

TURUN YLIOPISTON
MERENKULKUALAN KOULUTUS- JA TUTKIMUSKESKUKSEN JULKAISUJA

PUBLICATIONS FROM THE CENTRE FOR MARITIME STUDIES
UNIVERSITY OF TURKU

B 194
2013

SUOMEN SATAMISSA KÄSITELTÄVÄT PAKATUT VAARALLISET AINEET JA ESIMERKKEJÄ NIIDEN VAARAOMINAISUUKSISTA

Antti Posti

Jani Häkkinen

Mikko Mylläri



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2007–2013



KYMENLAAKSON LIITTO



NORTH EUROPEAN LOGISTICS INSTITUTE



**Kymenlaakson
ammattikorkeakoulu**

University of Applied Sciences



TURUN YLIOPISTON
MERENKULKUALAN KOULUTUS- JA TUTKIMUSKESKUKSEN JULKAISUJA

PUBLIKATIONER AV SJÖFARTSBRANSCHENS UTBILDNINGS- OCH
FORSKNINGSCENTRAL VID ÅBO UNIVERSITET

PUBLICATIONS OF THE CENTRE FOR MARITIME STUDIES
UNIVERSITY OF TURKU

B 194
2013

**SUOMEN SATAMISSA KÄSITELTÄVÄT
PAKATUT VAARALLISET AINEET JA
ESIMERKKEJÄ NIIDEN
VAARAOMINAISUUKSISTA**

Antti Posti
Jani Häkkinen
Mikko Mylläri

Turku 2013

JULKAISIJA / PUBLISHER:

Turun yliopisto / University of Turku
MERENKULKUALAN KOULUTUS- JA TUTKIMUSKESKUS
CENTRE FOR MARITIME STUDIES

Käyntiosoite / Visiting address:
ICT-talo, Joukahaisenkatu 3-5 B, 4.krs, Turku

Postiosoite / Postal address:
FI-20014 TURUN YLIOPISTO

Puh. / Tel. + 358 (0)2 333 51
<http://mkk.utu.fi>

Kopijyvä Oy
Kouvola 2013

ISBN 978-951-29-5458-2 (nid.)

ISBN 978-951-29-5459-9 (PDF)

ISSN 1456–1824

ESIPUHE

Vaarallisten aineiden kuljetus- ja käsittelymäärät ovat kasvaneet huomattavasti viimeisten 20 vuoden aikana. Arvioiden mukaan maailmassa käytetään noin 37 miljoonaa erilaista kemikaalia, joista noin 2 000 kuljetetaan säännöllisesti maailman merillä. Vaarallisia aineita kuljetetaan sekä bulkki- eli irtotavarana että pakatussa muodossa. Pakattujen vaarallisten aineiden merikuljetukset eroavat oleellisesti vaarallisten aineiden bulkkitavarakuljetuksista. Pakattuja vaarallisia aineita kuljetetaan monentyypisillä ja -kokoisilla aluksilla, kuten kappaletavara-, kontti- ja ro-ro-aluksilla. Toisin kuin bulkkikuljetuksissa pakattuja vaarallisia aineita kuljetetaan yhdessä ei-vaarallisten lastien kanssa. Samassa kuljetusyksikössä voi myös olla useita erilaisia kemikaaleja, jotka voivat sekoittuessaan muodostaa tuhoisan aineyhdistelmän. Lisäksi samassa aluksessa pakattujen vaarallisten aineiden kanssa voi olla myös matkustajia (esim. ro-ro-alukset), mikä aiheuttaa yhden huomioitavan riskitekijän ihmisten terveyden kannalta.

Konttilaivan konteista jopa 10–40 % voi sisältää vaarallisia aineita. Vaarallisten aineiden merikuljetuksia koskevista säännöksistä ja määräyksistä huolimatta merkittävä osa pakatuista vaarallisista aineista jätetään kokonaan merkitsemättä lasti-ilmoituksiin, ja osa on merkitty puutteellisesti. Myös kuljetusyksiköiden merkinnöissä on usein merkittäviä puutteita. Ilmoittamatta jätetyt tai puutteellisesti merkatut vaaralliset aineet muodostavat tunnistamattoman riskitekijän, joka voi johtaa vakaviin seurauksiin, kuten vuotoon, räjähdykseen tai tulipaloon laivauksen, kuljetuksen tai purkamisen aikana.

Tieto siitä, mitä pakattuina kuljetettavia vaarallisia aineita satamissa yleisesti käsitellään, auttaa kehittämään laitteita, joilla myös dokumentteihin merkkamattomat kemikaalit voidaan tunnistaa ja löytää. Tämä taas mahdollistaa merenkulkijoiden, logistiikkatyöntekijöiden, laivamatkustajien ja muiden ihmisten turvallisuuden parantamisen.

Tämä raportti on tehty osana Kymenlaakson ammattikorkeakoulun hallinnoiman NELIn (North European Logistics Institute) esiselvitystä vaarallisten aineiden tunnistamisesta konttiliikenteessä. Tässä Turun yliopiston merenkulkualan koulutus- ja tutkimuskeskuksen Kotkassa toimivan Merenkulun logistiikan tutkimus -yksikön tutkijoiden DI Antti Postin ja FT Jani Häkkisen sekä NELI-instituutin Mikko Myllärin tekemässä selvityksessä on tutkittu kansallista satamaliikenteen PortNet-järjestelmää hyödyntäen, mitä pakattuina kuljetettavia vaarallisia aineita ja kuinka suuria määriä Suomen satamissa käsitellään. PortNet-analyysin tulosten pohjalta tutkimuksessa on selvitetty Suomen satamissa eniten käsiteltyjen, pakattuina kuljetettavien vaarallisten aineiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta.

Turun yliopiston merenkulkualan koulutus- ja tutkimuskeskus esittää parhaimmat kiitoksensa tutkimuksen mahdollistaneille NELI-instituutille, Kymenlaakson ammattikorkeakoululle, Euroopan aluekehitysrahastolle ja Kymenlaakson liitolle. Tutkimuksen tekijät kiittävät myös DI Olli-Pekka Brunilaa hänen antamistaan ansiokkaista kommentteista.

Kotkassa 3.6.2013

Antti Posti, Jani Häkkinen ja Mikko Mylläri

TIIVISTELMÄ

Tämä raportti on tehty osana Kymenlaakson ammattikorkeakoulun hallinnoiman NELIn (North European Logistics Institute) esiselvitystä vaarallisten aineiden tunnistamisesta konttiliikenteessä. Tässä Turun yliopiston merenkulkualan koulutus- ja tutkimuskeskukseen Kotkassa toimivan Merenkulun logistiikan tutkimus -yksikön tekemässä selvityksessä on tutkittu kansallista satamaliikenteen PortNet-järjestelmää hyödyntäen, mitä pakattuina kuljetettavia vaarallisia aineita ja kuinka suuria määriä Suomen satamissa käsitellään. PortNet-analyysin tulosten pohjalta tutkimuksessa on selvitetty Suomen satamissa eniten käsiteltyjen, pakattuina kuljetettavien vaarallisten aineiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta.

Tutkimuksessa tehdyn PortNet-analyysin perusteella pakattuja vaarallisia aineita käsiteltiin 16:ssa Suomen satamassa vuonna 2012. Käsiteltyjen aineiden kokonaismäärä oli noin 820 000 tonnia, josta viennin osuus oli 53 % ja tuonnin 47 %. Eniten kuljetettuja IMDG-luokkia olivat luokan 3 palavat nesteet (31 %:n osuus), luokan 9 muut vaaralliset aineet ja esineet (25 %) sekä luokan 8 syövyttävät aineet (23 %). Muiden luokkien osuus oli alle 10 %. Suomen satamissa käsiteltiin vuonna 2012 yhteensä noin 1 020 erilaista, pakattua vaarallista ainetta. Yli 10 000 tonnia käsiteltyjä aineita oli yhteensä 16, 1 000–10 000 tonnia käsiteltyjä aineita 84, 100–1 000 tonnia käsiteltyjä aineita 148 ja alle 100 tonnia käsiteltyjä aineita noin 770. Eniten käsiteltyjä aineita olivat pääasiassa erilaiset aineyhdisteet ja tarkemmin määrittelemättömät aineet, kuten ympäristölle vaarallinen aine n.o.s, maalit, polymeeripelletit, hartsiliuos, kohotetussa lämpötilassa oleva neste n.o.s. ja nikkelimetallihybridiaikut. Näitä kaikkia käsiteltiin Suomen satamissa yli 20 000 tonnia vuonna 2012. Varsinaisista yksittäisistä vaarallisista aineista eniten käsiteltyjä olivat muurahaishappo, vetyperoksidin vesiliuos, natriumkloraatti, ammoniumnitraatti, fenoli ja kloorietikkahappoliuos. Näitä kaikkia käsiteltiin yli 10 000 tonnia vuonna 2012.

PortNet-analyysin tulosten pohjalta valittiin kymmenen ainetta, joiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta tarkasteltiin tarkemmin. Tarkasteluun valittiin, tieteellistä harkintaa käyttäen, eniten kuljetettavia vaarallisia yksittäisiä kemikaaleja. Tarkasteluun valitut kemikaalit olivat muurahaishappo, vetyperoksidi, natriumkloraatti, kloorietikkahappo, fenoli, akryyliamidiliuos, ksyleenit, akrylinitriili, tolueni ja epikloorihydriini. Tutkituista kemikaaleista ympäristölle haitallisimpia ovat fenoli, kloorietikkahappo ja akryyliamidiliuos. Ihmisen kannalta kaikki 10 tutkittua kemikaalia muodostavat onnettomuustilanteessa riskin ihmisten terveydelle joko syövyttävyytensä, reaktiivisuutensa tai myrkyllisyytensä vuoksi. Osa kemikaaleista voi aiheuttaa ihmisille myös kroonisia haittoja, kuten kohonnutta syöpäriskiä tai muutoksia perimässä, joko suurina kerta-annoksina tai pieninä toistuvina pitoisuuksina.

Suomen satamissa käsiteltävien pakattujen kemikaalien erilaisuus ja suuri lukumäärä tekevät niistä vaikeasti hallittavissa olevan riskitekijän. Yleisesti ottaen voidaan sanoa, että pakatuista kemikaaleista aiheutuu pienehköissä vuototilanteissa suurempi uhka ihmisen terveydelle kuin ympäristölle, kun taas irtolastikuljetuksissa tapahtuvien onnettomuuksien yhteydessä vuotaneen aineen määrä on yleensä suurempi ja näin ollen myös ympäristölle koitua uhka voi olla suuri.

ABSTRACT

This report was written by Maritime Logistics Research unit of Centre for Maritime Studies University of Turku, as a part of the project managed by the North European Logistics Institute (NELI), governed by the Kymenlaakso University of Applied Sciences. The overall goal of the NELI's project is to develop new techniques for identifying chemicals from the import containers. For the aid of this developing work, the Centre for Maritime Studies surveyed, using the national port information system PortNet, what are the most commonly handled packaged dangerous substances and how large volumes these chemicals are handled in Finnish ports. Based on the results of the PortNet analysis, the most commonly handled packaged chemicals were chosen to assess their hazard potential both to humans and the environment

The PortNet analysis made in the study revealed that 16 Finnish ports handled packaged dangerous goods in 2012. The total amount of the packaged dangerous goods was approximately 820,000 tonnes, of which 53 % were export and 47 % import. The most transported IMDG classes were class 3 flammable liquids (share of 31 %), class 9 miscellaneous dangerous substances and articles (25 %), and class 8 corrosives (23 %). The shares of other IMDG classes were less than 10 %. Approximately 1,020 different packaged dangerous substances were handled in Finnish ports in 2012. Of these substances, 16 were handled more than 10,000 tonnes, 84 more than 1,000 and less than 10,000 tonnes, 148 more than 100 and less than 1,000 tonnes, and about 770 less than 100 tonnes. The most handled substances were mainly different kinds of compounds and not otherwise specified (n.o.s.) substances, such as environmentally hazardous substance (n.o.s.), paints, polymeric beads, resin solution, elevated temperature liquid (n.o.s.) and nickel-metal hydride batteries. All of these were handled over 20,000 tonnes in Finnish ports in 2012. The most handled actual single dangerous substances were formic acid, hydrogen peroxide (aqueous solution), sodium chlorate, ammonium nitrate, phenol and chloroacetic acid. All of these were handled over 10,000 tonnes in 2012.

Based on the results of the PortNet analysis and by using a scientific pre-evaluation, altogether ten substances were chosen for evaluation of their hazard potential to humans and the environment. The chemicals studied were formic acid, hydrogen peroxide, sodium chlorate, chloroacetic acid, phenol, acrylamide solution, xylenes, acrylonitrile, toluene, and epichlorohydrin. The most hazardous chemicals to the environment were phenol, chloroacetic acid and acrylamide solution. From human point of view, all 10 studied chemicals have potential to cause harm for human health either due to irritation, reactivity or toxicity. Some of the studied chemicals can also cause chronic health problems to humans as well, such as an increased risk of cancer or changes in the genome, either at a large single dose or repeated low concentrations.

In Finnish ports, wide variety of different kinds of chemicals is handled. These chemicals have a high diversity of hazardous properties, which in turn makes them as a risk that is difficult to control. In general, in case of a small scale accident involving packaged chemicals, only small spill is expected that could be a greater threat to human health than the environment. In case of bulk accidents, the volume of sudden spill can be very high and, therefore, the threat to the environment can be also greater.

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	7
2	TUTKIMUKSEN TOTEUTUS.....	9
3	SUOMEN SATAMISSA ENITEN KÄSITELLYT PAKATUT VAARALLISET AINEET	10
3.1	PortNet-analyysin tulokset.....	10
3.2	PortNet-analyysin tulosten tarkastelussa huomioitavia asioita.....	14
4	ENITEN KÄSITELTYJEN PAKATTUJEN AINEIDEN VAARALLISUUS	16
4.1	Akryyliniiriili	16
4.2	Fenoli	18
4.3	Epikloorihydriini	21
4.4	Natriumklooraatti	22
4.5	Muurahaishappo.....	24
4.6	Tolueeni	26
4.7	Ksyleenit	29
4.8	Vetyperoksidi	32
4.9	Akryyliamidi	35
4.10	Kloorietikkahappo.....	38
5	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	41
	LÄHTEET.....	44

1 JOHDANTO

Vaarallisella aineella tarkoitetaan ainetta, joka räjähdys-, palo-, tartunta- tai säteilyvaarallisuutensa, myrkyllisyytensä, syövyttävyytensä taikka muun sellaisen ominaisuutensa vuoksi saattaa aiheuttaa vahinkoa ihmisille, ympäristölle tai omaisuudelle (Finlex 2005). Vaaralliset aineet voivat olla olomuodoiltaan joko kiinteitä, nestemäisiä tai kaasuja. Niitä käytetään raaka-aineina eri teollisuuden aloilla, kuten puu-, lääke-, elektrooniikka- ja muoviteollisuudessa. Myös useita kulutustavaroita, kuten maaleja ja aerosoleja, kuljetetaan vaarallisina aineina (Luhtala 2010).

Vaarallisten aineiden kuljetus- ja käsittelymäärät ovat kasvaneet huomattavasti viimeisten 20 vuoden aikana. Arvioiden mukaan maailmassa käytetään noin 37 miljoonaa erilaista kemikaalia, joista noin 2 000 kuljetetaan säännöllisesti maailman merillä. Vaarallisia aineita kuljetetaan sekä bulkki- eli irtotavarana että pakatussa muodossa. Bulkkitavarana kuljetetaan vain muutamia satoja erilaisia kemikaaleja, mutta ne silti muodostavat suurimman osan maailmalla kuljettujen kemikaalien tonnimäärästä. Erilaisten pakatussa muodossa kuljetettavien kemikaalien määrä on huomattavasti suurempi, mutta ne kuitenkin muodostavat vain murto-osan meritse kuljetettavien kemikaalien kokonaistonnimäärästä (Purnell 2009).

Vaarallisten aineiden kuljettamista varten on olemassa säännöksiä ja määräyksiä, joiden tarkoituksena on varmistaa vaarallisten aineiden kuljetusten turvallisuus ja pyrkiä vähentämään mahdollisissa onnettomuustilanteissa vahingon syntymistä. Vaarallisten aineiden aluskuljetuksissa noudatetaan irtolasti- ja kappaletavarakuljetuksista annettuja säädöksiä. Kiinteiden irtolastien osalta keskeisiä kansainvälisiä säädöksiä ovat SOLAS-yleissopimus ja IMSBC-säännöstö, nestemäisten irtolastien osalta SOLAS- ja MARPOL-yleissopimus, IBC- ja BCH-säännöstöt sekä merenkulun ympäristönsuojelulaki, kaasumaisten irtolastien osalta SOLAS-yleissopimus sekä IGC-, GC- ja eGC-säännöstöt, ja pakattujen vaarallisten aineiden osalta SOLAS- ja MARPOL-yleissopimus, IMDG-säännöstö ja laki vaarallisten aineiden kuljetuksesta (VAK) (Trafi 2013).

Vaaralliset aineet eroavat ominaisuuksiltaan huomattavasti toisistaan. Ympäristön kannalta haitallisimmat aineet ovat myrkyllisiä, pysyviä ja eliöihin helposti kertyviä. Esimerkkinä tällaisesta aineesta voidaan mainita nonyylifenoli. Toisaalta onnettomuustilanteessa ihmisen kannalta vaarallisia ovat sellaiset aineet, joilla on esimerkiksi taipumus muodostaa haitallinen kaasupilvi tai reagoida muuten herkästi ympäristönsä kanssa. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi ammoniakki ja rikkihappo (Posti & Häkkinen 2012).

Pakattujen vaarallisten aineiden merikuljetukset eroavat oleellisesti vaarallisten aineiden bulkkitavarakuljetuksista. Pakattuja vaarallisia aineita kuljetetaan monentyypisillä ja -kokoisilla aluksilla, kuten kappaletavara-, kontti- ja ro-ro-aluksilla. Toisin kuin bulkki-kuljetuksissa pakattuja vaarallisia aineita kuljetetaan yhdessä ei-vaarallisten lastien kanssa. Samassa kuljetusyksikössä voi myös olla useita erilaisia kemikaaleja, jotka voivat sekoittuessaan muodostaa tuhoisan aineyhdistelmän. Lisäksi samassa aluksessa pakattujen vaarallisten aineiden kanssa voi olla myös matkustajia (esim. ro-ro-alukset),

mikä aiheuttaa yhden huomioitavan riskitekijän ihmisten terveyden kannalta (ITOPF 2012; Mullai 2007).

Konttilaivan konteista jopa 10–40 % voi sisältää vaarallisia aineita (Munich Re Group 2002; Burgess 2006). Vaarallisten aineiden merikuljetuksia koskevista säännöksistä ja määräyksistä huolimatta merkittävä osa pakatuista vaarallisista aineista jätetään kokonaan merkitsemättä lasti-ilmoituksiin, ja osa on merkitty puutteellisesti. Myös kuljetusyksiköiden merkinnöissä on usein merkittäviä puutteita. Ilmoittamatta jätetyt tai puutteellisesti merkatut vaaralliset aineet muodostavat tunnistamattoman riskitekijän, joka voi johtaa vakaviin seurauksiin, kuten vuotoon, räjähdykseen tai tulipaloon laivauksen, kuljetuksen tai purkamisen aikana. Ilmoittamattomien kemikaalien ja muiden vaarallisten aineiden tiedetään aiheuttaneen tai vaikuttaneen eräiden laivojen onnettomuuksiin. Tunnettuja esimerkkejä ovat Sea-Land Mariner -aluksen tulipalo ja räjähdys, Sea Elegance -laivan tulipalo sekä Zim Haifa -aluksella tapahtunut räjähdys ja tulipalo (Ellis 2010).

Tämä raportti on tehty osana Kymenlaakson ammattikorkeakoulun hallinnoiman NELIn (North European Logistics Institute) esiselvitystä vaarallisten aineiden tunnistamisesta konttiliikenteessä. Tässä Turun yliopiston merenkulkualan koulutus- ja tutkimuskeskuksen Kotkassa toimivan Merenkulun logistiikan tutkimus -yksikön tekemässä selvityksessä tutkitaan, mitä vaarallisia aineita ja kuinka suuria määriä Suomen satamien kautta kuljetetaan pakatussa muodossa. Lisäksi tutkimuksessa selvitetään Suomen satamissa eniten käsiteltyjen, pakattuina kuljetettavien vaarallisten aineiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta.

