

**Pro gradu -tutkielma**

**Bromattujen palonestoaineiden rajoitusten vaikutus  
jätteiden hyödyntämiseen ja käsittelyyn**

**Risto Retkin**



**Jyväskylän yliopisto**

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede ja -teknologia

30.1.2012

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta  
Bio- ja ympäristötieteiden laitos  
Ympäristötiede ja -teknologia

Risto Retkin: Bromattujen palonestoaineiden rajoitusten vaikutus jätteiden  
hyödyntämiseen ja käsittelyyn  
Pro gradu: 65 s., 3 liitettä (7 s.)  
Työn ohjaajat: Prof. Jukka Rintala, Erikoistutkija Helena Dahlbo SYKE  
Tarkastajat: Prof. Jukka Rintala, FM Sami Huhtala SYKE laboratoriot  
Helmikuu 2012

---

Hakusanat: Bromatut palonestoaineet, PBDE, HBCD, POP-yhdiste, kierrätys.

## TIIVISTELMÄ

Tässä tutkimuksessa selvitettiin bromattujen palonestoaineiden määrää eri jätejakeissa. Tutkitut yhdisteet olivat kaupalliset PBDE:t (PeBDE, OBDE ja DBDE) ja HBCD. Näiden yhdisteiden on todettu olevan haitallisia terveydelle ja ympäristölle sekä suoraan että välillisesti. PeBDE, OBDE ja HBCD ovat POP-yhdisteitä. Kyseisillä yhdisteillä on pääosin suojattu sähkö- ja elektroniikkalaitteita ja ajoneuvoja.

Työ jakaantuu kirjalliseen ja kokeelliseen osioon. Kirjallisessa osiossa tarkasteltiin yhdisteiden käyttökohteita ja käytön rajoituksia. Kokeellisessa osiossa tehtiin kenttämittauksia ja yhdisteanalyysjä kenttämittausten perusteella valikoiduista näytteistä. Yhdisteanalyysien avulla selvitettiin esiintykö tutkitussa jätejakeessa kaikkia kyseisiä yhdisteitä. Lisäksi ainetaselaskelmien avulla tarkasteltiin rajoitettujen yhdisteiden pitoisuuksia SER-muovimurskassa ja ELV:n kevyessä jakeessa kansallisella tasolla.

Kaikkia tutkittavia yhdisteitä havaittiin SE-laitteista, mutta havainnot PeBDE:stä eivät olleet merkittäviä. Tutkimuksen perusteella bromattuja palonestoaineita eniten sisälsivät tele- ja tietotekniset laitteet. Suojattujen esineiden ja materiaalien käyttöikä on useita vuosia ja näillä suojattuja laitteita ja materiaaleja voi päätyä jätehuoltoon vielä 2020-luvulla. Ainetaselaskelmien perusteella yhdisteiden pitoisuudet ylittävät niille ehdotetut alemmat jäteraja-arvot romuajoneuvojen kohdalla vuoteen 2023 asti. Nämä jäteraja-arvot ovat konsultin tekemiä ehdotuksia. Sähkö- ja elektroniikkaromuisissa yhdisteiden pitoisuudet eivät ole yhtä korkeat kuin ELV:ssä. SE-laitteissa OBDE:n pitoisuudet ylittävät ehdotetut raja-arvot tällä hetkellä. Yhdisteet joiden käyttöä on jo rajoitettu, voidaan katsoa poistuneen SE-laitteista vuoteen 2015 mennessä.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Mathematics and Science

Department of Biological and Environmental Science

Environmental Science and Technology

Risto Retkin: Effect of Brominated Flame Retardants restriction to Reclamation of Waste Materials and Management

Master of Science Thesis: 65 p., 3 appendices (7 p.)

Supervisors: Professor Jukka Rintala, Senior Researcher Helena Dahlbo  
Finnish Environment Institute

Inspectors: Professor Jukka Rintala, M.Sc. Sami Huhtala  
Finnish Environment Institute Laboratories

February 2012

---

Keywords: Brominated flame retardants (BFRs), PBDE, HBCD, POP's, recycling.

## ABSTRACT

In this study, the focus was to find out the amounts of certain brominated flame retardants in different waste streams. The compounds studied were commercial PBDEs (PeBDE, OBDE and DBDE) and HBCD. These compounds have been shown to be harmful to health and the environment, both directly and indirectly. PeBDE, OBDE and HBCD are labeled as POPs. These compounds are largely in use as fire retardants in electrical and electronic equipment (EEE) and vehicles.

This study consists of a written and an experimental part. In the written part, the focus was to find out where these compounds have been used, and to find out why and how the use of these compounds has been limited. The experimental part included 1) field measurements and 2) compound analysis on samples, which were selected based on the field measurements. Compound analysis was used to determine the presence of all the studied compounds in the waste streams. In addition, using substance balance calculations, the concentrations of the restricted compounds were examined in WEEs plastic rubble and ELV's light fraction on the national level.

All of the examined compounds were found in EEE devices, but findings of PeBDE were insignificant. According to the results, IT and Telecom equipment contained highest levels of BFRs. The lifespan of the devices and materials, in which of these fire retardants are used, is several years, so these devices and materials could still end up in waste management in the 2020s. Based on substance balance calculations, concentrations of the limited compounds exceed proposed lower waste limits in auto shredded residue until 2023. These limits are proposed by consultant. In WEEEs light fraction concentrations of these compounds exceed proposed limit values at the time of this study. The compounds, the use of which is already restricted, will be diminished in EEEs significantly until 2015.

## LYHENNELUETTELO

ABS	acrylonitrile butadiene styrene, <i>akrylinitriilibutadieenistyreeni</i>
BFR	brominated flame retardant, <i>bromattu palonestoaine</i>
CLP	classification, labelling and packaging of substances and mixtures, <i>kemikaalien luokitusta, merkintöjä ja pakkaamista koskeva asetus</i>
CRT	cathode ray tube, <i>kuvaputki</i>
DBDE	decabromodiphenylether, <i>dekabromidifenyylieetteri</i>
ELV	end of life vehicles, <i>romuajoneuvot</i>
HBCD	hexabromocyclododecane, <i>heksabromisyklododekaani</i>
HIPS	high impact polystyrene, <i>iskunkestävä polystyreeni</i>
OBDE	octabromodiphenylether, <i>oktabromidifenyylieetteri</i>
PBDD	polybrominated dioxins, <i>polybromattu dibentsodioksiini</i>
PBDE	polybromodiphenylether, <i>polybromidifenyylieetteri</i>
PBDF	polybrominated furans, <i>polybromattu dibentsofuraani</i>
PBT	persistent bioaccumulative and toxic, <i>pysyvä biokertyvä ja myrkyllinen</i>
PeBDE	pentabromodiphenylether, <i>pentabromidifenyylieetteri</i>
POP	persistent organic pollutant, <i>pysyvät orgaaniset yhdisteet</i>
ppm	parts per million, <i>miljoonasosa</i>
PUR	polyurethane, <i>polyuretaani</i>
RoHS	restriction of hazardous substances
SE-laite	<i>sähkö- ja elektroniikkalaite</i>
TBBPA	tetrabromobiphenyl A, <i>tetrabromidifenyyl A</i>
WEEE/SER	waste electric and electronic equipment, <i>sähkö- ja elektroniikkaromu</i>

# Sisällysluettelo

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 BROMATUT PALONESTOAINHEET</b> .....	<b>2</b>
2.1 Yleistä.....	2
2.2 Kaupalliset bromatut palonestoaineet .....	4
2.2.1 Polybromidifenyylieetterit .....	4
2.2.2 Heksabromisyklododekaani.....	8
2.3 Bromatut palonestoaineet ympäristössä .....	9
2.3.1 Esiintyminen ja kulkeutumisreitit.....	9
2.3.2 DBDE:n debrominaatio .....	12
2.4 Bromatuille palonestoaineille altistuminen .....	13
2.5 Bromattuja palonestoaineita koskeva lainsäädäntö EU:ssa ja Suomessa.....	15
2.5.1 RoHS-direktiivi .....	16
2.5.2 WEEE-direktiivi .....	17
2.5.3 POP-asetus.....	17
2.5.4 REACH-asetus.....	18
2.6 Palonestoaineiden esiintyminen kulutustuotteissa .....	18
2.6.1 Sähkö- ja elektroniikkalaitteet .....	18
2.6.2 Liikennevälineet .....	20
2.6.3 Rakennusmateriaalit .....	21
2.6.4 Tekstiilit ja huonekalut .....	21
2.7 Palonestoaineiden päätyminen Suomen markkinoille.....	22
2.8 Palonestoaineita sisältävien tuotteiden jätehuolto .....	23
2.8.1 Palonestoaineita sisältävien materiaalien poistuminen käytöstä .....	23
2.8.2 Bromattujen muovien käsittely jätteenä .....	25
<b>3 AINEISTO JA MENETELMÄT</b> .....	<b>27</b>
3.1 Bromattujen palonestoaineiden määrittäminen .....	27
3.1.1 Bromin mittaukset kentällä ja näytteenotto SER ja ELV-jätteistä .....	27
3.1.2 Bromattujen palonestoaineiden laboratorioanalyysit .....	28
3.2 Ainetaselaskelma.....	29
3.2.1 Yleistä.....	29
3.2.2 Ainetaselaskelma sähkö- ja elektroniikkaromulle.....	30
3.2.2 Ainetaselaskelma romuautoille.....	33
<b>4 TULOKSET</b> .....	<b>34</b>
4.1 Bromipitoisuudet SE-laitteissa ja ELV:ssä .....	34
4.2 Bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet .....	36
4.3 Aineaselaskelmat .....	37
4.3.1 Bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet SER-muovijakeessa .....	37
4.3.2 Bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet romuautoissa .....	38
<b>5 TULOSTEN TARKASTELU</b> .....	<b>39</b>
5.1 EU:n POP-asetuksen rajoitusten vaikutus jätteisiin .....	39
5.1.1 Suunnitellut raja-arvot jätteille .....	39
5.1.2 Raja-arvojen vaikutus sähkö- ja elektroniikkaromuun .....	40
5.1.3 Raja-arvojen vaikutus romuajoneuvoihin.....	42

5.2 Tulosten vertailu ja arviointi .....	44
<b>6 JOHTOPÄÄTÖKSET .....</b>	<b>45</b>
<b>Kiitokset .....</b>	<b>46</b>
<b>Kirjallisuus .....</b>	<b>47</b>
<b>Liitteet .....</b>	<b>52</b>

## 1 JOHDANTO

Paloturvallisuusmääräysten tiukentuessa on erilaisten materiaalien suojaamiseen käytettyjen palonestoaineiden käyttö lisääntynyt. Palonestoaineita on useita erilaisia ja tunnetuimpia ovat epäorgaaniset, halogenoidut, organofosfaatit ja typpipohjaiset yhdisteet. Palonestoaineita käytetään, koska ne vaikeuttavat materiaalien palamista hidastamalla niiden ylikuumenemista, hajoamista tai syttymistä. Halogenoitujen palonestoaineiden ryhmään kuuluvat klooratut ja bromatut palonestoaineet. Maailmanlaajuisesti bromatut palonestoaineet ovat yksi eniten käytetyistä. Lisäksi bromattujen yhdisteiden vaikutus alkaa klooripitoisia yhdisteitä alhaisemmissa lämpötiloissa (Weil & Levchik 2009).

Palonestoaineita lisätään materiaaleihin, jotka voivat käytön aikana altistua korkeille lämpötiloille ja ovat alttiita syttymään helposti. Palonestoaineet voivat estää materiaalia syttymästä tai ne pitkittävät syttymistä ja antavat ihmiselle aikaa pelastautua tilanteesta tulipalon sattuessa. Palonsuojaus on pelastanut useita ihmisiä tulipaloilta, mutta käytettyjä yhdisteitä vapautuu ympäristöön niiden käytön myötä. Tiettyjen bromattujen yhdisteiden pitoisuudet ovat nousseet ympäristössä merkittävästi ja näiden yhdisteiden käyttöön on alettu kiinnittää huomiota (de Wit ym. 2009). Tällaisia yhdisteitä ovat polybromatut difenyylietterit (PBDE) koska ne ovat pysyviä, biokertyviä, rasvaliukoisia ja myrkyllisiä.

Polybromattujen difenyyliettereiden käyttöä on rajoitettu maailmanlaajuisesti ja Euroopan unionissa (EU) niiden käyttö on kielletty mm. kulutustuotteissa. Lainsäädäntö on edelleen kiristymässä näiden yhdisteiden osalta ja niitä sisältäville jätteille ollaan asettamassa raja-arvot. Raja-arvojen tarkoitus on ehkäistä bromatuista palonestoaineista koituvia haittoja ihmisille sekä ympäristölle, mutta samalla raja-arvot voivat rajoittaa materiaalien kierrätystä.

Tämän työn tavoitteena oli tutkia neljän eri bromatun palonestoaineen käyttökohteet ja merkitys jätemateriaalien kierrätykselle ja käsittelylle. Tutkimus rajattiin käsittelemään kolmea kaupallisesti käytettyä polybromidifenyylietteriseosta: pentabromidifenyylietteri (PeBDE), oktabromidifenyylietteri (OBDE) ja dekabromidifenyylietteri (DBDE) sekä heksabromisyklododekaani (HBCD). Työssä tutkittiin bromattujen palonestoaineiden esiintymistä eri materiaaleissa, niiden esiintymistä jätevirroissa nyt ja tulevaisuudessa, sekä vaihtoehtoja niiden poistamiseksi jätevirroista. Lisäksi tutkittiin kenttäkäyttöisen röntgen-

fluoresenssianalysaattorin (XRF) soveltuvuutta kierrätysprosessien bromipitoisuuksien mittaamiseksi.

Bromattujen palonestoaineiden määrää jättemateriaaleissa tutkittiin kokeellisesti kenttäkokeilla, laboratorioanalyysillä ja ainetaselaskelmalla. Kokeellisessa osuudessa tutkittavat jätevirrat olivat sähkö- ja elektroniikkalaiteromu (SER) ja romuajoneuvot (ELV). Ainetaselaskelmien avulla tarkasteltiin tiukentuvan lainsäädännön vaikutusta SER- ja ELV-kierrätysprosesseissa muodostuvan kevyen (muovi-, tekstiilijäte jne.) jätteen kierrätys- ja käsittelymahdollisuuksiin.

## **2 BROMATUT PALONESTOAINEET**

### **2.1 Yleistä**

Bromattuja palonestoaineita käytetään eniten muovituotteissa ja tekstiileissä. Yli 50 % bromattujen palonestoaineiden maailmanlaajuisesta kulutuksesta on käytetty sähkö- ja elektroniikkalaitteiden muoviosien suojaamiseen. Erityisesti niitä on käytetty toimisto- ja kodinelektroniikkalaitteisiin, kuten kuvaputkitelevisioiden ja -monitorien, tieto- ja kopio-koneiden, tulostimien ja muiden kodinkoneiden muovikuoriin ja koteloihin (WHO 1994, Lassen ym. 1999, Wäger ym. 2010, ESWI 2011). Lisäksi suurin osa piirikorteista on palonsuojattu käyttämällä bromattuja yhdisteitä (Alaee ym. 2003, EFRA 2010b). Sähköjohdoissa ja kondensaattoreissa on myös käytetty bromattuja palonestoaineita, tosin näissä esineissä halogenoitujen palonestoaineiden käyttö on saattanut olla vähäistä, ainakin bromattujen yhdisteiden osalta (EFRA 2010a, EFRA 2010b). Tekstiileistä bromatuilla palonestoaineilla on suojattu julkisten tilojen tekstiilejä, kulkuneuvojen verhoilumateriaaleja, huonekalujen pehmusteita, mattojen taustapinnoitteita ja retkitarvikkeita (WHO 1994, Lassen ym. 1999, Rynänen ym. 2001, ACAP 2007).

Bromattuja palonestoaineita on käytetty maailmanlaajuisesti yli 25 vuotta ja niiden käyttö on lisääntynyt 2000-luvun alkupuolelle saakka (ACAP 2007). Saatavilla on noin 75 eri bromattua palonestoaainetta, joista 30–40 on laajemmalti käytössä (Wäger ym. 2010). Vuonna 1995 palonestoaineiden käytöstä bromattujen palonestoaineiden käyttö maailmassa kattoi noin 22 % (Lassen ym. 1999) ja niiden osuus kasvoi noin 34 %:in vuoteen 2007 mennessä (EFRA 2010a). Euroopassa bromattujen palonestoaineiden käyttömäärä on ollut noin 12 % kaikista palonestoaineista vuonna 2001 (Lassen ym. 2006). PBDE:t ja HBCD



kattoivat yhdessä vuonna 2001 noin 27 % bromattujen palonestoaineiden käytöstä (taulukko 1). Yksittäisenä yhdisteenä tetrabromibisfenoli A:ta (TBBPA) käytettiin eniten (ACAP 2007). Vuonna 2001 bromattuja palonestoaineita käytettiin yhteensä noin 310000 tonnia (POPRC 2006).

Taulukko 1. PeBDE:n, OBDE:n, DBDE:n, TBBPA:n ja HBCD:n arvioitu vuosittainen käyttö vuosina 2001–2003, käyttömäärät 1000 tonnia vuodessa (mukaillen de Wit ym. 2009).

Vuosi	PeBDE	OBDE	DBDE	TBBPA	HBCD
Eurooppa 2001	150	610	7600	11600	2800
Amerikka 2001 *	7100	1500	34500	18000	9500
Aasia 2001	150	1500	23000	89400	3900
Globaali käyttö 2001	7500	3790	56100	119700	16700
Globaali käyttö 2002	-	-	65700	150600	21400
Globaali käyttö 2003	-	-	56400	145100	22000

\* Sisältää Pohjois- ja Etelä-Amerikan. Suurin osuus Pohjois-Amerikassa

Bromatut palonestoaineet ovat olleet yksi käytetyimmistä palonestoaineista, koska niitä voi käyttää useimmissa polymeereissä muuttamatta polymeerin teknisiä ominaisuuksia tai ulkonäköä ja lisäksi ne ovat stabiileja yhdisteitä (WHO 1994, Bantelmann ym. 2008). Osalla bromatuista palonestoaineista on huono valonkestävyys, mikä aiheuttaa polymeerin värjäytymistä (Weil & Levchik 2009). Bromatut palonestoaineet liikkuvat hitaasti polymeereissä ja niiden haihtuminen on hidasta, joten ne suojaavat materiaalia koko sen elinkaaren aikana (Lassen ym. 1999). Lisäksi bromattujen palonestoaineiden valmistuskustannukset ovat yleensä alhaiset muihin palonestoaineisiin verrattuna, ja niitä tarvitaan suojattavan materiaalin painoon nähden vähemmän kuin muita palonestoaineita vaadittavan paloturvallisuuden saavuttamiseksi (Kallio ym. 2001). Bromatut palonestoaineet hidastavat polymeerien hajoamista muodostaen materiaalin pinnalle kaasufaasin, joka estää hapen pääsyä palavalle alueelle (Kallio ym. 2001). Nykyään bromattuja palonestoaineita on pyritty korvaamaan muilla haitattomimmilla aineilla, mutta kaikille materiaaleille ei ole löydetty kustannuksiltaan ja tehokkuudeltaan soveltuvia vaihtoehtoja (Weil & Levchik 2009).

Bromatut palonestoaineet jakautuvat additiivisiin ja reaktiivisiin. Additiiviset yhdisteet eivät muodosta kemiallista sidosta polymeerien kanssa kuten reaktiiviset palonestoaineet. Additiiviset yhdisteet voivat kulkeutua polymeerirakenteessa ja reaktiiviset yhdisteet pysyvät polymeereissä. Additiivistenkin palonestoaineiden kulkeutuminen polymeereissä on

kuitenkin hidasta tai sitä ei tapahdu ollenkaan niiden suuren molekyylikoon takia (Lassen ym. 1999, Environment Canada 2006). PBDE:t ja HBCD ovat additiivisia palonestoaineita ja niitä on lisätty yleensä suojattavaan polymeeriin valmistusvaiheessa samaan aikaan esimerkiksi pehmentimien kanssa, jolloin ne sekoittuvat tasaisesti suojattaviin muovimateriaaleihin (Alaee ym. 2003, Weil & Levchik 2009). Jälkikäteen käsitellyt ja materiaalin pintaan lisätyt palonestoaineet altistuvat helpommin kulutukselle ja ovat alttiimpia haihtumiselle kuin valmistusvaiheessa materiaaliin sekoitettavat.

Esineen kulumisen, vanhenemisen ja palonestoaineen haihtumisen myötä esineen paloturvallisuus vähitellen heikkenee. Kuitenkin palonestoaineen poistuminen materiaalista on vähäistä ja kulutustuotteet päätyvät yleensä jätteeksi ennen kuin palonsuojaus on merkittävästi alentunut (ACAP 2007). Polymeereihin ja epokseihin bromattuja palonestoaineita on yleensä lisätty 5–30 paino- % (WHO 1994).

Usein palonestoaineiden kanssa käytetään teho- ja lisäaineita, jotka parantavat palonestoaineiden vaikutusta. Halogenoitujen palonestoaineiden kanssa yleisesti käytetty tehoaine on antimoni (Sb), jolla ei yksinään ole palonestoaineen ominaisuuksia (Lassen ym. 1999, Alaee ym. 2003). Bromattujen palonestoaineiden kanssa on yleisesti käytetty antimonitrioksidia ( $Sb_2O_3$ ) ja sitä on lisätty yleensä 3–6 % muovin painoon nähden (Weil & Levchik 2009, Wäger ym. 2010). Käytetyn palonestoaineen ja tehoaineen määrään vaikuttaa suojattavana oleva polymeeri ja materiaalilta vaadittava paloturvavuokitus.

## **2.2 Kaupalliset bromatut palonestoaineet**

### **2.2.1 Polybromidifenyylieetterit**

Kaupalliset PBDE:t ovat polybromidifenyylieetterien seoksia (taulukko 2) (de Wit 1999). Seokset ovat nimetty sen yhdisteen mukaan mitä seoksessa on eniten, pois lukien OBDE. Polybromidifenyylieettereitä on yhteensä 209 eri kongeneeriä (WHO 1994). Tässä työssä PeBDE:llä, OBDE:llä ja DBDE:llä tarkoitetaan pääasiallisesti kaupallisesti käytettyjä seoksia.

Taulukko 2. Kaupallisten PBDE-seosten BDE-kongeneeri koostumus (de Wit 1999).

Kaupallinen seos	Kongeneeri (%)						
	Tetra-BDE	Penta-BDE	Heksa-BDE	Hepta-BDE	Okta-BDE	Nona-BDE	Deka-BDE
PeBDE	24–38	50–60	4–8				
OBDE			10–12	44	31–35	10–11	
DBDE						<3	97–98

PBDE:t vaikuttavat muun muassa maksan toimintaan ja haitata kilpirauhasen hormonitoimintaa (Environment Canada 2006). EU:n parlamentin ja neuvoston kemikaalien luokitusta, merkintöjä ja pakkaamista koskevan CLP-asetuksen (1272/2008) mukaan PeBDE saattaa vahingoittaa elimiä pitkäaikaisessa tai toistuvassa altistumisessa. Lisäksi se saattaa aiheuttaa haittaa rintaruokinnassa oleville lapsille. Se on erittäin myrkyllistä vesieliöille sekä sillä voi olla pitkäaikaisia haittavaikutuksia vesiympäristössä. OBDE voi vaurioittaa sikiötä ja sen epäillään heikentävän hedelmällisyyttä. DBDE:ä ei ole luokiteltu terveydelle tai ympäristölle vaaralliseksi. CLP:n mukaan bromattujen palonestoaineiden kanssa tehoaineena käytetyn antimoni trioksidin epäillään aiheuttavan syöpää.

