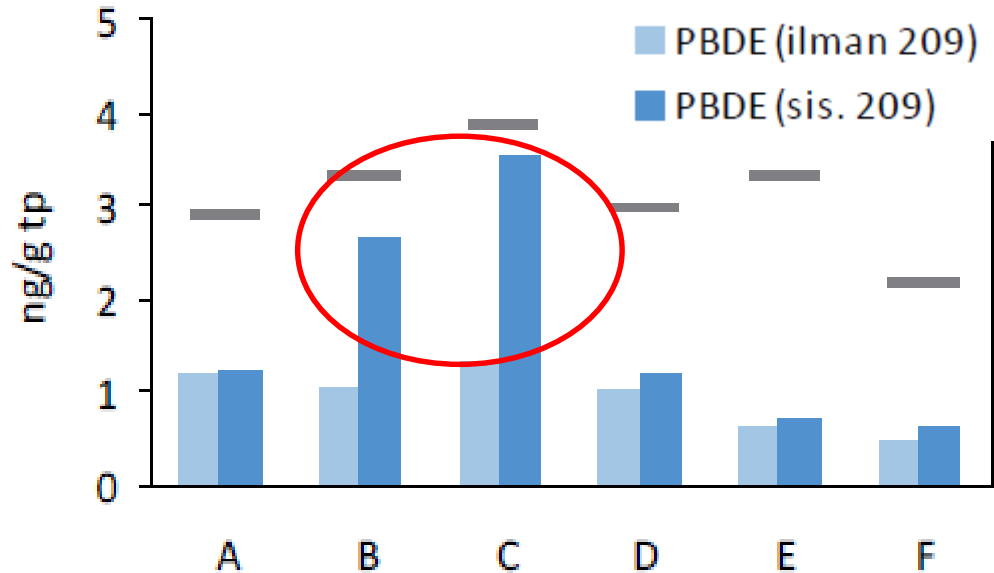
... ja jääkarhuissa asti...

PFOS in polar bear liver, ng/g wet weight



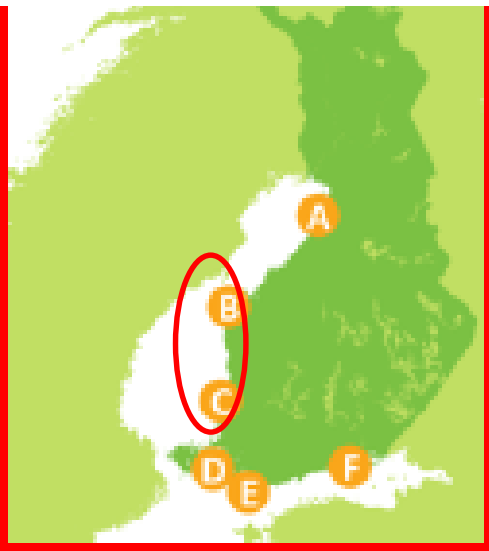
AMAP 2009

Silakoissa palonestoainetta – vanhaa ja uutta PBDE:tä



- Selkämeren silakoissa BDE-209:tä
- PBDE:stä se, jonka ei pitänyt olla biokertyvä...
- Lähde tuntematon
- Löytynyt myös Kokemäenjoen kiintoaineksesta
- Pitoisuus silakassa ylittää PBDEN uuden ympäristölaatunormin (myös ilman 209)
- BDE-209 on ehdotettu POP-sopimukseen

A: Perämeri, Oulu
B: Merenkurkku, Vaasa
C: Selkämeri, Pori
D: Saaristomeri, Turku
E: Suomenlahti, Hanko
F: Suomenlahti, Kotka



Pohjoismainen kartoitus:

- Lähes kaikkia uusia palonestoaineita löytyy kaloista ja jätevesilietteestä
- Emme tiedä vaikutuksia, mutta löytymisen eliöistä on huono signaali

Schlabach et al. 2011

Matrix	Sludge	Biota
Number of samples	16 %	21 %
Phenolic BFRs		
24DBP	8	39
246TBP	23	91
PBP	15	17
TBBPA	15	0
BFR esters & ethers		
ATE	31	4
DPTE	31	17
BTBPE	100	91
BATE	31	4
TBA	100	100
BEHTBP	100	70
EHTeBB	77	57
Others flame retardants		
DP	100	52
HBB	31	100
PBT	100	100
PBEB	69	43
DBDPE	100	70
TBECH, sum	46	81