2 TUTKIMUKSEN TOTEUTUS

Tutkimus toteutettiin kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa selvitettiin, mitä pakattuina kuljetettavia vaarallisia aineita ja kuinka suuria määriä Suomen satamissa käsitellään. Asian selvittämisessä käytettiin kansallista satamaliikenteen tietojärjestelmää PortNetiä, johon syötetään kaikista Suomen satamiin kohdistuvista aluskäynneistä alusilmoitukset, lasti-ilmoitukset, vaarallisen lastin ilmoitukset sekä alusjäteilmoitus tai tieto alusjätepoikkeusluvasta. Jokaisen vaarallista lastia kuljettavan aluksen tulee antaa tieto vaarallisesta lastistaan 24 tuntia ennen aluksen saapumista suomalaiseen satamaan. Tämän selvityksen tuloksena saadut Suomen satamissa käsiteltävät pakatut vaaralliset aineet ja niiden tonnimäärät perustuvat näihin PortNetistä saataviin vaarallisten aineiden ennakoilmoituksiin.

Tutkimuksen tarkasteluvuodeksi valittiin vuosi 2012. Selvityksessä käytiin läpi yhteensä 88 Suomen satamaa, joista 16:ssa käsiteltiin pakattuja vaarallisia aineita vuonna 2012. Kunkin sataman vaarallisten aineiden ennakoilmoitukset koottiin samaan taulukkoon. Useimmissa vaarallisten aineiden ilmoituksissa oli käytetty painoyksikkönä kiloja tai tonneja mutta hyvin harvoissa tapauksissa myös litroja. Tutkimuksen kannalta tarkoituksenmukaisin painoyksikkö oli tonni, joten kaikki lastimäärät muutettiin tonneiksi. Kilot muutettiin tonneiksi yksinkertaisesti jakamalla lastimäärät 1 000:lla. Litrojen muuttaminen tonneiksi puolestaan jouduttiin tekemään hyvin karkeasti siten, että yksi litra vastaa yhtä kiloa. Näin jouduttiin menettelemään sen takia, ettei yksittäisten, monesti tuote-, tavara- ja aineryhminä ilmoitettujen aineiden tiheyksien selvittäminen ollut PortNetistä saatujen tietojen pohjalta mahdollista. Litroina ilmoitettuja lastimääriä oli kuitenkin niin vähän, että niillä on todella vähäinen merkitys lopputulokseen. Joissakin vaarallisten aineiden ilmoituksissa oli selvästikin käytetty väärää yksikköä. Esimerkiksi lastin määräksi oli saatettu ilmoittaa 20 000 tonnia, vaikka kyse oli selvästikin 20 000 kilosta. Näissä tapauksissa ilmoitettu tonnimäärä jaettiin 1 000:lla oikean lukuarvon saamiseksi. Kun lastien painot ja painoyksiköt saatiin kohdalleen, vaarallisten aineiden ennakoilmoitukset lajiteltiin aakkosjärjestykseen aineiden teknisen/kaupallisen nimen perusteella. Tämän jälkeen jokaisen yksittäisen aineen lastimäärät laskettiin yhteen. Eri satamissa käsitellyt pakatut vaaralliset aineet koottiin lopuksi samaan taulukkoon, jotta saatiin muodostettua koko Suomen kattava lista satamissa käsiteltävistä pakatuista vaarallisista aineista. Tietosuojasysteissä tässä raportissa on ilmoitettu käsittelymäärät pelkäämään koko Suomen tasolla siten, etteivät yksittäisten satamien käsittelemät aineet eivätkä niiden käsittelymäärät käy tuloksista ilmi.

Tutkimuksen toisessa vaiheessa selvitettiin PortNet-analyysin tulosten pohjalta Suomen satamissa eniten käsiteltyjen, pakattuina kuljetettavien vaarallisten aineiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta. Eri aineiden vaaraominaisuuksien arvioinnissa käytettiin korkeatasoisimpia kansainvälisiä riskinarviointiraportteja, kuten Euroopan Komission alaisten tutkimusorganisaatioiden ja Yhdysvaltain ympäristöviranomaisten (EPA) raportteja kemikaalien ympäristö- ja terveystarpeista. Lisäksi aineiden vaaraominaisuuksien selvittämisessä hyödynnettiin eräiden riskinarviointiprojektien, kuten ChemRisk-hankkeen tuloksia, sekä Suomen kansallisia OVA-ohjeita, joissa kaikissa on hyödynnetty laajasti tieteellisiä tutkimuksia ja raportteja.

3 SUOMEN SATAMISSA ENITEN KÄSITELLYT PAKATUT VAARALLISET AINEET

Tässä luvussa esitetään tulokset tutkimuksen ensimmäisestä vaiheesta, jossa selvitettiin, mitä pakattuina kuljetettavia vaarallisia aineita ja kuinka suuria määriä Suomen satamissa käsitellään. Ensin käydään läpi PortNet-analyysin tulokset ja sitten tuodaan esille tulosten tarkastelussa huomioitavia asioita. Kuvaus tutkimuksen ensimmäisen vaiheen toteutuksesta on esitetty luvussa 2.

3.1 PortNet-analyysin tulokset

Tutkimuksessa tehdyn PortNet-analyysin perusteella pakattuja vaarallisia aineita käsiteltiin 16:ssa Suomen satamassa vuonna 2012. Käsiteltyjen aineiden kokonaismäärä oli noin 820 000 tonnia, josta viennin osuus oli 53 % ja tuonnin 47 %. Käsiteltyjen aineiden tonnimäärät jakautuvat IMDG-luokkiin taulukon 3.1 mukaisesti. Eniten pakattuina vaarallisina aineina kuljetettiin luokan 3 palavia nesteitä, joiden tonnimääräinen osuus kokonaismäärästä oli noin 31 %. Seuraavaksi eniten kuljetettiin luokan 9 muita vaarallisia aineita ja esineitä, joiden osuus oli noin 25 %. Myös luokan 8 syövyttäviä aineita kuljetettiin varsin paljon (23 %:n osuus). Luokan 5.1 hapettavien aineiden ja luokan 5.2 orgaanisten peroksidien osuus oli yhteensä 7 %, luokan 6.1 myrkyllisten ja luokan 6.2 tartuntavaarallisten aineiden osuus yhteensä 6 %, luokan 2 kaasujen osuus 4 % sekä luokkien 4.1, 4.2 ja 4.3 osuus yhteensä 3 %. Luokan 1 räjähteiden ja luokan 7 radioaktiivisten aineiden kuljetusmäärät olivat varsin vähäisiä (alle 1 %:n osuus).

Taulukko 3.1 Suomen satamissa vuonna 2012 käsiteltyjen pakattujen vaarallisten aineiden lastimäärä IMDG-luokittain (koottu lähteestä Liikennevirasto 2013).

IMDG-luokka	Lastimäärä, tonnia
Räjähteet (1)	4 046
Kaasut (2)	34 708
Palavat nesteet (3)	255 666
Helposti syttyvät kiinteät aineet (4.1) Helposti itsestään syttyvät aineet (4.2) Aineet, jotka veden kanssa kosketukseen joutuessaan kehittävät palavia kaasuja (4.3)	25 239
Syttyvästi vaikuttavat (hapettavat) aineet (5.1) Orgaaniset peroksidit (5.2)	57 800
Myrkylliset aineet (6.1) Tartuntavaaralliset aineet (6.2)	48 154
Radioaktiiviset aineet (7)	341
Syövyttävät aineet (8)	186 542
Muut vaaralliset aineet ja esineet (9)	204 327
YHTEENSÄ	816 822

Suomen satamissa käsiteltiin vuonna 2012 kaiken kaikkiaan noin 1 020 erilaista, pakattuina kuljetettavaa vaarallista ainetta. Yli 10 000 tonnia käsiteltyjä aineita oli yhteensä

16, 1 000–10 000 tonnia käsiteltyjä aineita 84, 100–1 000 tonnia käsiteltyjä aineita 148 ja alle 100 tonnia käsiteltyjä aineita noin 770. Kuten taulukosta 3.2 käy ilmi, eniten käsiteltyjen aineiden joukossa on paljon tuote-, tavara- ja aineryhmiä eikä niinkään varsinaisia yksittäisiä vaarallisia aineita. Eniten käsiteltyjä tuote-, tavara- tai aineryhmiä ovat kiinteässä ja nestemäisessä ympäristölle vaarallinen aine n.o.s, maali tai maalien kaltaiset aineet, polymeeripelletit, hartsiliuos, kohotetussa lämpötilassa oleva neste n.o.s. ja nikkelimetallihydridiakut. Näitä kaikkia käsiteltiin Suomen satamissa yli 20 000 tonnia vuonna 2012. Varsinaisista yksittäisistä vaarallisista aineista eniten käsiteltyjä olivat muurahaishappo, vetyperoksidin vesiliuos, natriumkloraaatti, ammoniumnitraatti, fenoli ja kloorietikkahappoliuos. Näitä kaikkia käsiteltiin yli 10 000 tonnia tarkasteluvuotena.

Taulukko 3.2 Suomen satamissa 60 eniten käsiteltyä pakattua vaarallista ainetta vuonna 2012 (koottu lähteestä Liikennevirasto 2013).

YK-numero	Aine	Lastimäärä, tonnia
3077	Ympäristölle vaarallinen aine, kiinteä, n.o.s.	77 984
1263	Maali (mukaan lukien maali, lakka, emali, petsi, sellakka, vernissa, kiillote, nestemäinen täyteaine ja nestemäinen pohjalakka) tai maalien kaltaiset aineet (mukaan lukien maalien ohenteet ja liuotinaiset)	68 161
1779	Muurahaishappo, yli 85 massa-% happoa sisältävä	52 974
2211	Polymeeripelletit, soluuntuvat, joista vapautuu palavia kaasuja	47 629
1866	Hartsiliuos, palava	44 971
3257	Kohotetussa lämpötilassa oleva neste, n.o.s., vähintään 100 °C lämpötilassa, tai jos aineella on leimahduspiste, tätä alemmassa lämpötilassa (mukaan lukien sulassa muodossa olevat metallit tai suolat jne.), täytetty enintään 190 °C lämpötilassa	30 489
3082	Ympäristölle vaarallinen aine, nestemäinen, n.o.s.	27 345
3496	Akut, nikkelimetallihydridi	22 564
1202	Kaasuöljy tai dieselöljy tai kevyt polttoöljy (leimahduspiste enintään 60 °C)	22 473
2014	Vetyperoksidin vesiliuos, joka sisältää vähintään 20 % mutta enintään 60 % vetyperoksidia (tarvittaessa stabiloituna)	16 004
1495	Natriumkloraaatti	14 845
1993	Palava neste, n.o.s.	14 824
3166	Polttomoottori tai ajoneuvo, jossa polttoaineena palavaa kaasua, tai ajoneuvo, jossa polttoaineena palavaa nestettä, tai polttokennomoottori, jossa polttoaineena palavaa kaasua, tai polttokennomoottori, jossa polttoaineena palavaa nestettä, tai polttokennolaitteistolla varustettu ajoneuvo, jossa polttoaineena palavaa kaasua, tai polttokennolaitteistolla varustettu ajoneuvo, jossa polttoaineena palavaa nestettä	14 095
1942	Ammoniumnitraatti, joka sisältää kokonaismäärältään enintään 0,2 % palavia aineita, mukaan lukien kaikki orgaaniset aineet hiileksi laskettuna, mutta ei muita lisättyjä aineita	13 446

2312	Fenoli, sulassa muodossa	12 996
1750	Kloorietikkahappoliuos	11 957
3264	Syövyttävä neste, hapan, epäorgaaninen, n.o.s.	9 806
1203	Bensiini	9 613
1268	Öljytisleet, n.o.s. tai öljytuotteet n.o.s.	9 137
1170	Etanoli (etyylialkoholi) tai etanoliliuos (etyylialkoholiliuos)	9 110
1760	Syövyttävä neste, n.o.s.	9 086
3267	Orgaaninen syövyttävä neste, emäksinen, n.o.s.	9 051
1950	Aerosolit	7 099
2218	Akryylihapo, stabiloitu	6 984
3426	Akryyliamidiliuos	6 745
1951	Argon, jäähdytetty neste	6 400
1789	Kloorivetyhapo (suolahappo)	6 062
2794	Nesteakut, happoa sisältävät, sähkövaraaja	5 892
1814	Kaliumhydroksidiliuos	5 773
1987	Alkoholit, n.o.s	5 409
3288	Epäorgaaninen myrkyllinen kiinteä aine, n.o.s	5 245
1210	Painoväri, palava tai painovärien kaltaiset aineet (mukaan lukien painovärien ohenteet ja liuotinaiset), palavat	5 038
2303	Isopropenyylibentseeni	4 812
1824	Natriumhydroksidiliuos	4 635
3320	Natriumboorihydridin ja natriumhydroksidin liuos, enintään 12 massa-% natriumboorihydridiä ja enintään 40 massa-% natriumhydroksidia sisältävä	4 616
2590	Valkoinen asbesti (krysotiili, aktinoliitti, antofylliitti tai tremoliitti)	4 564
3265	Syövyttävä neste, hapan, orgaaninen, n.o.s.	4 370
2368	Alfa-pineeni	4 277
2215	Maleiinihapoanhydridi	4 143
1849	Natriumsulfidi, vähintään 30 % kidevettä sisältävä	3 863
2348	Butyyliakrylaatit, stabiloidut	3 797
2015	Vetyperoksidin vesiliuos, stabiloitu, yli 60 % vetyperoksidia sisältävä	3 753
1402	Kalsiumkarbidi	3 496
1307	Ksyleenit	3 460
3170	Alumiinin sulatuksen sivutuote tai alumiinin uudelleen sulatuksen sivutuote	3 335
1266	Parfyymituotteet, palavaa liuotinta sisältävät	3 274
1093	Akrylinitriili, stabiloitu	3 122
1384	Natriumditioniitti (natriumhydrosulfiitti)	2 915
3262	Epäorgaaninen syövyttävä kiinteä aine, emäksinen, n.o.s.	2 893
1090	Asetoni	2 696
1294	Tolueeni	2 451

2056	Tetrahydrofuraani	2 356
3342	Ksantaatit	2 186
3266	Epäorgaaninen syövyttävä neste, emäksinen, n.o.s.	2 169
1956	Puristettu kaasu, n.o.s.	2 166
2023	Epikloorihydriini	2 164
1230	Metanoli	2 159
2448	Rikki, sulassa muodossa	2 142
1133	Liimat, palavaa nestettä sisältävät	2 042
3287	Epäorgaaninen myrkyllinen neste, n.o.s.	2 018
	Muut aineet (noin 960 kpl) yhteensä	117 740
	KAIKKI AINEET YHTEENSÄ	816 822

Tonnimäärässä mitattuna noin 52 % Suomen satamissa vuonna 2012 käsitellyistä pakatuista vaarallisista aineista tuotiin satamiin tai vietiin satamista ro-ro-aluksilla (taulukko 3.3). Seuraavaksi eniten käytettyjä alustyyppisiä olivat matkustaja-autolautat (27 %:n osuus), konttialukset (14 %) ja kuivalastialukset (8 %). Muiden alustyyppien osuus oli hyvin marginaalinen.

Taulukko 3.3 Suomen satamiin tuotujen ja sieltä vietyjen pakattujen vaarallisten aineiden tonnimäärät vuonna 2012 alustyypeittäin (koottu lähteestä Liikennevirasto 2013).

Alustyyppi	Lastimäärä, tonnia
Ro-ro-alus	424 449
Matkustaja-autolautta	217 025
Konttialus	111 193
Kuivalastialus	64 096
Kuivabulkkialus	58
Muu alus	2
YHTEENSÄ	816 822

Tonnimäärässä mitattuna noin 41 % Suomen satamissa vuonna 2012 käsitellyistä pakatuista vaarallisista aineista tuotiin satamiin tai vietiin satamista konteissa (taulukko 3.4). Konttien koot vaihtelivat 20 jalasta 45 jalkaan: 40 % konteissa kuljetetusta aineiden lastimäärästä kuljetettiin 20 jalan konteissa, 10 % 40 jalan konteissa, 9 % 30 jalan konteissa, 2 % 45 jalan konteissa ja 39 % kooltaan tuntemattomissa konteissa. Konttien jälkeen pakattuja vaarallisia aineita kuljetettiin seuraavaksi eniten kuorma-autoissa/pakettiautoissa (33 %:n osuus kokonaislastimäärästä) ja perävaunuissa (16 %). Muilla kuljetusvälineillä kuljetettujen pakattujen vaarallisten aineiden osuus oli noin 2 % kokonaislastimäärästä. Sellaisten kuljetusten, joiden kuljetusyksiköstä ei ollut tietoa, osuus oli 8 % kokonaislastimäärästä.

Taulukko 3.4 Suomen satamiin tuotujen ja sieltä vietyjen pakattujen vaarallisten aineiden tonnimäärät vuonna 2012 kuljetusyksikkötyypeittäin (koottu lähteestä Liikennevirasto 2013).

Kuljetusyksikkö	Lastimäärä, tonnia
Kontti	336 955
Kuorma-auto, pakettiauto	271 558
Perävaunu	132 520
Ei tietoa	62 824
Muu kuljetusväline	12 965
YHTEENSÄ	816 822

3.2 PortNet-analyysin tulosten tarkastelussa huomioitavia asioita

PortNet-analyysin tuloksena saatuja pakattuina kuljetettavien vaarallisten aineiden tonnimääriä tarkasteltaessa on syytä huomata, että lukuarvot perustuvat PortNet-järjestelmästä saatuihin vaarallisten aineiden ennakoilmoituksiin (VA-ilmoitukset). Jokaisen vaarallista lastia kuljettavan aluksen tulee tehdä tällainen VA-ilmoitus 24 tuntia ennen aluksen saapumista suomalaiseen satamaan. VA-ilmoituksessa annetut aineiden tonnimäärät ovat arvioituja lukuarvoja. Lopulliset lastien tonnimäärät käyvät ilmi vasta vahvistetuista manifestitiedoista tai lastitilastoista. Jokaisesta PortNet-ilmoituksesta on kyllä saatavissa joko lastimanifesti tai lastitilasto, mutta niiden käytössä on omat ongelmansa. Ensinnäkin jos samassa kuljetusyksikössä on kuljetettu useampaa erilaista pakattua vaarallista ainetta, ne on yhdistetty PortNet-järjestelmän lastimanifesteissa yhdeksi tavararyhmäksi (esim. erittelemätön kappaletavara tai muut kemianteollisuuden tuotteet). Tavararyhmän tarkempi sisältö on yleensä nähtävissä, mutta manifestista näyttäisi käyvän ilmi vain tämän tavararyhmän sisältämän lastin kokonaispaino, eikä yksittäisten aineiden painoa täten ole saatavissa. Lastitilastoista ei näyttäisi käyvän ilmi kuin tavararyhmän kokonaispaino, ei edes sen tarkempaa erittelyä tavararyhmän sisältämästä lastista. Kymmenien tuhansien yksittäisten manifestien läpikäyminen ei tämän työn puitteissa olisi ollut mahdollista eikä myöskään tarkoituksenmukaista.

Tuloksia tarkasteltaessa on myös syytä huomata, että PortNet-järjestelmään ilmoitettujen lastien lisäksi Suomen satamien kautta kulkee merkittäviä määriä pakattuja vaarallisia aineita, joita ei ole ilmoitettu säännösten mukaisesti lasti-ilmoituksissa. Tällaiset ilmoittamattomat pakattuina kuljetettavat vaaralliset aineet eivät ole mukana luvussa 3.1 esitetyissä tonnimäärissä. PortNet-analyysin tulokset antavat joka tapauksessa osviittaa siitä, millaisia ilmoittamattomia pakattuja vaarallisia aineita Suomen satamien kautta todennäköisesti kulkee.