Bromatuilla palonestoaineilla suojattuja laitteita ja polymeerejä on useita (taulukko 3). Polybromattuja difenyyliettereitä ja HBCD:a on käytetty pääosin termoplastisissa polymeereissä eli kestopuoveissa esimerkiksi akryylinitriilibutadienistyreenissä (ABS), iskunkestävissä polystyreenissä (HIPS), polyamidissa (PA), polybuteenitereftalaatissa (PBT), polykarbonaatissa (PC), polyeteeneissä (PE), polyeteenitereftalaatissa (PET), polypropeenissa (PP), polystyreenissä (PS) ja polyvinyylikloridimuoveissa (PVC) (Lassen ym. 1999). Lisäksi yhdisteitä on käytetty kertamuoveissa esimerkiksi polyuretaani (PUR), tyydyttymättömissä polyestereissä (UP) solupolystyreeniä (EPS) ja suulakepuristettua polystyreeniä (XPS).

Taulukko 3. Bromatuilla palonestoaineilla suojattuja materiaaleja ja niiden käyttökohteita (EC 2002, POPRC 2006, POPRC 2007, POPRC 2010a).

Seos	PeBDE	OBDE	DBDE	HBCD
Materiaalit	<b>HIPS, PUR,</b> UP, PVC, fenolihartsi, hydrauliiikkaöljy, kumi, nylon	<b>HIPS, ABS,</b> PBT, PE, PC, PA, UP, nylon	<b>ABS, HIPS,</b> PBT, PE, PET, PP, PVC, PUR, UP, kumi, fenolihartsi, epoksihartsi	<b>EPS, XPS,</b> HIPS, hartsit
SE-laitteet	+	+++	+++	+
Liikennevälineet	+++	+	++	++
Rakennusmateriaalit	+	+	+	+++
Tekstiilit ja huonekalut	+++	+	++	++

Lihavoituna materiaalit, joita on eniten palonsuojattu kyseisellä yhdisteellä  
Vähäinen käyttö (+), kohtalainen käyttö (++), suuri käyttö (+++)

**Kaupallinen pentabromidifenyyleetterivalmiste** on polybromidifenyyleetteriseos. PeBDE:ä on käytetty 1970-luvulta lähtien 100000 tonnia, josta suurin osa Yhdysvalloissa (POPRC 2006). Sitä ei tiettävästi enää valmisteta eikä käytetä. Maailmanlaajuisesti noin 90 % PeBDE:stä on käytetty joustaviin polyuretaanivaahtoihin (ESWI 2011). Euroopassa vastaava luku on ollut 95 % (ESWI 2011). PeBDE-käsiteltyä polyuretaanivaahtoa on käytetty kalusteiden ja autojen pehmusteisiin, äänieristyslevyihin sekä puuta matkiviin tuotteisiin (Environment Canada 2006, Wäger ym. 2010, ESWI 2011). PeBDE:tä on lisätty materiaaleihin 5–30 % suojatun materiaalin painosta (Alaee ym. 2007).

PeBDE on rasvahakuinen, biokertyvä, myrkyllinen, kaukokulkeutuva ja se on Tukholman yleissopimuksen mukaan POP-yhdiste (POPRC 2006). Tukholman yleissopimus (34/2004) kieltää sen käytön ja valmistuksen. EU:ssa PeBDE:n käyttöä rajoitettiin vuonna 2004 ja sen käyttö SE-laitteissa lopetettiin vuonna 2006 (POPRC 2006). Ennen PeBDE:n käyttökieltoa sen käyttöä vähennettiin vapaaehtoisesti terveys- ja ympäristöriskien vuoksi (ACAP 2007). Vaikka PeBDE:n käyttö EU:ssa on nykyään kielletty, voidaan sillä käsitellyjä tuotteita olettaa olevan käytössä vuoteen 2025 saakka (Ryynänen ym. 2001, ACAP 2007).

**Kaupallinen oktabromidifenyyleetterivalmiste** on kaupallinen PBDE-seos ja se on ollut toiseksi käytetyin palonestoaine bromatuista difenyyleetteriseoksista. OBDE:ä on käytetty yhteensä noin 180000 tonnia 1970-luvulta lähtien (POPRC 2007). Myös OBDE:n käyttö on kielletty ja lopetettu. Suurin osa, noin 70 %, OBDE:stä on käytetty ABS-muoveihin

(Lassen ym. 1999, Alae ym. 2003). ABS-muoveja on käytetty pääosin sähkö- ja elektroniikkalaitteiden koteloihin ja erityisesti toimistolaitteisiin (ESWI 2011). Noin 5 % OBDE:stä on käytetty HIPS-muoveihin (POPRC 2007). OBDE:ä on tyypillisesti lisätty 10–18 paino- % sähkö- ja elektroniikkalaitteiden koteloihin, kun muissa materiaaleissa sen käyttö on ollut 12–15 % suojatun materiaalin painosta (ESWI 2011).

OBDE on biokertyvä ja sillä on korkea kyky sitoutua hiukkasiin. OBDE:llä on pysyvän orgaanisen yhdisteen eli POP-yhdisteen ominaisuudet (POPRC 2007). Kaupallisen OBDE:n käyttöä on rajoitettu vuonna 2004 ja aiemmin sitä yhdisteen käyttöä oli vapaaehtoisesti vähennetty todettujen terveys- ja ympäristöriskien johdosta (ACAP 2007). EU:ssa OBDE:n käyttö kiellettiin 2005. Tukholman yleissopimus (34/2004) kieltää sen käytön ja valmistuksen. OBDE:llä käsitellyt tuotteita oletetaan olevan käytössä vuoteen 2025 saakka (Ryynänen ym. 2001, ACAP 2007).

**Kaupallinen dekabromidifenyylieetterivalmiste** on polybromidifenyylieetteriseos. DBDE:ä on käytetty polybromatuista difenyylieetteriseoksista eniten (Environment Canada 2006). DBDE:ä on käytetty sähkö- ja elektroniikkalaitteiden koteloidissa, kuljetussektorilla (autot, junat ja lentokoneet), huonekaluissa, tekstiileissä (mm. autoteollisuuden tekstiilit ja teltat), rakennusmateriaaleissa (esimerkiksi putket) sekä kaapeleiden ja vaijereiden suo- jakuorissa. (WHO 1994, Lassen ym. 1999, Alae ym. 2003, ESWI 2011).

SE-laitteiden muovikotelot ovat olleet DBDE:n yleisimmät käyttökohteet ja toiseksi eniten DBDE:llä on suojattu tekstiilejä (Environment Canada 2006). DBDE:llä suojatuista muoveista 30 % on HIPS- ja PBT-muoveja, 20 % PET:a ja 15 % PA:a sekä jossain määrin muita kesto- ja kertamuoveja (Lassen ym. 1999, Environment Canada 2006, Weil & Levchik 2009). DBDE:ä on tavallisesti lisätty suojattavaan materiaaliin noin 10–15 paino- % ja sitä on aina käytetty antimonitrioksidin kanssa (Lassen ym. 1999, Alae ym. 2003). HIPS-muoveissa DBDE:ä on lisätty tavanomaisesti noin 12 paino- % ja antimonitrioksidia 4-5 paino- % tehoaineeksi (Weil & Levchik 2009).

DBDE:ä käytetään yhä palonestoaineena osassa sen aiemmista käyttökohteista, kuten lentokoneiden sisustustekstiileissä ja muoveissa (EFRA 2010a). DBDE:n käyttö EU:ssa on suurimmalta osin kielletty.

### 2.2.2 Heksabromisyklododekaani

HBCD on rasvahakuinen, se sitoutuu voimakkaasti hiukkasiin, mutta sen vesiliukoisuus on pieni. Yhdiste täyttää pysyvän, myrkyllisen ja biokertyvän yhdisteet määritteen ja sillä on POP-yhdisteen ominaisuudet (POPRC 2010a). HBCD vaikuttavat muun muassa maksan toimintaan ja heikentävät kilpirauhasen hormonitoimintaa (Environment Canada 2006). Lisäksi HBCD on erittäin myrkyllinen vesiliöille ja voi aiheuttaa pitkäaikaisia haittavaikutuksia vesiympäristössä. HBCD:lle ei ole vielä määritelty CLP:n mukaan terveysvaikutuksia.

Kaupallinen heksabromisyklododekaaniseos on 96 %:sesti puhdasta HBCD:a ja se sisältää  $\alpha$ -,  $\beta$ - ja  $\gamma$ -isomeerejä. Näistä  $\gamma$ -isomeeriä on noin 70–95 % ja  $\alpha$ -,  $\beta$ -isomeeriä 3–30 % riippuen valmistusmenetelmästä. Myös muita isomeerejä on havaittu (Alaee ym. 2003, POPRC 2010a). HBCD:a käytetään joko yksinään tai yhdessä muiden palonestoaineiden kanssa (esimerkiksi DBDE- ja antimonitrioksidiseoksen kanssa) (ESWI 2011).

Heksabromisyklododekaani on sykloalifaattinen palonestoaine (Lassen ym. 1999). EU:ssa HBCD:n käyttö palonestoaineena on ollut noin 14 % kaikista bromatuista palonestoaineista yhteensä noin 11000 t (POPRC 2010a). Vuonna 2006 EU:ssa HBCD:a käytettiin noin 11600 tonnia, mikä on enemmän kuin EU:ssa valmistetun HBCD:n määrä (ESWI 2011). Euroopassa HBCD:a valmistetaan edelleen Alankomaissa (ESWI 2011).

HBCD:a on käytetty polystyreenistä tehdyissä polystyreenieristeissä, huokoisissa kumeissa, tekstiilien taustapinnoitteissa, huonekalujen pehmusteissa ja SE-laitteiden muovikoteloissa (mm. videonauhurit ja -kasetit) sekä liimoissa ja pinnoituksessa (Alaee 2003, ESWI 2011). HBCD:sta noin 90 % käytetään lämmöneristyslevyjen suojaamiseen. Suomessa noin kymmenen prosenttia EPS:stä on palonsuojattua. Keski-Euroopassa suurin osa eristelevyistä on suojattuja (Seppälä 2011). Nämä levyt ovat pääosin solupolystyreeniä. Euroopassa HBCD:a on eristelevyyn lisätty 0,7–4 paino- % ja Amerikassa 0,5–4 paino- % (Seppälä 2011). HIPS-muovissa HBCD:ä on käytetty noin 2 paino- % (POPRC 2010a). Muissa polymeereissä, joihin HBCD:a on käytetty, pitoisuudet saattavat olla 1–7 paino- % (Alaee ym. 2003, EC 2008). Tekstiileihin HBCD:a on lisätty 2,2–4,3 paino- % (POPRC 2010a). Tekstiileissä HBCD on käytetyin bromatuista palonestoaineista (Alaee ym. 2003). Vähintään 2 % kaikesta käytetystä HBCD:sta kuluu tekstiilien ja HIPS-muovien suojaamiseen (ESWI 2011).

## 2.3 Bromatut palonestoaineet ympäristössä

### 2.3.1 Esiintyminen ja kulkeutumisreitit

Polybromatut difenyylietterit ja heksabromisyklododekaani kulkeutuvat ympäristöön suojatun tuotteen kulumisesta, yhdisteiden haihtuessa materiaalien pinnoilta ja palonsuojattujen polymeerien valmistuksessa. Palonestoaineiden päästöt ovat pääasiallisesti hajapäästöjä (Peltola & Ylä-Mononen 2001). Polybromattuja difenyyliettereitä ja HBCD:a tavataan kaikkialla ympäristössä. Ympäristössä esiintyviä pitoisuuksia on seurattu 1980 -luvulta saakka. Polybromattujen difenyyliettereiden ja HBCD:n pitoisuudet ympäristössä ja eliöissä ovat selvästi kasvaneet viimeisen kahden vuosikymmenen aikana (de Wit ym. 2009). Polybromattujen difenyyliettereiden eri kongeneereja ja HBCD:n isomeerejä on havaittu olevan läsnä kaikkialla arktisten alueiden abioottisissa ja biottisissa näytteissä, osoittaen yhdisteiden olevan kaukokulkeutuvia (Environment Canada 2006). Lisäksi polybromattuja difenyyliettereitä korvaaviksi kehitettyjä uusia bromattuja yhdisteitä on havaittu ympäristönäytteistä. Näiden yhdisteiden vaikutuksia ympäristöön tai terveyteen ei vielä tiedetä. Osa yhdisteistä on mahdollisesti kaukokulkeutuvia (Schlabach ym. 2011).

Ympäristönäytteissä PeBDE- ja OBDE-seosten kongeneerit ovat olleet vallitsevia. Euroopassa PeBDE-pitoisuuksien on havaittu laskevan, mikä todennäköisesti johtuu yhdisteiden käyttörajoituksista ja myös siitä, että osa sillä käsitellyistä laitteista on siirtynyt kaatopaikoille tai polttoon (Environment Canada 2006). DBDE:n ja HBCD:n pitoisuudet ovat 2000-luvulla vastaavasti kasvaneet (ACAP 2007). Kuluttajatuotteet, mukaan lukien elektroniikkalaitteet, ovat suurimmat lähteet polybromattujen difenyyliettereiden pitoisuuksille ympäristössä, eläimissä ja ihmisissä (OECD 2011).

Bromattujen palonestoaineiden päästöt muodostuvat käsiteltyjen laitteiden ja esineiden koko elinkaaren ajalta (Koskinen ym. 2005). Suurimmat päästöt syntyvät kulumisesta ja murustumisesta (Sharp & Lunder 2004). Fyysisestä kulumisesta johtuvien päästöjen oletetaan kasvavan jätehuollon prosesseissa, joissa murskataan palonsuojattuja esineitä (ACAP 2007). Myös haihtuminen on merkittävä päästömekanismi erityisesti vähemmän bromatuilla palonestoaineilla (Peltola & Ylä-Mononen 2001, Environment Canada 2006). Teollisuudesta peräisin olevien bromattujen palonestoaineiden päästöt arvioidaan olevan muita päästölähteitä pienemmät, sillä teollisuuden päästöjä on pyritty vähentämään vapaaehtoisten toimien avulla (ACAP 2007).

Suurin osa käytönaikaisista päästöistä muodostuu sisätiloissa, missä suurinta osaa palonsuojatuista materiaaleista ja laitteista säilytetään ja käytetään. Sisätiloista palonsuoja-aineet kulkeutuvat tuulettamisen ja siivouksen myötä ympäristöön (Sharp & Lunder 2004). Laitteista syntyvät päästöt kasvavat niiden ollessa ulkotiloissa, jolloin altistus kulumiselle ja UV-säteilylle kasvaa (OECD 2011).

Haihtumisen oletetaan kasvavan suojatun materiaalin altistuessa korkeammille lämpötiloille (Environment Canada 2006). Vähemmän bromatuilla difenyyliettereillä (tetraBDE – heptaBDE, 4–6 bromiatomia) on hieman suurempi potentiaali haihtumiseen ja ilmakehässä kulkeutumiseen, kuin korkeammin bromatuilla difenyyliettereillä. Bromausasteeltaan pienimmät (1–3 bromiatomia) difenyylietterit ovat alttiimpia hajoamiselle (Environment Canada 2006). PeBDE:n haihtumisen palonsuojatuista materiaaleista on arvioitu olevan 3,9 % vuodessa (POPRC 2006).

Polybromatut difenyylietterit eivät yleensä esiinny ilmassa, vedessä tai maaperässä vapaina, vaan sitoutuneena partikkeleiden orgaaniseen osaan mm. sedimenteissä ja maaineksessa (taulukko 4) (ACAP 2007). Sitoutuminen johtuu yhdisteiden pienestä höyrynpaineesta ja korkeasta oktanoli/vesi-jakautumiskertoimesta ( $\log K_{ow}$ ) (Environment Canada 2006). Korkeammin bromatuilla difenyyliettereillä on suuremmat potentiaali pysyä kiinteässä muodossa ja kulkeutuminen tapahtuu todennäköisesti partikkelimuodossa (Environment Canada 2006). Tetra-, penta-, heksa-, hepta- ja dekaBDE-kongeneereja sekä myös HBCD:n isomeerejä on todettu arktisen alueen ympäristöstä siitä huolimatta, että niiden haihtuvuus on heikkoa (de Wit ym. 2009). Taulukossa 5 on PBDE- ja HBCD-yhdisteiden ominaisuuksia.

Taulukko 4. PeBDE:n, OBDE:n, DBDE:n ja HBCD:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla (soveltaen Haimi & Mannio 2008).

Aine	Lietteeseen (%)	Hajoaminen käsittelyn aikana (%)	Ilmaan (%)	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen (%)
PeBDE	93	1	0	6
OBDE	93	1	0	6
DBDE	93	1	0	6
HBCD	79	0	0	21



Taulukko 5. PBDE ja HBCD yhdisteiden ominaisuuksia (Environment Canada 2006, POPRC 2010a).

Yhdiste	PeBDE	OBDE	DBDE	HBCD
Moolimassa (g/mol)	564,8	801,4	959,2	641,7
Vesiliukoisuus (25 °C; µg/l)	2,4	0,5	<0.1	65,6
Oktanoli/vesi-jakautumiskerroin (log K <sub>ow</sub> )	6,57	6,29	6,27	5,625
Höyrynpaine (21 °C; Pa)	$4.69 \times 10^{-5}$	$6.59 \times 10^{-6}$	$4.63 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-5}$

Maaperään sitouduttuaan polybromattujen difenyyliettereiden hajoaminen hidastuu ja maaperässä suuren molekyylipainon omaavia yhdisteitä on määrällisesti enemmän kuin muualla ympäristössä, osittain niiden hajoamattomuuden ja vettä hylkivän ominaisuutensa vuoksi (ACAP 2007). Huonepölyssä palonestoaineen hajoaminen on hidasta tai sitä ei tapahdu lainkaan, koska huonepöly altistuu auringonvalolle harvoin tai ei ollenkaan (Sharp & Lunder 2004).

Polybromattuja difenyyliettereitä ja HBCD:n isomeerejä tavataan myös jätevedenpuhdistamoiden lietteistä, joihin palonestoaineiden epäillään päätyvän osin kaatopaikkojen suotovesistä sekä toimistojen ja kotitalouksien huonepölystä ja tekstiilien pesuvesistä (Koskinen ym. 2005). Jätevedenpuhdistamoiden lietteissä vallitsevia PBDE-kongeneereja ovat BDE 47, BDE 99 ja BDE 209 (Environment Canada 2006). Tutkimusten perusteella DBDE:n pitoisuudet jätevedenpuhdistamoiden lietteissä ovat nousseet. Saksassa todettiin 1990-luvun alussa DBDE:n pitoisuudeksi lietteissä noin 20 µg/kg. 2000-luvun alussa viiden eri kanadalaisen jätevedenpuhdistamon lietteissä DBDE:n pitoisuudet olivat noin 2000 µg/kg (taulukko 6) (WHO 1994, Environment Canada 2006). Suurin osa bromatuista yhdisteistä on päätynyt lietteen hyötykäytön kautta ympäristöön mm. viherrakentamisen välityksellä (Fraktman 2002, mutta lietettä on myös levitetty pelloille (Seppälä 2011). Peltolan ja Ylä-Monosen (2001) mukaan bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet ovat kohonneet myös kaatopaikkojen suotovesissä.

Taulukko 6. PBDE pitoisuuksia ympäristönäytteissä.

Väliaine	Sijainti	PBDE summa	Viite / lähde
Vesi	Yhdysvallat	6–158 pg/l	Environment Canada 2006
Jätevesiliete	Saksa	15–19 µg/kg kuivapainosta	WHO 1991
Jätevesiliete	Kanada	1700–3500 µg/kg kuivapainosta	Environment Canada 2006
Huonepöly	Iso-Britannia	4,3–20,5 mg/kg	Sharp & Lunder 2004
Toimistopöly	Eurooppa	0,4-7,1 mg/kg	Sharp & Lunder 2004
Huonepöly	Saksa	0,1-27 mg/kg	Sharp & Lunder 2004

Vesistöissä bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet ovat yleensä pg/l -luokkaa. Eniten vesinäytteissä on vähemmän bromattuja PBDE-kongeneereja, koska ne ovat vesiliukoisempia kuin korkeammin bromatut kongeneerit (Environment Canada 2006). Suurin osa PBDE-kongeneereista sitoutuu sedimentteihin. Yhdysvalloissa vesinäytteiden  $\Sigma$ PBDE-kongeneerien pitoisuudet ovat olleet 6–158 pg/l. Yli 60 % kongeneereista oli BDE 47- ja BDE 99-kongeneereja (Environment Canada 2006).

Yhdysvalloissa asuintalojen huonepölyn  $\Sigma$ PBDE-pitoisuudet ovat keskimäärin 4,6 ppm (mg/kg) ja enimmillään 41 ppm. Vastaavasti saksalaisissa kodeissa huonepölyn  $\Sigma$ PBDE-pitoisuus oli keskimäärin 1,8 ppm ja Iso-Britanniassa 3,1 ppm. Eurooppalaisissa toimitoissa pitoisuudet vaihtelivat 0,43–7,1 ppm välillä (Sharp & Lunder 2004). Pohjois-Amerikassa on tiukemmat paloturvallisuusmääräykset, mikä osaltaan selittää EU:ta suuremmat polybromattujen difenyyliettereiden pitoisuudet huonepölystä.

### 2.3.2 DBDE:n debrominaatio

Dekabromidifenyylietteri ei ole tutkimusten mukaan haitallinen terveydelle (EC 2002). On kuitenkin osoitettu, että DBDE:n hajoamisessa eli debrominaatiossa muodostuu haitallisempia yhdisteitä ja alemman bromausasteen PBDE-kongeneereja (Sharp & Lunder 2004). Debrominaatiota pidetään pitkän aikavälin ilmiönä ja valohajoaminen on pääasiallinen DBDE:n hajoamisreitti. Yhdisteen hajoamista tapahtuu myös eliöiden metaboliassa anaerobisissa olosuhteissa (EC 2002). Yleisesti polybromattujen difenyylietterien hajoa-

minen on nopeampaa korkeammin bromatuilla difenyylieettereillä kuin alemman bro-mausasteen kongeneereillä (POPRC 2007). Tosin laboratorioskokeissa UV-säteilyn ja au-ringonvalon vaikutuksesta DBDE:stä suuri osa hajosi alle päivässä, kun yhdiste oli sekoi-tettu orgaaniseen liuottimeen. DBDE:n sitoutuessa sedimentteihin ja huonepölyyn altistu-minen valolle kuitenkin rajoittuu. Näissä olosuhteissa debrominaatio voi olla mahdollista anaerobisen biohajoamisen ja pelkistymisyhdisteiden kautta. Lisäksi eläinkokeissa on to-dettu, että debrominaatio voi tapahtua myös aineenvaihdunnan kautta (Environment Cana-da 2006).