Kielto toimii: Laivojen pohjamaalin TBT pitoisuus sedimentin pinnalla vähenee

- Voidaan tarkastella rauhallisella sedimentaatiopaikalla, väylien ja satamien sivussa

Prosessit:

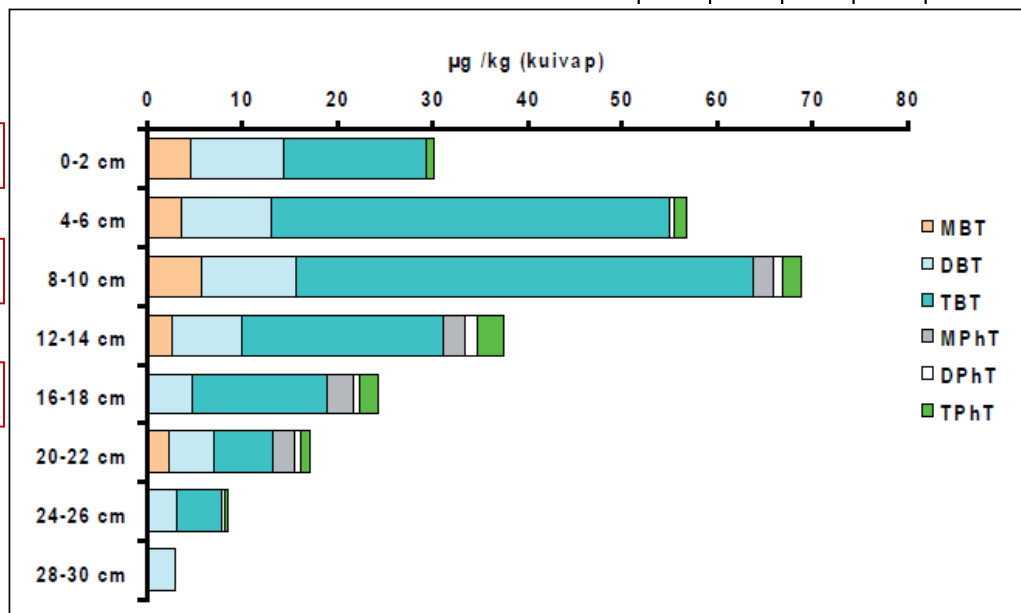
- Puhtaampaa sedimentaatiota päälle
- TBTn hajoaminen/liukeneminen ?