Osassa PortNet-järjestelmästä saaduissa VA-ilmoituksissa oli selvästikin virheitä niissä käytettyjen painoyksikköjen osalta. Esimerkiksi joissakin VA-ilmoituksissa oli käytetty lastimäärän painoyksikkönä tonneja, vaikka kyse oli selvästikin kiloista. Tällaisten painoyksikkövirheiden syntyminen PortNet-järjestelmään johtuu varmaankin osittain siitä, että VA-ilmoituksen tekijä voi valita lastimäärän painoyksikön valintapainikkeella valmiiksi määriteltyjen yksiköiden joukosta ja on mahdollista, että hän vahingossa valitsee virheellisen painoyksikön. Kaikki tutkimuksessa tehdyssä PortNet-analyysissä havaitut

painoyksikkövirheet korjattiin. Pienien lastimäärien osalta kaikkia mahdollisia virheitä ei kuitenkaan välttämättä pystytty havaitsemaan, sillä useimmat ilmoitetuista lastimääristä olivat järkeenkäypiä eivätkä mitenkään silmiinpistäviä.

Useimmissa vaarallisten aineiden ilmoituksissa oli käytetty painoyksikkönä kiloja tai tonneja mutta hyvin harvoissa tapauksissa myös litroja. Litrojen muuttaminen tonneiksi jouduttiin tekemään hyvin karkeasti siten, että yksi litra vastaa yhtä kiloa. Näin jouduttiin menettelemään sen takia, ettei yksittäisten, monesti aineyhdistelminä ilmoitettujen aineiden tiheyksien selvittäminen ollut PortNet-järjestelmästä saatujen tietojen pohjalta mahdollista. Litroina ilmoitettuja lastimääriä oli kuitenkin niin vähän, että niillä on todella vähäinen merkitys lopputulokseen.

Lisäksi on syytä huomata, että luvussa 3.1 esitetyissä pakattujen vaarallisten aineiden tonnimäärissä on mukana myös sellainen lasti, joka on ollut aluksessa sen saavuttua suomalaisen satamaan mutta jota ei ole satamassa purettu pois aluksesta. Vaikka tällaisia lasteja ei varsinaisesti ole käsitelty satama-alueella, ne on silti syytä ottaa huomioon aineiden vaaratekijöitä arvioitaessa. Tämän takia niitä ei myöskään karsittu pois tässä tutkimuksessa tehdystä tarkastelusta. PortNet-analyysin perusteella Suomen satamissa vuonna 2012 alukseen jääneiden, pakattuina kuljetettujen vaarallisten aineiden määrä oli yhteensä noin 15 000 tonnia eli 1,8 % kaikesta Suomen satamien kautta kuljetetuista pakatuista vaarallisista aineista.

Edellä mainittujen syiden vuoksi tässä raportissa esitetyjä pakattujen vaarallisten aineiden tonnimääriä voidaan pitää lähinnä suuntaa-antavina eikä niinkään absoluuttisen tarkkoina lukuarvoina. Tonnimäärien suuruusluokka vaikuttaisi kuitenkin olevan oikea. Tämä käy hyvin ilmi, kun saatuja tuloksia verrataan Liikenne- ja viestintäministeriön (LVM) viiden vuoden välein tekemään selvitykseen vaarallisten aineiden kuljetuksista. LVM:n uusimman vaarallisten aineiden selvityksen (Häkkinen 2009) mukaan Suomen satamissa käsiteltiin vuonna 2007 noin 990 000 tonnia IMDG-koodin mukaisia kappale-tavaroita, kun taas tässä tutkimuksessa saatujen tulosten mukaan Suomen satamissa käsiteltiin vuonna 2012 noin 820 000 tonnia pakattuja vaarallisia aineita. Tämän valossa tässä tutkimuksessa tehdyn PortNet-analyysin tuloksena saatuja pakattujen vaarallisten aineiden kokonaiskäsitelymäärää voidaan pitää suuruusluokaltaan oikeana. Pieni ero LVM:n selvityksen kokonaiskäsitelymäärään selittynee suurelta osin normaalina vuosittaisena vaihteluna.

LVM:n selvityksessä (Häkkinen 2009) ei ole eritelty tarkemmin Suomen satamissa käsiteltyjä pakattuja vaarallisia aineita, mutta siinä on kuitenkin esitetty käsitelymäärät IMDG-luokittain. Myös tonnimäärien vertailu IMDG-luokittain paljastaa, että LVM:n selvityksen ja tämän tutkimuksen tulokset ovat hyvin samansuuntaisia. Molemmissa selvityksissä IMDG-luokkien tonnimääräinen suuruusjärjestys on lähes sama, ja myös IMDG-luokkien tonnimäärät ovat varsin samansuuruisia. PortNet-analyysin tuloksena saatuja IMDG-luokkien tonnimääriä voidaan siis niin ikään pitää suuruusluokiltaan oikeina.

4 ENITEN KÄSITELTYJEN PAKATTUJEN AINEIDEN VAARALLISUUS

Tutkimuksen yhtenä tavoitteena oli arvioida edellisessä luvussa esitettyjen PortNet-analyysin tulosten pohjalta Suomen satamissa eniten käsiteltyjen, pakattuina kuljetettävien vaarallisten aineiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta. PortNet-analyysi osoitti, että Suomen satamissa eniten käsiteltyjen aineiden joukossa on paljon aineyhdisteitä ja tarkemmin määrittelemättömiä aineita, kuten ympäristölle vaaralliset aineet n.o.s, maalit, polymeeripelletit, hartsiliuos, kohotetussa lämpötilassa oleva neste n.o.s. ja nikkelimetallihydridiakut. Tällaisten aineyhdisteiden ja tarkemmin määrittelemättömien aineiden vaarallisuuden arviointi on hyvin vaikeaa, sillä niiden koostumus voi vaihdella hyvin paljon saman YK-numeron sisällä tai vaihtoehtoisesti niiden tarkempi koostumus on kokonaan tuntematon (esim. n.o.s.-merkityt aineet). Tämän vuoksi tutkimuksessa valittiin tarkasteluun, tieteellistä harkintaa käyttäen, eniten kuljetettavia vaarallisia yksittäisiä kemikaaleja. Tarkasteluun valitut kemikaalit ovat muura-haishappo, vetyperoksidi, natriumkloraaatti, kloorietikkahappo, fenoli, akryyliamidiliuos, ksyleenit, akrylinitriili, tolueeni ja epikloorihydriini. Myös etanolia ja metanolia kuljetetaan suuria määriä, mutta niitä voi pitää suhteellisen vaarattomina aineina.

4.1 Akrylinitriili

Akrylinitriili (CAS-numero 107-13-1) on myrkyllinen, haihtuva, väritön ja herkästi syttyvä liuos, jolla on makea sipulimainen tai valkosipulimainen tuoksu. Akrylinitriilin rakennekaava on $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ ja molekyylikaava $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$. Muita nimityksiä aineelle ovat akrylonitriili, vinyylisyanidi, propeeninitriili ja syanoetyleni (OVA 2011). Akrylinitriilin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia on esitelty taulukossa 4.1.

Akrylinitriilillä on aktiivinen hiili-hiili-kaksoissidos sekä ntriiliryhmä, joka voi olla mukana monenlaisissa reaktioissa. Lisäksi akrylinitriili polymerisoituu herkästi altistuessaan näkyvälle valolle tai alkaalisille yhdisteille (WHO 1983). Vesi lisää akrylinitriilin stabiilisuutta, ja tekninen laatu on usein stabiloitu metyylietterillä ja vedellä polymerisaatiota ja värinmuodostusta vastaan (Kumar ym. 2008). Akrylinitriilin haihtumiskaasut ovat helposti syttyviä ja voivat myös räjähtää (WHO 1983). OVA-ohjeissa aineen syttymisrajat ovat 3–28 %. Alempi syttymisraja ilmaisee pienimmän ja ylempi suurimman pitoisuuden, jolla seos voi syttyä. Alemman ja ylemmän syttymisrajan pitoisuusväli on aineen syttymisalue. Rajat ilmoitetaan palavan aineen määränä ilmassa tilavuusprosentteina normaalipaineen alaisena ja 20 °C lämpötilassa (OVA 2011).

Taulukko 4.1 Akryylnitriilin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia ja toksisuusarvoja eri eliöryhmillä (koottu lähteestä Häkkinen ym. 2010).

Muuttuja	Arvo
Molekyylipaino	53,1 g/mol
Sulamispiste	-84 °C
Kiehumispiste	77–79 °C
Tiheys	0,8 kg/l
Viskositeetti	0,34 cP
Vesiliukoisuus	75 100 mg/l (25 °C)
Höyrynpaine	11 000 Pa (20 °C)
Henryn lain vakio	13,98 Pa m ³ /mol
K _{OC}	11,48
log K _{OW}	0,25 (-0,92–1,2)
alhaisin akuutti toksisuusarvo	1,18 mg/l 96h LC50
alhaisin krooninen toksisuusarvo	0,5 mg/l 14–21 d NOEC

Akryylnitriiliä käytetään kemianteollisuudessa muun muassa muovien, nitrilikumin, väriaineiden, lääkkeiden, akryylikuitujen ja torjunta-aineiden valmistuksessa (IARC 1999a). Suomessa ainetta käytetään lähinnä paperin päällystyksessä tarvittavan lateksin valmistamiseen. Akryylnitriiliä voi joutua ympäristöön onnettomuuden seurauksena joko varastoinnin tai kuljetuksen aikana. Suurin henkilöiden altistumisriski on kuitenkin työpaikoilla, joilla akryylnitriiliä käsitellään (OVA 2011).

Akryylnitriili hajoaa ympäristössä abiottisesti ja biottisesti, eikä se ole kovin pysyvä yhdiste. Akryylnitriilin puoliintumisaikat vaihtelevat tunneista muutamaan vuorokautteen. Euroopan komissio luokittelee akryylnitriilin biohajoavuuden kuuluvaksi luokkaan 300 tuntia (EC 2000). Ilmaan päässyt akryylnitriili reagoi pääasiassa hydroksyyli-radikaalien kanssa troposfäärissä (esim. Atkinson ym. 1982; Bunce 1996). Reaktioiden seurauksena syntyy enimmäkseen formaldehydiä mutta myös hiilimonoksidia, vetysyanidia sekä muurahais- ja etikkahappoa voi muodostua (Grosjean 1990). Maahan vuotanut akryylnitriili haihtuu maan pinnasta (OVA 2011).

Akryylnitriilin oktanoli-vesi-jakaantumiskerroin on alhainen (ks. taulukko 4.1). Se ei siis ole rasvaliukoinen aine, ja näin ollen bioakkumulaatio eliöihin ei ole merkittävää. Akryylnitriili kuitenkin pääsee elimistöön tehokkaasti sekä ihon läpi että keuhkojen ja ravinnon kautta, ja se leviää kudoksissa nopeasti (Long ym. 2002).

Ekotoksikologia

Akryylnitriili on luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi aineeksi, koska se on hitaasti hajoavaa ja vesieliöille myrkyllistä (OVA 2011). Akryylnitriilin myrkyllisyyttä on mitattu monilla vesieliöillä, kuten kaloilla, vesiselkärangattomilla ja sammakoilla. Herkin kalalaji on Ctenopharyngodon idella, jonka 96-h LC50-arvo on vain 1,18 mg/l (Zhang ym. 1996). Kroonisia testejä akryylnitriilillä on tehty hämmästyttävän vähän. Daphnia magna -vesikirpulla lisääntymisen NOEC-arvo oli 0,5 mg/l, kun niitä altistettiin 14 ja 21 päivän ajan akryylnitriilille (Tong ym. 1996). Tulosten perusteella voidaan sanoa, että akryylnitriili on myrkyllistä tai haitallista kaloille. Vedessä eläville selkärangatto-

mille aineen myrkyllisyys vaihtelee haitallisesta jopa erittäin myrkylliseen (Tong ym. 1996; Zhang ym. 1996).

Toksisuus ihmisille

Akryylnitriilin toksisuutta on tutkittu nisäkkäillä, kuten hiirillä, rotilla, marsuilla ja kaneilla. Tuloksista voidaan päätellä, että aine ei ole erityisen myrkyllistä selkärangkaisille. Akuutit toksisuusarvot ovat vaihdelleet välillä 25–690 mg/kg (WHO 1983).

Ihmisillä akryylnitriili vaikuttaa keskus- ja ääreishermostoon sekä ihoon ja silmiin. Krooninen altistuminen aineelle aiheuttaa ihmisille silmien ärsytystä, päänsärkyä, hui- mausta, lievää pahoinvointia, ripulia, hengityselimistön tulehduksia sekä neurologisia oireita, kuten masennusta, vihantunnetta ja uupumusta. Altistumisesta voi seurata myös yleinen henkisen suorituskyvyn laskeminen (Rongzhu ym. 2005). Akryylnitriitin pala- mistuotteena syntyy hiilidioksidia, myrkyllisiä typen oksideja, häkää ja syaanivetyä. Syaanivety on erittäin vaarallinen keskushermostomyrkky, ja se lamauttaa hengityskes- kuksen erittäin nopeasti (OVA 2011).

Akryylnitriilin on jyrksijöillä toteutetuissa kokeissa todettu olevan mutageenistä, terato- geenistä ja karsinogeenista, vaikkakin toksisuuden mekanismit ovat olleet heikosti tun- nettuja. Ainetta pidetään syöpävaarallisena aineena, minkä takia sitä on käsiteltävä sen mukaisesti (OVA 2011).

4.2 Fenoli

Fenoli on aromaattinen alkoholi (molekyylikaava C_6H_6O , CAS-numero 108-95-2). Mui- ta yleisesti käytettäviä synonyymejä fenolille ovat muun muassa bentseenifenoli, hyd- robentseeni, monohydroksibentseeni, monofenoli, fenolialkoholi, fenyylihydroksidi ja fenyylihappo (CEPA 2000). Fenoli on normaalilämpötilassa valkoinen tai hieman pink- ki kiinteä aine, jonka haju on katkera ja maku pistävä (OVA 2011). Fenolin fysikaalis- kemiallisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.2.

Fenoli on yleisesti käytetty teollisuuskemikaali, jota käytetään muun muassa eristeiden, maalien, ohenteiden, voiteiden, voiteluaineiden, jarrujen ja sähkökomponenttien valmis- tuksessa. Fenolia käytetään myös monien muiden kemikaalien lähtöaineena. Esimerk- keinä voidaan mainita bisfenoli-A, alkyylifenolit, aniliinit ja kloorifenolit. Lisäksi feno- lia käytetään muun muassa räjähdysaineiden, kumin, puunsuoja-aineiden, tekstiilien, torjunta-aineiden, lääkkeiden ja kosmetiikan valmistuksessa. Monet desinfiointiaineet, linimentit, korvatipat, hammashygieniatuotteet ja antiseptiset voiteet sisältävät fenolia (CEPA 2000). Fenoli on normaalilämpötilassa kiinteä aine, mutta sitä käytetään ja kul- jetetaan sulassa muodossa. Kuljetuksessa lämpötila on 50–55 °C (OVA 2011). Fenolia kuljetetaan paitsi puhtaassa muodossa, myös hartseina ja polymeereinä (ATSDR 2008).

Taulukko 4.2 Fenolin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (koottu lähteestä Häkkinen ym. 2010).

Muuttuja	Arvo
Molekyylipaino	94,111 g/mol
Sulamispiste	40,89 °C
Kiehumispiste	181,87 °C
Tiheys	1,0545 (sekä 45 °C että 4 °C)
Viskositeetti	3,437 cP (50 °C)
Vesiliukoisuus	82 800 mg/l
Höyrynpaine	46,663 Pa
Henryn lain vakio	0,034 Pa m ³ /mol
K _{OC}	16,22–91,20
log K _{OW}	1,46

Ilmakehässä fenoli esiintyy pääasiassa kaasumaisessa muodossa. Pääasiallisena hajoamismekanismina pidetään reaktioita hydroksyyli- ja peroksyyliradikaalien kanssa (CEPA 2000). Fenoli voi poistua ilmakehästä myös valo-oksidaation kautta reagoimalla hydroksyyli- ja nitraattiradikaalien kanssa (ATSDR 2008). Näissä reaktioissa fenolin puoliintumisaika ilmassa vaihtelee ympäristötekijöistä, kuten vuodenajasta ja lämpötilasta, riippuen. Fenoli hajoaa hydroksyyli- ja peroksyyliradikaalien vaikutuksesta 2,28–22,8 tunnissa (CEPA 2000).

Fenoli reagoi vedessä heikon hapon tavoin, mutta sen korkean pK-arvon (9,99) vuoksi sen ei odoteta dissosioituvan luonnonvesissä esiintyvillä pH-alueilla (CEPA 2000). Fenoli reagoi vedessä nopeasti auringonvalon vaikutuksesta syntyvien hydroksyyli- ja peroksyyliradikaalien kanssa. Tyypilliset puoliintumisaikat hydroksyyli- ja peroksyyliradikaalireaktioissa ovat auringonvalossa 100 ja 19,2 tuntia. Kaiken kaikkiaan puoliintumisaikaksi vedessä on arvioitu 55 tuntia (Mackay ym. 2006).

Fenoli myös biohajoaa vedessä edellyttäen, että konsentraatio ei ole liian korkea fenolia hajottamaan kykeneville mikrobeille. Järvissä fenolin on osoitettu joissakin tapauksissa hajoavan jo alle vuorokaudessa. Hajoamisnopeuteen vaikutti selvästi ravinteiden määrä. Fenoli hajoaa merivedessä hitaammin kuin makeassa vedessä. Matalissa merenlahdissa on mitattu 9 päivän puoliintumisaikoja (ATSDR 2008). Haihtumisella on varsin pieni merkitys fenolin poistumiselle vedestä, sillä aineen puoliintumisaika on peräti 3,2 kuukautta (CEPA 2000).

Fenolin K_{OW}- ja K_{OC}-arvot ovat alhaiset (taulukko 4.2) ja tämän vuoksi sorptio orgaaniseen ainekseen on vähäistä. Varsinkin happamointuneessa maassa fenoli kulkeutuu helposti pohjaveteen (CEPA 2000). Fenoli on helposti biohajoava, mikä vähentää sen todennäköisyyttä päätyä pohjavesiin (ATSDR 2008). Arvioitu puoliintumisaika pohjavedessä on 12–168 tuntia (Howard ym. 1991). Fenoli on luonnossa esiintyvä kemikaali ja tämän vuoksi se biohajoaa maaperässä sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa. Raportoidut biohajoamisajat ovat vaihdelleet 2,7 tunnista aina 552 tuntiin (ATSDR 2008; CEPA 2000).

Fenolin voi olettaa haihtuvan nopeasti kuivalta maanpinnalta. Fenoli on myös herkkä hapettaville tekijöille, kuten raudalle ja mangaanille. Niiden seurauksena voi muodostua värillisiä komplekseja, kuten kinoneja (CEPA 2000).

Ekotoksikologia

Fenolin toksisuutta lyhykestoisen altistumisen seurauksena on tutkittu runsaasti vesieliöillä. Kalojen herkkyys vaihtelee kirjolohen (*Salmo gairdneri*) LC50-arvosta 0,16 mg/l (96 tunnin altistus nuorille yksilöille) aina kultakalan (*Carassius auratus*) LC50-arvoon 200 mg/l (24 tunnin altistus) (Black ym. 1982; IUCLID 2000a). Selkärangattomilla LC50-arvot 48 tunnin altistuksessa vaihtelevat pitoisuudesta 3 mg/l aina yli 400 mg/l -pitoisuuksiin saakka (IUCLID 2000a). Alhaisimpien akuuttien toksisuusarvojen perusteella fenolia voidaan pitää jopa erittäin myrkyllisenä kaloille, myrkyllisenä selkärangattomille ja hyvin lievästi myrkyllisenä leville.

Fenolin myrkyllisyys lisääntyy kroonisessa altistuksessa huomattavasti. Ero akuuttiin myrkyllisyyteen voi olla jopa 10 000-kertainen. Syy tähän on epäselvä, mutta se voi liittyä aineen kertymiseen eliöön tai aineen metaboliaan elimistössä. Kaloille fenoli on myrkyllistä arvojen ollessa 0,017–2,8 mg/l. *Daphnia magna* -vesikirpulla alhaisin mitattu krooninen arvo on 0,16 mg/l. Levät ja kasvit kestävät fenolia hyvin myös pitkäkestoisena altistuksena, vaikka toksisuus lisääntyikin akuuttiin altistukseen verrattuna (IUCLID 2000a).