DBDE:n valohajoamisen myötä tapahtuvassa debrominaatiossa muodostuu alemman bro-mausasteen yhdisteitä ja lisäksi polybromidibentsofuraaneja (Environment Canada 2006). Debrominaation tuloksena muodostuu myös muita hajoamistuotteita, mutta kaikkia niitä ei ole laboratorioskokeissa pystytty havaitsemaan. Ympäristönäytteissä esiintyvät alemman bro-mausasteen difenyylieetterit ovat pääosin kaupallisesta PeBDE:stä ja OBDE:stä, mutta on otettava huomioon, että DBDE:tä on käytetty muita polybromattuja difenyylieettereitä enemmän (WHO 1994, Environment Canada 2006). DBDE:n puoliintumisen on arvioitu kestävän ilmakehässä 94 päivää. Tämän katsotaan olevan merkittävämpi DBDE:n yhdis-teen hajoamisreitti kuin valohajoaminen (Lassen ym. 1999).

#### **2.4 Bromatuille palonestoaineille altistuminen**

Bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet ovat kasvaneet ympäristössä (de Wit ym. 2009). Kasvava trendi on todettavissa myös ihmisistä otetuista näytteissä (Environment Canada 2006). Bromatuille palonestoaineille altistuminen tapahtuu pääasiassa pölyn, ruo-kavalion ja hengittämisen välityksellä (Sharp & Lunder 2004). Lisäksi altistus voi tapahtua ihokosketuksen kautta (WHO 1994), minkä mahdollisuutta pidetään vähäisenä. Bromattu-jen palonestoaineiden haittavaikutusten kannalta suurimmat riskiryhmät ovat lapset ja hen-kilöt, jotka ovat päivittäin ja pitkiä ajan jaksoja palonsuojattujen laitteiden lähetyvillä (Sharp & Lunder 2004). Lemmikkieläinten päivittäinen altistus voi olla 10–100 kertaa suu-rempi ihmiseen verrattuna (Venier & Hites 2011).

Monet ruoka-aineet sisältävät polybromattuja difenyylieettereitä ja HBCD:n isomeerejä (Roosens ym. 2010). Yhdisteitä on havaittu mm. kaloista, simpukoista, ruokaöljyistä ja myös maitotuotteista (de Wit ym. 2010, Roosens ym. 2010). Erityisesti kaloja ravintonaan käyttävistä linnuista ja nisäkkäistä on mitattu korkeita PeBDE-pitoisuuksia (de Wit 2002). Kaloissa mitatut PeBDE-pitoisuudet ovat usean tutkimuksen mukaan korkeammat teolli-

suuslaitosten lähetyksillä. Sedimentteihin sitoutunut polybromatut difenyylietterit voi olla riski pohjassa eläville organismeille ja sen myötä ylempille trofiatasoille (Environment Canada 2006). Roosensin ym. (2010) mukaan ruokavalion kautta ihmiselle muodostuvasta bromattujen palonestoaineiden päiväsaannosta suurin osa tulee liha- ja kalaruuista. Pohjoismaissa ihmisen keskimääräiseksi PBDE-saannoksi on arvioitu 0,2–0,7 µg vuorokaudessa (Darnerud ym. 2001).

Ihmiset oleilevat ja hengittävät suuren osan päivästä sisätiloissa. Suomalainen viettää keskimäärin 21 tuntia vuorokaudesta sisätiloissa, josta noin 16 kotona. Vuorokauden kokonaisaltistuksesta polybromatuille difenyyliettereille suurin osuus on peräisin kotiloista (Jantunen ym. 2005). Sisätiloista kuten autojen, toimistojen ja asuntojen pölystä on mitattu muuta ympäristöä korkeampia polybromattujen difenyylietterien ja HBCD:n pitoisuuksia (Harrad & Abdallah 2011). Sisätilojen pölyssä DBDE on ollut vallitseva yhdiste (Sharp & Lunder 2004). Pölyn oletetaan olevan merkittävä altistusreitti ihmiselle DBDE:n osalta. Suurimmat palonestoainepitoisuudet on mitattu pölystä läheltä sähkö- ja elektroniikkalaitteita (Harrad & Abdallah 2011). Venierin ja Hitesin (2011) mukaan koirissa DBDE-pitoisuudet olivat korkeimmat asunnoissa, joissa oli useampia televisioita. Vastaavasti tietokoneiden määrällä ei ollut vaikutusta DBDE-pitoisuuksiin.

Sikiö altistuu bromatuille palonestoaineille napanuoran välityksellä ja vastasyntyneet syödessään äidinmaitoa (Roosens ym. 2010). Ryömiessään lattian tasossa lapset nostavat ilmaan pölyä, joka nieltynä päätyy ruuansulatukseen (Sharp & Lunder 2004). Lapset hengittävät noin kaksi kertaa enemmän pölyä aikuisiin nähden, sillä he viettävät pitkiä aikoja lattian tasossa ja laittavat esineitä suuhun (DiGangi & Strakova 2011). DiGangin ja Strakovan (2011) mukaan lapset ovat aikuisia alttiimpia yhdisteiden haittavaikutuksille ja laskeutu kokonaisaltistus painoa kohden on suurempi.

Äidinmaidon polybromattujen difenyylietterien ja HBCD:n pitoisuudet ovat suuremmat Pohjois-Amerikassa kuin Euroopassa. Äidinmaidonäytteistä yli puolet sekä Amerikassa että EU:ssa sisälsivät bromattuja palonestoaineita (Sharp & Lunder 2004, Glynn ym. 2011). Tutkituissa äidinmaidonäytteissä DBDE oli vallitseva bromattu palonestoaine. Lasten kehityksen kannalta on merkittävää tapahtuuko altistuminen polybromatuille difenyyliettereille ennen syntymää vai syntymän jälkeen (DiGangi & Strakova 2011). Kohdussa tai vauvana altistuminen johtaa merkittävämpiin terveydellisiin haittoihin kuin altistuminen aikuisena, vaikka pitoisuudet olisivat alhaiset (Sharp & Lunder 2004).

Tutkimusten perusteella toimistot ja tilat, joissa oleskellaan pitkiä aikoja SE-laitteiden lähetyksillä, altistavat työntekijät korkeammille pitoisuuksille palonestoaineita. Muita riskipaikkoja ovat varastot, lajittelu- ja käsittelypaikat, kierrätys- ja keräyspisteet, joissa käsitellään palonsuojattuja esineitä ja materiaaleja (Sharp & Lunder 2004, DiGangi & Strakova 2011).

Laitteiden purkamisen ja murskaamisen yhteydessä vapautuu työtilan ilmaan palonestoaineita, jolloin pitoisuudet saattavat olla moninkertaiset toimistotiloihin verrattuna. Näissä tiloissa työskentelevillä on todettu normaalia enemmän kilpirauhasen vajaatoimintaa (Sharp & Lunder 2004).

Halogenoiduista palonestoaineista syntyy myrkyllisiä yhdisteitä, kun palonsuojattuja materiaaleja poltetaan hallitsemattomissa olosuhteissa ja alhaisissa 400–800 °C:n lämpötiloissa. Bromatuista palonestoaineista muodostuu polybromidifenyylieettereiden hajotessa polybromattuja dibentsofuraaneja (PBDF) ja polybromattuja dibentsodioksiineja (PBDD) (WHO 1994).

## **2.5 Bromattuja palonestoaineita koskeva lainsäädäntö EU:ssa ja Suomessa**

Tiettyjen polybromattujen difenyylieetterien käyttöä säädellään maailmanlaajuisesti ja EU:ssa kyseisten yhdisteiden lainsäädäntöä on viime vuosina tiukennettu. Rajoituksiin ovat vaikuttaneet bromattujen palonestoaineiden aiheuttamat terveys- ja ympäristöhaitat. Polybromatuista difenyylieettereistä ensimmäisenä kiellettiin PeBDE:n ja OBDE:n käyttö. Niiden käyttö kiellettiin EU:ssa vuonna 2004 ja näitä yhdisteitä ei ole saanut tuoda EU:n alueelle vuoden 2005 jälkeen. Myös DBDE:n käyttöä on rajoitettu EU:ssa. DBDE:n haitoista on kiistelty ja EU:ssa yhdistettä on saanut käyttää SE-laitteissa vuoteen 2008 asti. DBDE:n käyttöä ei ole vielä kielletty kaikkialla maailmassa. Lisäksi DBDE:lle on hankala löytää korvaavaa yhdistettä. HBCD:n käyttöä pyritään rajoittamaan ja yhdiste on käyttökieltoarvioinnissa.

Kaupallisten PBDE-seosten ja HBCD:n käyttöä rajoittavat lainsäädännöt ovat taulukossa 7. EU:n osalta tärkeimmät rajoitteet bromattujen palonestoaineiden käytöstä on säädetty RoHS- ja WEEE-direktiiveissä sekä REACH- ja POP-asetuksissa. Vesipuite-direktiivi (2000/60/EY) on asettanut raja-arvot polybromidifenyylieetterien ja HBCD:n pääsulle vesistöön. Vesipuite-direktiivin mukaan polybromatut difenyylieetterit identifioidaan vaarallisiksi aineiksi. Polybromattuja difenyylieettereitä sisältävien jätteiden jätesierrojen mah-

dollisista rajoituksista on keskusteltu EU:n jätesiirtoasetuksen (n:o 1013/2006) mukaisen yhteyshenkilöiden kokouksessa.

Taulukko 7. Polybromattuja difenyyliettereitä ja heksabromisyklododekaania koskevat lainsäädännöt (mukaillen ESWI 2011).

Yhdiste	Tunniste	PeBDE	OBDE	DBDE	HBCD	PBDE
Kansainvälisellä tasolla						
Tukholman sopimus		+	+			
EU:n tasolla						
POP-asetus	(EY) 850/2004	+	+			
Jätepuitedirektiivi	2008/98/EY				+	+
REACH-asetus	(EY) 1907/2006	+			+	+
Vesipuitedirektiivi	2000/60/EY	+			+	+
PRTR-asetus	(EY) 2006/166	+	+	+		+
RoHS-direktiivi	2002/95/EY					+
WEEE-direktiivi	2002/96/EY					+

PRTR-asetus = Epäpuhtauksien päästöjä ja siirtoja koskeva rekisteri  
 + = yhdisteen käyttöä on rajoitettu lainsäädännöllisesti

### 2.5.1 RoHS-direktiivi

EU:ssa on voimassa RoHS-direktiivi (2002/95/EY), jonka mukaan sähkö- ja elektroniikkalaitteissa ei saa käyttää palonestoaineena polybromibifenyylä (PBB) tai polybromidifenyyliettereitä (PBDE). Suomessa astui voimaan vuonna 2006 valtioneuvoston asetus vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa RoHS-direktiiviin pohjautuen (853/2004).

Direktiivi koskee niin uusia SE-laitteita kuin myös niiden varaosia, jotka on saatettu Euroopan talousalueen markkinoille 1. heinäkuuta 2006 jälkeen. Direktiivi ei koske laitteita ja niiden osia, jotka ovat tulleet markkinoille ennen kyseistä päivämäärää. Direktiivin ulkopuolelle jäävät myös laitteet, joita käytetään tiettyihin sotilastarkoituksiin, lääketieteelliset laitteet sekä monitorointiin ja valvontaan tarkoitetut laitteet. Tarkemmin direktiivin ulkopuolelle jäävät käyttökohteet on listattu direktiivin liitteessä.

Polybromidifenyyliettereille sallittu enimmäispitoisuus on 0,1 paino- %:a homogeenisessa materiaalissa. Homogeeniseksi materiaaliksi lasketaan esimerkiksi muovit. Asetettu raja-

arvo on PBDE-kongeneerien yhteispitoisuus (ESWI 2011). Polybromidifenyyliettereistä DBDE:ä sai käyttää SE-laitteissa 1.7.2008 asti (Ignatius ym. 2009). HBCD oli kandidaattina uusien kiellettävien yhdisteiden listalla direktiivin lisäyksessä, mutta kyseinen lisäys poistettiin (ESWI 2011). Sen sijaan HBCD:n käyttö tulee luvanvaraiseksi 2015 (REACH).

### 2.5.2 WEEE-direktiivi

Euroopassa WEEE-direktiivi (2002/96/EY) määrittelee aineet, seokset ja komponentit, jotka on poistettava erikseen kerätystä sähkö- ja elektroniikkaromusta. Suomessa asiaa säätelee asetus sähkö- ja elektroniikkaromusta (852/2004). Poistettavat aineet, seokset ja komponentit on käsiteltävä tai hyödynnettävä 1.5.2012 voimaan tulevan jätelain (646/2011) luvun 2 mukaisesti tai sitä ennen väistyvän jätelain (1072/1993) 6 §:n mukaisesti. Valtioneuvoston asetus sähkö- ja elektroniikkalaitteista edellyttää, että bromattuja palonestoaineita sisältävät muovit on poistettava kerätystä sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta. Suomessa Pirkanmaan ELY-keskus valvoo valtakunnallisena viranomaisena tuottajia, tuottajayhteisöjä ja jätehuoltoa säädösten noudattamisesta. WEEE-direktiiviä ollaan muuttamassa ja se tulee vaikuttamaan kansalliseen lainsäädäntöön.

### 2.5.3 POP-asetus

Pysyvistä orgaanisista yhdisteistä eli POP-yhdisteistä annetun EU:n asetuksen (850/2004/EY) muutos hyväksyttiin toukokuussa 2009. Pysyviä orgaanisia yhdisteitä koskevan Tukholman yleissopimuksen (34/2004) muutoksen myötä PeBDE:n ja OBDE:n käyttö, valmistus, tuonti ja vienti kiellettiin. Rajoituksessa 4-, 5-, 6-, ja 7- (tetraheptaBDE) bromia sisältäville PBDE-kongeneerille asetettiin suurin sallittu pitoisuus.

POP-asetuksessa säädetään PeBDE:ssä ja OBDE:ssä esiintyvien tetra-heptaBDE-kongeneerien suurin sallittu pitoisuus. Asetuksessa näiden kongeneerien pitoisuus neitseellisissä materiaaleissa laskettiin 0,001 paino-%:iin. Nämä rajoitukset astuivat voimaan 26. elokuuta 2010. Tämä koskee valmistettavia ja markkinoille tulevia aineita, valmisteita, tavaroita tai tavaroiden palonsuojattuja osia. Kierrätysmateriaalista valmistettujen tavaroiden ja valmisteiden pitoisuusraja on 0,1 %.

Tukholman yleissopimuksessa tullaan määrittämään POP-yhdisteille ylemmät ja alemmat raja-arvot jätehuoltovelvoitteita varten. Ylimmän raja-arvon ylittyessä menettely on materiaalin tuhoaminen. Vastaavasti alemman raja-arvon ylittävät jätteet on tuhottava, ellei muu menettely ole ympäristön kannalta parempi ratkaisu. Raja-arvoista ei ole vielä päätetty,

mutta muutama jäsenmaa on määritellyt väliaikaiset raja-arvot. Suomi ei ole määritellyt väliaikaisia arvoja.

#### 2.5.4 REACH-asetus

EU:n asetuksen kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH 1907/2006) mukaan esineitä tai niiden osia, jotka sisältävät OBDE:ä yli 0,1 % painostaan ei saa päätyä markkinoille. Asetus ei koske esineitä, jotka ovat olleet käytössä ennen 15. elokuuta 2004, eikä näistä syntyneitä jätteitä. DBDE:n käyttö kiellettiin 1. huhtikuuta 2008. PeBDE oli myös REACH:n rajoitusten piirissä, mutta kyseinen yhdiste siirrettiin POP-asetuksen piiriin. REACH-asetuksessa HBCD on todettu erittäin suurta huolta aiheuttavaksi yhdisteeksi ja täyttävän pysyvän, biokertyvän ja myrkyllisen eli PBT-yhdisteen vaatimukset. Vuonna 2011 HBCD lisättiin REACH:n valvottavien yhdisteiden listaan. Vuonna 2015 HBCD:ä ei voi käyttää ilman erityistä lupaa.

## 2.6 Palonestoaineiden esiintyminen kulutustuotteissa

### 2.6.1 Sähkö- ja elektroniikkalaitteet

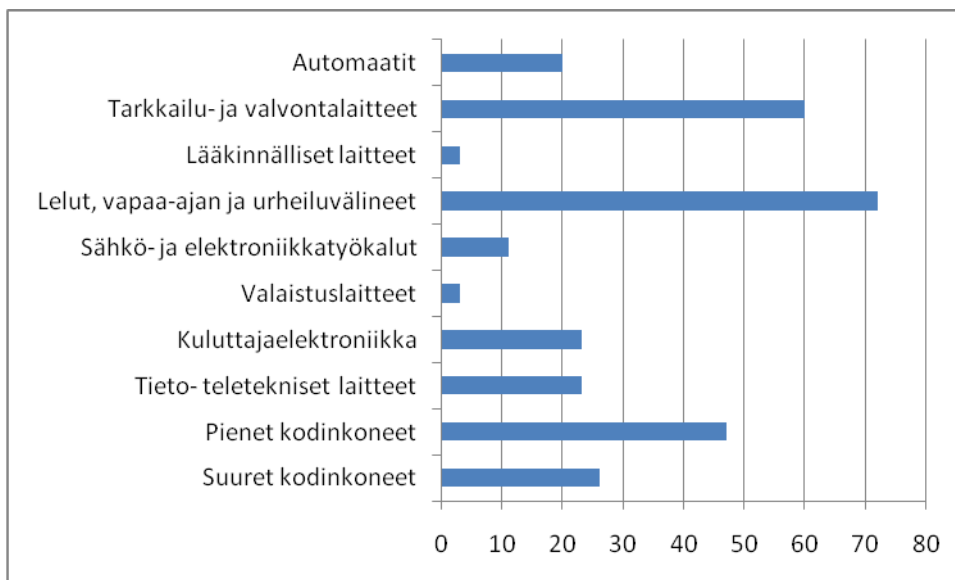
Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden on katsottu olevan yksittäisenä ryhmänä yksi suurimmista palonsuojatun muovin käyttökohteista (Tohka & Lehto 2005). Vuonna 2006 Euroopassa käytetystä muovista noin 7 % käytettiin SE-laitteiden valmistukseen (APME 2007). SE-laitteissa käytettyjä muovilaatuja on useita, mutta 70 % SE-laitteiden muoviosista koostuu neljästä eri polymeeristä. Nämä ovat ABS, polypropyleeni (PP), polystyreenit (mm. HIPS) ja polyuretaani (Huisman ym. 2007). Lisäksi polymeeriseokset, mm. ABS-PC, ovat yleistyneet SE-laitteissa (Wäger ym. 2010).

Palonsuojattuja muoveja käytetään pääosin laitteiden kotelointiin ja komponenttien valmistamiseen, mutta myös kylmlaitteiden lämpöeristeinä käytetään polyuretaanivaahoja. Muita yleisiä suojattuja materiaaleja ovat elektroniikkalaitteiden piirikorteissa käytettävät epoksit. 2000-luvun alkupuolella ja sitä ennen SE-laitteiden kuoret ja komponentit on suojattu pääasiallisesti OBDE:llä ja DBDE:llä, ja piirilevyt on suojattu TBBPA:lla (Alaee ym. 2003). PeBDE:ä on myös käytetty piirilevyissä ja SE-laitteiden kuorissa, mutta yhdisteen käytön oletetaan olleen hyvin vähäistä. PeBDE:n oletetaan poistuvan suurelta osin SE-laitteista vuoteen 2016 mennessä (ESWI 2011). Piirilevyt kerätään kierrätyksessä yleensä



erilleen niiden suuren metallipitoisuuden takia ja käsitellään metallisulattamoissa muista muoveista erillään (Tohka & Lehto 2005).

Sähkö- ja elektroniikkalaitteissa muovin osuus laiteen painosta on keskimäärin 20 %, mutta se vaihtelee suuresti eri laiteryhmiä välillä (kuva 1.) (Huisman ym. 2008). Muovin suhteellinen osuus SE-laitteiden painosta on kasvanut vuosien kuluessa, ja muovin käytön odotetaan vielä kasvavan (ESWI 2011). Tosin laitteiden muoviosuuden kasvu ei näy muovinkulutuksen kasvuna, sillä samalla laitteiden koko on pienentynyt (APME 2007). Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden muoveista noin 30 % on palonsuojattu (noin 5,3 % laitteiden kokonaispainosta). Palonsuojatuista SE-laitteiden muoveista noin 41 % on käsitelty halogenoiduilla palonestoaineilla (EFRA 2006, Huisman ym. 2008). Halogenoiduista palonestoaineista bromattujen osuus on ollut noin 75 % (Lassen ym. 2006).



Kuva 1. SER-laiteluokkien keskimääräinen muovipitoisuus paino-% (Soveltaen Huisman ym. 2007).

Vuonna 2009 Suomessa käsiteltiin SE-romua noin 8,7 kg/asukas. SE-romun määrä on noussut vuosittain (Pirkanmaan ELY-keskus 2010). Sähkö- ja elektroniikkaromua päätyy vuosittain kaatopaikoille arviolta 1,3 kg/asukas (Nordbrand 2009, Toppila 2011). Kaatopaikoille päätyvät laitteet ovat usein pieniä laitteita, joita ei välttämättä tunnisteta SER:ksi, kuten leluja, hiustenkuivaajia, radioita, CD-soittimia, kelloja ja tietokoneiden näppäimistöjä. Näitä suuremmat laitteet päätyvät pääasiassa kierrätykseen (Nordbrand 2009).

Pirkanmaan ELY-keskuksen SER-tilastojen mukaan SE-laitteita tuli vuonna 2006 kotimaan markkinoille noin 135000 tonnia ja määrä kasvoi vuoteen 2008 mennessä noin 162000 tonniin. Suurimpia laiteryhmiä markkinoille saatetuista SE-laitteista ovat suuret

kodinkoneet, tieto- ja telelaitteet, valaistuslaitteet ja kuluttajaelektroniikka tässä järjestyksessä kattaen noin 70 % markkinoille tulevista SE-laitteista. Vuonna 2008 käsiteltäväksi päätyi noin 54000 tonnia sähkö- ja elektroniikkaromua. Tästä noin 49000 tonnia päätyi materiaalina hyödynnettäväksi ja noin 2000 tonnia energia hyödyntämiseen (Pirkanmaan ELY-keskus 2010). Kerätystä SER:sta noin 94 % koostui suurista kodinkoneista, kuluttajaelektroniikasta ja tieto- ja telelaitteista tässä järjestyksessä.

Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden suhteellinen käyttöikä on 7–10 vuotta (Huisman ym. 2008), mutta tieto- ja telelaitteiden käyttöiän oletetaan olevan vain 3–5 vuotta (Ignatius ym. 2007). Lyhyen käyttöiän takia kaupallisen OBDE:n oletetaan poistuvan merkittävässä määrin SE-laitteista vuoteen 2015 mennessä, kun näiden esineiden eliniäksi on arvioitu 10 vuotta (ESWI 2011). Tehdyt oletukset perustuvat vain muutamaankin tutkimukseen, sillä laitteiden koostumuksesta on tietoa vähän saatavilla (Huisman ym. 2008).