n. 2005 -07

n. 1995

n. 1986

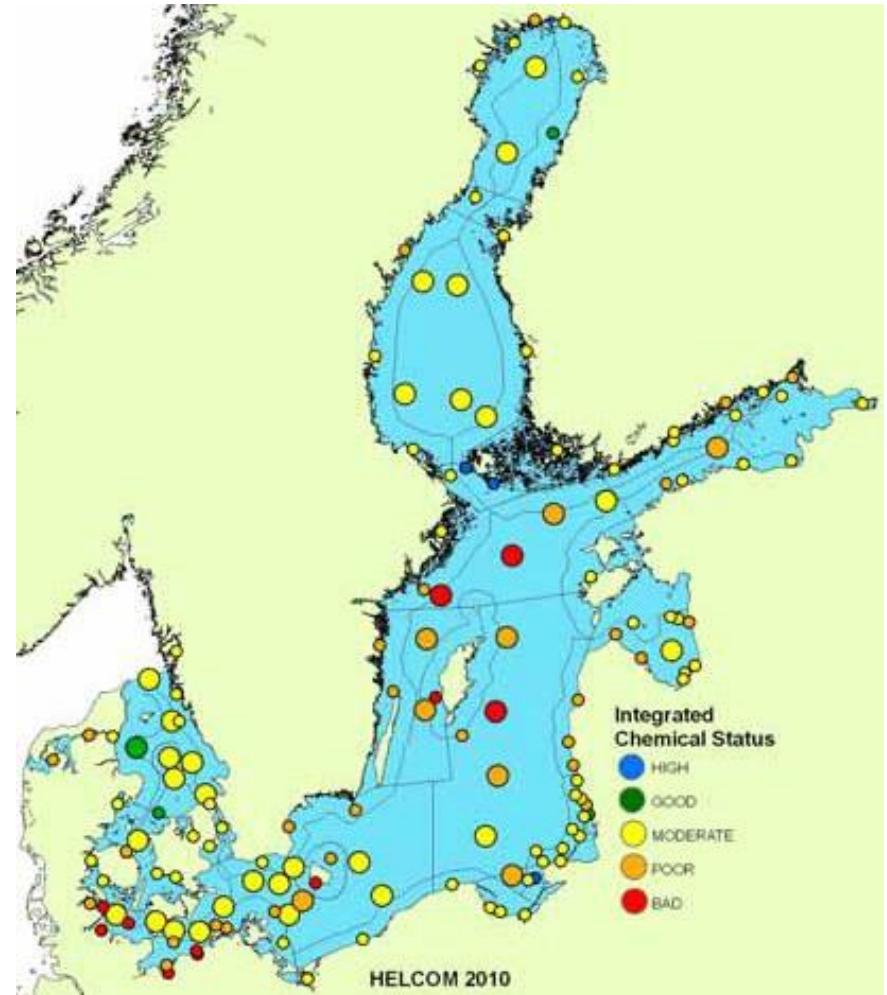
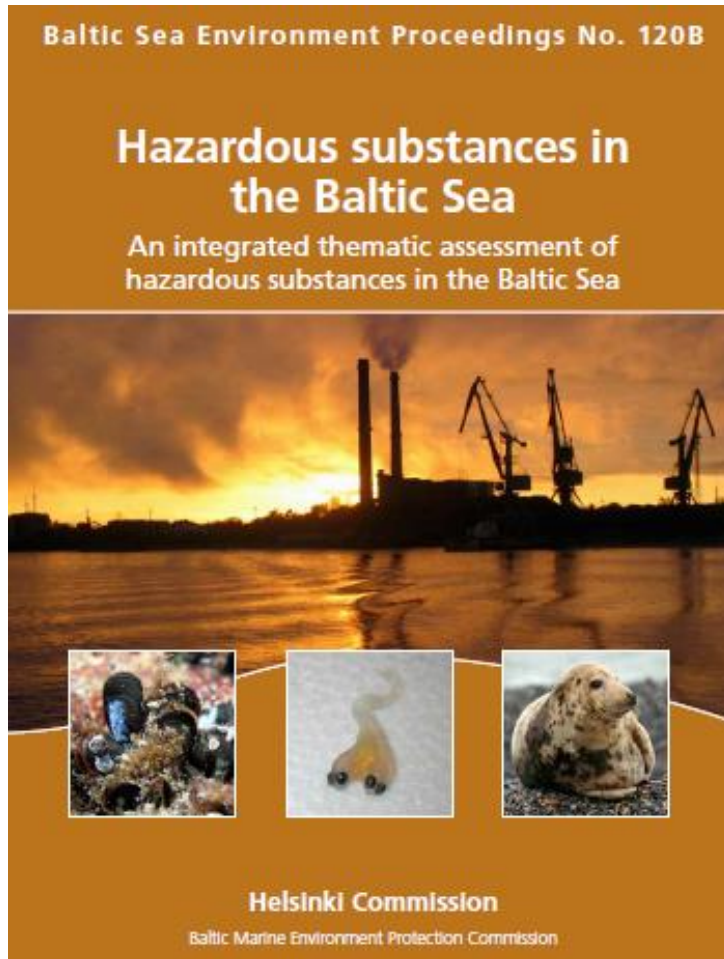