Toksisuus ihmisille

Fenolin myrkyllisyyttä ihmisille on tutkittu runsaasti. Fenoli on syövyttävä ja ärsyttävä aine, mikä tekee limakalvoista ja ihosta ensisijaisen altistumiskohteen, mutta myös muita huomattavasti haitallisempia vaikutuksia tiedetään. Työntekijöitä on myös kuollut, kun he ovat saaneet fenolia riittävän suurelle ihoalueelle, jolloin fenolia on päässyt suuria määriä verenkiertoon. Suun kautta otettuna vain 70 mg/kg -annos voi olla tappava. Toiset tutkimukset pitävät rajana 1 000 mg:aa suun kautta saatuna, mutta jotkut potilaat ovat selvinneet vielä huomattavasti tätä suuremmista annostasoista (ATSDR 2008).

Fenoli päätyy helposti eläimeen tai ihmiseen hengityksen välityksellä suoraan keuhkojen läpi. Samoin fenoli pääsee elimistöön suoraan ruuansulatuskanavan lävitse. Pitkäaikainen altistuminen fenolille on liitetty sydänverisuonitautiin työntekijöillä. Sydäntaudin on todettu kehittyvän jopa akuutin kerta-altistuksen jälkeen. Altistuminen korkeille pitoisuuksille hengitysilman välityksellä voi ärsyttää hengitysteitä. Vastaavasti pidempi altistuminen korkeille pitoisuuksille voi aiheuttaa sydän-, munuais-, maksa-, ja keuhkovaurioita tai jopa kuoleman. Fenolin joutuminen iholle voi aiheuttaa palovammoja (ATSDR 2008).

Fenolin syöpävaarallisuudesta ei ole olemassa todisteita, eikä sen myöskään ole todistettu olevan lisääntymistä tai sikiönkehittymistä haittaava kemikaali. Koe-eläimillä sen on kuitenkin todettu vaikuttavan sekä raskaana olevaan emoon että kehittyvään jälkeläiseen. Syöpäriskikin on työntekijöillä kohonnut ainakin munuais-, keuhko- ja suolitosyöpien sekä Hodgkinsin taudin osalta, mutta syy-yhteyden ollessa epäselvä tämä ei

riitä todisteeksi. Fenolilla on osoitettu olevan vaikutusta myös immuunipuolustukseen. Muita mahdollisia vaikutuksia ovat keskushermostovaikutukset, joita koe-eläimillä on esiintynyt (ATSDR 2008).

4.3 Epikloorihydriini

Epikloorihydriini (molekyylikaava C_3H_5ClO ; CAS-numero 106-89-8) on väritön neste, jolla on kloroformimainen, ärsyttävä haju. Synonyymejä ovat mm. 2,3-epoksi-1-klooripropaani, kloorimetyylioksiraani ja klooripropyleenioksidi. Aine liukenee kohtuullisen hyvin veteen ja erittäin hyvin muun muassa etanoliin ja muihin liuottimiin. Epikloorihydriini saattaa polymerisoitua voimakkaasti varsinkin kuumana, jos läsnä on happoja tai emäksiä. Tulipalossa epikloorihydriini vapauttaa myrkyllisiä ja ärsyttäviä kaasuja, kuten fosgeenia, kloorivetyä ja hiilimonoksidia. Kaupallinen epikloorihydriini on 98 %:n puhdasta (Canada 2008). Epikloorihydriinin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia on koottu taulukkoon 4.3.

Epikloorihydriiniä käytetään pääasiassa epoksihartsiin tuotantoon (68 % tuotannosta). Tämän lisäksi epikloorihydriinistä valmistetaan glyserolia, elastomeereja, vedenpuhdistushartseja, pinta-aktiivisia aineita, farmaseuttisia tuotteita, öljyn emulsointiin käytettäviä aineita ja lisäaineita. Kemikaalilla on paljon käyttöä suojakalvoissa sekä vaatteissa että muissa lujutta vaativissa pinnoissa. Epikloorihydriiniä käytetään myös paperinvalmistuksessa säilyttämään paperin lujuus kastumisesta huolimatta. Epikloorihydriiniin pohjautuvaa paperia käytetään elintarvikkeiden suojakääreissä (Canada 2008).

Taulukko 4.3 Epikloorihydriinin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (koottu lähteestä Häkkinen ym. 2010).

Muuttuja	Arvo
Molekyylipaino	92,52 g/mol
Sulamispiste	-57,2- (-)25,6 oC
Kiehumispiste	115,2–117 oC
Tiheys	1,170–1,181 kg/l
Viskositeetti	1,03 cP (HSDB 2013)
Vesiliukoisuus	60 000–65 900 mg/l
Höyrynpaine	1 600–2 280 Pa
Henryn lain vakio	0,27–5,7 Pa·m ³ /mol (mallinnettu)
K _{OC}	4,49 (mallinnettu)
log K _{OW}	0,3–0,45

Epikloorihydriini täyttää pysyvän yhdisteen määritelmän, mutta sitä ei pidetä biokertyvänä yhdisteenä. Epikloorihydriini voi hajota hydrolyysissä tai biologisesti vedessä, maaperässä ja sedimentissä, mutta se ei hajoa merkittävästi ilmassa. Aine on vesiliöille myrkyllistä ja muodostaa uhkatekijän ihmisten terveydelle (Canada 2008).

Epikloorihydriinin puoliintumisaika ilmakehässä voi olla hydroksyyliiradikaaleista huolimatta jopa 24 vuorokautta (Atkinson 1989), ja yhdisteen tiedetään voivan kulkeutua jopa napajäätiköille asti (Canada 2008). Yhdiste on siis voimassa olevien kriteerien pe-

rusteella pysyvä ilmassa. Epikloorihydriini ei ole erityisen pysyvä vesiympäristössä. Aine hydrolysoituu vedessä, ja sen puoliintumisaika on 4–8 päivää. Tämän lisäksi epikloorihydriini myös biohajoaa vedessä (jopa 91–97 % biohajoaminen 4–30 päivässä) (Canada 2008, jossa on viitattu useisiin lähteisiin). Epikloorihydriini biohajoaa maaperän pieneliöiden vaikutuksesta 7–28 päivässä (IUCLID 2000b). Suuren vesiliukoisuutensa ansiosta aine voi kulkeutua helposti pohjaveteen. Aineen hajoamista pohjavedessä ei ole tutkittu (Canada 2008).

Ekotoksikologia

Epikloorihydriini ei kerry helposti vesieliöihin. Ekotoksikologisten kokeiden perusteella kemikaali ei vaikuta erityisen haitalliselta yhdisteeltä vesieliöille. Kaloilla akuutit toksisuusarvot vaihtelevat lajista riippuen välillä 12,1–36 mg/l, ja vastaavasti *Daphnia magna* -vesikirpulla arvot ovat 23,9–40 mg/l (IUCLID 2000b). Miljoonakala *Poecilia reticulata* on ainoa eläinlaji, jolla on tehty krooninen testi (LC50-arvo 0,66 mg/l, 5–7 päivän altistus). Levillä akuutti ja krooninen toksisuus vaihtelee välillä 1,7–17 mg/l (IUCLID 2000b).

Toksisuus ihmisille

Euroopan komissio on eläinkokeiden perusteella luokitellut epikloorihydriinin kategoriiaan 2 eli syöpävaaralliseksi ihmisille (ESIS 2007). Vastaavasti Yhdysvaltain kansallinen toksikologian ohjelma on määritellyt epikloorihydriinin perustellulla todennäköisyydellä syöpää aiheuttavaksi (NTP 2005). Samanlaisen määrittelyn on tehnyt myös kansainvälinen syöpäjärjestö, joka on myös todennut, että todisteet sekä bakteeri- että nisäkäskokeista osoittavat epikloorihydriinin olevan geneettisiä muutoksia aiheuttava aine (IARC 1999b). Akuutit toksisuusarvot rotilla suun kautta altistettaessa ovat vaihdelleet välillä 175–282 mg/kg ja hiirillä välillä 236–590 mg/kg (IUCLID 2000b).

4.4 Natriumkloraaatti

Natriumkloraaatti (NaClO_3 , CAS-numero 7775-09-9) on hajuton, valkoinen, kiteinen aine, jolla on suolainen maku. Suolana se liukenee helposti veteen. Natriumkloraaatin vesiliuos on väritöntä (OVA 2011). Natriumkloraaatti on voimakas hapetin, ja se voi reagoida räjähdysmäisesti hapettuvien aineiden, kuten orgaanisten aineiden, kanssa. Esimerkiksi kasvillisuus, jonka päälle on levitetty natriumkloraaatin vesiliuosta, on kuivessaan helposti syttyvää (OMRI 2000). Natriumkloraaatin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.4. Kemikaalia myydään sekä kiinteässä muodossa että vesiliuoksena. Tärkein käyttökohde on sellu- ja paperiteollisuus, joka käyttää 95 % natriumkloraaatin maailmanlaajuisesta tuotannosta. Natriumkloraaatin avulla tuotetaan klooridioksidia, joka on tärkein valkaisuaine. Loput 5 % käytetään pääosin kasvintorjunta-aineena (OECD SIDS 2006).

Taulukko 4.4 Natriumkloraatin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (koottu lähteestä Häkkinen ym. 2010).

Muuttuja	Arvo
Molekyyli massa	106,4 g/mol
Sulamispiste	248–259,5 °C
Kiehumispiste	hajoaminen 265–300 °C
Tiheys	2,5 kg/l (20 °C)
Viskositeetti	3,163 cP (vesiliuos 720 g/l)
Vesiliukoisuus	1 000 000 mg/l (25 °C)
pH	7–9,5 (45 % vesiliuos)
Höyrynpaine	n. 0 Pa 20 °C:ssa; haihtumaton 5,2 x 10 ⁻⁹ Pa
Henryn lain vakio	5,2 x 10 ⁻⁹ Pa m ³ /mol
K _{OC}	10
log K _{OW}	< -2,9 (arvioitu)

Natriumkloraattia valmistetaan elektrolyysiprosessin avulla ruokasuolasta ja vedestä (Eka Chemicals, Akzo Nobel 2005). Voimassa olevien kriteerien perusteella natriumkloraatti luokitellaan ympäristölle vaaralliseksi vesieliömyrkyllisyyden ja huonon hajoavuuden takia (OVA 2011).

Maahan joutunut natriumkloraatti on käytännössä katsoen haihtumatonta. Natriumkloraatti on suola, minkä vuoksi se liukenee veteen natrium- ja kloraatti-ioneiksi. Veteen hyvin liukenevana yhdisteenä natriumkloraatti ei adsorboidu maahan vaan voi helposti kulkeutua pohjaveteen (OVA 2011). Sademäärä ja maaperän ominaisuudet vaikuttavat aineen huuhtoutumiseen (IUCLID 2000c).

Kloraatti on luonnonvesissä suhteellisen stabiili kaikissa pH-olosuhteissa. Abioottinen hajoaminen esimerkiksi valon vaikutuksesta tai hydrolyysin avulla on vähäistä (OECD SIDS 2006). Kloraatti hajoaa mikrobiologisesti, mutta se ei ole luonnossa nopeasti biologisesti hajoavaa (OVA 2011). Kloraattia hajottavia mikrobeja esiintyy niin vedessä, sedimentissä kuin maaperässäkin, mutta biohajoaminen on yleisintä hapettomissa olosuhteissa maaperässä ja sedimentissä (Van Ginkel ym. 1995). Hajotusnopeudeksi erityyppisissä maaperäolosuhteissa on määritetty noin 19 %:sta 28 päivässä 100 %:iin 420 päivässä (IUCLID 2000c). OECD:n SIDS-raportin (2006) mukaan puoliintumisaika maaperässä anaerobissa olosuhteissa on 7,5 päivää. Hapellisessa maaperässä puoliintumisaikaksi on samassa raportissa ilmoitettu vähintään 39 päivää. Kasvintorjunta-aineena käytettävä natriumkloraatti pysyy maaperässä kolmesta kuuteen kuukauteen tai jopa viisi vuotta olosuhteista riippuen (OMRI 2000). Merivedessä kloraattipitoisuuden on havaittu pysyvän muuttumattomana 32 päivää kestäneen kokeen ajan (Bell Bay Pulp Mill Project 2007).

Ekotoksikologia

Huomattavan korkean vesiliukoisuutensa ja alhaisen log K_{OW} -arvonsa vuoksi natriumkloraatin bioakkumuloituminen eliöihin ja rikastuminen ravintoverkossa on epätodennäköistä, vaikka mitattuja tuloksia aineen bioakkumuloitumisesta ei ole.

Natriumklooraatin toksisuus aiheutuu pääosin klooraatti-ionien vaikutuksesta, sillä natriumia esiintyy luonnossa muutenkin runsaasti (OECD SIDS 2006). Vesiympäristössä klooraatin on havaittu olevan myrkyllisempää merivedessä pohjassa eläville suurille ruskoleville verrattuna muihin leviin, bakteereihin, selkärangattomiin ja kaloihin. Natriumklooraatin toksisuusarvot vaihtelevat mikrobeilla välillä 0,13–40 000 mg/l, mikrolevillä välillä 0,08–4 259 mg/l, selkärangattomilla välillä >40–16 000 mg/l ja kaloilla >40–13 801 mg/l (Van Wijk & Hutchinson 1995; IUCLID 2000c; OECD SIDS 2006). Toksisuuden aiheuttaa klooraatti-ioni, minkä vuoksi kaliumklooraattilla ja magnesiumklooraattilla määritetyt toksisuusarvot ovat samaa suuruusluokkaa kuin natriumklooraatin toksisuusarvot. Kroonisessa altistuksessa *Fucus vesiculosus* -rakkolevälle määritettiin EC50-arvoksi 0,08 mg ClO₃⁻/l, joka vastaisi natriumklooraattipitoisuutta 100 µg/l (Lehtinen ym. 1988).

Toksisuus ihmisille

Natriumklooraatti ärsyttää ihoa, silmiä ja hengitysteitä. Sen ei ole havaittu olevan genotoksinen, eikä sitä pidetä ihmiselle karsinogeenisena aineena. Se ei myöskään vaikuta lisääntymiseen tai kehitykseen (OECD SIDS 2006).

Natriumklooraatti ei ole osoittautunut akuuteissa eläinkokeissa kovin myrkylliseksi, mutta se kuitenkin luokitellaan ihmisille haitalliseksi (OECD SIDS 2006). Suun kautta altistettuna akuutit LD50-arvot eläimillä vaihtelevat välillä 1 200–8 350 mg/kg (EXTOXNET 2000; OECD SIDS 2006). Hengityksen kautta altistettuna LC50-arvo on yli 5,59 mg/l ja ihon kautta altistettuna yli 2 000 mg/kg. Natriumklooraatin akuutti toksisuus johtuu sen hapettavasta vaikutuksesta veren punasoluissa, mikä johtaa methemoglobiinin esiintymiseen veressä. Ihmiset ovat herkempiä tälle vaikutukselle kuin esimerkiksi jyr-sijät (OECD SIDS 2006). Aikuisilla ihmisillä natriumklooraatin kuolettava annos on 5–30 g/henkilö ja pienillä lapsilla noin 2 g (EXTOXNET 2000). Krooninen altistus natriumklooraatile vaikuttaa kilpirauhasen toimintaan (OECD SIDS 2006).

4.5 Muurahaishappo

Muurahaishappo (CAS-numero 64-18-69) on väritön, pistävänhajuinen, syövyttävä ja savuava neste, joka muodostaa sumua kosteassa ilmassa. Muurahaishapon toinen nimi on metaanihappo, joka on yksinkertaisin karboksyylihappo. Kaupallisen muurahaishapon väkevyys on 85 % tai 99 %. Muurahaishappo on melko vahva happo (pKa = 3,75) (IUCLID 2000d; OVA 2011). Muurahaishapon molekyylikaava CH₂O₂ (OVA 2011). Muurahaishappo liukenee veteen, useimpiin polaarisiin orgaanisiin liuottimiin ja jossain määrin myös hiilivetypohjaisiin liuottimiin. Muurahaishapon fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia on koottu taulukkoon 4.5.

Muurahaishappoa käytetään säilöntä- ja desinfiointiaineena. AIV-rehu säilyttää tuoreutensa muurahaishapon vaikutuksesta. Noin 25 % muurahaishapon maailman kokonaistuotannosta käytetään tekstiili- ja nahkateollisuudessa. Tekstiiliteollisuudessa muurahaishappoa käytetään lähinnä esikäsitteilyissä, värjäyksissä ja viimeistyksissä pH:n sää-

töön ja väriaineiden kiinnittämiseen. Nahka- ja turkisteollisuudessa muurahaishapon ja formiaattien käyttökohteita ovat ensisijaisesti pikkelointi, parkitus ja värjäys. Lisäksi muurahaishappoa käytetään muun muassa galvanoinnissa, kumilateksin saostamisessa, liuottimena hajuvesissä, alkylointiaineena alkoholeille sekä monien kemian ja lääketieteellisuuden tuotteiden valmistamisessa (Chemicaland21 2013).

Taulukko 4.5 Muurahaishapon fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia.

Muuttuja	Arvo	Lähde
Molekyylipaino	46,03 g/mol	NTP 2012
Sulamispiste	4 °C	ECHA 2013
Kiehumispiste	100,2–101 °C	ECHA 2013, NTP 2012
Tiheys	1,22 kg/l	ECHA 2013
Viskositeetti	1,607 cP	NTP 2012
Vesiliukoisuus	Liukenee täysin	ECHA 2013
Höyrynpaine	44,7 hPa 20 °C	ECHA 2013
K _{OC}	31	ECHA 2013
log Pow	-0,46 (25 °C)	ECHA 2013

Ekotoksikologia

Ilmaan joutunut muurahaishappo hajoaa hydroksyyliiradikaalien vaikutuksesta. Sen puoliintumisaika on noin 35 vuorokautta. Ilmasta muurahaishappo huuhtoutuu sateen mukana maahan. Maahan joutunut muurahaishappo ei sitoudu maa-ainekseen, joten se voi helposti kulkeutua pohjaveteen. Kosteassa maaperässä aine on dissosioituneessa muodossa. Muurahaishappo hajoaa maaperässä aerobisissa ja anaerobisissa olosuhteissa. Sen puoliintumisaika on noin viikko aerobisissa olosuhteissa (IUCLID 2000d; OVA 2011).

Muurahaishappo on veteen hyvin liukenevaa ja esiintyy vesiympäristössä pääosin dissosioituneena. Muurahaishapon haihtuminen vedestä on epätodennäköistä. Biologisen hapenkulutuksen perusteella muurahaishappo on nopeasti hajoavaa aerobisissa olosuhteissa (BOD 98 %/14 vrk). Muurahaishappo on haitallista vesielioille. Muurahaishapon akuutit LC50-arvot kalalle (*Leuciscus idus*, säyne) ovat 46–100 mg/l (96 h), ja sen akuutit EC50-arvot ovat vesikirpulle (*Daphnia magna*) 35–150 mg/l (48 h) ja levälle (*Desmodesmus subspicatus*) noin 27 mg/l (72 h) (IUCLID 2000d; OVA 2011). Muurahaishapon ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon. Voimassa olevien kriteerien perusteella muurahaishappoa ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi (OVA 2011).

Toksisuus ihmisille

Muurahaishappo ei ole erityisen myrkyllistä, ja sitä käytetään myös ruuan lisäaineena. Hiirellä akuutin myrkyllisyyden LD50-arvo on 1.8 g/kg (suun kautta) (IUCLID 2000d; OECS SIDS 2008). Muurahaishapon höyry- tai sumupitoisuus yli 15 ppm (29 mg/m³) ärsyttää voimakkaasti nenää ja kurkkua aiheuttaen yskänärsytystä ja hengenahdistusta. Suurelle pitoisuudelle altistuminen voi aiheuttaa keuhkopöhön ja jopa kuoleman (OECD SIDS 2008; OVA 2011).