## 2.6.2 Liikennevälineet

Palonsuojattuja materiaaleja on niin autoissa, laivoissa, junissa kuin lentokoneissakin. Yleisimmät palonsuojatut kohteet ovat henkilötilojen pehmustetut penkit ja sisustustekstiilit. Muita suojattuja kohteita ovat kojetaulut, tekniset laitteet, johdot ja konetilojen muoviosat, joissa on käytetty yleisesti bromattuja palonestoaineita. Autoissa bromattuja palonestoaineita on käytetty erityisesti pehmusteiden ja kankaiden suojaamiseen (Alaee ym. 2003). Pehmusteet ovat pääasiassa PUR-vahtomuovia jota on enimmäkseen suojattu PeBDE:llä (ESWI 2011). Lisäksi PeBDE:llä käsiteltyjä maaleja ja lakkoja on käytetty mm. merenkulun tavarakonteissa (WHO1994). HBCD:lla on suojattu liikennevälineiden kankaita ja polystyreenistä valmistettuja eristelevyjä. DBDE:llä on suojattu kankaita ja myös muoviosia. OBDE:ä ei kirjallisuuden perusteella ole käytetty liikennevälineissä.

Autoromujen katsotaan olevan merkittäviä kaupallisen PeBDE:n ja HBCD:n lähteitä (ESWI 2011, Harrad & Abdallah 2011). Vuonna 2007 tehdyssä tutkimuksessa romuauton keskimääräinen paino oli noin 930 kg (Pirkanmaan ELY-keskus 2011). Autoissa käytetään yli 100 kg muovia autoa kohden, noin 8–12 % auton kokonaispainosta (Lucas 2001, Alaee ym. 2003). Vuonna 1998 valmistetut autot sisälsivät arviolta 0,044 g/kg PeBDE:llä käsiteltyä materiaalia ja vuonna 1980 valmistuneet 0,089 g/kg (POPRC 2006). Suurin osa PUR-vahtomuovista oli käsitelty kaupallisella PeBDE:llä 1980 luvun alussa (POPRC 2006). ABS ja sen polymeeriseokset ovat yleisimmät käytetyt muovit autoteollisuuden osissa ominaisuuksiensa vuoksi (Weil & Levchik 2009).

### 2.6.3 Rakennusmateriaalit

Rakennusmateriaaleista palonsuojattuja ovat yleensä kankaat, polymeerieristeet (PUR, XPS, EPS), kaapelien kuoret ja kourut, jne. Näiden osuus kaikista rakennustarvikkeista on suhteellisen pieni.

EU:ssa palonsuojatuimpia rakennusmateriaaleja ovat HBCD:llä käsitellyt eristelevyt, joiden materiaalina on joko XPS tai EPS (ESWI 2011). Palonestoaineen pitoisuus eristelevyissä on pienempi kuin muissa rakennusalan polymeereissä tai tekstiileissä. Euroopassa tarvittava paloturvallisuus saavutetaan EPS:ssä 0,7 paino- % HBCD:n lisäyksellä ja XPS:ssä 2,5-4 paino- % lisäyksellä. Eristyslevyjä käytetään yleisesti talojen lämpöeristeenä ja eristeinä kuljetuskalustoissa, sekä esimerkiksi routaeristeenä teissä (ESWI 2011). Eri maissa palonsuojavaatimukset ovat erilaisia ja joissain maissa käytännössä kaikki EPS/XPS on palonsuojattua vaikka se käytettäisiin maan alla (Seppälä 2011). Suomessa valmistetaan palonsuojattuja EPS-eristelevyjä, jotka on suojattu käyttämällä HBCD:a (EPS-eristeteollisuus 2006). Palonsuojatun EPS-eristelevyjen osuus on noin 11 % kaikesta Suomessa valmistetun EPS-eristelevyn määrästä ollen noin 110000 m<sup>3</sup> vuodessa (Seppälä 2011). Euroopassa käytetään vuosittain noin 80000 tonnia HBCD:lla käsiteltyjä eristelevyjä, eniten Keski-Euroopassa. Pohjoismaissa ei lainsäädännön mukaan tarvitse käyttää palonsuojattuja eristemateriaaleja (BSEF 2002) mutta Suomessa teollisuus myy seinä- ja ryömintätilasovelluksiin vain palonsuojattua (Seppälä 2011).

Rakennusmateriaalien päätyminen jätteeksi ja kierrätykseen kestää useita vuosikymmeniä. Kaapeleiden ja johtojen käyttöiän oletetaan olevan noin 30 vuotta ja eristeiden jopa pidempi. Sisustustekstiilien käyttöikä on puolestaan lyhyempi. (ACAP 2007). Arvion mukaan HBCD:n määrä jätteessä saavuttaa maksimimäärän vuoden 2050 paikkeilla, koska HBCD:n käytön oletetaan lisääntyvän uusissa EPS- ja XPS-tuotteissa sekä niiden uusissa käyttökohteissa (ESWI 2011).

### 2.6.4 Tekstiilit ja huonekalut

Tekstiileissä palonsuojaus on yleisintä työvaatteissa, palomiesten vaatetuksissa, laitosten verhoissa, pehmusteissa ja matoissa, liikennevälineiden tekstiileissä ja pehmusteissa (erityisesti lentokoneiden huovissa ja penkkien päällysteissä) sekä puolustusvoimien vaatetuksessa. Kuluttajavaatteille, teltoille ja makuupusseille ei ole Suomessa paloturvallisuusvaatimuksia, kun vastaavasti kuumuudelle ja tulelle altistuvien työvaatteiden täytyy olla palonsuojattuja (Ryynänen ym. 2001). Polyuretaanivaahdonmuovipehmusteita on pääosin suo-

jattu Pohjois-Amerikassa sekä pienissä määrin Iso-Britanniassa ja Irlannissa (Alaee ym. 2003).

Luonnonkuitukankaat voidaan suojata jälkikäteen käsittelemällä kankaat palonestoaineilla. Tekokuitumateriaalit voidaan suojata jo raaka-aineen valmistusvaiheessa. Jälkikäteen käsitellyt tekstiilien palonsuojaukset ovat yleensä tilapäisiä, eivätkä ne kestä kosteutta. Yhdisteet poistuvat tällaisista tekstiileistä yleensä jo ensimmäisessä pesussa (Ryynänen ym. 2001). DBDE:ä on lisätty tekstiileihin yleensä noin 10–25 % kuidun painosta (Weil & Levchik 2009).

Palonsuojattujen pehmusteiden ja huonekalutekstiilien käyttöikä on 10–20 vuotta, kun vaatteiden käyttöikä on noin 4 vuotta (ACAP 2007). Suurin osa PeBDE:llä suojatuista PUR-vaahtomuoveista on valmistettu Yhdysvalloissa. OBDE:ä ei huonekaluissa tai tekstiileissä pitäisi esiintyä. Assmuthin ym. (2011) mukaan DBDE:ä saattaa olla maahantuodussa tekstiileissä, ja HBCD:a hyvin todennäköisesti. Arvion mukaan PeBDE poistuu suurimmaksi osaksi pehmustetuista huonekaluista vuoteen 2025 mennessä (ACAP 2007).

HBCD:ä on tekokuiduissa ja tekstiilien taustapinnoitteissa joihin kuitu kiinnitetään. Sitä esiintyy asuntojen ja yleisten tilojen huonekaluissa ja liikennevälineiden istuimissa, sänkyjen patjakankaissa, kangastapeteissa, muissa sisustustekstiileissä, kuten rullaverhoissa, sekä autojen sisustustekstiileissä (ESWI 2011). Pieni määrä DBPE:ä on käytetty sellaisten tekstiilien, joissa käytetään polyamideja, taustapinnoituksen palonsuojaukseen (Weil & Levchik 2009).

## **2.7 Palonestoaineiden päätyminen Suomen markkinoille**

Suomessa bromattuja palonestoaineita ei ole valmistettu, mutta niitä on käytetty erityisesti lämpöeristeiden valmistamiseen ja SE-laitteiden muovien suojaamiseen (Fraktman 1999). Noin 2/3 palonestoaineista päätyy Suomeen laitteiden ja esineiden mukana (ESWI 2011). Osa Suomessa valmistetuista palonsuojatuista tavaroista päätyy vientiin, mutta erityisesti rakennusteollisuuden eristelevyt jäävät kotimaan markkinoille (ACAP 2007). ACAP (2007) teettämän kyselyn mukaan 2000-luvun alkupuolella Suomessa valmistetuista ja palonsuojatuista materiaaleista noin 90 % menee vientiin, tosin kyselyn ulkopuolelle jäi eristeteollisuus.

Palonestoaineita on kulkeutunut Suomeen valmiiden materiaalien, laitteiden ja niiden osien tuonnin myötä, erityisesti SE-laitteissa (Lassen ym. 1999). Eurooppalaisten kotien ja toimistojen SE-laitteet tulevat nykyisin EU:n ulkopuolelta. Vaikka laitteen kokoonpano olisi

Euroopassa, niin monet osat on valmistettu EU:n ulkopuolella (ACAP 2007). Lisäksi palonestoaineilla suojatuista tekstiileistä suurin tuodaan mitä suurimmalla todennäköisyydellä halvemmän työvoiman maista, yleensä Aasiasta (Assmuth ym. 2011).

Vaikka kaupallisten polybromattujen difenyyliettereiden käyttö palonestoaineena ei ole enää sallittua SE-laitteissa, voi palonestoaineita silti esiintyä uusissa laitteissa ja pieninä pitoisuuksina uusiomateriaaleista tehdyissä tuotteissa (ACAP 2007). Lisäksi osa esineistä, jotka eivät välttämättä vaadi palonsuojausta, kuten lasten lelut, elektronisia leluja lukuun ottamatta, voivat sisältää jäämiä kielletyistä palonestoaineista (Chen ym. 2009). Epäpuhtaudet kulutustuotteissa johtuvat kierrätysmuovin käytöstä. Erityisesti sähkö- ja elektroniikkaromusta peräisin oleva kierrätysmuovi voi sisältää epäpuhtauksina bromattuja palonestoaineita. Joissain määrin epäpuhtaudet voivat olla peräisin myös huonekalujen pehmusteista ja autojen muoviosista (DiGangi & Strakova 2011).

Chenin ym. (2009) tutkimuksessa Kiinalaisista lastenleluista havaittiin polybromattuja difenyyliettereitä. Yhtä lukuun ottamatta kaikkien pitoisuudet jäivät alle RoHS-direktiivin asettaman raja-arvon (1000 ppm). Kovissa muovileluissa keskiarvo  $\sum$ PBDE-kongeneereille oli 53000 ng/g. Kongeneereista dekaBDE oli vallitseva. Vaahtomuovileluissa keskiarvo  $\sum$ PBDE-kongeneereille oli 1012 ng/g ja vallitsevina kongeneereinä oli nona- ja oktaBDE:t.

## **2.8 Palonestoaineita sisältävien tuotteiden jätehuolto**

### **2.8.1 Palonestoaineita sisältävien materiaalien poistuminen käytöstä**

Kiellettyjä palonestoaineita sisältävät materiaalit poistuvat käytöstä vähitellen niitä sisältävien tuotteiden käyttöiästä riippuen. Lyhin käyttöikä on SE-laitteilla ja pisin rakennustarvikkeilla (ACAP 2007). Polybromattujen difenyyliettereiden osalta PeBDE:n ja OBDE:n määrä jättejakeissa on huomattavasti vähentynyt RoHS-direktiivin (Restriction of Hazardous Substances) asettamien rajoitusten takia, mutta niitä esiintyy edelleen vielä käytössä olevissa laitteissa ja materiaaleissa. SE-laitteista PeBDE:n oletetaan suurimmaksi osaksi poistuvan vuoteen 2015 mennessä (ESWI 2011). Autoissa ja huonekaluissa olevan PeBDE:n poistuminen kestää vielä useita vuosia. Rakennusmateriaaleissa olevat yhdisteet päätyvät jätteiksi vuosikymmeniä käyttöönoton jälkeen (ACAP 2007). HBCD:n määrä jätteissä on tällä hetkellä pieni ja suurin osa HBCD:sta on vielä uusissa tuotteissa tai käytössä olevissa (ESWI 2011).

Kaikki palonsuojatut materiaalit eivät päädy suoraan jätteisiin, vaan osa käyttämättömistä laitteista ja materiaaleista varastoituu yhteiskuntaan. Lyhyen käyttöiän esineet päätyvät todennäköisemmin jätteeksi eivätkä varastoidu yhteiskuntaan (Westerdahl ym. 2010). Lisäksi käyttökelpoisia laitteita kierrätetään kokonaisina tai varaosina, sekä joitain esineitä ja laitteita saatetaan kuljettaa kehitysmaihin. Kehitysmaissa laitteita saatetaan vielä käyttää, mutta osa päätyy jätteeksi. Jätteiksi päätyneistä laitteista otetaan talteen metallit, mutta kierrätysmenetelmät ovat kehitysmaissa alkeelliset ja toimintaan liittyvät työ- ja ympäristön suojele ovat puutteellista (Nordbrand 2009).

Tietyt tuotteet kerätään pois omina jätejakeinaan elinkaarensa loppuvaiheessa tuottajavastuuyhteisöjen toimesta. Tuottajavastuu tarkoittaa tuotteiden valmistajien ja maahantuojien velvollisuutta järjestää tuotteidensa jätehuolto, kun tuotteet poistetaan käytöstä. Tuottajavastuun piiriin kuuluvat mm. SE-laitteet ja henkilöautot, pakettiautot ja niihin rinnastettavat muut ajoneuvot (Jätelaki 646/2011). Tuottajavastuun kautta laitteet kulkeutuvat kierrätettäviksi. Kierrätys tapahtuu pääosin Suomessa, mutta tiettyjä jätteitä saatetaan viedä ulkomaille kierrätettäväksi (Pirkanmaan ELY-keskus 2010), esimerkiksi vuonna 2011 kylmälaitteet kuljetettiin Puolaan käsiteltäväksi (Vattulainen 2011).

Romuautojen kierrätysprosessista metallien talteenoton jälkeen jäljelle jää heterogeeninen kevyt aines, jota kutsutaan ASR:ksi (auto shredder residue) tai fluffiksi. Tämä jätejake sisältää mm. muovia, kumia, tekstiilejä, lasia ja metallia. Fluffi päätyy yleensä läjitykseen. Noin 37 % fluffista poltetaan ja loput varastoidaan läjitettynä (Tuominen 2011). Taloudellisista syistä johtuen romuautoista ei poisteta palonsuojattuja materiaaleja, kuten muoviosia ja penkkejä, erilleen (Vattulainen 2011). Suomessa autojen keskimääräinen käyttöikä on noin 12 vuotta ja romutusikä 20,3 vuotta (ESWI 2011, Autoalan tiedotuskeskus). Vuonna 2009 romutettavaksi tuotiin yli 50000 autoa. Noin kaksinkertainen määrä autoja poistetaan rekisteristä vuosittain (Autoalan tiedotuskeskus). Osa rekisteristä poistetuista autoista kulkeutuu epävirallisia reittejä pitkin romumetallin keräykseen. Viranomaisten mukaan vuonna 2009 romuautonimikkeellä ei viety Suomesta yhtään autoa ulkomaille (Pirkanmaan ELY-keskus 2011).

SE-laitteista pyritään saamaan talteen metallit. Jonkin verran näistä laitteista peräisin olevaa muovia päätyy kierrätykseen eli uusiomateriaaliksi. Suomessa ei ole SE-laitteista peräisin olevan uusiomuovin käyttäjiä, vaan muodostuva muovijake myydään muualle. Sekalaisen muovijakeen markkinat ovat suurelta osin Aasiassa. Suomessa käytettävä uu-

siomuovi on pääosin homogeenista ja peräisin teollisuuden sekä kauppojen muovipakka-  
uksista ja muoviteollisuuden hylkymuoveista (Järvinen 2008).

Tekstiilijätteet päätyvät pääosin kaatopaikalle tai polttoon. Vain osa tekstiileistä päätyy  
uusioraaka-aineeksi. Suomessa tekstiilien vähäinen kierrättäminen materiaalina johtuu  
enemmän taloudellisesta kannattamattomuudesta kuin teknologian puutteesta. Kaksi kol-  
masosaa tekstiilijätteestä tulee kotitalouksilta. Tekstiiliteollisuus on Suomessa vähäistä,  
jolloin teollisuuden tuottaman tekstiilijätteen määräkin on vähäisempi (Assmuth ym.  
2011).

### 2.8.2 Bromattujen muovien käsittely jätteenä

Yleisesti muovin kierrätyksen yhtenä suurimpana ongelmana on, että laitteissa on käytetty  
useita eri polymeerejä. Käytössä on yli kymmenen eri polymeeriä ja polymeeriseosten  
käyttö on yleistynyt. Lisäksi muovin kierrätystä vaikeuttavat myös polymeerien haitalliset  
yhdisteet (Schlummer ym. 2007). Jotta muovi voidaan käyttää uusioraaka-aineena, täytyy  
se saada mahdollisimman homogeeniseksi materiaaliksi (Tohka & Lehto 2005). Muovija-  
keesta on ensiksi poistettava metallit, puun ja kumin kappaleet, kivet, lasit sekä hieno pöly  
(Freegard ym. 2005). Erotteluprosessien tehokkuutta voidaan parantaa materiaalin murska-  
uksella. Muovien lajitteluun on käytetty kuivia ja märkiä prosesseja ja näiden yhdistelmiä.  
Märkäprosessit vaativat erillisen lajittelukeskuksen ja niissä syntyy suuria määriä jätevesiä.  
Kuivaprosessi vie usein vähemmän tilaa ja syntyvien jätteiden määrä jää pienemmäksi.  
Kierrätyksestä syntyvät jätemäärät saavat tulevaisuudessa pienentyä, jos materiaalien  
palonsuojaukseen ei käytetä bromattuja yhdisteitä (Schlummer ym. 2007).

Suurin ongelma kaupallisten kierrätysyritysten kohdalla on PBDE-yhdisteiden seulonta ja  
näitä sisältävien kappaleiden erottelu muista jakeista. Bromattujen palonestoaineiden tun-  
nistamista varten on kehitetty standardisoidut menetelmät kuten kaasus-  
kromatografi/massaspektrometri sekä erilaisia menetelmien yhdistelmiä muihin tunnistus-  
laitteistoihin (Freegard ym. 2005). Edellä mainittujen menetelmien ongelma on yleensä  
analysoinnin hitaus ja hajottavat toimenpiteet ja siksi ne eivät sovi kierrätysyrityksien lin-  
jastoille. Tällä hetkellä ainoa käytännön kannalta sopiva menetelmä seuloa ja eritellä  
PBDE:t jättejakeesta on poistaa kaikki bromattuja palonestoaineita sisältävät kappaleet  
murskatun materiaalin linjastosta (POPRC 2010b). Bromia sisältävät muovit saadaan eril-  
leen röntgenfluoresenssi- tai *sliding spark* (SS) -menetelmällä. Molemmat menetelmät mit-  
taavat käsittelylinjastolle syötetyistä kappaleista bromipitoisuuden ja nämä bromia sisältä-

vät kappaleet kerätään erilleen muusta jakeesta. Heikkoutena on, että XRF- tai SS-menetelmät tunnistavat vain bromin, eivät bromattuja palonestoaineita (Freegard ym. 2005). XRF on hankintakustannuksiltaan kalliimpi ja mittausaika näytettä kohti on pidempi kuin SS-menetelmän, mutta XRF:n tarkkuus bromin havaitsemisessa on parempi (POPRC 2010b).

Bromattujen palonestoaineiden erottelu voidaan tehdä myös ennen laitteiden ja materiaalien murskausta. Tällainen esierottelu on käytössä Ruotsissa (POPRC 2010b). Käsikäyttöistä XRF-analysaattoria voidaan käyttää apuna käsin erottelussa. Työntekijöiden kannalta palonsuojatun muovin käsittelyn ongelmana ovat terveysuhkat. Erottelussa muodostuu palonestoaineita sisältävää pölyä ja myrkyllisiä PBDD/F-yhdisteitä (Tohka 2006, Schlummer ym. 2007).

Erilleen kerätyt bromia sisältävät muovit voidaan käyttää hyödyksi energiana (Freegard ym. 2005). Energiana hyödyntäminen on vaihtoehto bromattujen muovien loppukäsittelylle, koska läjitettynä palonestoaineet saattavat vapautua ympäristöön. Mahdollisia energian talteenottovaihtoehtoja on useita ja niistä suurin osa soveltuu halogenoiduilla palonestoaineilla käsitellyille muoveille (Tohka 2006). Vaihtoehtoina ovat muun muassa muovin polttaminen yhdyskuntajätteen polttolaitoksissa tai rinnakkaispolttolaitoksissa, pyrolyysi, kaasuttaminen ja metallurgiset prosessit (Schlummer ym. 2007). Energiana hyödyntämisen haasteena ovat materiaalit, joiden halogeenipitoisuus on suuri. Poltossa muodostuvat halogenoidut yhdisteet aiheuttavat korroosiota prosessissa (Tohka 2006). Kaikissa edellä mainituissa energiahyödyntämisvaihtoehdoissa PBDD- ja PBDF-päästöt ovat alhaiset ja usein bromi on mahdollista kerätä talteen savukaasuista pesureiden ja neutraloinnin avulla (Vehlow ym. 2002, Tohka 2006). Suurin osa bromista vapautuu savukaasuihin pääasiassa vetybromidina (HBr), joka on erittäin syövyttävä yhdiste (Tohka 2006). Savukaasupuhdistimilla kaasufaasiin vapautuneesta bromista voidaan saada talteen noin 90 % (Vehlow ym. 2002). Vehlowin ym. (2002) mukaan polttoprosessissa bromista noin 90 % päättyy kaasufaasiin. Pyrolyysissä bromista vapautuu 72 % savukaasuihin (Tohka 2006). Metallisulattamoissa bromatuilla palonestoaineilla suojattuja muoveja voidaan käyttää uunin lämmitämiseen. Sulattamoissa bromi päättyy pääasiallisesti muodostuvaan tuhkaan. Kyseisessä prosessissa dekaBDE- ja nonaBDE-kongeneerien pitoisuudet pienevät selvästi käsittelyn aikana (Sinkonen ym. 2002).



SER:n mukana polttoprosesseihin voi päätyä myös kuparia, jonka on todettu toimivan katalyyttinä PBDD/F muodostumisessa (Tohka 2006). Lisäksi SER:sta peräisin olevat muovit voivat lisätä polttoprosessien raskasmetallipäästöjä (Schlummer ym. 2007).

### **3 AINEISTO JA MENETELMÄT**

#### **3.1 Bromattujen palonestoaineiden määrittäminen**

##### **3.1.1 Bromin mittaukset kentällä ja näytteenotto SER ja ELV-jätteistä**

Kenttämittauksilla tutkittiin sähkö- ja elektroniikkaromujen sekä romuautojen bromipitoisuutta. Bromin pitoisuudet mitattiin Olympus InnovX Alpha XRF-analysaattorilla SER-kierrätysyrityksen pihalla. XRF-menetelmä on kuvattu liitteessä 1. Bromin lisäksi XRF-laitteella mitattiin antimonipitoisuus. Analysaattorissa oli käytettävissä SOIL-mode, joka oli kalibroitu maanäytteille. Analysaattori kalibroitiin ennen mittausten suorittamista ja akun vaihdon jälkeen. Laite kalibroitiin siihen kuuluvalla standardi metallikappaleella.