HELCOM: Integroitu kemiallinen tila 2010

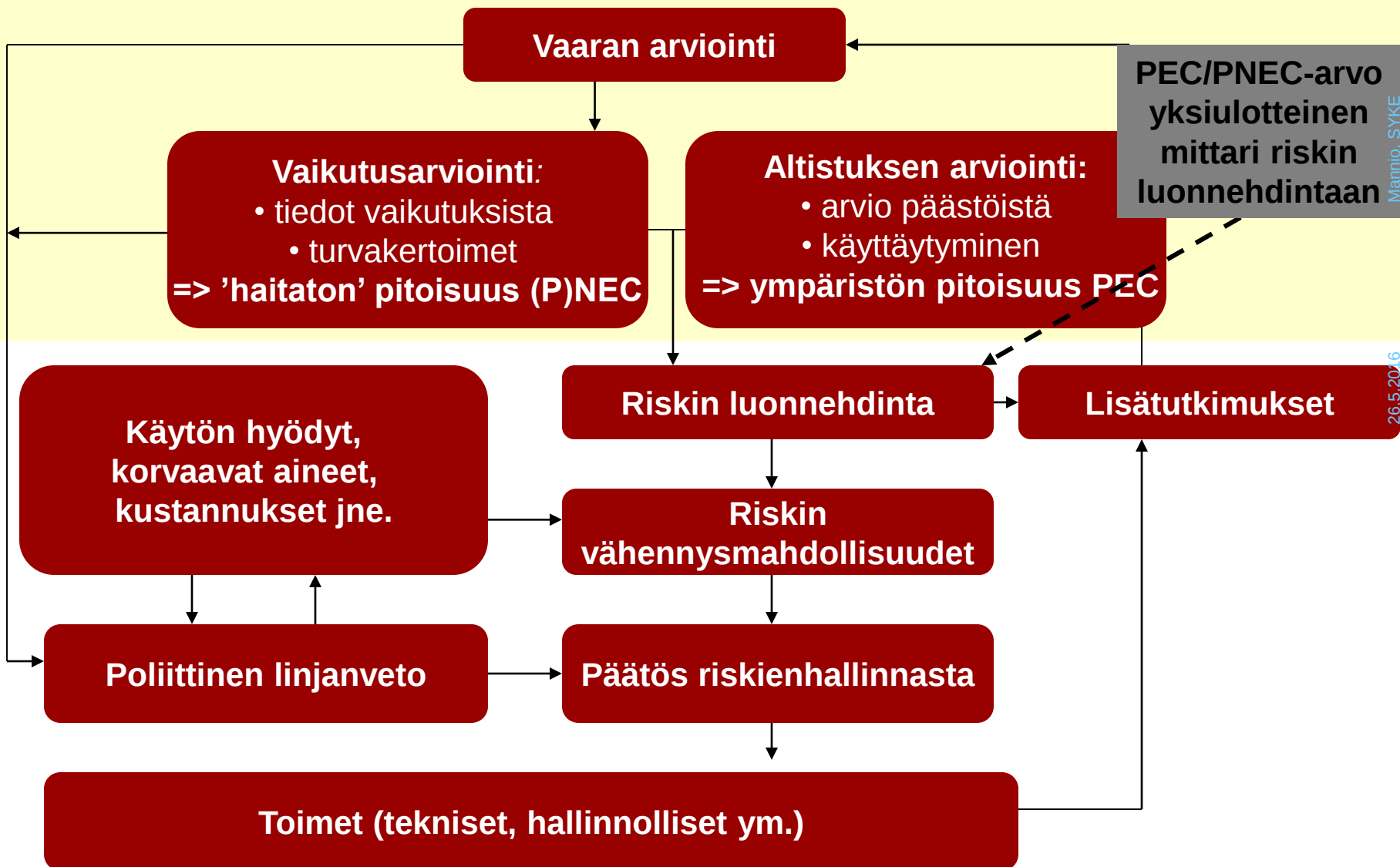
- 144 asemaa, paljon eri aineita (mutta eri alueilta ja eri indikaattoreilla)
- vain joitakin biomarkkereita

➔ Indikaattoreita harmonisoitu

➔ Seuraava arviointi alkaa, valmistuu 2017



Aineiden riskinarviointi



A serene landscape photograph of a calm lake at dusk or dawn. The water is still, reflecting the sky and the surrounding forest. On the right, a person stands on a wooden dock, casting a fishing line into the water. The background features a dense forest of tall trees on a rocky shoreline. In the foreground, some reeds are visible on the left.

Kiitos !