Muurahaishapon nesteroiskeet silmään aiheuttavat vakavia silmävaurioita. Höyryt voivat ärsyttää silmiä. Neste syövyttää ihoa ja aiheuttaa tuskallista ihon punoitusta, kirvelyä ja rakkuloita. Muurahaishappo imeytyy helposti ihon läpi. Kuuman muurahaishapon roiskuminen kasvoille ja kaulalle on aiheuttanut työntekijän ihon vaurioitumisen, hengitysvaikeuksia ja kuoleman kuuden tunnin kuluttua (OVA 2011).

Pitkäaikainen tai toistuva ihokosketus voi aiheuttaa ihottumaa. Ihon herkistymistä on joskus todettu henkilöillä, jotka ovat aikaisemmin herkistyneet formaldehydille. Höyryt voivat aiheuttaa kroonista silmän sidekalvon tulehdusta (OVA 2011). Muurahaishappo ei tutkimusten mukaan aiheuta syöpää, geneettisiä muutoksia eikä kehityshäiriöitä (OECS SIDS 2008).

4.6 Tolueeni

Tolueeni (CAS-numero 108-88-3) C_7H_8 (metyylibentseeni, fenyylimetaani) on aromaattinen hiilivety, jossa on yksi metyyliryhmä liittyneenä bentseenirenkaaseen. Puhtaana tolueeni on kirkasta, väritöntä nestettä, jonka haju on lennökkiliiman kaltainen. Tolueeni on kohtalaisen vesiliukoinen, mutta suurin osa siitä kelluu ja haihtuu helposti veden pinnalta korkean höyrynpaineen vuoksi (taulukko 4.6). Tolueeni on maaperän laadusta riippuen helposti tai kohtalaisesti kulkeutuvaa, joten se voi kulkeutua pohjaveteen (Mackay ym. 2006). Voimakkaasti hapettavat aineet, kuten typpihappo, rikkihappo ja typpitetraoksidi, reagoivat kiivaasti tolueenin kanssa. Tolueeni syövyttää joitakin muoveja ja kumia mutta ei metalleja. Tolueeni on helposti syttyvä, palava neste. Tolueeni syttyy herkästi lämmön, kipinöiden ja liekkien vaikutuksesta. Tolueenihöyry voi muodostaa ilman kanssa syttyvän seoksen (OVA 2011).

Jopa 70 % tolueenista käytetään bentseenin valmistukseen, 15 % muiden kemikaalien valmistukseen ja 10 % maalien ohenteena sekä bensiinin lisäaineena (Bassetti ym. 2004). Tolueenia käytetään lukuisten teollisuuskemikaalien valmistuksessa (mm. bentseeni, tolueenidi-isosyanaatti, fenolit, bentsyyljohdannaiset, bentsoehappo, vinyylitolueeni ja sakkariini). Tolueeni on myös styreenin tuotannon ja koksen polton sivutuote, ja sitä käytetään myös lakoissa ja liimoissa (Donald ym. 1991). Lisäksi tolueenia käytetään lääkeaineiden ja räjähdysaineiden (trotyylin) valmistuksessa. Tolueeni on kauttakulkukemikaali Suomessa (OVA 2011).

OVA-ohjeissa voimassa olevien kriteerien perusteella tolueenia ei ole luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi aineeksi.

Taulukko 4.6 Tolueenin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (HSDB 2013; Mackay ym. 2006).

Muuttuja	Arvo
Molekyylipaino	92,14 g/mol
Sulamispiste	-94,95 °C
Kiehumispiste	110,6 °C
Tiheys	0,8669 kg/l
Viskositeetti	0,560 cP
Vesiliukoisuus	739 mg/l (20 °C);
Höyrynpaine	3 560–3 790 Pa
K _{OC}	38,9–1 071,5 cm ³ /g
log K _{OW}	2,1–3,0

Maahan kaatuneesta tolueenista 89,4 % pysyy maassa, 8,9 % päätyy ilmaan ja alle prosentti päätyy veteen ja samoin sedimenttiin (Mackay ym. 1992). Ilmakehässä tolueeni foto-oksoituu nopeasti reagoidessaan hydroksyyli-radikaalien kanssa, jolloin muodostuu kreosoleja, bentsaldehydejä ja lukuisia muita hajoamistuotteita, jotka jatkavat edelleen pilkkoutumistaan (Atkinson 1990). OVA-ohjeissa puoliintumisajaksi on ilmoitettu yhdestä neljään vuorokautta (OVA 2011).

Tolueenia voi vesiliukoisuutensa vuoksi päätyä myös pohjaveteen. Hiekkaisessa maassa tolueeni voi tunkeutua 140 cm syvyyteen (2–13 % kemikaalista) (Wilson ym. 1981). Kulkeutumista voivat kuitenkin hidastaa orgaaninen aines ja savi. Tolueeni on maaperässä aerobisissa olosuhteissa kohtalaisen nopeasti hajoavaa. Sen puoliintumisajaksi on saatu 1–4 viikkoa (OVA 2011). Tanskassa tehdyissä in situ -mikrokosmoskokeissa, jotka edustivat parhaiten pohjavesiolosuhteita, puoliintumisajat vaihtelivat 1,7 ja 103 päivän välillä keskiarvon ollessa 4,5 päivää (Aronson ym. 1998). Tolueenin puoliintumisajan anaerobisissa olosuhteissa on arvioitu olevan useita kuukausia (OVA 2011).

Tolueenin biohajoaminen riippuu monesta tekijästä. Aine biohajoaa pitoisuuteen 200 µg/g asti puoliintumisajan ollessa 220 tuntia. Pienemmällä pitoisuudella (0,5 µg/g) tolueenin puoliintumisaika on vain 31 tuntia. Yli 200 µg/g -pitoisuuksina tolueeni ei biohajoa lainkaan, mikä ilmeisesti johtuu aineen myrkyllisyydestä mikrobeille (Davis & Madsen 1996).

Järvissä ja lammissa tolueenin biohajoaminen voi kestää yhdestä viikosta useisiin viikkoihin riippuen siitä, miten nopeasti eliöt sopeutuvat ja alkavat hajottaa kemikaalia (SRI 1980). Biohajoamisella voi olla jopa haihtumista suurempi merkitys tolueenin poistumiselle pintavesistä lämpimällä säällä. Meressä arvioitu puoliintumisaika 2–10 °C:n lämpötilassa on noin 6 päivää. Tällöin pääasiallinen tolueenin vähenemiseen vaikuttava tekijä on haihtuminen. Lämpötilan ollessa 18–19 °C puoliintumisajan on arvioitu olevan yksi päivä (Wakeham ym. 1985).

Ekotoksikologia

Tolueenin biokonsentraatiotekijän on arvioitu olevan 15–70 oktanoli-vesijakaantumiskertoimen ja vesiliukoisuuden perusteella (CEPA 1992). CEPAn (1992)

referoimien tutkimusten perusteella vaikuttaa kuitenkin siltä, että toluenei ei sanottavasti kerry vesieliöihin.

Toluenein myrkyllisyydestä on jonkin verran tietoja koskien useita trofiatasoja aina levistä kaloihin, sammakkoeläimiin, nisäkkäisiin ja ihmisiin asti. Toluenei on myrkyllistä vesieliöille. Sen akuutit LC50-arvot kalalle ovat 5,5–77 mg/l (96 h), ja sen akuutit EC50-arvot ovat vesikirpulle 6–19,6 mg/l (48 h) ja levälle 12,5 mg/l (72 h). Herkimpiä kalalajeja toluenein myrkyllisyydelle ovat kirjolohi (*Oncorhynchus mykiss*) (96 tunnin LC50 5,8 mg/l) (Galassi ym. 1988) ja hopealohen (*Oncorhynchus kisutch*) ruskuaispuspoikaset (96 tunnin LC50 5,5 mg/l) (Moles 1981). Myös sammakkoeläinten alkiot ja poikasvaiheet ovat herkkiä tolueneille pitkäkestoissa altistuksissa: leopardisammakon LC50 oli 0,39 mg/l (9 päivän altistus hedelmöityksestä 4 päivää kuoriutumisen jälkeen) ja salamannerin 0,85 mg/l (9,5 päivän altistus) (Black ym. 1982).

Toluenein ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon. Voimassa olevien kriteerien perusteella tolueneia ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi (OVA 2011).

Toksisuus ihmisille

Toluenei on suurissa pitoisuuksissa huumaavasti vaikuttava aine. Tunteja kestävä altistuminen yli 100 ppm:n (375 mg/m³) pitoisuudella voi aiheuttaa väsymystä, tasapainohäiriöitä, päänsärkyä ja huonovointisuutta (OVA 2011). Toluenei kulkeutuu elimistöön helposti hengityksen välityksellä, ja jopa 75–80 % hengitetystä tolueneista adsorboituu elimistöön. Altistuksen pitkittyessä adsorptio laskee 50 prosenttiin. Osa tolueneista poistuu elimistöstä muuttumattomana uloshengityksen välityksellä (4–18 %) ja alle yksi prosentti muuttumattomana virtsan mukana (Low ym. 1988). Ravinnon mukana saatu toluenei pääsee elimistöön jopa 100-prosenttisesti. Sen sijaan ihon läpi altistuminen on hyvin epätodennäköistä (WHO 2000). Toluenei kertyy elimistössä muun muassa valkoiseen rasvakudokseen, sisäeritysrauhasiin, ihoon, munuaisiin, keuhkoihin, maksaan ja aivoihin. On myös osoitettu, että toluenei voi kulkeutua istukan läpi sikiön verenkiertoon (WHO 2000). Toluenei metaboloituu pääasiassa maksassa sekä ihmisellä ja muilla nisäkkäillä (Ogata ym. 1970). Ihmisellä toluenein puoliintumisaika verestä mitattuna on 3,4 tuntia sekä hiirellä ja rotalla noin 1 tunti (Low ym. 1988).

Toluenein nesteroiskeet ja sumu ärsyttävät silmiä. Neste aiheuttaa ihon punoitusta ja kirvelyä. Samalla tolueneia imeytyy ihosta elimistöön, mutta yleensä niin vähän, että terveydelliset vaikutukset ovat epätodennäköisiä. Toluenein nieleminen aiheuttaa nielussa ja mahasuolikanavassa ärsytystä, polttavaa kipua ja pahoinvointia sekä imeydyttyään huumausta ja muita elinvaikutuksia. Oksentaminen voi johtaa toluenein joutumiseen keuhkoihin, mikä voi aiheuttaa vakavan kemiallisen keuhkotulehduksen. Lievää silmien kirvelyn tunnetta voi ilmetä 200–400 ppm:n (750–1 500 mg/m³) pitoisuudessa. Hyvin suuret pitoisuudet aiheuttavat nopeasti hengityselinten ärsytystä ja huumaantumisen tunnetta. Altistuminen yli 5 000 ppm:n (18 750 mg/m³) pitoisuudelle voi johtaa tajunnan menetykseen ja hengenvaaraan lyhyessäkin ajassa (OVA 2011). Toluenei vaikuttaa ihmisillä ja muilla nisäkkäillä haitallisesti hermoston toimintaan, mutta myös maksa-, keuhko-, munuais- ja sydäntoksisia vaikutuksia on havaittu. Toksisia vaikutuksia aiheuttaa nimenomaan toluenei eikä sen aktiivinen metaboliatuote. Lisäksi tolueneil-

la voi olla suurina annoksina lisääntymisbiologisia vaikutuksia, ja se saattaa vaikuttaa haitallisesti yksilönkehitykseen (Donald ym. 1991).

Tolueenin akuutti myrkyllisyys nisäkkäille on hyvin vähäinen. Suun kautta annettuna pienin LD50-arvo rotalle on 2 600 mg/kg. Toistuvat lyhytaikaiset altistukset kohtuullisen korkeille konsentraatioille aiheuttavat keskushermoston toiminnan häiriöitä (narkoottinen vaikutus) sekä haitallisia vaikutuksia maksaan, munuaisiin ja keuhkoihin. Alhaisin tolueenipitoisuus, jolla on havaittu olevan negatiivisia vaikutuksia hiirten elin-
kykyyn, on 375 mg/m³. Toistuva altistuminen hengitettynä alensi merkittävästi hiirten kasvua (Huff 1990).

Pitkäaikainen, toistuva altistuminen tolueenihöyryille (yli HTP-pitoisuuden) voi aiheuttaa ihmisellä kroonisia aivotuiminnan häiriöitä, joiden oireita ovat muun muassa väsymyys, päänsärky, muistin ja keskittymiskyvyn heikkeneminen, unihäiriöt sekä ärtyneisyys. Toistuvasta ihokosketuksesta voi syntyä ärsytysihottumaa (OVA 2011).

4.7 Ksyleenit

Ksyleenit (CAS-numero 1330-20-7) ovat monoaromaattisia yhdisteitä, joissa on kaksi metyyliiryhmää liittyneenä bentseenirenkaaseen (molekyylikaava C₆H₄(CH₃)₂). Ksyleeneitä on kolme isomeeriä: orto- eli o-ksyleeni (1,2-dimetyylibentseeni, CAS 95-47-6), meta- eli m-ksyleeni (1,3-dimetyylibentseeni, CAS 108-38-3) sekä para- eli p-ksyleeni (1,4-dimetyylibentseeni, CAS 106-42-3). Ksyleenit ovat kirkkaita, värittömiä, haihtuvia yhdisteitä, joilla on voimakas aromaattinen haju. Haju muistuttaa hyvin paljon bentseenin hajua. Ksyleenin isomeerien fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia on koottu taulukkoon 4.7.

Suurin osa ksyleenistä tuotetaan muuntelemalla katalyyttisesti petrolia tai öljynjalostuksen sivutuotteena. Murto-osa ksyleenistä saadaan koksiihiilestä (Fishbein 1985). Öljystä saatava kaupallinen ksyleeni sisältää noin 20 % o-ksyleeniä, 44 % m-ksyleeniä, 20 % p-ksyleeniä ja 15 % etyylibentseeniä. Hiilestä saatu ksyleeni puolestaan sisältää 10–15 % o-ksyleeniä, 45–70 % m-ksyleeniä, 28 % p-ksyleeniä ja 6–10 % etyylibentseeniä (Low ym. 1989). Teknisestä laadusta löytyy epäpuhtautena myös tolueenia ja bentseeniä (OVA 2011).

Taulukko 4.7 Ksyleenin isomeerien fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (Mackay ym. 2006; tiheys- ja viskositeettitiedot Lide 2009).

Muuttuja	Yksikkö	Orto-ksyleeni	Meta-ksyleeni	Para-ksyleeni
Molekyylipaino	g/mol	106,16	106,16	106,16
Sulamispiste	°C	-25,2	-47,8	13,25
Kiehumispiste	°C	144,5	139,12	138,37
Tiheys	kg/l	0,8755	0,8598	0,8565
Viskositeetti	cP, 25 °C	0,76	0,581	0,603
Vesiliukoisuus	mg/l; 25 °C	167–221	157–206	156–215
Höyrynpaine	Pa; 25 °C	880–892	1 100–1 115	1 167–1 200
Henryn lain vakio	Pa m ³ /mol; 25 °C	372–731	665–675	614–696
K _{OC}	cm ³ /g	47,86–478,63	114,82–426,58	74,13–602,56
log K _{OW}		2,73–3,35	3,18–3,45	3,10–3,48

Arviolta 70 % ksyleeniseoksesta käytetään etyylibentseenin ja eri ksyleenin isomeerien tuotantoon. Loput seoksesta käytetään liuottimena eri tuotteissa, kuten maaleissa ja laikoissa, sekä sekoitettuna bensiiniin (ATSDR 2007). Ksyleenin isomeerejä käytetään teollisuudessa liuottimina ja väliaineena synteettisissä reaktioissa. Eri isomeerejä käytetään muun muassa vitamiinien ja lääkkeiden valmistuksessa sekä kumi- ja nahkateollisuudessa (OVA 2011). Sekä orto- että paraksyleeniä on myös käytetty hyönteismyrkkyjen osana (ATSDR 2007). Suurin osa ksyleeneistä käytetään seoksena (> 90 %) liuottimina ja polttoaineen lisäaineina.

Ksyleeni on helposti syttyvä ja palava neste. Myös tekninen tuote voi olla helposti syttyvä lämmön, kipinöiden tai liekkien vaikutuksesta. Ksyleenin epäpuhtautena mahdollisesti olevat tolueni ja bentseeni lisäävät syttymisvaaraa entisestään. Lisäksi ksyleenihöyry voi muodostaa ilman kanssa syttyvän seoksen. Höyry on ilmaa raskaampaa. Ksyleenivuoto aiheuttaa räjähdysvaaran sisätiloissa ja viemäreissä (OVA 2011).

Ympäristökohtalon (kulkeutumisen, jakautumisen ympäristössä, muuntumisen ja hajoamisen) oletetaan olevan samankaltainen eri isomeereillä niiden fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien samankaltaisuuden vuoksi (ATSDR 2007; OVA 2011).

Päätyessään ilmakehään ksyleenit hajoavat varsin nopeasti valo-oksidaatioissa hydrokssyyliradikaalien vaikutuksesta, joten niiden ei uskota kaukokulkeutuvan. Ksyleenin puoliintumisaika troposfäärissä on 0,5–1,0 päivää (Grosjean 2003). Maahan joutunut ksyleeni haihtuu maan pinnasta. Ksyleeni on maaperässä kohtalaisen nopeasti hajoavaa aerobisissa olosuhteissa. Sen puoliintumisaika on viikosta neljään viikkoon. Ksyleeni on maaperän laadusta ja pH:sta riippuen helposti tai kohtalaisesti kulkeutuvaa. Se voi kuitenkin joutua pohjaveteen, jossa se saattaa säilyä jopa useita vuosia (OVA 2011).

Mikro-organismit hajottavat ksyleeneitä maassa, pohjavedessä, pintavesissä ja sedimenteissä sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa (CEPA 1993). Mikro-organismit voivat hajottaa ksyleeneitä sekä hapettamalla aromaattista rengasta että metyyliisivuketjuja. Tuloksena syntyy muun muassa dimetyylifenoleita, metyyliisilyihappoa ja metyylikatekoleja (Gibson & Subramanian 1984). Laboratoriossa tehdyissä mikrokosmos-

kokeissa ksyleenien puoliintumisajat ovat vaihdelleet 1 päivästä 41 päivään (CEPA 1993). Hapettomissa olosuhteissa biohajoaminen oli hidasta kaikilla kolmella isomeerillä: 180–360 päivää ortoksyleenillä, 28 päivää metaksyleenillä ja 112 päivää paraksyleenillä (Howard ym. 1991).

Ekotoksikologia

Nykyisten luokitusten perusteella ksyleenejä ei ole OVA-ohjeissa luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi yhdisteiksi. Ksyleenien on havaittu kertyvän eliöihin vain kohtalaisesti (BCF <100), eikä ravintoverkossa rikastumista tapahdu (CEPA 1993; OVA 2011). Poikkeuksena mainittakoon levät, joihin ksyleenit kertyvät melko hyvin (Herman ym. 1991). Ksyleenien kertyminen leviin ja sitä kautta ravintoketjuun on siis mahdollista mutta ei kovin todennäköistä.

Ksyleenien akuutista ja kroonisesta myrkyllisyydestä on olemassa vain vähän vesieläimillä tehtyjä tutkimuksia. Nämä tutkimukset käsittävät kuitenkin useita trofiatasoja aina levistä kaloihin ja sammakkoeläimiin. OVA-ohjeen mukaan ksyleeni on myrkyllistä vesieläimille: akuutit LC50-arvot ovat kalalle 8,2–39 mg/l (96 h), ja akuutit EC50-arvot vesikirpulle ovat noin 4 mg/l (48 h) ja levälle 3,2–4,9 mg/l (72 h) (OVA 2011). Häkkinen ym. (2010) kuitenkin löysivät kartoituksessaan tätä alhaisempia toksisuusarvoja. OVA-ohjeissa mainitut toksisuusarvot ovat vesiselkärangattomien ja kalojen osalta hieman suurempia kuin mitä Häkkisen ym. (2010) tekemässä kartoituksessa löydetty herkimmät toksisuusarvot. Vesikirpulla alhaisin akuutti toksisuusarvo (24 tunnin LC50-arvo) oli vain 1,0 mg/l (Galassi ym. 1988). Kalalla alhaisin löydetty akuutti arvo oli LC50-arvo 1,7 mg/l (96 h) (Benville & Korn 1977).