Mittauksia tehtiin neljästä eri sähkö- ja elektroniikkaromuasetuksessa määritellystä SE-luokasta: pienet kodinkoneet (7 kpl), tele- ja tietotekniset laitteet (49 kpl), kuluttajaelektroniikka (17 kpl) sekä tarkkailu- ja valvontalaitteet (2 kpl). Lisäksi bromin pitoisuutta mitattiin SE-laiteryhmien erilleen kerätyistä piirilevyistä (18 kpl), SER-kierrätysprosessin loppupäässä syntyvästä muovimurskeesta (6 kpl) ja romuautojen irrotetuista sisätilojen kappaleista (29 kpl). Mitatuista näytteistä kerättiin näytteet palonestoainemäärityksiä varten. Mitatut esineet ovat liitteessä 2.

Tieto- ja teleteknisiä laitteet koostuivat tietokoneista, puhelimista, tulostimista ja kuvaputkimonitoreista. Kuluttajaelektroniikkalaitteet koostuivat kuvaputkitelevisioita ja videotykistä. Pienkodinkoneet koostuivat imurista, rasvakeittimestä, popcorn-koneesta, kahdesta kahvinkeittimestä ja kahdesta leivänpaahtimesta. Tarkkailu- ja valvontalaitteet koostuivat palohälyttimistä. Valmistusvuosien perusteella noin 9 % laitteista oli 1990-luvun alusta ja suurin osa 2000-luvun alusta tai 1990-luvun lopusta.

Tutkitut kierrätysyrityksen käsiteltävät SE-laitteet edustavat keskimääräistä tuottajavastuun piiriin kuuluvaa sähkö- ja elektroniikkaromua, jota kerätään kotitalouksilta ja toimistoista. Laitteista saatavilla olleet valmistajan tiedot, valmistusmaa ja -vuosi kirjattiin mittauspöytäkirjaan.

Mittausaika oli ensimmäisen viiden television ja monitorin kohdalla 60 sekuntia. Tämän jälkeen mittausaika lyhennettiin 40 sekuntiin, koska rinnakkaisissa mittauksissa Br-pitoisuuksissa ei esiintynyt suurta hajontaa. Kahdesta ensimmäisestä TV:n muovikuoresta mittauksia tehtiin kolme kappaletta. Näiden jälkeen alle 1000 ppm pitoisuuden näytteistä tehtiin yksi mittaus, ja yli 1000 ppm Br-pitoisuuden näytteistä tehtiin rinnakkaismittaus. Mitatuista laitteista otettiin 50–150 mm kokoisia muovinäytteitä 1 litran Minigrip-pusseihin laboratoriomäärityksiä varten.

Rengasmurskaimelta otettiin SER-muovimurskasta kuusi näytettä, joista yksi otettiin lapiolla murskekasasta 2 litran Minigrip-pussiin. Viisi näytettä otettiin käsittelylinjasta keräämällä liukuhihnalta tippuvaa materiaalia jätesäkkeihin, joista näytteet pakattiin 2 l Minigrip-pusseihin. Muovimurske sisälsi pääosin SER-laitteiden muovipalasia ja jonkin verran kuparijohtoja, piirilevyn osia, kuvaputkien lasia ja muita pieniä metallinkappaleita. Näytteissä esiintyvien yksittäisten kappaleiden koko oli 10–50 mm. Br-pitoisuudet mitattiin näytepussien läpi XRF-analysointilaitteen likautumisen estämiseksi. Lapiolla otetusta muovimurskanäytteestä mitattiin neljä kertaa bromipitoisuus ja linjasta kerätyistä näytteistä kolme kertaa. Ensimmäisessä näytteessä näytteenottoajaksi määriteltiin 120 sekuntia. Mittausaika lyhennettiin 60 sekuntiin toisen murskanäytteen kohdalla.

Romuautojen Br-pitoisuuksia mittauksia varten kierrätysyritys otti näytteet pääosin eurooppalaisista henkilöautoista, keski-ikänsä noin 20 v. Näytteet (29 kpl) koostuivat pusku-reista, audiolaitteista, muovisista verhoiluista, penkkien pehmusteista ja penkkien tekstiileistä sekä turvavöistä. Romuautonäytteistä tehtiin kaksi rinnakkaismittausta. Mittausten kesto oli 40 sekuntia.

### 3.1.2 Bromattujen palonestoaineiden laboratorianalyysit

Bromia sisältäneistä kappaleista ja laitteista valittiin näytteet, jotka lähetettiin palonestoaineyhdistemäärityksiä varten. Laboratoriossa analysoitiin 10 näytettä, joiden pitoisuudet kenttämittauksissa vaihteli määritysrajan läheltä suurimpiin mitattuihin pitoisuuksiin. Näistä kahdeksan oli SE-laitteiden muovikuoria ja kaksi näytettä sisälsi SER-kierrätysprosessin loppupäästä muodostuvaa muovimurskaa. Muovimurskan seasta poistettiin manuaalisesti metallipalat, kuparijohtot, kumikappaleet, paperikalvot, lasi- ja puukappaleet sekä suurimmat piirilevyjen palaset. Bromattujen palonestoaineiden analysointi suoritettiin akkreditoituilla menetelmillä IEC TC 111 tai 62321/1CD standardin mukaisesti (IEC 2009, IEC 2011) ulkopuolisen laboratorion toimesta.

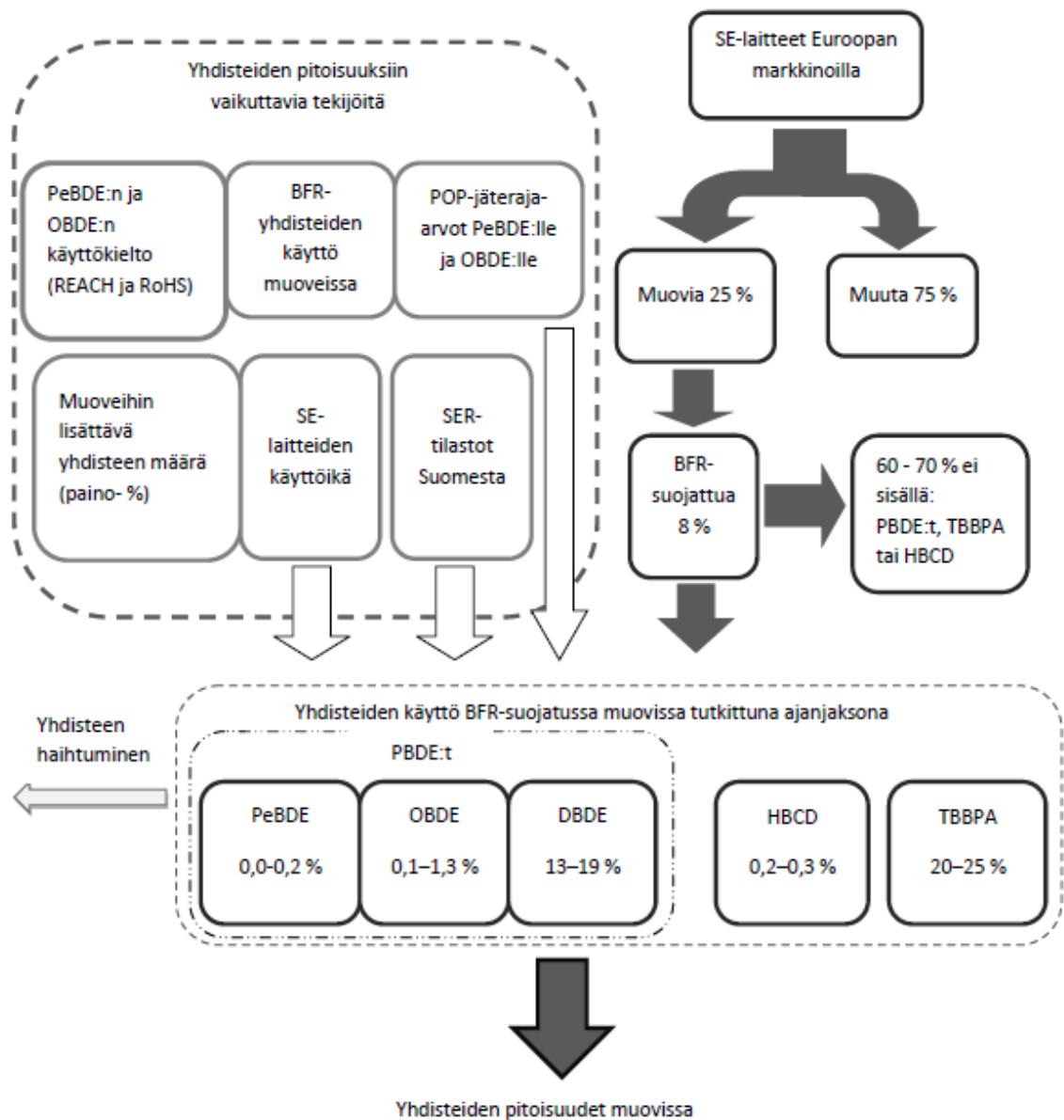
Laboratoriossa näytteet esikäsiteltiin jauhamalla kappaleet <1mm raekokoon. Esikäsitelyn jälkeen näytteet uutettiin tolueenilla ja sykloheksaanilla, ja näytteet analysointi kaasukromatografilla ja massaspektrometrillä (GC-MSD -tekniikka). PeBDE ja OBDE määritettiin käyttämällä PeBDE:stä ja OBDE:stä kolmea yksittäistä kongeneeriä kustakin ryhmästä. DBDE määritettiin yhdisteen ainoasta kongeneeristä. TBBPA määritettiin yksinäisenä yhdisteenä. Kaupallinen HBCD määritettiin  $\alpha$ -,  $\beta$ - ja  $\gamma$ -isomeerien yhteissummana. Analyysin mittausepävarmuus oli 15 %.

## 3.2 Ainetaselaskelma

### 3.2.1 Yleistä

Ainetaselaskelmassa arvioitiin SER- ja ELV-käsittelyketjuissa syntyvien kevyiden jätteiden sisältämien bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksia ja määriä sekä niiden vaikutusta kierrätystoimintaan. Tarkasteltavat yhdisteet olivat kaupalliset PBDE-seokset, HBCD ja TBBPA. TBBPA otettiin mukaan ainetaselaskelmiin, koska kaupalliset PBDE:t ja TBBPA kattavat yhdessä noin 30 % bromatuilla palonestoaineilla suojatuista materiaaleista SE-laitteissa (Schlummer ym. 2007, Bantelmann ym. 2008, Wäger 2010). Laskelmassa käytettiin tietoja mm. palonestoaineiden käyttömääristä ja SE-laitteiden ja autojen koostumuksesta sekä käyttöiästä. Osa tiedoista saatiin kirjallisuudesta, ja laskelmia varten tehtiin myös oletuksia muihin tietoihin perustuen. Laskelmassa käytetyt tiedot on esitetty kuvassa 2. Tietoa yhdisteiden käyttö- ja tuontimääristä Suomeen ei ollut saatavilla.

Palonestoaineiden pitoisuuksien vaikutuksia SER- ja ELV-kierrätysprosesseihin arvioitiin POP-asetukseen ehdotettujen jäteraja-arvojen pohjalta. POP-jäteraja-arvot ehdotetaan annettavaksi vain kaupalliselle PeBDE:lle ja OBDE:lle. Lisäksi arvioitiin SER-käsittelyketjussa syntyvän POP-jätteen määrät vuosina 2011- 2014.



Kuva 2. Ainetaselaskelmassa käytetyt tiedot bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksiin vaikuttavista tekijöistä ja yhdisteiden kulkeutumisesta Euroopan markkinoille.

### 3.2.2 Ainetaselaskelma sähkö- ja elektroniikkaromulle

Ainetaselaskelmissa käytettiin SE-laiteryhmien koostumustietoja, jotka kuvaavat Euroopan markkinoille päätyviä laitteita. SER-ketjussa käsiteltävän muovimäärän selvittämisessä käytettiin kirjallisuuden tietoja SE-laitteluokkien muoviosuuksista (kuva 1). Tämä tieto yhdistettiin Pirkanmaan ELY-keskuksen keräämään laitekohtaiseen SER-tilastotietoon vuosilta 2006–2008 (liite 2). Bromatuilla palonestoaineilla suojatun muovin määriä SE-laitteissa arvioitiin Huisman ym. (2008) esittämien arvioiden pohjalta (katso kappale 2.6.1). SE-laitteiden muovin osuudeksi arvioitiin 25 % ja tästä osuudesta 8 % oli broma-

tuilla palonestoaineilla suojattua. Taselaskelmissa oletettiin, että BFR-muovin määrä ei ole merkittävästi kasvanut SE-laitteissa 2001–2004 välillä.

Bromattujen palonestoaineiden yhdistekohtaisten laskelmissa käytettiin globaaleja käyttömääriä vuosina 2001–2004 (taulukko 8). Uudempia tietoja ei käytetty, koska ainetaselaskelmassa päätarkastelu suoritettiin kaupalliselle PeBDE:lle ja OBDE:lle tulevien jätehuoltorajoitusten vuoksi. Kaupallisen PeBDE:n ja OBDE:n osalta käytettiin vuoden 2001 käyttömääriä. Yhdisteiden käyttömäärät arvioitiin vuosille 2002–2004 siten, että ne laskivat vuosittain noin 50 % edellisestä vuodesta.

Taulukko 8. Ainetaselaskelmissa käytetyt bromattujen palonestoaineiden globaalit vuosittaiset käyttömäärät vuosille 2001–2004. Käyttömäärät 1000 tonnia vuodessa (mukailten Lassen ym. 1999, ACAP 2007, de Wit 2009).

Vuosi	PeBDE	OBDE	DBDE	HBCD	TBBPA
2001	7500	3800	56100	16700	119700
2002	3700 *	1900 *	65700	21400	150600
2003	1900 *	1000 *	56400	22000	145100
2004	450 *	500 *	59400 *	20000*	170000

\* Yhdisteen arvioitu käyttömäärä edellisten vuosien perusteella

Yhdisteiden vuosittaisten käyttömäärien arvioitiin Suomessa olevan Euroopan (katso taulukko 1) ja globaalin käytön välillä (t/vuosi), sillä Euroopan kulutukseen/markkinoille tulevasta SE-laitteista suurin osa on tuotu muualta maailmasta (Lassen ym. 2006). Euroopan osuudeksi SE-laitteiden globaaleista markkinoista arvioitiin olevan 20–30 %. Lisäksi arvioitiin tutkittujen yhdisteiden käyttömäärät kestonuoveissa. Yhdisteiden käyttöosuudet kestonuoveissa arvioitiin kappaleessa 2.2.1 esitettyjen tietojen pohjalta.

Euroopan markkinoille SE-laitteissa vuosina 2001–2004 päätyneiden bromattujen palonestoaineiden määrät arvioitiin yhdistämällä vuosittaiset käyttömäärät tietoihin käyttömääräosuuksista (taulukko 9). Yhdisteiden käyttömääräosuudet kuvaavat kestonuovien suojauksessa käytettyjä määriä.

Taulukko 9. Bromattujen palonestoaineiden osuus BFR-suojatuissa kestopuoveissa Euroopan markkinoille päätyneissä SE-laitteissa vuosina 2001–2004.

Yhdiste	2001 (%)	2002 (%)	2003 (%)	2004 (%)
PeBDE	0,2	0,1	0,03	0,01
OBDE	1,3	0,4	0,2	0,1
DBDE	19	15	13	13
HBCD	0,3	0,2	0,3	0,2
TBBPA	24	21	20	23
Yhteensä	45	37	34	36

Bromattuja yhdisteitä on lisätty suojattaviin materiaaleihin eri määriä eri paloturvallisuusluokkien saavuttamiseksi. Taselaskelma tehtiin sekä lisättävän yhdisteen minimi- että maksimumimäärällä (paino- %). Kaupallista PeBDE:ä on lisätty kestopuoveihin paloturvallisuuden saamiseksi 5–20 paino- %, OBDE:ä 10–18 %, DBDE:ä 10–15 % ja HBCD:a 1–7 % (EC 2002, POPRC 2006, POPRC 2007, POPRC 2010a).

Bromattujen palonestoaineiden päätymistä SE-laitteista jätteeksi arvioitiin eri laiteryhmiä käyttökäyttöön mukaisesti (taulukko 10). Kaikille laiteryhmiä ei voitu laskea käyttökäyttöä. Ilman käyttökäyttöä olevien laiteryhmiä olivat määrällisesti pienimmät SER:ssä.

Taulukko 10. SE-laiteryhmät ja niiden käyttökäyttö. (mukailen Huisman ym. 2008).

SE-laiteryhmät	Keskimääräinen käyt- tökä (vuotta)	BFR-muovia laitteen painosta (%)
Suuret kodinkoneet	10	2
Pienet kodinkoneet	9	3
Tele- ja tietotekniset laitteet	5	3
Kulutuselektronikka	9	2
Valaistuslaitteet	-	0–0,3
Sähkö- ja elektronikka työkalut	10	1
Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet	5	7
Terveystieteiden laitteet ja tarvikkeet	-	0,3
Tarkkailu- ja valvontalaitteet	10	6
Automaatit	10	2

### 3.2.2 Ainetaselaskelma romuautoille

Romuautojen ainetaselaskelma toteutettiin samalla periaatteella kuin SE-laitteiden ainetaselaskelma. Tarkastelun kohteena olivat bromatut palonestoaineet fluffissa eli mm. muovia, kumia, kankaita ja pölyä sisältävä kevytjäte. Laskelmissa käytettiin tietoja autojen keskimääräisestä muovin ja vaahtomuovin määrästä. Pitoisuudet laskettiin vuosille 2019 ja 2021–2024 autojen korkean romutusiän takia. Suomessa henkilöauton käyttöikä on lähellä 12 vuotta, mutta henkilöauton romutusikä oli 2010 keskimäärin noin 20 vuotta.

Euroopan autokannasta suurimman osan arvioitiin olevan valmistettu Euroopassa. Autoja tuodaan pääosin Japanista, Pohjois-Amerikasta ja Aasiasta (ACEA 2011). Henkilöautoissa oli kestopuoveja 1990-luvun loppupuolella noin 8-12 %, tästä noin 10 % oli PUR-vaahtomuovia (Lucas 2001). Laskelmissa oletettiin, että henkilöauton kestopuoveista noin 5 % ja vaahtomuoveista noin 30 % on suojattu bromatuilla palonestoaineilla. Kaupallisten polybromidifenyyleettereiden, HBCD:n ja TBBPA:n arvioitiin kattavan noin 50 % bromattujen palonestoaineiden käytöstä.

Autoissa materiaalien suojaamistarve oletettiin vähäisemmäksi kuin SE-laitteissa, koska autoissa on mahdollisesti vähemmän palonsuojauksen vaativia osia. ESWI:n (2011) mukaan ennen 2000-lukua valmistettujen autojen istuinpenkkien arvellaan olevan merkittävä polybromattujen difenyyleetterien käyttökohde ja ongelmaksi on koettu erityisesti vaahtomuoveissa käytetty kaupallinen PeBDE. Autojen muoviverhoiluja on myös käsitelty palonestoaineilla. Kaupallista PeBDE:ä on käytetty eniten PUR-vaahtomuoveissa ja 90 % yhdisteen tuotannosta on tapahtunut Pohjois-Amerikassa (POPRC 2006). Noin 30 % PeBDE:llä suojatusta PUR-vaahtomuovista on käytetty autoteollisuudessa (ESWI 2011).

Euroopan markkinoille päätyneissä autoissa PeBDE:ä arvioitiin käytetyn vuosittaisesta kokonaiskulutuksesta noin 5 %. Tämä osuus on käytetty PUR-vaahtomuoviin. PeBDE:ä on voitu käyttää myös autojen kestopuoviosissa, mutta tämä käyttö on todennäköisesti hyvin vähäistä. Kaupallisesta OBDE:stä arvioitiin käytettävän vuosittain noin 2 prosenttia autojen kestopuoveihin, sillä kirjallisuuden mukaan suurin osa yhdisteestä on käytetty SE-laitteiden muovikuoriin (POPRC 2007). Kaupallisesta DBDE:stä ja HBCD:sta ajoneuvojen mukana Euroopan markkinoille arvioitiin päätyvän vuosittain noin 2 % ja TBBPA:sta noin 5 % yhdisteiden kokonaiskäytöstä. Kaupallisten PeBDE:n ja OBDE:n käytön oletetaan vähentyneen tasaisesti ennen yhdisteen käyttökieltoa.

ESWI (2011) mukaan suurin osa kaupallisesta PeBDE:stä on päätynyt Eurooppaan autoteollisuuden tuonnin myötä. Eurooppalaisissa autoissa ei ole käytetty kaupallista PeBDE:tä vuoden 2000 jälkeen (ACEA 2011) ja yhdisteen käyttö on korvattu kaupallisella DBDE:llä, mutta tuontiautoissa kaupallista PeBDE:ä on saattanut edelleen esiintyä (ESWI 2011).

Arvio Euroopan markkinoille autojen mukana päätyvistä bromatuista palonestoaineista vuosina 1999–2004 saatiin, kun yhdisteiden vuosittaiset käyttömäärät yhdistettiin niiden käyttömääräosuksiin (taulukko 11).

Taulukko 11. Bromattujen yhdisteiden osuus BFR-suojatuissa kestumuoveissa ja PUR:ssa Euroopan markkinoille päätyneissä autoissa kyseisenä vuonna.

Yhdiste	1999 (%)	2001 (%)	2002 (%)	2003 (%)	2004 (%)
PeBDE	7	6	2	1	0,2
OBDE	1	1	1	0,3	0,1
DBDE	18	18	19	18	20
HBCD	5	5	6	7	7
TBBPA	19	19	22	23	23
Yhteensä	50	49	50	49	50

Bromattuja yhdisteitä, kaupallista PeBDE:ä lukuun ottamatta, arvioitiin lisättävän samassa suhteessa suojattavaan materiaaliin kuin SE-laitteissa erilaisten paloturvallisuusluokkien saavuttamiseksi. Taselaskelmat tehtiin sekä lisättävän yhdisteen minimi- että maksimimäärällä (paino- %). Kaupallista PeBDE:ä on lisätty autojen polyuretaaniin arviolta noin 3-5 % (POPRC 2010b).

## 4 TULOKSET

### 4.1 Bromipitoisuudet SE-laitteissa ja ELV:ssä

Röntgenfluoresenssianalysaattorilla tehdyissä mittauksissa sähkö- ja elektroniikkalaitteissa sekä romuautoissa bromipitoisuudet vaihtelivat määritysrajan alle jäävistä pitoisuuksista 90000 ppm:n (taulukko 12). Suurimmat pitoisuudet oli tele- ja tietoteknisissä laitteissa. Muissa SE-laiteryhmissä ja romuautoissa pitoisuudet olivat pääosin alle 100 ppm. Tämä



vastaa noin 0,1 paino- % kaupallista PBDE-yhdistettä homogeenisessä materiaalissa. Koko aineistossa (n = 175 mittausta 128 eri esineestä) oli kuusi laitetta (noin 5 %), joissa Br-pitoisuudet ylittivät 10000 ppm. Näissä kuudessa laitteessa bromi oli materiaalissa palonestotarkoituksessa (liite 3). Kenttämittausten perusteella 10 prosentissa tutkituista kappaleista ei ollut bromia.

Antimonia, jota on käytetty tehoaineena kaupallisten PBDE-yhdisteiden kanssa oli järjestelmällisesti niissä muovikappaleissa, joissa oli bromia. Muutamassa kappaleessa antimonin pitoisuudet olivat suuremmat kuin bromin viitaten mahdollisesti kloorattujen palonestoaineiden käyttöön. Kaikista mittauksista bromin ja antimonin pitoisuuksien korrelaatiokerroin oli 0,66, joka oli tilastollisesti merkitsevä.

Taulukko 12. Bromipitoisuudet tutkituissa SE-luokissa, piirilevyissä, muovimurskassa ja romuautoissa.

Laiteluokka	Br-pitoisuuden vaihteluväli (mg/kg)	Br-pitoisuudet keskiarvo (mg/kg)	Sb-pitoisuudet keskiarvo (mg/kg)	Tutkittujen esineiden määrä (n)
Pienet kodinkoneet (2)	0–3	2	0	7
Tele- ja tietotekniset laitteet (3)	0–88260	9160	3410	49
Kuluttajaelektronikka (4)	0–880	70	20	17
Tarkkailu- ja valvontalaitteet (9)	30–1350	690	0	2
Piirilevyt (2,3 ja 4)	0–74840	35360	2930	18
Muovimurska	30–58680	6470	1520	19
ELV	0–230	30	20	29

Tietyissä laiteryhmissä esiintyi selvästi muita enemmän bromia. Pienissä kodinkoneissa (n=7) Br-pitoisuudet olivat alle 100 ppm. Mitattuja laitteita olivat yleiset kodintarvikkeet kuten leivänpaahdin, pölynimuri ja kahvinkeitin. Tele- ja tietoteknisistä laitteista (n=49) 22 % ylitti 100 ppm rajan. Suurimmat pitoisuudet olivat toimistokäyttöisissä monitoimilaitteissa ja kuvaputkimonitoreissa. Kuluttajaelektronikasta 12 % (n=17) ylitti 100 ppm. Kuluttajaelektronikan laitteista 15 kpl oli kuvaputkitelevisioita, yksi videonauhuri ja yksi videotykki. Tarkkailu- ja valvontalaitteista (n=2) 50 % ylitti 100 ppm pitoisuuden. Tarkkailu- ja valvontalaitteet koostuivat kahdesta palohälyttimestä. SE-laiteryhmistä vain tele-

ja tietoteknisissä laitteissa Br-pitoisuus oli yli 10000 ppm. Muissa laiteryhmissä pitoisuudet olivat suurimmillaan 1300 ppm.

Piirilevyistä (n=18) 72 % ylitti 100 ppm rajan. Yhtä monessa bromin pitoisuus ylitti 10000 ppm. Piirilevyt olivat erilaisista SE-laitteista. Rengasmurskaimen muovimurskan bromipitoisuus vaihteli suuresti, mutta 79 % mittauksista (n=19) ylitti 100 ppm.

ELV-näytteistä (n=29) 7 % ylitti 100 ppm. Muoviosat olivat pääosin puhtaita ja pitoisuudet olivat alle 5 ppm, kun taas kankaissa ja pehmusteissa pitoisuudet olivat pääsääntöisesti yli 10 ppm, mutta alle 25 ppm. Bromipitoisuudet eivät viittaa bromattujen palonestoaineiden käyttöön kankaissa tai muoviosissa.

#### 4.2 Bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet

Laboratoriossa analysoidut yhdisteet olivat kaupalliset PBDE:t (penta-, okta- ja dekaBDE), HBCD ja Tetrabromibisfenoli-A (TBBPA). Kaikkia kaupallisia PBDE-yhdisteitä esiintyi analysoiduissa näytteissä (taulukko 13). Kymmenestä näytteestä kolme sisälsi jotain kaupallista PBDE-yhdistettä. TBBPA:ta esiintyi kuudessa näytteessä kymmenestä. HBCD ei ylittänyt määritysrajaa (50 mg/kg) yhdessäkään näytteessä. Analysoidut näytteet koostuivat kuvaputkimonitoreista (näytteet 3, 4, 6 ja 7), kuvaputkitelevisioista (näytteet 1 ja 2), palohälyttimestä (näyte 5), lasertulostimesta (näyte 8) ja muovimurskasta (näytteet 8 ja 10).

Taulukko 13. Kaupallisten palonestoaineiden pitoisuudet näytteissä 1–10.

Alkuaine/ yhdiste	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>XRF-tulokset</b>										
Br	20	80	180	310	1350	54340	70320	88660	5000	3850
Sb	-	-	70	190	-	38800	33240	19910	1390	750
<b>Laboratorio analyysin tulos</b>										
Br	60	-	220	410	-	90000	61200	-	12000	710
PeBDE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
OBDE	70	-	-	-	-	-	5200	-	-	-
DBDE	-	-	-	-	-	-	860	-	-	610
TBBPA	-	-	370	690	-	150000	93000	-	20000	200
HBCD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Pitoisuus palonestoaineille, bromille (Br) ja antimonille (Sb) on mg/kg (= ppm).

Kaupallista PeBDE:ä ei havaittu SE-laitteiden kuorista. PeBDE:n määrittäysraja oli 10 mg/kg. Toisessa murskanäytteessä sitä esiintyi ja se voi olla mahdollisesti peräisin piirilevyn palasesta. Kaupallista OBDE:ä esiintyi CRT-televisiossa ja -monitorissa määrittäysrajan (20 mg/kg) ylittävänä pitoisuutena, mutta muovimurskassa OBDE:tä ei havaittu. Kaupallista DBDE:ä havaittiin yhdestä monitorin muovikuoresta ja muovimurskasta. TBBPA:ta esiintyi vain monitorien muovikuorissa ja kummassakin muovimurskassa. Näytteessä 7 oli sekä OBDE:ä, DBDE:ä ja TBBPA:ta, kun muissa yksittäisten laitteiden kuorissa ei esiintynyt useampaa yhdistettä samanaikaisesti. Näytettä 7 lukuun ottamatta muissa näytteissä PBDE- ja OBDE-yhdisteiden pitoisuudet alittivat RoHS-direktiivin mukaisen sallitun maksimipitoisuuden 0,1 paino- %. Palohälyttimestä ja lasertulostimesta ei havaittu tutkittavia yhdisteitä. Lasertulostimessa palonestoaineena on voitu käyttää jotain muuta bromattua yhdistettä kuten TBBPA:n johdannaisia.

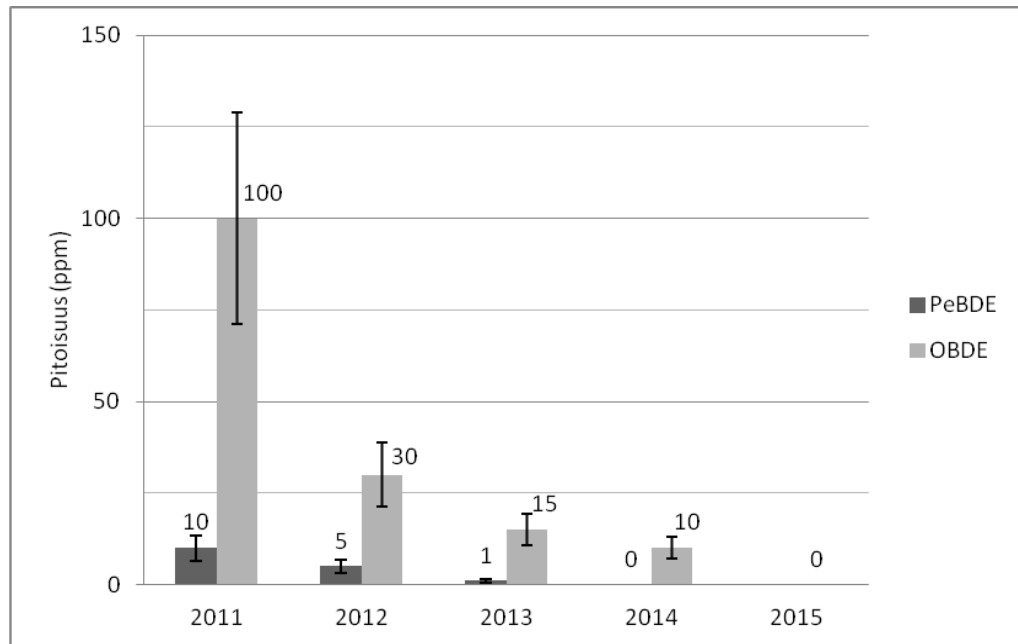
Analysoituiksi valituissa näytteissä 1, 3, 4, 6, ja 9 XRF-laitteella mitatut Br-pitoisuudet olivat pienemmät kuin palonestoaineanalyysien tulokset. Näytteessä 7 ja 10 XRF-laitteella mitatut Br-pitoisuudet olivat suuremmat kuin palonestoaineanalyysien.

### **4.3 Aineaselaskelmat**

#### **4.3.1 Bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet SER-muovijakeessa**

Ainetaselaskelmien perusteella kaupalliset PeBDE ja OBDE ovat poistuneet tele- ja tietoteknisistä laitteista sekä leluista, vapaa-ajan- ja urheiluvälineistä vuoteen 2011 mennessä. Pienistä kodinkoneista ja kuluttajaelektroniikasta kaupalliset PeBDE ja OBDE poistuvat vuoteen 2014 mennessä. Lopuista SE-laiteryhmistä kaupalliset PeBDE ja OBDE poistuvat vuoteen 2015 mennessä.

Arvion mukaan vuonna 2011 kaupallisen PeBDE:n pitoisuudet muovimurskassa eivät ylitä ehdotettua POP-jäteraja-arvoa 20 mg/kg (kuva 3). Kaupallisen OBDE:n pitoisuudet SER:n muovimurskassa ylittävät ehdotetun POP-yhdisteiden jäteraja-arvon 50 mg/kg mahdollisesti vuoteen 2012 asti.

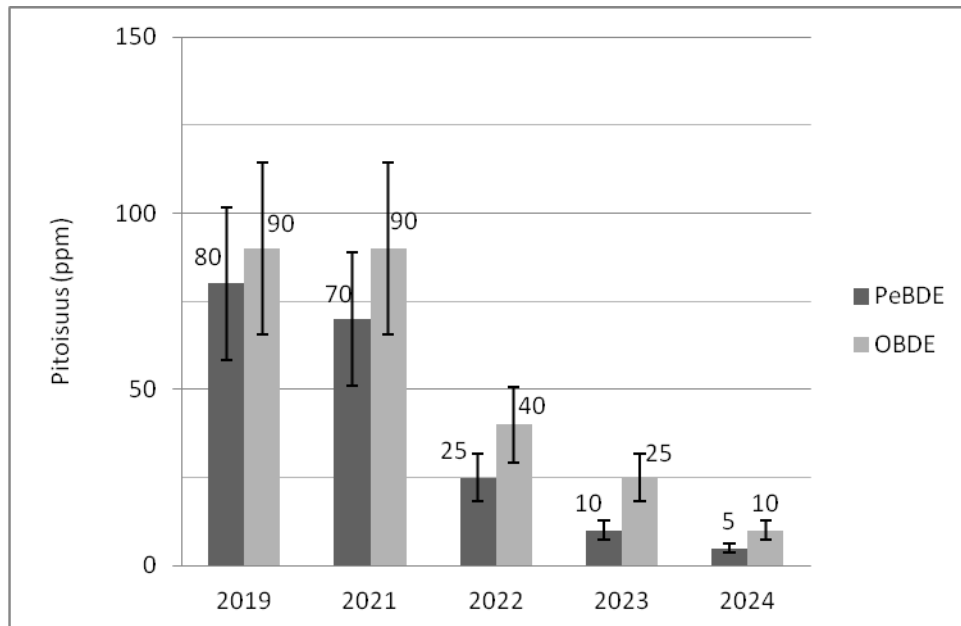


Kuva 3. Kaupallisen PeBDE:n ja OBDE:n pitoisuudet SER-kierrätysprosessin muovijakeessa (ppm) kaikista SE-laitteista. Yhdisteen pitoisuuden keskiarvo, maksimi ja minimi.

Laskelman mukaan kaupallisen DBDE:n pitoisuudet muovijakeessa vaihtelevat 1700–1200 ppm ja HBCD:n 5–10 ppm välillä. SE-laitteiden muoveissa kaupallisen DBDE:n pitoisuudet eivät ole enää merkittäviä vuoden 2018 jälkeen vuonna 2008 voimaan tulleen käyttökiellon takia.

#### 4.3.2 Bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet romuautoissa

Ainetaselaskelman mukaan kaupallisten OBDE:n ja PeBDE:n yhdisteiden arvioitiin poistuvan romuautoista vuoteen 2024 mennessä, jos autojen romutusikä ei muutu seuraavan 10 vuoden aikana. Kaupallisten PeBDE:n ja OBDE:n pitoisuudet ylittävät POP-asetukseen ehdotetut jäteraja-arvot fluffissa vuoteen 2023 asti (kuva 4). Laskuihin on huomioitu yhdisteen haihtuminen, joka on 20 vuodessa PeBDE:llä 7,2 % ja OBDE:llä 1,1 %. Kaupallisen DBDE:n pitoisuudet autoissa vaihtelevat noin 1100–1300 ppm välillä ja HBCD:n pitoisuudet noin 100–140 ppm välillä. DBDE:ä ja HBCD:a voi romuautoissa esiintyä myös kestumuovien lisäksi tekstiileissä ja vaahtomuoveissa.



Kuva 4. Kaupallisten PeBDE:n ja OBDE:n pitoisuudet ELV:n muovimurskassa sisältäen myös vahtomuovit. Yhdisteen pitoisuuden keskiarvo, maksimi ja minimi.

## 5 TULOSTEN TARKASTELU

### 5.1 EU:n POP-asetuksen rajoitusten vaikutus jätteisiin

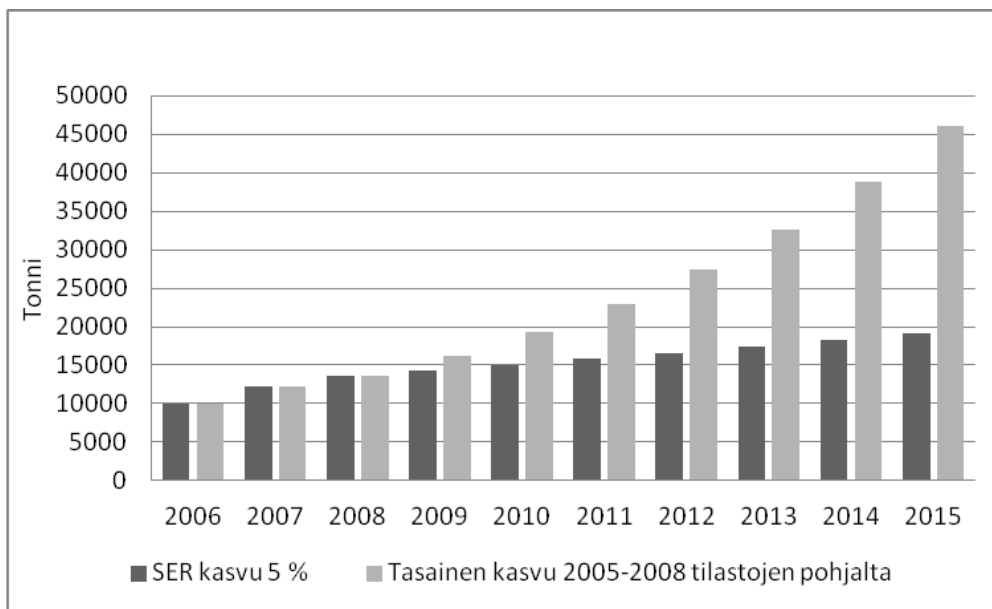
#### 5.1.1 Suunnitellut raja-arvot jätteille

Bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksien arvioiminen jätevirroista on tärkeää EU:n POP-asetuksen mukaisen alemman ja ylempien raja-arvojen määrittelyn takia. Raja-arvoja jätteiden PeBDE:n ja OBDE:n pitoisuuksille ei ole vielä päätetty. Alempi raja-arvo tulee olemaan alempi kuin pitoisuus, jonka lainsäädäntö sallii uusissa laitteissa. Useassa EU-tason lainsäädännössä bromatuille palonestoaineille, yleensä kaupallisille yhdisteille, on määritetty maksimipitoisuudeksi 1000 ppm (WEEE, RoHS, REACH). POP-asetuksen säättämä tetra–heptaBDE-kongeneerien suurin sallittu pitoisuus puhtaille materiaaleille on 100 ppm, joka on laskettu aikaisemmasta pitoisuudesta 1000 ppm. Raja-arvoiksi on ehdotettu seuraavia: PeBDE:lle alempi raja-arvo 20 ppm ja ylempi 50 ppm, OBDE:lle alempi raja-arvo on 50 ppm ja ylempi 1500 ppm. Tässä työssä esitetyt jäteraja-arvot ovat ehdotettu komissiolle tehdyn konsulttiselvityksen pohjalta. Itse komission ehdotus on määrä tulla vuoden 2011 loppuun mennessä. Lopullisista raja-arvoista päätetään vuonna 2012 (Seppälä 2011).

Suomessa jätteiden PeBDE:n ja OBDE:n pitoisuuksille ei ole asetettu väliaikaisia raja-arvoja. Lopulliset jäteraja-arvojen tasot määräävät kuinka suuri osa kaupallisella PBDE:llä käsitellystä jätteestä luokitellaan POP-jätteeksi. Tämä osa jätteestä täytyy tuhota, ellei muu menettely ole ympäristön kannalta parempi ratkaisu. Raja-arvon ollessa alhainen kierrätysyritysten tulee poistaa yhdisteet jätevirrasta, mikä nostaa myös kierrätysprosessien kustannuksia. Raja-arvon ollessa alhainen voi myös muovin kierrättäminen SER:sta ja ELV:sta vaikeutua. Ainetaselaskelmien perusteella voidaan arvioida tulevien raja-arvojen vaikutusta kansallisesti jätekierrätykseen.

### 5.1.2 Raja-arvojen vaikutus sähkö- ja elektroniikkaromuun

Taselaskelmien perusteella sähkö- ja elektroniikkaromuun kierrätyksestä muodostuvasta muovista vuonna 2011 POP-jätteeksi luokiteltaisiin yhteensä noin 15800 tonnia, jos SER:n kasvu on odotetusti 5 % vuodessa (kuva 5) (Huisman ym. 2008). Pirkanmaan ELY-keskuksen tilastojen mukaan 2006–2008 SER:n vuosittainen kasvu oli noin 19 %. Sähkö- ja elektroniikkaromuksi päätyvien laitteiden määrä ei ole sama kuin markkinoille päätyvien laitteiden määrä, koska osa laitteista kertyy yhteiskuntaan, osa päättyy yhdyskuntajätteen mukana läjitettäväksi kaatopaikoille ja osa päättyy ulkomaille (Toppila 2011)



Kuva 5. Muovin määrä sähkö- ja elektroniikkaromuun päätyvissä SE-laitteissa. Oletus, että laitteiden painosta muovia on 25 %. Arvioitu SER kasvu Euroopassa 5 % ja SER-tilastojen mukainen tasainen vuosittainen kasvu noin 19 % (Huisman ym. 2008).

Taulukossa 14 on esitetty arvio palonestoaineiden määristä sähkö- ja elektroniikkaromuke-  
räykseen päätyvissä SE-laitteissa vuosina 2011–2014. Oletuksena käytettiin edellä esitetty-

jä tietoja SER:n vuosittaisesta kasvusta, joka on EU:n tasolla noin 5 %, ja bromattujen yhdisteiden käyttö osuuksia SE-laitteiden BFR-suojatuissa muoveissa. Käytetyt tiedot on esitetty kuvassa 5 ja taulukossa 9.

Taulukko 14. Kaupallisten palonestoyhdisteiden määrät sähkö- ja elektroniikkaromukeräykseen päätyvissä laitteissa vuosina 2012–2014.

Yhdiste	2011 (t)	2012 (t)	2013 (t)	2014 (t)
PeBDE	0,1–0,5	0,1–0,3	0–0,1	0
OBDE	1,6–3	0,5–1	0,3–0,5	0,1–0,4
DBDE	24,0–36,0	19,9–29,9	18,1–27,2	19,0–28,6
HBCD	0,1–0,5	0,1–0,4	0,1–0,6	0,1–0,4
Yhteensä	26–40	21–31	19–28	19–29

ESWI:n (2011) mukaan EU:ssa vuosittain käsitellään 732 t kaupallista OBDE:ä sisältävää ABS-muovia joka on peräisin SE-laitteista. Tämän ABS-muovin OBDE pitoisuus olisi noin 17,5 %. Suunniteltu OBDE:n jäteraja-arvo 50 ppm tarkoittaisi, että SE-laiteluokista 3 ja 4 muodostuisi noin 0,1 miljoonaa tonnia sekalaista jätettä, joka luokiteltaisiin POP-jätteeksi.

Osassa SE-laiteluokista palonsuojatun muovin osuus suhteessa laitteen muovimäärään nähden on muita laiteluokkia pienempi. Tutkimusten mukaan tele- ja tietoteknisistä laitteista on havaittu muita laiteluokkia suurempia BFR-pitoisuuksia (Schlummer ym. 2007, Wäger ym. 2010). On huomioitava, että kaikkia SE-laiteryhmiä ei käsitellä samojen kierrätysyritysten toimesta. Suuret kodinkoneet ja kylmälaitteet käsitellään muista erillään. Kierrätysyritysten käsitellessä SER:a, jossa on paljon tele- ja tietoteknisiä laitteita, voivat syntyvän muovimurskan pitoisuudet olla yli ehdotettujen jäteraja-arvojen. ESWI:n (2011) mukaan kaupallisen OBDE:n pitoisuus voi olla noin 1230 ppm, jos tele- ja tietotekniset laitteet käsitellään kulutuselektroniikan kanssa.

Kaupallisten PeBDE:n ja OBDE:n käyttökiellosta huolimatta tahaton jäämä yhdisteillä sallittiin. Tämä sallittu pitoisuus on 0,1 paino- % suojatusta homogeenisestä materiaalista. Tahaton jäämä on niin pieni, että se ei saastuta SER-kierrätysprosessista muodostuvaa muovimurskaa.

Bromattujen yhdisteiden pitoisuudet voivat olla korkeampia kuin ainetaselaskelmien tulokset osoittavat. Vuoden 2011 jälkeen yhdisteiden pitoisuudet voivat ylittää ehdotetut jäteraja-arvot, jos kaupallisen PeBDE:n ja OBDE:n käyttömäärät eivät ole pienentyneet oletusten mukaisesti tai jos näillä yhdisteillä suojattuja laitteita on päätynt Euroopan markkinoille käyttökiellosta huolimatta 2004 jälkeen. Lisäksi laitteiden käyttöikä voi olla odotettua pidempi, mikä nostaisi pitoisuuksia vuosina 2011–2015.