Toksisuus ihmisille

Ihmisillä ja koe-eläimillä tehdyt tutkimukset ovat osoittaneet, että ksyleeni absorboituu hyvin sekä hengityksen että ravinnon välityksellä saatuna. Suun kautta saadusta ksyleenistä jopa 90 % ja hengitetystä ksyleenistä 60 % absorboituu eliöön. Ksyleeni pääsee vähäisessä määrin myös ihon läpi elimistöön (2 %) (ATSDR 2007). Ksyleeni jakautuu nopeasti kaikkialle elimistöön verenkierron ja imunesteiden välityksellä. Verenkierrossa ksyleeni on yleensä proteiineihin sitoutuneena. Ksyleeni akkumuloituu pääasiassa rasvakudokseen. Metabolia tapahtuu pääasiassa maksassa (MFO), ja kaikki kolme isomeeriä metaboloituvat enimmäkseen metyyliiryhmiä hapettamalla ja konjugaatiossa glysiinin kanssa, jolloin hajoamistuotteena syntyy metyylihippurinihappoa. Aromaattista hydroksylaatiota tapahtuu ihmisillä vain vähäisissä määrin ja vain 2 % eritetään tätä kautta syntyvänä ksyleneolina virtsaan. Muita metaboliitteja, joita voi löytyä virtsasta, ovat metyylibentsyylialkoholi ja glukuronikonjugaatit. Ihmisillä noin 95 % absorboidusta ksyleenistä eritetään virtsaan ja noin 5 % poistuu muuntumattomana uloshengityksen kautta. Poistuminen suurimmasta osasta kudoksia on nopeaa. Hitaimmin poistuminen tapahtuu lihas- ja rasvakudoksesta (ATSDR 2007).

Ksyleeni on suurissa pitoisuuksissa huumaavasti vaikuttava aine. Eri isomeerien myrkyllisyydessä ei ole havaittu suuria eroja. Jos ksyleenissä on epäpuhtautena bentseeniä, verisairauksien syntyminen on mahdollista. Altistuminen yli 100 ppm:n (435 mg/m³)

ksyleenipitoisuudelle heikensi koeoloissa tutkimushenkilöiden psykofysiologisia suorituksia, muun muassa pidensi reaktioaikoja. Työntekijöillä vastaavat pitoisuudet voivat aiheuttaa väsymystä, tasapainohäiriöitä, päänsärkyä ja huonovointisuutta. Lievää silmien kirvelyn tunnetta voi ilmetä 460 ppm:n (2 000 mg/m³) pitoisuudessa. Hyvin suuret pitoisuudet (yli 2 000 ppm; 8 700 mg/m³) aiheuttavat hengityselinten ärsytystä ja huumautumisen tunnetta. Altistuminen yli 5 000 ppm:n (21 750 mg/m³) pitoisuudelle voi johtaa tajunnan menetykseen ja hengenvaaraan lyhyessäkin ajassa (OVA 2011). Nisäkkäillä ksyleenit vaikuttavat pääasiassa hermostoon altistustavasta riippumatta. Ksyleeni vaikuttaa kaasumaisena erityisesti hengitysteihin sekä korkeina suun kautta saatuna pitoisuuksina maksan ja munuaisten toimintaan ja nisäkkäiden painoon. Lyhytaikaisena altistuksena hengitetty ksyleeni ärsyttää silmiä, ihoa ja limakalvoja alhaisella 221 mg/m³ -pitoisuudella. Lisäksi se voi vaikuttaa hengitykseen ja aiheuttaa lieviä keskushermostovaikutuksia, kuten huimausta ja päänsärkyä (ATSDR 2007).

Pitkäaikainen, toistuva altistuminen ksyleenihöyryille (yli HTP-pitoisuuden) voi aiheuttaa kroonisia aivotoiminnan häiriöitä, joiden oireita ovat esimerkiksi väsyneisyys, päänsärky, muistin ja keskittymiskyvyn heikkeneminen, unihäiriöt sekä ärtyneisyys. Toistuvasta ihokosketuksesta voi syntyä ärsytysihottumaa (OVA 2011). Lieviä oireita, kuten silmien ärsytystä, kurkun kipeytymistä, ahdistuneisuutta, keskittymiskyvyn puutetta ja unohtelua, voi esiintyä jo 61,9 mg/m³ -pitoisuuksilla kroonisen altistumisen seurauksena. Keskushermostotoksisuus johtuu metaboloimattomasta ksyleenistä, joka häiritsee hermosolujen kalvojen toimintaa (ATSDR 2007). Ksyleenin syöpävaarallisuus ihmiselle ei ole arvioitavissa (OVA 2011).

4.8 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi (CAS-numero 7722-84-1, molekyylikaava H₂O₂) ja sen vesiliuokset (yli 70 %) ovat kirkkaita, värittömiä, heikosti happamia nesteitä, joilla on tunnistettava lievästi pistävä haju ja alhainen höyrynpaine (taulukko 4.8). Puhtaana vetyperoksidi on stabiili aine. Kaupallisesti myytäviin liuoksiin lisätään stabilisoivia aineita estämään vetyperoksidin hajoamista. Hajoamisesta aiheutuu voimakasta hapen vapautumista ja lämmön nousua, mikä voi aiheuttaa vaaratilanteen (ECETOC 1992; European Commission 2003).

Vetyperoksidia käytetään lähinnä sellunvalkaisuissa (48 %) ja muiden kemikaalien valmistuksessa (38 %). Loput 15 % Euroopassa kulutetusta vetyperoksidista käytetään erilaisissa sovelluksissa, mukaan lukien tekstiilien valkaisu, ympäristösovellukset, metallien etsaus, sanitaatio, juomaveden desinfiointi, metallipuolijohdesirujen valmistus, aseptisten pakkausten desinfiointi sekä tiettyjen elintarvikkeiden valkaisu. Alle 1–4 % tuotantomäärästä käytetään niin sanottuun henkilökohtaiseen ja kotitalouskäyttöön, kuten hiusten hoitotuotteisiin, pesuaineisiin, hampaiden valkaisuaineisiin, elintarvikkeiden jalostukseen ja desinfiointiaineisiin. Myös kosmetiikka, hammastahnat ja deodorantit sisältävät tai ovat sisältäneet vetyperoksidia (ECETOC 1992; European Commission 2003; HERA 2005).

Taulukko 4.8 Puhtaan vetyperoksidin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia. Käytännössä vetyperoksidia esiintyy hyvin harvoin puhtaana eli 100 % -pitoisuuksina (European Commission 2003).

Ominaisuus	Arvo
Sulamispiste	-0.40–0.43 °C
Kiehumispiste	150–152 °C
Tiheys	1.4425 g/cm ³ (25 °C)
Höyrynpaine	3 hPa (25 °C)
Vesiliukoisuus	Täysin liukeneva
Log K _{OW}	-1.5 (laskennallinen)
pK _a	11,62 (25 °C)
Henryn lain vakio	7,5x10 ⁻⁴ Pa m ³ /mol (20 °C)

Iimaan joutunut vetyperoksidi hajoaa reagoidessaan itsensä kanssa, hydroksyyliiradikaalien vaikutuksesta tai reaktioissa muiden aineiden kanssa (muun muassa siirtymämetallit, rikkidioksidi ja haihtuvat orgaaniset yhdisteet). Vetyperoksidi on yleensä lyhytikäinen, mutta sen puoliintumisajat vaihtelevat suuresti olosuhteista riippuen. Puoliintumisaikaksi on kaupunki-ilmassa saatu noin vuorokausi. Vetyperoksidi hajoaa myös suoraan valon vaikutuksesta, ja sen puoliintumisaikaksi on tällöin arvioitu noin kaksi vuorokautta (European Commission 2003; OVA 2011). Maahan joutunut vetyperoksidi hajoaa helposti maaperässä olevien katalyyttien vaikutuksesta vedeksi, hapeksi ja/tai reaktiiviseksi hydroksyyliiradikaaliksi. Puoliintumisajan on arvioitu olevan korkeintaan kaksitoista tuntia. Pintamaassa vetyperoksidi hajoaa myös fotolyttisesti. Kosteaan maahan tai veteen kaatuessaan vetyperoksidi ei sanottavasti haihdu. Vetyperoksidi ei sitoudu maainekseen, joten se on maaperässä hyvin kulkeutuvaa (European Commission 2003; OVA 2011).

Vetyperoksidi liukenee hyvin veteen. Sen haihtuminen vedestä on hyvin vähäistä. Luonnonvesissä vetyperoksidi hajoaa yleensä varsin nopeasti sekä biologisesti että kemiallisesti. Puoliintumisaikaksi on arvioitu yhdestä kahteen vuorokautta, mutta epäsuotuisissa olosuhteissa hajoaminen voi tapahtua huomattavasti hitaammin (suuri pitoisuus >> 10 mg/l, vähäravinteinen, karu vesistö) (OVA 2011).

Ekotoksikologia

Vetyperoksidin bioakkumulaatiosta ei ole olemassa mitattua kokeellista tietoa. Vetyperoksidi on erittäin reaktiivinen ja lyhytikäinen aine, joten bioakkumulaatio on erittäin epätodennäköistä (European Commission 2003). Vetyperoksidin on todettu olevan myrkyllistä vesieliöille. Sen akuutit LC50-arvot kalalle ovat 16,4–37,4 mg/l (96 h) sekä akuutit EC50-arvot vesikirpulle noin 2,4 mg/l (48 h) ja leville 1,4–4,3 mg/l (72 h) (OVA 2011). Alhaisin krooninen myrkyllisyysarvo 0,1 mg/l (NOEC eli alhaisin vaikutuseton pitoisuus) mitattiin levältä (European Commission 2003).

Voimassa olevien kriteerien perusteella vetyperoksidia ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi aineeksi (OVA 2011).

Toksisuus ihmiselle

Vetyperoksidi läpäisee helposti biologiset kalvot, ja jos sille altistuu suurina pitoisuuksina, se voi päätyä tärkeisiin elimiin tai verisuoniin, jossa katalaasientsyymi hajottaa sitä vapauttaen samalla happikuplia. Nämä pienet kuplat puolestaan voivat aiheuttaa vahinkoa lisäämällä painetta verisuonissa, mikä voi pahimmillaan johtaa veritulppaan ja mahdollisesti keuhkopöhön. Vetyperoksidin erittäin suuren hajoamiskyvyn vuoksi on epätodennäköistä, että vetyperoksidi jakautuisi elimistössä laajasti (European Commission 2003).

Koe-eläimillä suoritetuissa testeissä oraalinen LD50-arvo rotilla vaihteli arvosta 800 mg/kg 70 % H₂O₂ aina yli 5 000 mg/kg 10 % H₂O₂. Ihmisellä on myös raportoitu tapauksia, joissa vetyperoksidiliuosta on nielty, mutta annoksista ei ole tarkkaa tietoa. Tällöin toksisuusmekanismiksi on havaittu veritulppa ja keuhkopöhö. Ihon kautta altistettaessa LD50-arvot koe-eläimillä ovat vaihdelleet välillä 700–5 000 mg/kg 90 % H₂O₂. Vetyperoksidia ei pidetä akuutisti myrkyllisenä ihon kautta tapahtuvassa altistuksessa. Vetyperoksidin myrkyllisyyttä hengityksen välityksellä on tutkittu sekä aerosoleilla (hiiret) että höyryinä (rotat ja hiiret). Kokeilla osoitettiin vetyperoksidin (70 % H₂O₂) aiheuttavan kuolleisuutta alhaisina pitoisuuksina (0,92–2 mg/l). Sen katsottiin johtuvan aineen syövyttävyydestä eikä toksisuudesta (ECETOC 1992; European Commission 2003).

EU-riskinarvioinnin perusteella voidaan sanoa, että vetyperoksidi ärsyttää lievästi ihoa jo 10 %:n vahvuksena. 35 %:n vahvuinen vetyperoksidiliuos on kohtalaisen ärsyttävää ja aiheuttaa viivästyneen epidermaalisen nekroosin, kun taas 50 % vetyperoksidiliuos ärsyttää vakavasti ihoa ja on syövyttävä. Myös suuret höyrypitoisuudet (yli 20 mg/m³) voivat ärsyttää ihoa. Silmien ärsytystä on raportoitu sekä ihmisillä että eläimillä. Silmissä jo niinkin alhaiset vetyperoksidiliuoksen pitoisuudet kuin 5 % ja 10 % voivat aiheuttaa syöpyimisvammoja (European Commission 2003).

OVA-ohjeiden mukaan altistuminen hengitysteitse pienehköille vetyperoksidin höyrypitoisuuksille (3,5–10 mg/m³) aiheuttaa lievää nenän, kurkun ja hengitysteiden ärsytystä. Noin 20 mg/m³ pitoisuudessa on myös havaittu silmien kuivumista, kirvelyä ja punoitusta sekä pistelyä kasvojen iholla. Suuret pitoisuudet vetyperoksidia höyryinä tai sumuna (satoja mg/m³) ärsyttävät erittäin voimakkaasti nenää ja kurkkua. Keuhkopöhön kehittyminen on mahdollista. Tällöin saattaa myös ilmetä voimakkaita keskushermosto-oireita, kuten kouristuksia ja tajuttomuutta (OVA 2011).

Vetyperoksidiliuoksen nieleminen ärsyttää ruokatorvea ja mahalaukkuun aiheuttaen kipua ja oksentelua. Väkevän vetyperoksidin (tai suuren määrän laimeaa vetyperoksidiliuosta) nieleminen voi aiheuttaa tajunnan menetyksen ja jopa kuoleman. Voimakas kasaumuodostus suolistossa tai ruumiinonteloissa voi lähettää happikuplia verenkiertoon. Ne voivat puolestaan estää verenkiertoa paikallisesti suolen seinämässä tai etäämpänä keuhkoissa (OVA 2011).

Vetyperoksidin pitkäaikaisvaikutuksista on vain vähän tutkittua tietoa. EU-riskinarvioinnissa on todettu ihmisen NOAEL (ei havaittuja haitallisia vaikutuksia) -

arvoksi 1,4 mg/m³ hengityksen välityksellä altistuttaessa (European Commission 2003). Vetyperoksidin on todettu olevan mutageenista ja genotoksista useissa erilaisissa in vitro -bakteeri- ja nisäkässolutesteissä (soluviljelmät yms.), kun taas in vivo (eläimillä tehtävät) -kokeissa mutageenisuutta ei ole todettu. Vetyperoksidille altistuminen ei aiheutane syöpävaaraa ihmisille. Kansainvälinen syöpätutkimusjärjestö (IARC) on arvioinut aineen kuuluvan ryhmään 3, eli aineen syöpävaarallisuus ihmiselle ei ole luokiteltavissa (IARC 1999a).

4.9 Akryyliamidi

Akryyliamidi (CAS-numero 79-06-1, molekyylikaava C₃H₅NO) on väritöntä, hajutonta tai valkoista kiteistä ainetta. Kaupallisesti sitä on saatavana joko kiteisenä jauheena tai vesiliuoksina (40-prosenttinen, 50-prosenttinen). Akryyliamidin vesiliuoksissa käytetään polymeroitumisen estämiseksi inhibiittoria, esimerkiksi kupari-ioneja (25–30 ppm) ja ilmaa. Akryyliamidin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.9.

Akryyliamidi on vesiliuoksissa huomattavasti reaktiivisempi ja alttiimpi polymeroitumaan kuin kiinteässä muodossa, joten vesiliuokset täytyy stabiloida lisäämällä niihin inhibiittoria. Happojen kanssa reagoidessaan akryyliamidi voi hajota ammoniumsuoloiksi ja akryylihapoksi; emästen kanssa reagoidessa syntyy ammoniakkaa. Aine reagoi spontaanisti hydroksyyli-, amino- ja sulfhydryyliryhmiä sisältävien yhdisteiden kanssa. Akryyliamidin vesiliuos on yhteensopimaton hapettavien ja pelkistävien aineiden, happojen, emästen, kupari-iona saostavien aineiden sekä metallien (raudan, kuparin, alumiinin, sinkin, nikkelin ja messingin) kanssa (OVA 2011).

Akryyliamidia käytetään pääasiassa polyakryyliamidien tuotannossa, joita käytetään muun muassa apuaineena hienojakoisten kiinteiden aineiden erotuksessa jäte- ja talousvesistä sekä paperin valmistuksessa retentio- ja suotautumisapuaineina. Laboratorioissa akryyliamidia käytetään polyakryyliamidigeelin valmistamiseen. Öljyntuotannossa akryyliamidia käytetään öljyn virtausnopeuden säätelyyn pumpattaessa öljyä kaivosta. Akryyliamidia ja polyakryyliamidia käytetään myös väriaineiden, orgaanisten kemikaalien, piilolinssien, kosmetiikan, tekstiilien ja jopa sokerintuotannossa. Lisäksi sitä käytetään maan stabilointiin esimerkiksi tunnelien rakentamisen yhteydessä (ATSDR 2012).

Taulukko 4.9 Akryyliamidin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (ATSDR 2012, jossa on viitattu lukuisiin muihin lähteisiin).

Muuttuja	Arvo
Molekyylipaino	71,08 g/mol
Sulamispiste	84,5 °C
Kiehumispiste	192,6 °C
Tiheys	1,122 kg/l
Vesiliukoisuus	3.711x10 ⁵ mg/L
Höyrynpaine	0,9 Pa
K _{OC}	ei tietoa
log K _{OW}	-0,67

Akryyliamidia voi päästä ympäristöön polyakryyliamidien tuotannon ja käytön yhteydessä. Polyakryyliamidin jäännösmonomeeri voi aiheuttaa juomaveden saastumista. Akryyliamidia ei pidetä kovin pysyvänä, mutta se on herkästi liikkuvaa sekä maaperässä että vedessä. Akryyliamidi kuitenkin hajoaa herkästi mikrobien vaikutuksesta molemmissa ympäristöissä. Entsyymien katalysoima hydrolyysi on pääasiallinen mikrobien hajottamistapa, jolla akryyliamidia poistuu maaperästä (ATSDR 2012). Akryyliamidi hydrolysoituu sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa, jolloin vapautuu ammoniumioneja (NH₄⁺). Ilmakehässä akryyliamidi hajoaa valokemiallisesti hydroksyyliiradikaalien ja otsonin vaikutuksesta. Sen puoliintumisaikaksi on arvioitu 12 tuntia. Myös vedessä mikrobit hajottavat akryyliamidin nopeasti puoliintumisajan ollessa muutamia päiviä (ATSDR 2012).

Jos akryyliamidia vuotaa maahan, se ei sitoudu maaperän orgaaniseen ainekseen vaan kulkeutuu nopeasti pohjaveteen saakka, jossa sen liikkuvuus on edelleen suurta (ATSDR 2012; NICNAS 2002). Akryyliamidin liikkuvuus on suurempaa hiekkaisilla mailla kuin savimailla. Akryyliamidin ei oleteta haihtuvan maanpinnalta tai vedestä (ATSDR 2012).

Ekotoksikologia

Akryyliamidin ei oleteta kertyvän merkittävästi eliöihin (ATSDR 2012). Tutkittu tieto osoittaa, että akryyliamidi on kohtalaisen myrkyllistä vesikasveille (alhaisin EC₅₀-arvo on 33,8 mg/l) sekä eliöille (alhaisin EC₅₀-arvo vesikirpulla on 98 mg/l ja kaloilla 85 mg/l) (NICNAS 2002). OVA-ohjeen mukaan akuutit LC₅₀-arvot kalalle ovat 100–180 mg/l (96 h), ja levän EC₅₀-arvoksi 50-prosenttisella akryyliamidiliuoksella on saatu 68 mg/l (72 h). Akryyliamidin ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon (OVA 2011). Voimassa olevien kriteerien perusteella akryyliamidia ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi aineeksi.