Muodostuvan POP-jätteen määrää voidaan pienentää lajittelemalla muovimurska SER-prosessissa joko muovilaadun tai muovikappaleiden bromipitoisuuden mukaan. EMPA (2010) mukaan SE-laitteissa käytetyistä polymeereistä ABS-muovin osuus on noin 15 %. ABS-muovia on käytetty yleisesti tele- ja tietoteknisissä laitteissa ja suuri osa kaupallisesta OBDE:stä on käytetty suojaamaan ABS-muovia (POPRC 2007, EMPA 2010). Mikäli ABS-muovi kerättäisiin erilleen, noin 15 % olisi oletuksen mukaan POP-jätteeksi luokiteltavaa kaikesta muovista ja samalla OBDE poistuisi pääosin muoveista. ABS-polymeerisekoituksia ei tarvitse poistaa, sillä tutkimuksissa on havaittu, että ABS-polymeerisekoituksissa (esimerkiksi ABS-PC) ei ole käytetty halogenoituja palonestoaineita toisin kuin puhtaassa HIPS- tai ABS-muoveissa (Schlummer ym. 2007, EMPA 2010). Jos kaikki bromia sisältävät kappaleet poistettaisiin materiaalivirrasta, POP-jätteeksi luokiteltavaa muovia syntyisi käsiteltävistä SE-laitteiden muoveista noin 8 %.

Bromattujen palonestoaineiden taselaskelmien tuloksena saatiin teoreettinen ennuste kyseisten yhdisteiden pitoisuuksille jätejakeissa. Laskennan perusteena käytetyt arviot yhdisteiden käyttömääristä voivat olla yli- tai alimitoitettuja. Tämä johtuu osin puutteellisista tiedoista ja tehdyistä oletuksista. Ainetaselaskelmassa SER:ssa tuloksiin vaikuttavat erityisesti SE-laiteryhmien käyttöikä tietojen puute, esimerkiksi tiettyjen laitteiden käyttöikä on todennäköisesti pienentynyt (Ignatius ym. 2009). Lyhyempi käyttöikä vaikuttaa erityisesti kaupallisen OBDE:n pitoisuuksiin SER:n muoveissa. Tosin jätteisiin voi päätyä yksittäisiä laitteita, joita on käytetty jopa 20 vuotta. Tämä voi kohottaa yksittäisten näytteiden kohdalla pitoisuudet yli jäteraja-arvon, mutta näiden osuus jätejakeissa voidaan olettaa pieneksi.

### 5.1.3 Raja-arvojen vaikutus romuajoneuvoihin

Luvussa 4.3.2 esitettyjen laskelmien perusteella romutetusta autosta muodostuva kevytjäte, eli muovia ja kumia sisältävä fluffi olisi POP-jätettä. ELV-kierrätysprosessin tuloksena fluffiin päätyy kestopuovien ja vaahtomuovien lisäksi myös muita materiaaleja (Lucas 2001), jotka laimentavat yhdisteiden pitoisuuksia. PeBDE:n pitoisuuksia voidaan fluffissa



pienentää merkittävästi keräämällä erilleen vaahtomuovit. Vaahtomuovit voi kerätä erilleen ennen auton romuttamista, jolloin ne on helpompi kerätä talteen yhtenäisinä kappaleina. Erityisesti amerikkalaisia autoja voidaan pitää PeBDE:n kannalta kuormittavina. Vaahtomuovien erilleen keräys koskee vain ennen 2005 valmistettuja autoja. OBDE:n pitoisuudet saadaan vähenemään käyttämällä samoja menetelmiä kuin SER:n kohdalla, eli erottelu muovilaatujen mukaan tai kaikkien bromia sisältävien materiaalien poistaminen. ABS-muovia on yleisesti käytetty autoissa sen hyvän pinnanlaadun takia (Järvinen 2008, Weil & Levchik 2009).

Yhdisteiden pitoisuudet jätteissä voivat olla todellisuudessa arvioitua pienempiä. PeBDE:ä on saattanut päätyä Eurooppaan huomattavasti arvioitua vähemmän tai yhdisteen käyttö PUR-vaahtomuoveissa on ollut oletettua vähäisempää. Huomioitavaa on, että tiedot bromattujen palonestoaineiden käyttömääristä autoissa ovat puutteelliset. Romuajoneuvoja koskevien ainetaselaskelmien tulokset eroavat muista eurooppalaisista tutkimuksista (POPRC 2006, ESWI 2011), joiden mukaan suurin osa kaupallisesta PeBDE:stä on jo sijoitettu kaatopaikoille tai poltettu jätteinä (POPRC 2010b). Näiden tutkimusten mukaan autojen PeBDE on poistunut merkittävässä määrin vuoteen 2016 mennessä (ESWI 2011). Ero johtuu pääosin siitä, että Suomessa autojen romutusikä on pidempi muuhun EU:hun verrattuna. EU:ssa autojen romutusikä on noin 12 vuotta (POPRC 2010b). ESWI:n (2011) mukaan PeBDE:n jäteraja-arvo asetettaessa 20 ppm:n tarkoittaisi, että EU:ssa noin 5,8 miljoonaa tonnia autojen PUR-vaahtomuovia luokiteltaisiin POP-jätteeksi.

Tässä työssä tehdyn ainetaselaskelman mukaan autojen PeBDE-pitoisuudet fluffissa ovat melkein kaksinkertaiset kuin verrattuna aikaisempiin tutkimuksiin (POPRC 2006). POPRC (2006) mukaan vuonna 1998 valmistuneissa fluffissa PeBDE:n pitoisuus on noin 44 ppm. ESWI:n (2011) mukaan PeBDE-pitoisuudet ovat moninkertaiset ainetaselaskelmien tuloksiin verrattuna. ESWI:n (2011) uudempien laskelmien mukaan fluffissa kaupallisen PeBDE:n pitoisuudet ovat noin 371 ppm.

Morfin ym. (2007) mukaan kaupallisten polybromattujen difenyyliettereiden käyttö oli Euroopassa suurimmillaan 1990-luvun puolivälissä, joten autojen fluffin PeBDE- ja OBDE-pitoisuudet saattavat olla korkeimmillaan vuosina 2012–2018, kuten tämän tutkimuksen ainetaselaskelman tulokset osoittavat. Romuajoneuvoiksi päätyvien autojen koostumus muuttuu ajan myötä ja muovin osuus auton painosta kasvaa.

Tekstiilien suojaamiseen käytetty määrä voi kasvattaa yhdisteiden pitoisuuksia fluffissa. Tekstiileiden suojausta PeBDE:llä ei otettu huomioon ainetaselaskelmissa, mikä saattaa vaikuttaa yhdisteen pitoisuuksiin fluffissa. Ainetaselaskelman tietojen puutteet voivat vaikuttaa tuloksiin. Erityisesti ELV:n osalta tiedot yhdisteiden käyttömääristä ja -kohteista ajoneuvoissa ei olleet saatavilla tai ne olivat puutteellisia.

## 5.2 Tulosten vertailu ja arviointi

Tässä työssä määritetyt bromi-pitoisuudet ovat samansuuntaisia muiden Euroopassa tehtyjen tutkimusten kanssa (Schlummer ym. 2007, Bantelmann ym. 2008, Wäger ym. 2010). XRF-tulosten perusteella tele- ja tietoteknisissä laiteissa esiintyi muita SE-laiteryhmiä enemmän bromatuilla palonestoaineilla käsiteltyjä laitteita. Samanlaisia tuloksia saivat mm. Wäger ym. (2010). Erityisesti CRT-monitorien ja televisioiden sekä toimistolaitteiden oletetaan olevan merkittävä bromattujen palonestoaineiden lähde (EMPA 2010). Kuusakoski Oy:n vuonna 2004 tekemissä mittauksissa CRT-monitoreista ja televisioista havaittiin korkeita bromi-pitoisuuksia, jotka olivat korkeampia kuin tämän työn XRF-mittauksissa. Kuusakosken tutkimuksessa yli 1 paino- % verran bromia sisältäviä esineitä oli noin 20 % näytteistä mitatuista CRT-monitoreista ja -televisioista, kun vastaava luku tässä työssä XRF-mittauksissa oli 5 %.

Mitatuista SE-laitteista, pois lukien piirilevyt ja muovimurska, 12 % sisälsi bromia yli 500 ppm. Bantelmann ym. (2008) tutkimuksessa sveitsiläisistä kulutustuotteista vastaava luku oli 25 %. Wäger ym. (2010) mukaan bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet SE-laitteiden kuorissa ovat laskeneet 2000-luvulla. Tosin samaisessa tutkimuksessa todettiin, että muovimurskassa yhdisteiden pitoisuudet eivät olleet vähentyneet aikaisempiin tutkimuksiin nähden (Schlummer ym. 2008). SE-laitteiden muovikuorten Br-pitoisuudet voivat olla alle 1 painoprosentin, jos laitteissa on käytetty uusiomuovia.

XRF-analysointia käytetään menestyksekkäästi RoHS-direktiivin valvontatyökaluna (ESWI 2011). Tässä työssä käytetyn PIMA-kalibroidun XRF-analysointilaitteen tuloksia voidaan pitää suuntaa antavina (Salonen 2011). XRF-tulosten vertailtavuutta olisi lisännyt, jos samoja näytteitä olisi pystytty tutkimaan myös toisella laiteella tai menetelmällä, joka olisi soveltunut paremmin muovimateriaaleille. Lisäksi tutkitut SE-laitteet eivät sisältäneet kaikkia laiteluokkia eikä tutkittujen laiteluokkien jakauma ollut aineistossa tasainen.

Palonestoaineanalyysissä TBBPA-pitoisuudet olivat tutkituista yhdisteistä suurimmat ja se oli vallitseva palonestoaine tutkituissa näytteissä. TBBPA:ta on myös käytetty eniten

bromatuista palonestoaineista. TBBPA on ollut vallitseva yhdiste muissakin tutkimuksissa (Schlummer ym. 2007, Bantelmann ym. 2008, Wäger ym. 2010). Muista tutkimuksista poiketen kaupallista DBDE:ä esiintyi tässä tutkimuksessa vain pienissä pitoisuuksissa. Muissa tutkimuksissa DBDE:n pitoisuudet ovat olleet korkeammat ja yhdiste on ollut toiseksi yleisimmin havaittu bromattu palonestoaine (Bantelman ym. 2008, Wäger ym. 2011). Kaupallista OBDE:ä esiintyy vielä SE-laitteissa (POPRC 2010b, ESWI 2011). Wäger ym. (2010) tutkimuksessa OBDE:ä havaittiin kaikista muista SE-laitteista paitsi suurista kodinkoneista. Tässä tutkimuksessa OBDE:ä havaittiin CRT-laitteista. Bantelmanin ym. (2008) ja Wägerin ym. (2010) mukaan kaupallinen PeBDE on poistunut merkittävässä määrin SE-laitteista, mutta sitä voi esiintyä pienissä kodinkoneissa ja kulutuselektronikassa. Tässä työssä PeBDE:ä havaittiin muovimurskasta. Havaittu PeBDE-pitoisuus voi olla peräisin muovikuorista tai piirilevyjen kappaleista, joita oli murskan seassa.

Tutkimuksen SER varastoitiin avoimissa kehikoissa asvaltoidulla kentällä ennen käsittelyä. Laitteet altistuvat sekä auringonvalolle mahdollistaen DBDE:n valohajoamisen myötä tapahtuvan debrominaation. Tässä työssä käytetty BFR-analyysi ei ota huomioon DBDE:n debrominaatiota. Debrominaation johdosta erityisesti DBDE on saattanut muuntua alemman bromausasteen PBDE-kongeneereiksi.

Kenttämittausten perusteella laboratorioanalyysiin valitut näytteet olivat pieni otos SER:sta ja ne kattoivat bromipitoisuuksia laajalta pitoisuusalueelta läheltä määrittärajaa aina korkeimpiin mitattuihin pitoisuuksiin. Palonestoaineiden määrittäminen on kallista ja siksi näyttemäärä jäi pieneksi. Otoksen pienuuden ja mahdollisesti vinoutuneisuuden takia ei voida sanoa kuinka hyvin otos edustaa Suomessa syntyvää SER:ä

## **6 JOHTOPÄÄTÖKSET**

Kenttämittausten perusteella XRF-analysointori toimii hyvin materiaalien esilajitteluun. Menetelmä sopii myös automatisoituihin käsittelylinjastoihin. On myös muita käyttökelpoisia menetelmiä bromattujen palonestoaineiden erottamiseen, mitkä perustuvat alkuaineiden tunnistamiseen materiaaleista. Kyseisillä menetelmillä ei pystytä tunnistamaan palonestoaineita yhdiste tasolla. Käytännöllisintä olisi poistaa materiaalivirroista kaikki bromatut palonestoaineet, sillä yhdisteiden analysointi on hidasta ja kallista.

Yhdisteiden käyttökieltojen myötä bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet jätejakeissa ovat alentuneet. Ainetaselaskelmien mukaan SER:ssa kaupallisten PeBDE- ja OBDE-

pitoisuudet eivät ylitä ehdotettuja jäteraja-arvoja. PeBDE- ja OBDE-pitoisuudet voivat kuitenkin nousta yli jäteraja-arvojen, jos kierrätysyrityksen käsiteltäessä pääosin tele- ja tietoteknisiä laitteita. SE-laitteista PeBDE:n ja OBDE:n arvioidaan poistuneen vuoteen 2015 mennessä. Ainetaselaskelmien mukaan ELV:n kierrätysprosessista jäljelle jäävässä fluffissa PeBDE- ja OBDE-pitoisuudet ylittävät ehdotetut jäteraja-arvot vuoteen 2022 asti. Romuautoista näiden yhdisteiden arvioidaan poistuneen vuoteen 2025 mennessä.

Ainetaselaskelmien mukaan kaupallisen DBDE:n pitoisuudet SER:ssa ja ELV:ssä ovat moninkertaiset PeBDE:iin ja OBDE:iin verrattuna. HBCD-pitoisuudet SER:ssa ja ELV:ssa ovat PeBDE:n kanssa samaa suuruusluokkaa. Jätejakeista DBDE:n ja HBCD:n poistuminen kestää pidempään kuin PeBDE:n ja OBDE:n.

Ainetaselaskelmien tulokset perustuvat arvioihin bromattujen palonestoaineiden päätyemisestä markkinoille laitteissa ja esineissä. Tulosten varmentaminen vaati laajempia jatkok tutkimuksia epävarmuuksien poistamiseksi, esimerkiksi bromatuilla palonestoaineilla suojatun muovin osuus eri SE-laiteryhmissä, laitteiden käyttöiästä ja yhdisteiden kulkeutumisesta EU:n markkinoille. Esineiden käyttöikä vaikuttaa erityisesti yhdisteiden poistumiseen jätejakeista. Pidemmän käyttöiän tuotteissa yhdisteitä päätyy jätteiksi vielä useiden vuosien ajan.

Polybromattujen difenyylietterien ja HBCD:n käyttörajoitteet ovat lisänneet muiden kuin bromattujen palonestoaineiden käyttöä, mutta myös uusia bromattuja palonestoaineita on kehitetty ja otettu käyttöön. Näiden uusien bromattujen yhdisteiden ympäristövaikutuksia ei vielä tiedetä, mutta niitä on havaittu niin kaloista kuin myös sedimenteistä.

## **KIITOKSET**

Pro Gradu -työ tehtiin ulkopuolisena tutkijana Suomen ympäristökeskuksessa (SYKE). Työ kytkeytyi SYKE:n vetämään projektiin *Control of hazardous substances in the Baltic Sea region* (COHIBA) sekä VTT:n koordinoimaan tutkimushankkeeseen *Uusien materiaalien kestävä kierrätys* (NeReMa), jossa SYKE on mukana.

Haluan kiittää ohjaajiani Jukka Rintalaa ja erityisesti Helena Dahlboa, sekä Timo Seppälää palautteesta ja ideoista. Lisäksi kiitän Ekokem Oy:tä stipendin myöntämisestä kirjalliselle osiolla ja kokeellisen osuuden rahoittamiseen sekä Leena Tuomista ja Hanna Pynnöstä

avusta kenttämittauksissa. Suuri kiitos kuuluu myös Pohjanmaan ELY-keskukselle XRF-analysointilaitteen lainaamisesta.

## KIRJALLISUUS

ACAP 2007: Final report of phase I of the ACAP project on brominated flame retardants (BFRs). Phase I: Inventory of sources and identification of BFR alternatives and management strategies. Arctic Contaminants Action Program, AMAP report 2007:6. Oslo.

ACEA 2011: 2011 The automobile industry pocket guide. The European Automotive Producers Association. Saatavilla [www-osoitteesta: http://www.acea.be/images/uploads/files/20110921\\_Pocket\\_Guide\\_3rd\\_edition.pdf](http://www.acea.be/images/uploads/files/20110921_Pocket_Guide_3rd_edition.pdf)

APME 2007: The compelling facts about plastics. An analysis of plastics production, demand and recovery for 2005 in Europe. Association of Plastics Manufacturers in Europe. Saatavilla [www-osoitteesta: http://www.plasticseurope.co.uk/Document/the-compelling-facts-about-plastics-2007.aspx?Page=DOCUMENT&FoIID=2](http://www.plasticseurope.co.uk/Document/the-compelling-facts-about-plastics-2007.aspx?Page=DOCUMENT&FoIID=2)

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A. & Bergman, A. 2003: An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29: 683 – 689.

Asetus (EY) 850/2004 (POP-asetus): Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 850/2004, annettu 29 päivänä huhtikuuta 2004, pysyvistä orgaanisista yhdisteistä sekä direktiivin 79/117/ETY muuttamisesta

Asetus (EY) 2006/166 (PRTR-asetus): 2006/166/EY: Neuvoston päätös, tehty 21 päivänä joulukuuta 2005, lisäpöytäkirjan tekemisestä Euroopan yhteisön ja sen jäsenvaltioiden sekä Etelä-Afrikan tasavallan väliseen kauppaa, kehitystä ja yhteistyötä koskevaan sopimukseen Tšekin tasavallan, Viron tasavallan, Kyproksen tasavallan, Latvian tasavallan, Liettuan tasavallan, Unkarin tasavallan, Maltaan tasavallan, Puolan tasavallan, Slovenian tasavallan ja Slovakian tasavallan Euroopan unioniin liittymisen johdosta

Asetus (EY) 1907/2006 (REACH-asetus): Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006, annettu 18 päivänä joulukuuta 2006, kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH), Euroopan kemikaaliviraston perustamisesta, direktiivin 1999/45/EY muuttamisesta sekä neuvoston asetuksen (ETY) N:o 793/93, komission asetuksen (EY) N:o 1488/94, neuvoston direktiivin 76/769/ETY ja komission direktiivien 91/155/ETY, 93/67/ETY, 93/105/EY ja 2000/21/EY kumoamisesta.

Assmuth, T., Häkkinen, P., Heiskanen, J., Kautto, P., Lindh, P., Mattila, T., Mehtonen J. & Saarinen, K. 2011: Risk management and governance of chemicals in articles. Case study textiles. *The Finnish environment* 16/2011, Environmental Protection. Suomen ympäristökeskus. Edita Prima Oy. Helsinki.

- Autoalan tiedotuskeskus 2011. Autokannan keski-ikä 1999–2010. Saatavilla [www-osoitteesta](http://www.osoitteesta):  
<http://www.autoalantiedotuskeskus.fi/>
- Bantelmann, E., Ammann, A., Näf, U. & Tremp, J. 2008: Brominated flame retardants in products: results of the Swiss market survey 2008. Saatavilla [www-osoitteesta](http://www.osoitteesta):  
<http://www.bfr2010.com/abstract-download/2010/90004.pdf>
- BSEF 2002: An introduction to bromine. Bromine Science and Environment Forum. Saatavilla [www-osoitteesta](http://www.osoitteesta):  
<http://www.cefic-efra.com/content/Default.asp?PageID=149>
- Environment Canada 2006: Ecological screening assessment report on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Canadian Environmental Protection Act, 1999.
- Chen, S-J., Ma, Y-J., Wang, J., Chen, D., Luo, X-J. & Mai, B-X. 2009: Brominated flame retardants in children's toys: concentration, composition, and children's exposure and risk assessment. *Environmental Science & Technology* 43: 4200 – 4206.
- Darnerud, P. O., Eriksen, G., Jóhannesson, T., Larsen, P. & Viluksela, M. 2001: Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environmental Health Perspectives* 109: 49 – 68.
- DiGangi, J. & Strakova, J. 2011: A survey of PBDEs in recycled carpet padding. International POPs elimination network. Dioxin, PCBs, and wastes working group. Saatavilla [www-osoitteesta](http://www.osoitteesta):  
<http://ipen.org/cop5/wp-content/uploads/2011/04/POPs-in-recycled-carpet-padding-23-April-2011.pdf>
- Direktiivi 2000/60/EY: Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY, annettu 23 lokakuuta 2000, yhteisön vesipolitiikan puitteista.
- Direktiivi 2002/95/EY: Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2002/95/EY, annettu 27 päivänä tammikuuta 2003, tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa.
- Direktiivi 2002/96/EY: Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2002/96/EY, annettu 27 päivänä tammikuuta 2003, sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta - Euroopan parlamentin, neuvoston ja komission yhteinen julistus 9 artiklan osalta.
- Direktiivi 2008/98/EY: Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/98/EY, annettu 19 päivänä marraskuuta 2008, jätteistä ja tiettyjen direktiivien kumoamisesta (ETA:n kannalta merkityksellinen teksti).
- de Wit, C. 2002: An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46: 583 – 624.
- de Wit, C., Herzke, D. & Vorkamp, K. 2009: Brominated flame retardants in the arctic environment - trends and new candidates. *Science of Total Environment* 408: 2885 – 2918.
- EC 2002: European Union Risk Assessment Report. Bis(pentabromophenyl) ether (decabromodiphenylether). CAS No: 1163-19-5. Saatavilla [www-osoitteesta](http://www.osoitteesta):

[http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk\\_assessment/REPORT/decabromodiphenyletherreport013.pdf](http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/decabromodiphenyletherreport013.pdf)

- EC 2008: Data on manufacture, import, export, uses and releases of HBCDD as well as information on potential alternatives to its use.
- EFRA 2006: Recycling and disposal. End of life products containing flame retardants. The European Flame Retardants Association. Saatavilla [www.osoitteesta.com](http://www.osoitteesta.com):  
[http://www.cefic-efra.com/Objects/2/Files/EFRARecyclinganddisposal122006-1\\_00.pdf](http://www.cefic-efra.com/Objects/2/Files/EFRARecyclinganddisposal122006-1_00.pdf)
- EFRA 2010a: Flame retardants for a changing society. The European Flame Retardants Association.
- EFRA 2010b: Keeping fire in check, an introduction to flame retardants used in electrical and electronic devices. The European Flame Retardants Association.
- ESWI 2010: Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs. Interim report – summary report. Service request under the framework contract No.ENV.G.4/FRA/2007/0066. Expert Team to Support Waste Implementation.
- Fraktman, L. 2002: Bromatut palonestoaineet ympäristössä. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisu 2/2002.
- Freegard, K., Morton, R., Lund, I., Huisman, J., Studds, P. & Freer, E. 2005: Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers. Interim Report 2. The Waste & Resources Action Programme. Creating markets for recycled resources 156.
- Glynn, A., Lignell, S., Darnerud, P. O., Aune, M., Halldin Ankarberg, E., Bergdahl, I. A., Barregård, L. & Bensryd, I. 2011: Regional differences in levels of chlorinated and brominated pollutants in mother's milk from primiparous women in Sweden. *Environment International* 37: 71 – 79.
- Haimi, H. & Mannio, J. 2008: Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla. Kirjallisuusselvitys. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 5/2008. Helsinki.
- Harrad, S. & Abdallah, M. A-E. 2011: Brominated flame retardants in dust from UK cars – within-vehicle spatial variability, evidence for degradation and exposure implications. *Chemosphere* 82: 1240 – 1245.
- Huisman, J., Magalini F., Kuehr, R., Maurer, C., Ogilvie, S., Poll, J., Delgado, C., Artim, E., Szlezak, J. & Stevels, A. 2008: 2008 Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Final Report. United Nations University.
- Innov-X systems. 2005: Instruction manual. Innov-X systems alpha series x-ray fluorescence spectrometers.
- Ignatius, S-M., Myllymaa, T. & Dahlbo, H. 2009: Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittely Suomessa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 20/2009. Helsinki.