Toksisuus ihmisille

Akryyliamidia on tutkittu runsaasti, kun sitä havaittiin esiintyvän elintarvikkeissa, joita oli kuumennettu korkeissa lämpötiloissa (ATSDR 2012; EPA 2010). Altistumistavasta riippumatta akryyliamidi leviää tehokkaasti elimistössä jakautuen muun muassa lihaksiin, sisäelimiin ja vereen. Eläimillä tehdyissä kokeissa 14–61 % iholle roiskuneesta akryyliamidista imeytyi elimistöön, ja ihmisen iholta imeytymisen on mitattu olevan 27–33 %. Akryyliamidi muuntuu elimistössä pääasiassa sytokromi P450 -entsyymin vaikutuksesta glysidiamiidiksi, mutta eri lajien välillä esiintyy eroja akryyliamidin metaboloinnissa. Akuuttien toksisuustestien perusteella LD₅₀-arvot suun kautta altistettaessa ovat hiirellä, rotalla, ja kaneilla olleet 100–150 mg/kg (JIFSAN/NCFST 2002).

OVA-ohjeiden mukaan akryyliamidipöly, vesiliuoksen roiskeet ja sumu ärsyttävät silmiä, limakalvoja ja lievässä määrin myös ihoa. Laajalle ihoalueelle levinnyt roiske voi imeytyessään aiheuttaa myrkytyksen. Työperäinen altistuminen tapahtuu pääasiallisesti ihon kautta. Voimakkaan, äkillisen altistumisen keskushermostoperäisiä oireita ovat väsyneisyys, huimaus, vapina, hajamielisyys, heikentynyt muisti ja epänormaali käytös. Keskushermoston lisäksi akryyliamidi voi vahingoittaa myös maksaa ja munuaisia. Oi-

reet voivat ilmetä vasta muutamien päivien kuluttua altistumisesta. Vakavasta myrkytyksestä voi seurata pysyviä keskushermostovaurioita (OVA 2011).

Toistuva altistuminen aiheuttaa toiminnallisia häiriöitä sekä ääreishermostossa että keskushermostossa, ja vauriot voivat olla palautumattomia. Oireina ovat puutumisen, pistely ja heikkous käsissä ja jaloissa, horjuva käynti, väsyneisyys, vapina, huimaus, sekaavuus, hajamielisyys, epäselvä puhe, epänormaali käytös ja painonmenetykset. Akryyliamidi voi toistuvassa altistumisessa vaurioittaa myös maksaa ja munuaisia. Ihovaikutuksia ovat punoitus, rakkuloiden muodostuminen ja ihon kuoriutuminen etenkin käsissä ja jaloissa. Toksisia vaikutuksia ääreishermostossa ja lisääntymistoksisuutta on havaittu eläinkokeissa päivittäisillä annoksilla, jotka ovat olleet 1–5 mg/painokilo (OVA 2011). Eläinkokeiden perusteella yksi kerta-annos 100–200 mg/kg:n pitoisuudella suun kautta annosteltuna riittää kliinisten keskushermosto-oireiden esiintymiseen, mutta tätä alemmat annostasot vaativat useampia altistumiskertoja. Histopatologisten tulosten perusteella akryyliamidi aiheuttaa ääreishermoston tuhoutumista annostasolla 1 mg/kg/vuorokaudessa 3 kuukauden ajan, mutta nämä muutokset olivat palautuvia, kun altistus lopetettiin (ATSDR 2012; EPA 2010).

Akryyliamidi on eläinkokeissa mutageeninen ja karsinogeeninen. Kansainvälinen syöpätutkimusjärjestö (IARC) on arvioinut koe-eläintutkimusten perusteella akryyliamidin todennäköisesti ihmiselle syöpää aiheuttavaksi aineeksi (ryhmä 2A). Akryyliamidi on Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1272/2008:n aineluettelossa luokiteltu kategoriaan 1B kuuluvaksi syöpää aiheuttavaksi aineeksi (Carc. 1B). Kategorian 1B aineisiin tulee suhtautua niin kuin ne olisivat ihmiselle syöpää aiheuttavia (OVA 2011). Useimmat tutkimukset ihmisillä eivät ole osoittaneet kohonnutta syöpäriskiä, mutta riskin arvellaan kohonneen tietyissä tapauksissa myös ihmisellä. Syöpävaarallisuus on osoitettu lähinnä koe-eläin- ja solututkimuksilla, joiden perusteella myös EPA on luokitellut akryyliamidin mahdollisesti ihmiselle syöpävaaralliseksi kemikaaliksi (ATSDR 2012, EPA 2010).

Akryyliamidi on Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1272/2008:n aineluettelossa luokiteltu mutageenisuudeltaan kategoriaan 1B kuuluvaksi (Muta. 1B). Kategorian 1B aineisiin tulee suhtautua niin kuin ne aiheuttaisivat periytyviä mutaatioita ihmisen sukusoluissa (OVA 2011). Useimmat koe-eläintutkimukset eivät osoittaneet minkäänlaisia kehityshäiriöitä jälkeläisissä, kun emoja altistettiin haitattomille annostasoille akryyliamidia raskauden aikana. On kuitenkin olemassa todisteita siitä, että melko alhaiset suun kautta saadut annokset (4–25 mg/kg/vrk) voivat vaikuttaa jälkeläisten motoriseen kehitykseen, oppimiskykyyn ja motivaatioon (ATSDR 2012).

Akryyliamidi on Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1272/2008:n aineluettelossa luokiteltu kategoriaan 2 kuuluvaksi lisääntymiselle vaaralliseksi aineeksi (Repr. 2). Kategorian 2 aineiden epäillään voivan vähentää hedelmällisyyttä ja/tai aiheuttavan kehityshäiriöitä ihmiselle (OVA 2011). Kehityshäiriöitä on osoitettu muun muassa rotilla annostasoilla 3–60 mg/kg/vrk. Akryyliamidin on koe-eläimillä havaittu vaikuttavan alentavasti erityisesti urosten sperman laatuun toistuvilla 3–5 mg/kg/vrk annostasoilla (ATSDR 2012; EPA 2010).

4.10 Kloorietikkahappo

Kloorietikkahappo tai monokloorietikkahappo (CAS-numero 79-11-8; molekyylikaava $C_2H_3ClO_2$) on väritöntä kiteistä ainetta, jolla on pistävä etikkamainen haju. Kloorietikkahappo on hygroskooppista eli se imee itseensä kosteutta ilmasta. Suomessa kuljetaan ja varastoidaan kloorietikkahappoa 80 %:n vesiliuoksena. Suuren vesiliukoisuuden lisäksi (taulukko 4.10) kloorietikkahappo liukenee hyvin myös asetoniin, etanoliin, metanoliin, dietyylieetteriin, bentseeniin, kloroformiin, rikkihiileen ja dikloorimetaaniin (ECB JRC 2005; NRC 2009; OVA 2011). Kloorietikkahappo on yleensä stabiili. Sen vesiliuos on vahva syövyttävä happo (kloorietikkahapon pKa on 2,85), joka reagoi kii-vaasti emästen sekä myös voimakkaiden hapettimien, voimakkaiden pelkistimien ja reaktiivisten metallien kanssa aiheuttaen palo- ja räjähdysvaaran. Kloorietikkahappo syövyttää valurautaa, terästä (hieman myös ruostumatonta terästä), kuparia, messinkiä, alumiinia, hopeaa ja lyijyä. Aine on palavaa ja voi syttyä kuumennuttuaan. Kloorietikkahapon pöly voi tietyissä olosuhteissa räjähtää kipinän tai liekin vaikutuksesta. Kloorietikkahapposäiliö voi repeytyä tulipalon kuumentamana. Tulipalossa muodostuu hajoamistuotteina myrkyllisiä ja syövyttäviä kaasuja, kuten kloorivetyä ja formaldehydiä (OVA 2011).

Kloorietikkahappoa tuotetaan klooraamalla etikkahappoa tai hydrolysoimalla trikloorietyleeni rikkihapon avulla (NRC 2009). Suomessa kloorietikkahappoa käytetään etenkin CMC:n (karboksimeetyyliselluloosa) valmistuksessa. Kloorietikkahappo on myös aineosana joissakin maalienpoistoaineissa, muoveissa, kosmetiikassa ja lääkeaineiden synteeseissä. Kloorietikkahappoa käytetään kasvinsuojelukemikaalien ja pinta-aktiivisten puhdistusaineiden valmistuksessa, raaka-aineena tioglykolaattien valmistuksessa sekä laboratoriokemikaalina (ECB JRC 2005; NRC 2009; OVA 2011). Lisäksi kloorietikkahappoa käytetään torjunta-aineissa (esim. 2,4-D ja MCPA) sekä estereiden ja amidien valmistuksessa (ECB JRC 2005).

Taulukko 4.10 Kloorietikkahapon fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (ECB JRC 2005; NRC 2009).

Muuttuja	Arvo
Molekyylipaino	94,5 g/mol
Sulamispiste	61,5–62,3 °C, 120 °C
Kiehumispiste	189 °C (1,013 hPa)
Tiheys	1,580 kg/m ³ (20 °C)
Vesiliukoisuus	4 210 g/l (20 °C)
Höyrynpaine	<1 hPa (20 °C) kiteinen, 10 hPa vesiliuos
log P _{ow}	≤0,2

Etikkahapon pKa on 2,85, ja se esiintyykin maahan joutuessaan ympäristössä normaalisti tavattavissa pH-lukemissa täysin ionisoituneena. Etikkahapon haihtuminen pintamaasta on epätodennäköistä. Kloorietikkahappo ei sitoudu maa-ainekseen, joten se on hyvin kulkeutuvaa ja voi joutua pohjaveteen. Kloorietikkahappo on erittäin vesiliukoista ja vedessä täysin ionisoituneena. Sen haihtuminen vedestä on epätodennäköistä (OVA 2011).

Ilmassa kloorietikkahappo hydrolysoituu hyvin hitaasti. Suoraa valohajoamista ei arvioida tapahtuvan, sillä kemikaali ei absorboi itseensä UV-säteilyä yli 290 nm:n aallonpituudella. Valohapettumisesta johtuvan hajoamisen puoliintumisajan on kloorietikkahapolla arvioitu olevan 58 vuorokautta. Kloorietikkahappo voi sataa ilmasta takaisin maahan. Sen on arvioitu kestävän noin 10 päivää. Myös kuivalaskeuma on mahdollista (ECB JRC 2005).

Kloorietikkahappo hajoaa biologisesti aerobisissa olosuhteissa. Puoliintumisajaksi on saatu alle kuukausi (OVA 2011). Useiden standardoitujen biohajoavuustestien perusteella kloorietikkahappo on nopeasti hajoava. Sen puoliintumisajaksi on arvioitu 0,029 päivää. Pintavesissä kloorietikkahapon katsotaan olevan helposti biohajoava, ja sen puoliintumisajaksi on määritetty 15 päivää, jota voi hyödyntää paikallisen altistumisen arvioinnissa. Biohajoaminen maaperässä on myös nopeaa, ja puoliintumisajaksi on määritetty 3–30 päivää (ECB JRC 2005). Myös biologisen hapenkulutuksen (BOD 65%/21 vrk) perusteella kloorietikkahappo on biologisesti nopeasti hajoavaa (OVA 2011).

Ekotoksikologia

Kalojen ja vesikirppujen akuutit EC50-arvot ja krooniset NOEC-arvot vaihtelevat neutralisoidussa väliaineessa välillä 10–1 000 mg/l (ECB JRC 2005). OVA-ohjeiden mukaan kloorietikkahappo on erittäin myrkyllistä vesieliöille. Sen akuutit LC50-arvot kalalle ovat 145–370 mg/l (96 h) ja EC50-arvot vesikirpulle 75–180 mg/l (24 tai 48 h). Levillä akuutit toksisuusarvot ovat yhtä lukuun ottamatta kaikki alle 1 mg/l, ja EC50-arvot vaihtelevat välillä 0,025–0,033 mg/l (72 h) (ECB JRC 2005; OVA 2011). Alhaisin leviltä mitattu krooninen NOEC-arvo on vain 5,8 µg/l. Tämän perusteella voidaan laskea pitoisuus, jolla toksisia vaikutuksia ei pitäisi esiintyä luonnossa, ja se on (turvakerroimen ollessa 10) vain 0,58 µg/l (ECB JRC 2005). Kloorihappo ei kerry ravintoketjussa. Voimassa olevien kriteerien perusteella kloorietikkahappo on luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi. Perusteena luokitukselle on kloorietikkahapon myrkyllisyys vesieliöille.

Toksisuus ihmiselle

Kloorietikkahappo on vahva happo (pKa, 2,85), ja näin ollen se laimeampina liuoksina aiheuttaa silmien ja ihon ärsytystä. Vahvempina pitoisuuksina se aiheuttaa ihoon rakkuloita ja syöpymisvammoja. Silmiin joutuneena kloorietikkahappo voi aiheuttaa vakavia vammoja ja johtaa jopa sokeuteen (ECB JRC 2005).

OVA-ohjeen perusteella kloorietikkahappo on myrkyllinen ja syövyttävä aine. Se imeytyy elimistöön hengitysteitse, iholta ja nieltynä. Kloorietikkahappopölyn hengittäminen aiheuttaa ärsytystä nenässä, kurkkukipua, yskää ja hengitysvaikeuksia. Kloorietikkahappo imeytyy nopeasti ihon läpi aiheuttaen myrkytysoireita ja jopa kuoleman. Oireet saattavat ilmetä viivästyneinä. Kloorihapon systeeminen toksisuus johtuu glykolyyttisen aineenvaihdunnan ja trikarboksyylikierron entsyymitoiminnan estymisestä. Tämä metabolin häiriö vahingoittaa sisäelimiä, joilla on korkea energiantarve, kuten sydäntä, keskushermostoa (CNS) ja lihaksia. Häiriö johtaa myös metabolisen asidoosin takia maitohapon ja sitruunahapon kerääntymiseen kehossa (ECB JRC 2005). Oireisiin kuuluvat pahoinvointi, oksentelu, keskushermoston lamaantuminen, kouristukset, sydämen

rytmihäiriöt ja kooma. Useissa tapauksissa potilaalle on kehittynyt vakava elimistön happamoituminen, verenkiertoelimistön ja munuaisten vajaatoiminta sekä aivoödeema johtuen kuolemaan tunneissa tai muutaman vuorokauden kuluessa (OVA 2011).

Kloorietikkahappo on aiheuttanut useita vakavia myrkytyksiä. Kuolemaan johtaneissa tapauksissa altistuminen on yleensä tapahtunut ihon kautta, jolloin kloorietikkahapporoiskeet ovat peittäneet 5–30 % ihon pinta-alasta (vähintään molemman kädet ja ranheet). Kuolemaan johtanut annos eläinkokeissa (kaniini) ihon kautta altistuttaessa on ollut noin 400 mg/kg. Nieltyinä kloorietikkahappo aiheuttaa oksentelua, mahakipua, mahasuolikanavan syövytysvammoja ja pahimmassa tapauksessa kuoleman. Noin 100 mg/kg annos on aiheuttanut kuoleman eläinkokeissa (rotta) (OVA 2011).

Koe-eläimillä tehtyjen tutkimusten perusteella toistuva altistuminen kloorietikkahapolle aiheuttaa muutoksia nenän limakalvoissa, kasvun hidastumista sekä alentunutta eloonjäämiskykyä. Rotilla vaikutuksettomaksi pitoisuudeksi on saatu 3,5 mg/kg/vrk (ECB JRC 2005). Ihmisellä toistuva tai pitkäaikainen altistuminen kloorietikkahapolle voi aiheuttaa iholla punoitusta, ihon kuivumista ja ihotulehdusta (OVA 2011). Kloorietikkahapon ei ole todettu olevan syöpää aiheuttava, aiheuttavan muutoksia perimään tai häiritsevän yksilönkehitystä (ECB JRC 2005; NRC 2009).

5 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämä raportti on tehty osana Kymenlaakson ammattikorkeakoulun hallinnoiman NELIn (North European Logistics Institute) esiselvitystä vaarallisten aineiden tunnistamisesta konttiliikenteessä. Tässä Turun yliopiston merenkulkualan koulutus- ja tutkimuskeskukseen Kotkassa toimivan Merenkulun logistiikan tutkimus -yksikön tekemässä selvityksessä on tutkittu kansallista satamaliikenteen PortNet-järjestelmää hyödyntäen, mitä pakattuina kuljetettavia vaarallisia aineita ja kuinka suuria määriä Suomen satamissa käsitellään. PortNet-analyysin tulosten pohjalta tutkimuksessa on selvitetty Suomen satamissa eniten käsiteltyjen, pakattuina kuljetettavien vaarallisten aineiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta.

Tutkimuksessa tehdyn PortNet-analyysin perusteella pakattuja vaarallisia aineita käsiteltiin 16:ssa Suomen satamassa vuonna 2012. Käsiteltyjen aineiden kokonaismäärä oli noin 820 000 tonnia, josta viennin osuus oli 53 % ja tuonnin 47 %. Tarkasteltaessa käsiteltyjen aineiden tonnimääriä IMDG-luokittain voidaan havaita, että eniten pakattuina vaarallisina aineina kuljetettiin luokan 3 palavia nesteitä, joiden tonnimääräinen osuus kokonaismäärästä oli noin 31 %. Seuraavaksi eniten kuljetettiin luokan 9 muita vaarallisia aineita ja esineitä, joiden osuus oli noin 25 %. Myös luokan 8 syövyttäviä aineita kuljetettiin varsin paljon (23 %:n osuus). Muiden IMDG-luokkien osuus oli alle 10 %.

Suomen satamissa käsiteltiin vuonna 2012 kaiken kaikkiaan noin 1 020 erilaista, pakattuina kuljetettavaa vaarallista ainetta. Yli 10 000 tonnia käsiteltyjä aineita oli yhteensä 16, 1 000–10 000 tonnia käsiteltyjä aineita 84, 100–1 000 tonnia käsiteltyjä aineita 148 ja alle 100 tonnia käsiteltyjä aineita noin 770. Eniten käsiteltyjen aineiden joukossa on paljon aineyhdisteitä ja tarkemmin määrittelemättömiä aineita eikä niinkään varsinaisia yksittäisiä vaarallisia aineita. Eniten käsiteltyjä tuote-, tavara- tai aineryhmiä ovat kiinteässä ja nestemäisessä ympäristölle vaarallinen aine n.o.s, maali tai maalien kaltaiset aineet, polymeeripelletit, hartsiliuos, kohotetussa lämpötilassa oleva neste n.o.s. ja nikkelimetallihydridiakut. Näitä kaikkia käsiteltiin Suomen satamissa yli 20 000 tonnia vuonna 2012. Varsinaisista yksittäisistä vaarallisista aineista eniten käsiteltyjä olivat muurahaishappo, vetyperoksidin vesiliuos, natriumkloraatti, ammoniumnitraatti, fenoli ja kloorietikkahappoliuos. Näitä kaikkia käsiteltiin yli 10 000 tonnia tarkasteluvuotena. On syytä huomata, että pakattuja vaarallisia aineita voi olla myös konteissa, joissa niitä ei ole ilmoitettu olevan.

Tonnimäärässä mitattuna noin 52 % Suomen satamissa vuonna 2012 käsitellyistä pakatuista vaarallisista aineista tuotiin satamiin tai vietiin satamista ro-ro-aluksilla, 27 % matkustaja-autolautoilla, 14 % konttialuksilla ja 8 % kuivalastialuksilla. Muiden alustyyppien osuus oli hyvin marginaalinen. Kuljetusyksiköistä eniten tonnimäärässä mitattuna käytettiin kontteja (noin 41 % kokonaislastimäärästä), kuorma-autoa/pakettiautoa (33 %) ja perävaunuja (16 %). Muiden kuljetusvälineiden osuus oli noin 2 % kokonaislastimäärästä. Sellaisten kuljetusten, joiden kuljetusyksiköstä ei ollut tietoa, osuus oli 8 % kokonaislastimäärästä.