- Jantunen, M., Komulainen, H., Nevalainen, A., Tuomisto, J., Venäläinen, R. & Viluksela, M. 2005: Selvitys ympäristöjen kemikaaliriskeistä. Kansallisen kemikaaliohjelman taustaselvitys. Kansanterveydenlaitoksen julkaisuja B11/2005. Kansanterveyslaitos. Edita Prima Oy. Helsinki.
- Järvinen, P. 2008: Uusi muovitieto. Muovifakta Oy 2008. WS Bookwell Oy. Porvoo.
- Jätelaki 646/2011
- Kallio, M., Nurmi, V-P., Kolari, M. & Säskilahti, V-M. 2001: Sähkölaiteiden palonestoaineet. TUKES-julkaisu 2/2001. Turvatekniikan keskus. Helsinki.
- Koskinen, P., Silvo, K., Mehtonen, J., Ruoppa, M., Hyytiä, H., Silander, S. & Sokka, L. 2005: Esiselvitys tiettyjen haitallisten orgaanisten aineiden päästöistä. Suomen ympäristö 810. Suomen ympäristökeskus. Helsinki.
- Kuusakoski Oy 2004: Rec-hallin lajittelukoe – Kuusakoski Oy.
- Laine-Ylijoki, J., Syrjä, J-J. & Wahlström, M. 2003: Röntgenfluoresenssimenetelmät kierätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa. VTT tiedotteita 2215. Otamedia Oy. Espoo.
- Lassen, C., Løkke, H. & Hansen, L. I. 1999: Brominated flame retardants. Substance flow analysis and substitution feasibility study. Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project no. 494.
- Lassen, C., Havelund, S., Leisewitz, A. & Maxson, P. 2006: Deca-BDE and alternatives in electrical and electronic equipment. Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project no. 1141.
- Lucas, R. 2001: End-of-life vehicle regulation in Germany and Europe – problems and perspectives. Wuppertal institute for climate, environment and energy. Wuppertal Papers no. 113.
- Morf, L., Buser, A. & Taverna, R. (2007): Dynamic substance flow analysis model for selected brominated flame retardants as a base for decision making on risk reduction measures (FABRO). NRP50 - Endocrine disruptors: relevance for humans, animals and ecosystems. Final report. GEO Partner. Zürich.
- Nordbrand, S. 2009: Out of control: E-waste trade flows from the EU to developing countries. SwedWatch, april 2009.
- OECD 2011: Resource compendium of PRTR release estimation techniques part IV: Summary of techniques for releases from products version 1.0. Environment, Health and Safety Publications Series on Pollutant Release and Transfer Registers no. 12 (Part. 2) Organisation for economic co-operation.
- Pirkanmaan ELY-keskus 2010: SER-kooste 2005–2008. Pirkanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus.



- Pirkanmaan ELY-keskus 2011: Description of data submitted according to Commission Decision 2005/293/EC on the monitoring of the used/recovered and reused/recycling target on ELVs.
- Peltola, J. & Ylä-Mononen, L. 2001. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. *TemaNord* 2001:579. Nordic Council of Ministers. Copenhagen.
- POPRC 2006: Risk profile on commercial pentabromodiphenyl ether. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting.
- POPRC 2007: Risk profile in commercial octabromodiphenyl ether. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting.
- POPRC 2010 a: Risk profile on hexacyclododecane. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting.
- POPRC 2010 b: Technical review of the implications of recycling commercial pentabromodiphenyl ether and commercial octabromodiphenyl ether.
- Pysyviä orgaanisia yhdisteitä koskeva Tukholman yleissopimus 34/2004
- Roosens, L., Cornelis, C., D'Hollander, W., Bervoets, L., Reynders, H., Van Campenhout, K., Van Den Heuvel, R., Neels, H. & Covaci, A. 2010: Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: Model and risk assessment. *Environment International* 36: 368 – 376.
- Ryynänen, T., Kallonen, R. & Ahonen, E. 2001: Palosuojatut tekstiilit. Ominaisuudet ja käyttö. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT Tiedotteita 2116. Espoo.
- Salonen, O. 2011: Henkilökohtainen tiedonanto – Ramboll analytics Oy.
- Schlabach, M., Remberger, M., Brorström-Lundén, E., Norström, K., Kaj, L., Andersson, H., Herzke, D., Borgen, A. & Harju, M. 2011: Brominated flame retardants (BFR) in the Nordic environment. *TemaNord* 2011:528. Denmark.
- Schlummer, A., Gruber, L., Mäurer, A., Wolz, G. & van Eldik, R. 2007: Characterisation of polymer fraction from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere* 67: 1866 – 1876.
- Seppälä, T. 2011: Henkilökohtainen tiedonanto – Suomen ympäristökeskus.
- Sharp, R. & Lunder, S. 2004: In the dust – Toxic fire retardants in American homes. Environmental Working Group. Saatavilla [www-osoitteesta: http://www.ewg.org/reports/inthedust](http://www.ewg.org/reports/inthedust)
- Sinkonen, S., Lahtiperä, M., Vattulainen, A., Takhistov, V. V., Viktorovskii, I. V., Utsal, V. A. & Paasivirta, J. 2002: Analysis of known and new types of polyhalogenated aromatic substances in oven ash from recycled aluminium production. *Chemosphere* 52: 761 – 775.

- Tohka, A. & Lehto, H. 2005: Mechanical and thermal recycling of waste from electric and electronic equipment. Energy engineering and environmental protection publications, TKK-ENY-25. Teknillinen korkeakoulu. Helsinki.
- Toppila, A. 2011: Jätehuollon tuottajavastuun jätevirrat: Esimerkkinä sähkö- ja elektroniikkalaitteet sekä kannettavat paristot ja akut. Jyväskylän yliopiston kauppakorkeakoulu. Pro Gradu –tutkielma. 94s.
- Tuominen, L. 2011: Henkilökohtainen tiedonanto – Kuusakoski Oy.
- Valtioneuvoston asetus sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta (SER) 9.9.2004/852.
- Valtioneuvoston asetus vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa (WEEE) 853/2004.
- Vattulainen, A. 2011: Henkilökohtainen tiedonanto – Kuusakoski Oy.
- Vehlow, J., Bergfeldt, B., Hunsinger, H., Jay, K., Mark, F., Tange, L., Drohmann, D. & Fisch, H. 2002: Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities. EFRA European Flame Retardants Association.
- Weil, E. & Levchik, S. 2009: Flame retardants for plastics and textiles. Practical applications. Germany.
- WHO. 1994: Brominated diphenyl ethers. Environmental health criteria 162. World Health Organization. Geneva.
- Wäger, P., Schlupe, M. & Müller, E. 2010: RoHS substance in mixed plastics from waste electrical and electronic equipment. Final report. EMPA, Swiss federal laboratories for materials science and technology.
- EPS-rakennuseristeteollisuus 2006. EPS-eristeiden palotekniset ominaisuudet Saatavilla www-osoitteesta:  
[http://www.eps-eriste.fi/fin/eps-eristeet/tekniset\\_ominaisuudet/palo-ominaisuudet/](http://www.eps-eriste.fi/fin/eps-eristeet/tekniset_ominaisuudet/palo-ominaisuudet/)

## **LIITTEET**

## LIITE 1. XRF-ANALYSAATTORIN TOIMINTAPERIAATE JA MENETELMÄN RAJOITUKSET

Röntgenfluoresenssi menetelmä (XRF) soveltuu analysaattoryyppistä riippuen noin 80 alkuaineen määrittämiseen (Laine-Ylijoki ym. 2003). Menetelmällä saadaan selville alkuaineiden pitoisuus tutkittavassa materiaalissa. Analysaattori mittaa alkuaineiden pitoisuutta karakteristisen röntgensäteiden aallonpituuden ( $\lambda$ ) tai energian (E) intensiteetin avulla. Menetelmän havaitsemistaso on laaja, 0,0001 prosentista 100 % prosenttiin. Röntgenfluoresenssimenetelmällä voidaan analysoida kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia näytteitä (Innov-X systems 2005).

Analysoitavan näytteen tulee olla mahdollisimman homogeeninen, sillä alkuaineen viritymisen näytteestä tapahtuu satunnaisesti. Alkuaineen pitoisuuden mittaamiseen vaikuttaa huomattavasti säteilyn tunkeutumissyvyys, sijoittuminen jaksollisessa järjestelmässä sekä mitattavan kohteen alkuaineen pitoisuustaso. Keveiden alkuaineiden kohdalla vaatimattomakin esteet, kuten paperi ja maali, mitattavan kohteen tai mittalaitteen ja näytteen väliin jäävä rako, riittävät vähentämään mittaustulosten luotettavuutta. Raskaammat metallit, elohopea ja kadmium, voidaan vielä luotettavasti pieninä pitoisuuksina mitata paperin tai muovin läpi. Tosin havaitsemisraja pienenee raskaampiin alkuaineisiin siirryttäessä. Mittaustulokseen tarkkuuteen vaikuttaa myös ulkoiset tekijät, kuten sähkö- ja magneettikentät, lämpötila ja kosteus. Rajallisesta säteilytehosta johtuen mittaussajat homogeenisille materiaaleille on 30–100 sekuntia, heterogeenisille näytteille jopa 120 sekuntia.

Koska mittaus suoritetaan suoraan näytteestä ilman hajottavia toimenpiteitä, kuten liuotusta, näyte ei tuhoudu ja analysointi ei aiheuta käsiteltävää jätettä, sillä analysointi tapahtuu lähes täysin pinta-analyysinä. Mittauspinnan tulee kuitenkin edustaa koko näytettä. Joissain tapauksissa näytteen homogenisointi on tarpeen heterogeenisillä näytteillä, kun tulosten hajonta on suurta. Tulosten hajonnan pienentämiseksi heterogeenisen matriisien osalta olisi suositeltavaa käyttää puristettua tablettia. Vaihtoehtoisesti murskeena olevan näytteen mittaaminen voidaan ohuisiin muovipusseihin pakkaamalla. Samalla muovipussi estää laitetta likaantumasta ja vahingoittumasta. Pussitetun näytteen mini paksuus tulisi olla vähintään 15 mm (Innov-X systems 2005). Muovit katsotaan homogeenisiksi materiaaleiksi. Muoviin lisätyt lisäaineet ovat sekoittuneet tasaisesti materiaaliin (Laine-Ylijoki ym. 2003).

**LIITE 2. SÄHKÖ- JA ELEKTRONIKKALAITTEIDEN TUOTTAJAYHTEISÖJEN JA TUOTTAJIEN RAPORTOIMAT LUVUT PIRKANMAAN ELY-KESKUKSELLE KERÄTYSTÄ SÄHKÖ- JA ELEKTRONIKKAROMUSTA VUOSINA 2006–2008.**

<b>Jakso 2006</b>	<b>Kotitalouksilta kerätty romu (t)</b>	<b>Muilta kuin kotitalouksilta kerätty romu (t)</b>	<b>Yhteensä (t)</b>
Suuret kodinkoneet (1)	21 367,6	180,1	21 547,6
Pienet kodinkoneet (2)	1 408,9	8,6	1 417,5
Tieto- ja teletekniset laitteet (3)	5 660,5	1 351,4	7 011,9
Kuluttajaelektronikka (4)	7 732,0	9,0	7 741,0
Valaistuslaitteet (5)	154,3	10,5	164,8
Lamput lukuun ottamatta hehkulankalamppuja (5a)	564,6	381,9	946,5
Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (6)	275,1	10,5	285,6
Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet (7)	11,9	0,9	12,7
Terveystieteiden laitteet ja tarvikkeet (8)	4,2	29,7	33,9
Tarkkailu- ja valvontalaitteet (9)	25,3	19,7	45,0
Automaatit (10)	0,6	469,4	470,0
<b>Yhteensä</b>	<b>37 204,9</b>	<b>2 471,7</b>	<b>39 676,5</b>

<b>Jakso 2007</b>	<b>Kotitalouksilta kerätty romu (t)</b>	<b>Muilta kuin kotitalouksilta kerätty romu (t)</b>	<b>Yhteensä (t)</b>
Suuret kodinkoneet (1)	24 387,4	192,8	24 580,1
Pienet kodinkoneet (2)	1 509,3	17,0	1 526,4
Tieto- ja teletekniset laitteet (3)	8 749,2	1 625,4	10 374,7
Kuluttajaelektronikka (4)	10 022,6	27,2	10 049,7
Valaistuslaitteet (5)	226,6	24,8	251,3
Lamput lukuun ottamatta hehkulankalamppuja (5a)	898,0	0,0	898,0
Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (6)	422,3	10,4	432,8
Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet (7)	19,1	3,0	22,1
Terveystieteiden laitteet ja tarvikkeet (8)	7,3	15,9	23,2
Tarkkailu- ja valvontalaitteet (9)	52,9	24,8	77,7
Automaatit (10)	9,8	387,5	397,4

<b>Jakso 2008</b>	<b>Kotitalouksilta kerätty romu (t)</b>	<b>Muilta kuin kotitalouksilta kerätty romu (t)</b>	<b>Yhteensä (t)</b>
Suuret kodinkoneet (1)	26 465,0	177,9	26 642,9
Pienet kodinkoneet (2)	1 713,0	32,2	1 745,2
Tieto- ja teletekniset laitteet (3)	10 328,2	1 318,8	11 647,0
Kuluttajaelektronikka (4)	12 258,6	34,7	12 293,2
Valaistuslaitteet (5)	275,5	6,4	281,9
Lamput lukuun ottamatta hehkulankalamppuja (5a)	502,3	480,0	982,3
Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (6)	395,2	5,6	400,8
Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet (7)	16,7	0,3	17,0
Terveystieteiden laitteet ja tarvikkeet (8)	6,1	15,1	21,2
Tarkkailu- ja valvontalaitteet (9)	34,4	19,0	53,4
Automaatit (10)	7,7	536,1	543,8
<b>Yhteensä</b>	<b>52 002,6</b>	<b>2 626,2</b>	<b>54 628,8</b>

**LIITE 3. XRF-ANALYSAATTORIN MITTAUSTULOKSET SÄHKÖ- JA ELEKTRONIIKKALAITTEISTA, SER:STA SEKÄ ELV:STÄ**

Mitatun kappaleen keskiarvo bromille ja antimonille sekä XRF-analysaattorin ilmoittama  $\pm$  vaihteluväli kummallekin alkuaineelle. Bromi- (Br) ja antimoni-pitoisuus (Sb) mg/kg.

Nro	Br	Br +/-	Sb	Sb +/-	Osa	Esine	SE-laiteryhmät
1	3	0	<LOD	66	Kotelo	Kahvinkeitin	2
2	<LOD	2	<LOD	76	Kotelo	Imuri	2
3	2	1	<LOD	78	Kotelo	Kahvinkeitin	2
4	<LOD	2	<LOD	84	Kotelo	Leivänpaahdin	2
5	<LOD	2	<LOD	76	Kotelo	Leivänpaahdin	2
6	2	0	<LOD	69	Kotelo	Popcorn-kone	2
7	2	0	<LOD	74	Kotelo	Rasvakeitin	2
8	16	1	233	26	Kotelo	Tulostin	3
9	71	2	265	24	Kotelo	Laskin	3
10	2	0	75	19	Takakansi	Monitori	3
11	2	0	<LOD	63	Takakansi	Monitori	3
12	2	0	73	24	Takakansi	Monitori	3
13	2	0	<LOD	65	Takakansi	Monitori	3
14	176	3	74	23	Takakansi	Monitori	3
15	2	0	73	21	Takakansi	Monitori	3
16	3	0	94	22	Takakansi	Monitori	3
17	2	0	100	23	Takakansi	Monitori	3
18	2	0	73	23	Takakansi	Monitori	3
19	16	1	<LOD	67	Takakansi	Monitori	3
20	70315	1487	33240	783	Takakansi	Monitori	3
21	54030	1015	38804	799	Takakansi	Monitori	3
22	1	0	86	23	Takakansi	Monitori	3
23	2	0	<LOD	69	Takakansi	Monitori	3
24	4	0	114	23	Takakansi	Monitori	3
25	<LOD	1	<LOD	64	Takakansi	Monitori	3
26	1	0	169	23	Takakansi	Monitori	3
27	<LOD	1	<LOD	71	Takakansi	Monitori	3
28	2	0	<LOD	69	Takakansi	Monitori	3
29	306	4	186	24	Takakansi	Monitori	3
30	<LOD	2	<LOD	65	Takakansi	Monitori	3
31	1119	9	163	25	Takakansi	Monitori	3

---

32	28	1	157	22	Takakansi	Monitori	3
33	2	0	<LOD	76	Takakansi	Monitori	3
34	2	0	141	23	Takakansi	Monitori	3
35	16	1	137	31	Kotelo	Näppäimistö	3
36	2	1	<LOD	77	Kotelo	Näppäimistö	3
37	446	5	157	23	Kotelo	Puhelin	3
38	<LOD	3	<LOD	111	Kotelo	Puhelin	3
39	<LOD	2	261	29	Kotelo	Puhelin	3
40	2622	24	1429	44	Kotelo	Puhelin	3
41	4	1	<LOD	80	Kotelo	Puhelin	3
42	16	1	<LOD	93	Kotelo	Puhelin	3
43	14	1	<LOD	77	Kotelo	Puhelin	3
44	<LOD	3	<LOD	100	Kotelo	Puhelin	3
45	<LOD	2	<LOD	91	Kotelo	Puhelin	3
46	6	1	<LOD	67	Kotelo	Tietokone	3
47	3	1	<LOD	71	Kotelo	Tulostin	3
48	88264	2043	19906	553	Kotelo	Tulostin	3
49	4	1	<LOD	73	Kotelo	Tulostin	3
50	35	1	358	28	Kotelo	Tulostin	3
51	81790	1839	26880	692	Kotelo	Tulostin	3
52	2	0	<LOD	68	Kotelo	Tulostin	3
53	2	0	<LOD	76	Kotelo	Tietokone	3
54	45696	765	24448	473	Kotelo	Tietokone	3
55	2	0	<LOD	68	Kotelo	Tietokone	3
56	39532	635	19270	372	Kaapeli	Tietokone	3
57	149	3	<LOD	74	Kotelo	VHS-nauhuri	4
58	46	1	<LOD	52	Takakansi	TV	4
59	9	1	<LOD	52	Takakansi	TV	4
60	<LOD	1	<LOD	64	Takakansi	TV	4
61	3	0	<LOD	68	Takakansi	TV	4
62	83	2	<LOD	75	Takakansi	TV	4
63	3	1	<LOD	69	Takakansi	TV	4
64	1	0	<LOD	62	Takakansi	TV	4
65	22	1	<LOD	67	Takakansi	TV	4
66	2	0	<LOD	69	Takakansi	TV	4
67	1	0	<LOD	65	Takakansi	TV	4
68	6	1	<LOD	61	Takakansi	TV	4

---

69	2	0	<LOD	66	Takakansi	TV	4
70	878	8	331	25	Takakansi	TV	4
71	3	0	<LOD	70	Takakansi	TV	4
72	2	0	<LOD	66	Takakansi	TV	4
73	2	0	<LOD	62	Kotelo	Videotykki	4
74	1346	11	<LOD	76	Kotelo	Palohälytin	9
75	30	1	<LOD	67	Kotelo	Palohälytin	9
76	72988,5	1543	<LOD	375	Piirilevy	TV/monitori	
77	13758	529	450	541	Piirilevy	TV/monitori	
78	25786	349	<LOD	190	Piirilevy	TV/monitori	
79	981	41	<LOD	648	Piirilevy	TV/monitori	
80	<LOD	16	<LOD	172	Piirilevy	TV/monitori	
81	47154	884	26204	564	Piirilevy	TV/monitori	
82	27454	547	16891	411	Piirilevy	TV/monitori	
83	75	7	5828	293	Piirilevy	TV/monitori	
84	31403	434	8431	171	Piirilevy	TV/monitori	
85	23678	341	6754	157	Piirilevy	TV/monitori	
86	35	1	<LOD	88	Piirilevy	TV/monitori	
87	50192	860	4247	151	Piirilevy	TV/monitori	
88	61732	1169	785	110	Piirilevy	IT	
89	68362	1392	<LOD	313	Piirilevy	IT	
90	74836	1649	<LOD	342	Piirilevy	IT	
91	11958	485	<LOD	740	Piirilevy	IT	
92	30521	680	<LOD	579	Piirilevy	IT	
93	60190	1336	1159	144	Piirilevy	IT	
94	3108	17	1219	24	Murska	Sekalainen	
95	6914	114	1936	72	Murska	Sekalainen	
96	95	1	52	31	Murska	Sekalainen	
97	5001	43	1387	44	Murska	Sekalainen	
98	3851	32	753	30	Murska	Sekalainen	
99	20973	289	3797	86	Murska	Sekalainen	
100	3	0	<LOD	60	Kotelo	Radio	ELV
101	1	0	<LOD	63	Kotelo	Radio	ELV
102	5	0,5	<LOD	69	Kotelo	Radio	ELV
103	75	2	<LOD	71	Piirilevy	Radio	ELV
104	3	0	<LOD	72	Kotelo	Radio	ELV
105	3	1	142	34	Kotelo	Näyttö	ELV



106	9	1	<LOD	41	Tekstiili	Penkki	ELV
107	8	1	<LOD	41	Tekstiili	Penkki	ELV
108	6	0	<LOD	59	Tekstiili	Penkki	ELV
109	9	1	<LOD	59	Tekstiili	Penkki	ELV
110	218	3	<LOD	61	Tekstiili	Penkki	ELV
111	225	3	<LOD	61	Tekstiili	Penkki	ELV
112	50	1	<LOD	39	Tekstiili	Turvavyö	ELV
113	16	1	<LOD	58	Tekstiili	Turvavyö	ELV
114	36	1	<LOD	61	Tekstiili	Penkki	ELV
115	3	1	<LOD	114	Vaahtomuovi	Penkki	ELV
116	13	1	<LOD	69	Vaahtomuovi	Penkki	ELV
117	13	1	<LOD	70	Vaahtomuovi	Penkki	ELV
118	17	1	<LOD	71	Vaahtomuovi	Penkki	ELV
119	25	1	<LOD	68	Vaahtomuovi	Penkki	ELV
120	9	1	<LOD	110	Vaahtomuovi	Penkki	ELV
121	<LOD	1	<LOD	73	Kotelo	Sisätila	ELV
122	2	0	95	22	Kotelo	Sisätila	ELV
123	3	0	<LOD	60	Kotelo	Sisätila	ELV
124	4	0	<LOD	60	Kotelo	Sisätila	ELV
125	2	0	92	22	Kotelo	Sisätila	ELV
126	3	1	229	26	Kotelo	Sisätila	ELV
127	4	0	<LOD	60	Kotelo	Puskuri	ELV
128	2	0	86	20	Kotelo	Puskuri	ELV
129	4	0	<LOD	59	Kotelo	Puskuri	ELV

<LOD = alle havaitsemisrajan