PortNet-analyysin tulosten pohjalta valittiin kymmenen ainetta, joiden vaaraominaisuuksia sekä ihmisten että ympäristön kannalta tarkasteltiin tarkemmin. Tarkoituksena

oli ottaa tarkasteluun kymmenen Suomen satamissa yleisimmin käsiteltyä pakattua vaarallista ainetta. Eniten käsiteltyjen aineiden joukossa oli kuitenkin paljon aineyhdisteitä ja tarkemmin määrittelemättömiä aineita, joiden vaarallisuuden arviointi on hyvin vaikeaa, sillä niiden koostumus voi vaihdella hyvin paljon saman YK-numeron sisällä tai vaihtoehtoisesti niiden tarkempi koostumus on kokonaan tuntematon (esim. n.o.s.-merkityt aineet). Tämän vuoksi tarkasteluun valittiin, tieteellistä harkintaa käyttäen, eniten kuljetettavia vaarallisia yksittäisiä kemikaaleja. Tarkasteluun valitut kemikaalit olivat muurahaishappo, vetyperoksidi, natriumkloraaatti, kloorietikkahappo, fenoli, akryyliamidiliuos, ksyleenit, akryylinitriili, tolueneeni ja epikloorihydriini. Myös etanolia ja metanolia kuljetetaan suuria määriä, mutta niitä voi pitää suhteellisen vaarattomina aineina.

Tutkimuksessa kootut kuvaukset 10 kemikaalin haitallisuudesta ympäristölle ja vaarallisuudesta ihmisille toimivat lähinnä esimerkkeinä siitä, minkälaisia pakattuina kuljetettavia kemikaaleja Suomen satamissa käsitellään. Pelkästään jo näiden 10 tutkitun kemikaalin vaaraominaisuudet vaihtelevat hyvin paljon, ja täten ne muodostavat hyvin erilaisen riskin ympäristölle ja ihmisille. Ympäristölle haitallisimpia kemikaaleja ovat ympäristökohtaloltaan maaperässä tai vedessä helposti kulkeutuvat, eliöihin helposti kertyvät, ravintoketjussa rikastuvat ja pysyvät yhdisteet, jotka aiheuttavat akuutteja ja kroonisia toksisuusvaikutuksia varsinkin vesieliöille alhaisina pitoisuuksina. Tutkituista kemikaaleista ympäristölle haitallisimpia ovat fenoli, kloorietikkahappo ja akryyliamidiliuos.

Ihmiselle vaarallisimpia kemikaaleja ovat syövyttävät, reaktiiviset ja myrkylliset kemikaalit, joille kemikaalista ja tilanteesta riippuen voidaan altistua hengityksen tai esimerkiksi ihoroiskeiden kautta. Osa kemikaaleista voi aiheuttaa myös syttymis- tai räjähdysvaaran. Lähes kaikki 10 tutkittua kemikaalia muodostavat onnettomuustilanteessa riskin ihmisten terveydelle joko syövyttävyytensä, reaktiivisuutensa tai myrkyllisyytensä vuoksi. Osa kemikaaleista voi aiheuttaa ihmisille myös kroonisia haittoja, kuten kohonnutta syöpäriskiä tai muutoksia perimässä, joko suurina kerta-annoksina tai pieninä toistuvina pitoisuuksina.

Tutkimuksessa tehdyn PortNet-analyysin tulokset osoittavat, että Suomen satamissa joko käsitellään varsin vähän ympäristön kannalta myrkyllisimpiä kemikaaleja, kuten erilaisia torjunta-aineita, tai ne kuuluvat ei tarkemmin määriteltyihin ryhmiin esimerkiksi ympäristölle vaaralliset kemikaalit (n.o.s). Onnettomuusriski on kuitenkin suurin eniten kuljetettavilla kemikaaleilla. Eri aineilla on myös erilaiset kuljetusvaatimukset (pakkausten koot ja tyypit), jotka vaikuttavat aineiden aiheuttamaan riskiin. Suomessa on käytössä toimiva OVA-ohjeistus, joka osaltaan auttaa toimimaan oikein vaarallisten aineiden kuljetuksiin liittyvissä riskitilanteissa.

Tutkimuksen tulosten perusteella Suomen satamissa käsitellään yli tuhatta erilaista vaarallista ainetta, ja osa näistäkin on kemikaaliluokkia eli ei-spesifisesti määriteltyjä (n.o.s.) aine- tai tuoteryhmiä. Kemikaalien erilaisuus ja suuri lukumäärä tekevät niistä vaikeasti hallittavissa olevan riskitekijän. Irtolastikuljetuksista poiketen pakattuja vaarallisia aineita kuljetetaan yhdessä ei-vaarallisten lastien kanssa. Kuljetettaessa vaarallisia aineita muun lastin joukossa onkin noudatettava erityistä varovaisuutta, koska kemikaalien ja kemikaaleja sisältävien kuljetusyksiköiden tunnistaminen muun lastin joukos-

ta voi olla haasteellista. Onkin mahdollista, että esimerkiksi konttia avaava logistiikka-työntekijä voi altistua kuljetusyksikössä olevasta rikkoutuneesta pakkauksesta vuotaneelle vaaralliselle aineelle. On myös huomattava, että samassa kuljetusyksikössä voi olla useita erilaisia pakattuja kemikaaleja, jotka voivat sekoittuessaan muodostaa merkittävän riskitekijän erityisesti ihmisten turvallisuudelle. Asiaa ei helpota yhtään se, että kemikaalien puutteellinen merkitseminen kuljetusasiakirjoihin ja kuljetusyksiköihin tai jopa merkintöjen puuttuminen kokonaan ovat valitettavan yleisiä ongelmia vaarallisten aineiden kuljetuksissa. Yksi oleellinen ero pakattujen vaarallisten aineiden kuljetusten ja niiden bulkkikuljetusten välillä on, että samassa aluksessa pakattujen vaarallisten aineiden kanssa voi olla myös suuri määrä matkustajia (esim. ro-ro-alukset), mikä lisää ihmisten turvallisuudelle aiheutuvaa riskiä. Yleisesti ottaen voidaan sanoa, että pakatuista kemikaaleista aiheutuu pienehköissä vuototilanteissa suurempi uhka ihmisen terveydelle kuin ympäristölle, kun taas irtolastikuljetuksissa tapahtuvien onnettomuuksien yhteydessä vuotaneen aineen määrä on yleensä suurempi ja näin ollen myös ympäristölle koituva uhka voi olla suuri.

LÄHTEET

- Aronson, D., Citra, M., Shuler, K., Printup, H., & Howard, P.H. 1998. *Aerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Environmental Media: A Summary of Field and Laboratory Studies*. Prepared for U.S. EPA, Athens, GA.
- Atkinson, R. 1989. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J Phys Chem Ref Data*,. Monograph No. 1, 246 p.
- Atkinson, R. 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmos. Environ.* 24A: 1–41.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Fitz, D.R., Winer, A.M. & Pitts, J.N. 1982. Rate constants for the gas sphere reactions of O₃ with selected organics at 296°K. *International journal of chemical kinetics*, 14: 13–18.
- ATSDR 2008. Toxicological profile for phenol. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR 2007. Toxicological profile for xylene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 385 p.
- ATSDR 2012. Toxicological profile for acrylamide. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 350 p.
- Bassetti, W. H. C., Yu, M.-H. & Strauss, S. 2004. *Environmental Toxicology*. CRC Press. 177 p.
- Bell Bay Pulp Mill Project 2007: Review of the Toxicity and Fate of Chlorate in the Effluent Discharge. EnviroGulf Consulting.
- Benville, P.E. & Korn S. 1977. The acute toxicity of six monocyclic aromatic crude oil components to striped bass (*Morone saxatilis*) and bay shrimp (*Crago franciscorum*). *Calif. Fish Game*, 63(4): 204–209.
- Black, J.A., Birge, W.E., McDonnell, W.E., Westerman, A.G., Ramey, B.A. & Bruser, D.M. 1982. The aquatic toxicity of organic compounds to embryo-larval stages of fish and amphibians. Research report no 133, University of Kentucky, Water Resources Institute, Lexington, Kentucky.
- Bunce, N.J. 1996. Atmospheric properties of substances on the Priority Substances List #2 (PSL2). Report to Environment Canada. Guelph, Ontario, University of Guelph.
- Burgess, K. 2006. Of critical concern. *Seatrade* (May–June).
- Canada 2008. Draft screening assessment for Oxirane, (Chloromethyl)- (epichlorohydrin).

CEPA 2000. Canadian Environmental Protection Act Priority substances list assessment report. Phenol. Minister of Supply and Services.

CEPA 1992. Canadian Environmental Protection Act Priority Substances List. Assessment Report No.4. Toluene. Government of Canada, Health and welfare Canada, Environment Canada.

CEPA 1993. Canadian Environmental Protection Act Priority substances list assessment report: Xylenes. Minister of Supply and Services.

Chemicaland21 2013. Formic acid. Saatavissa: <http://www.chemicaland21.com> (viitattu 4.6.2013).

Davis, J.W. & Madsen, S. 1996. Factors affecting the biodegradation of toluene in soil. *Chemosphere*, 33: 107–130.

Donald, J.M., Hooper, K. & Hopenhayn-Rich, C. 1991. Reproductive and developmental toxicity of toluene: A review. *Environmental Health Perspectives* 94: 237–244.

EC 2000. Risk assessment of acrylonitrile CAS no. 107-13-1 EINECS no. 203-466-5. Final draft March 2000 prepared by the Hazardous Substances Assessment Unit of the Health and Safety Authority, Dublin, for the European Community.

ECB JRC 2005. Summary Risk Assessment Report. Monochloroacetic acid. Final report, 2005, The Netherlands. 32 p.

ECETOC 1992. Joint Assessment of Commodity Chemicals No. 22. Hydrogen Peroxide (CAS:7722-84-1). Brussels 1992. 150 p.

ECHA 2013. Formic acid. Saatavissa: http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9d82e8c5-65e9-3179-e044-00144f67d249/AGGR-62dfa053-f7ce-44f9-a3c5-57760ca19464_DISS-9d82e8c5-65e9-3179-e044-00144f67d249.html#section_1.1 (viitattu 4.6.2013).

Eka Chemicals, Akzo Nobel 2005. Certified Environmental Product Declaration (EPD) for Sodium chlorate (NaClO₃).

Ellis, J. 2010. Undeclared Dangerous Goods – Risk implications from maritime Transport. *WMU Journal of Maritime Affairs* vol 9(1): 5–7.

EPA 2010. Toxicological review of acrylamide (CAS No. 79-06-1). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.

ESIS 2007. European Chemical Information System. Internet Version 4.60. Saatavissa: <http://ecb.jrc.it/esis> (viitattu vuonna 2009).

European Commission 2003. EUR 20844 EN European Union Risk Assessment Report: hydrogen peroxide, Volume 38. Editors: S.J. Munn, R. Allanou, K. Aschberger, F. Berthault, J. de Bruijn, C. Musset, S. O'Connor, S. Pakalin, A. Paya-Perez, G. Pellegrini, S. Scheer, S. Vegro. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 246 p.

EXTOXNET 2000. Extension Toxicology Network Pesticide Information Profiles. Sodium Chlorate. Saatavissa: <http://extoxnet.orst.edu/pips/sodiumch.htm> (viitattu 4.6.2013).

Finlex 2005. Laki vaarallisten aineiden kuljetuksesta. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1994/19940719> (viitattu 4.6.2013).

Galassi, S., Mingazzini, M., Vigano, L., Cesareo, D. & Tosato, M.L. 1988. Approaches to Modeling Toxic Responses of Aquatic Organisms to Aromatic Hydrocarbons. *Ecotoxic. envir. Saf.* 16: 158–169.

Gibson, D.T. & Subramanian, V. 1984. Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. In *Microbial Degradation of Organic Compounds* ed. Gibson, D.T. pp. 181–252. New York: Marcel Dekker.

Grosjean, D. 1990. Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 3. Unsaturated aliphatics: Acrolein, acrylonitrile, maleic anhydride. *Journal of the Air and Waste Management Association* 40: 1664–1668.

Grosjean, D. 2003. Atmospheric fate of toxic aromatic compounds. *The Science of The Total Environment*, 100: 367–414.

HERA 2005. Hydrogen Peroxide CAS No: 7722-84-1. Edition 1.0 April 2005. Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaning products.

Herman, D.C., Mayfield, C.I. & Inniss, W.E. 1991. The relationship between toxicity and bioconcentration of volatile hydrocarbons by the algae *Selenastrum capricornutum*. *Chemosphere*, 22: 665–676.

Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.F., Meylan, W.M. & Michalenko, E.M. 1991. *Handbook of environmental degradation rates*, Lewis Publication Inc. Michigan.

HSDB 2013. Hazardous Substances Data Bank. Saatavissa: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> (viitattu 4.6.2013).

Huff, J. 1990. Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of toluene (CAS No. 108-88-3) in F33/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). NTP TR 371, NIH publication No. 90-2826. National Toxicology Program. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, Research Triangle Park, North Carolina.

Häkkinen, A. 2009. Vaarallisten aineiden kuljetus 2007 – Viisivuotisselvitys. Liikenne- ja viestintäministeriön julkaisuja 44/2009. 44 s. Saatavissa: http://www.lvm.fi/c/document_library/get_file?folderId=339549&name=DLFE-9535.pdf&title=Julkaisuja%2044-2009 (viitattu 4.6.2013).

Häkkinen, J., Kiiski, A., Malk, V., Myyrä, M. & Penttinen, O.-P. (2010). Kemikaalikuljetusonnettomuuteen varautuminen Kymenlaaksossa – ympäristöriskien arviointi ja puhdistusmenetelmien vertailu. 142 s. Yliopistopaino, Helsinki.

IARC 1999a. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide (Part one). Lyons, International Agency for Research on Cancer pp. 43-108. Lyons, International Agency for Research on Cancer, pp. 43–108.

IARC 1999b. Working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide. IARC monogr. Eval. Carcinog. Risks. Hum. 71: 603–628.

ITOPF 2012. Response to marine chemical incidents – Technical information paper 17. Saatavissa: <http://www.itopf.com/information-services/publications/documents/TIP17ResponsetoMarineChemicalIncidents.pdf> (viitattu 4.6.2013).

IUCLID 2000a. Phenol, Substance ID: 108-95-2. European Commission, European Chemicals Bureau.

IUCLID 2000b. CAS nro 106-89-8: oxirane, (chloromethyl)- epichlorohydrin task group. European Commission, European Chemicals Bureau.

IUCLID 2000c. Sodium chlorate. European Commission, European Chemicals Bureau.

IUCLID 2000d. Formic acid (64-18-6). European Commission, European Chemicals Bureau.

JIFSAN/NCFST 2002. Overview of Acrylamide Toxicity and Metabolism. Prepared for Workshop on Acrylamide in Food Toxicology and Metabolic Consequences Working Group. 35 p.

Kumar, A., Prasad, B. & Mishra, I. M. 2008. Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 589–600.

Lehtinen, K., Notini, M. Mattsson, J. & Landner, L. 1988. Disappearance of bladderwrack (*Fucus vesiculosus* L.) in the Baltic Sea: Relation to pulp-mill chlorate. *Ambio* 17:387-393.

Lide, D.H. 2009. CRC Handbook of chemistry and physics, 89. Edition. Taylor and Francis Group, LLC.

Liikennevirasto 2013. PortNet-järjestelmästä saatavat pakatun vaarallisen lastin raportit ja manifestit.

Long, G., Meek, M. E. & Cureton, P. 2002. Acrylonitrile. Consise International Chemical Assessment Document 39. World Health Organization, Geneva 2002.

Low, L.K., Meeks, J.R. & Mackerer, C.R. 1988. Health effects of the alkylbenzenes: toluene. *Toxicology and industrial health*, 4: 4–75.

Luhtala, H. 2010. Maritime transport of chemicals in the Baltic Sea. Turun yliopiston merenkulkualan koulutus- ja tutkimuskeskus. Saatavissa: http://www.merikotka.fi/julkaisut/Luhtala_kemikaalikuljetukset.pdf (viitattu 4.6.2013).

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.-C. & Lee, S.C. 2006. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Second Edition Hardcover: 4216 p. CRC; 2. Edition.

Mackay, D., Shiu, W.Y. & Ma, K.C. 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals, volume 1, Lewis Publishers, Boca Raton.

Moles, A. 1981. Reduced growth of coho salmon fry exposed to two petroleum components, toluene and naphthalene in freshwater. *Trans. Am. Fish. Soc.* 110: 430–436.

Mullai, A. 2007. A risk analysis framework for maritime transport of packaged dangerous goods – a validating demonstration, volume 1. Department of Industrial Management and Logistics, Engineering Logistics, Lund University. Saatavissa: <http://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordId=548901&fileId=1300310> (viitattu 2.4.2013).

Munich Re Group 2002. Containers – Transport. Technology. Insurance. Munich: Münchener Rückversicherungs-Gesellschaft.

NICNAS 2002. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme: Acrylamide, Priority Existing Chemical Assessment Report No 23. Commonwealth of Australia 2002. 193 p.

NRC 2009. National Research Council: Acute Exposure Guidelines for Selected Airborne Chemicals, Volume 7. National Academies Press. Washington D.C. 66 p.

NTP 2005. 11th Report on carcinogens. Substance profile: epichlorohydrin. Research Triangle Park (NC): National Toxicology Program. Saatavissa: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s082epic.pdf> (viitattu 5.6.2013).

NTP 2012. Testing status of agents at NTP. CAS Registry Number: 64-18-6. National Toxicology Program. Saatavissa: <http://ntp.niehs.nih.gov/?objectid=E881E114-BDB5-82F8-FA1913813BA17E72> (viitattu 5.6.2013).

OECD SIDS 2008. Formic acid and formates. SIDS Initial Assessment Profile. SIAM 26.

OECD SIDS 2006. Initial Assessment Report For SIAM 22: Sodium Chlorate (draft).

OMRI 2000. NOSB TAP Review Compiled by OMRI, Sodium chlorate Crops.

OVA 2011. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet. Saatavissa: www.ttl.fi/ova/ (viitattu 4.6–12.6.2013).

Posti, A. & Häkkinen, J. 2012. Joka neljäs alus Itämerellä kuljettaa riskialtista lastia. Logistiikka-lehti 5/2012. Saatavissa: http://www.merikotka.fi/chembaltic/Files/Logistiikka_5_2012.pdf (viitattu 5.6.2013).

Purnell, K. 2009. Are HSN spills more dangerous than oil spills? A white paper for the Interspill Conference & the 4th IMO R&D Forum, Marseille, May 2009.

Rongzhu, L., Ziqiang, C., Fusheng, J. & Collins, J.J. 2005. Neurobehavioral effects of occupational exposure to acrylonitrile in Chinese workers. *Environmental toxicology and pharmacology*, 19(3): 695–700.

Tong, Z., Hongjun, J. & Huailan, Z. 1996. Quality criteria of acrylonitrile for the protection of aquatic life in China. *Chemosphere* 32(10): 2083–2094.

Trafi 2013. Meriympäristö, Vaaralliset ja haitalliset aineet. Saatavissa: http://www.trafi.fi/merenkulku/meriymparisto/vaaralliset_ja_haitalliset_aineet (viitattu 4.6.2013).

Wakeham, S.G., E.A. Canuel, P.H. Doering, J.E. Hobbie, J.V.K. Helfrich & R.G.R. Lough 1985. The biogeochemistry of toluene in coastal seawater: radiotracer experiments in controlled ecosystems. *Biogeochemistry* 1: 307–328.

Van Ginkel, C.G., Plugge, C.M. & Stroo, C.A. 1995. Reduction of chlorate with various energy substrates and inocula under anaerobic conditions. - *Chemosphere* 31:4057–4066.

Van Wijk D.J. & Hutchinson T.H. 1995. The ecotoxicity of chlorate to aquatic organisms: a critical review. – *Ecotoxicology and Environmental Safety* 32(3): 244–253.

WHO 1983. Acrylonitrile. *Environ Health Criteria*, No. 28. International Programme on Chemical Safety (IPCS).

WHO 2000. Air quality guidelines. Second edition. Chapter 5.14 Toluene. WHO regional office for Europe. Copenhagen, Denmark.

Wilson, J.T., Enfield, C.G., Dunlap, W.J., Cosby, R.L., Foster, D.A. & Baskin, L.B. 1981. Transport and fate of selected organic pollutants in a sandy soil. *J. Environ. Qual.* 10: 501–506.

Zhang, Z.Z., Jin, H. & Zhu, H. 1996. Quality criteria of acrylonitrile for the protection of aquatic life in China. *Chemosphere* 32: 2083–2093.



Turun yliopisto
MERENKULKUQUALAN KOULUTUS- JA TUTKIMUSKESKUS

FI-20014 TURUN YLIOPISTO

<http://mkk.utu.fi>



Turun yliopisto
University of Turku