

KÄSIRAAMAT TÖÖSTUSELE

VEEKESKKONNALE OHTLIKUD AINED

COHIBA

PUBLICATION



Käesoleva trükise valmimist
kaasrahastas Euroopa Liit
(Euroopa Regionaalarengu Fond)



Baltic Sea Region
Programme 2007–2013

SISUKORD

POLÜKLOORITUD DIBENSO-P-DIOKSIINID JA POLÜKLOORITUD DIBENSOFURAANID

1. Üldine info aine kohta	6
2. Õiguslik staatus	6
3. Keemilised, füüsikalised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	6
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	7
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimese tervisele	8
6. Ülevaade vähendamise meetmetest	10

TRIBUTÜÜLTINA JA TRIFENÜÜLTINA

1. Üldine info aine kohta	11
2. Õiguslik staatus	12
3. Keemilised, füüsikalised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	12
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	13
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimese tervisele	16
6. Ülevaade vähendamise meetmetest	19

POLÜBROOMITUD DIFENÜÜLEETRID

1. Üldine info aine kohta	20
2. Õiguslik staatus	21
3. Keemilised, füüsikalised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	22
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	23
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimeste tervisele	28
6. Ülevaade vähendamise meetmetest (üldine, mitte valdkonniti)	28

HEKSABROMOTSÜKLODODEKAAN

1. Üldine info aine kohta	29
2. Õiguslik staatus	30
3. Keemilised, füüsikalised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	30
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	31
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimeste tervisele	31
6. Ülevaade vähendamise meetmetest (üldine, mitte valdkonniti)	33

PERFLUOROALÜÜLITUD AINED: PERFLUUROOKTAANSULFONAAT, PERFLUUROOKTAANHAPE

1. Üldine info aine kohta	33
2. Õiguslik staatus	36
3. Keemilised, füüsikalised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	36
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	36
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimeste tervisele	36
6. Ülevaade vähendamise meetmetest (üldine, mitte valdkonniti)	37

LÜHI- JA KESKMISE AHELAGA KLOORITUD PARAFIINID

1. Üldine info aine kohta	41
2. Õiguslik staatus	41
3. Keemilised, füüsikalised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	41
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	42
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimese tervisele	42
6. Ülevaade vähendusmeetmetest	43

OKTÜÜLFENOOLID JA OKTÜÜLFENOOLETOKSÜLAADID	66
1. Üldine info aine kohta	66
2. Õiguslik staatus	66
3. Keemilised, füüsilised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	68
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	70
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimese tervisele	71
6. Ülevaade vähendamise meetmetest (üldine, mitte valdkonniti)	74
NONÜÜLFENOOLID, NONÜÜLFENOOLETOKSÜLAADID	76
1. Üldine info ainete kohta	76
2. Õiguslik staatus	77
3. Keemilised, füüsilised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	78
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	79
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimeste tervisele	81
6. Ülevaade vähendamise meetmetest (üldine, mitte valdkonniti)	83
ELAVHÕBE	86
1. Üldine teave aine kohta	86
2. Õiguslik staatus	87
3. Keemilised, füüsilised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	89
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	89
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimese tervisele	93
6. Ülevaade vähendamise meetmetest (üldine, mitte valdkonniti)	95
KAADMIIUM	98
1. Üldine info aine kohta	98
2. Õiguslik staatus	98
3. Keemilised, füüsilised, toksikoloogilised ja ökotoksikoloogilised omadused	98
4. Kasutus (kus: tööstusharud, protsessid, tooted)	99
5. Levik ning mõju keskkonnale ja inimese tervisele	100
6. Ülevaade vähendamise meetmetest (üldine, mitte valdkonniti)	101

HELCOMi Läänemere Tegevuskava (BSAP) on ambitsioonikas programm, mille eesmärgiks on taastada Läänemere merekeskkonna hea ökoloogiline seisund aastaks 2021. Programmi rakendamiseks on oma nõusoleku andnud kõik Läänemerd ümbritsevad riigid, ning see sisaldab ka punkti, kuidas Läänemerd ohustavate ohtlike ainete kasutamine lõplikult peatada - 11 ainet ja ainetegruppi on prioriteetsetena välja toodud.

See juhend tutvustab lugejale HELCOMi Läänemere Tegevuskava prioriteetselt ohtlikke aineid, nende esinemist, omadusi ning ohjamise meetmeid heidete vähendamiseks. Dokument koosneb kümnest peatükist, andes infot kõigi nende ohtlike ainete ja ainegruppide kohta, välja arvatud pestitsiid endosulfaan, mida Läänemere idaranniku riikides on kasutatud vähestes kogustes või üldse mitte.

Dokumendi eesmärk on informeerida tööstusettevõtteid, riigiasutusi (sh eriti kontrollorganeid) ja kõiki teisi huvitatuid HELCOMi Läänemere Tegevuskava ainete kohta erinevates toodetes ja protsessides: kus neid võib esineda, näidata nende heidete hulka ja levikut riiklikus mastaabis ning tutvustada ohjamise meetmeid, osutades tähelepanu vähem ohtlike kemikaalide kasutusele kus see võimalik on, ja andes ka ligikaudse hinnavõrdluse.

Käesolev materjal koostati projekti „**Ohtlike ainete ohjamine Läänemere regioonis**” (ingl „Control of hazardous substances in Baltic Sea region” – COHIBA) raames, mille eesmärk on identifitseerida üheteistkümne ohtliku aine kõige tähtsamad allikad, määrata koguseliselt valitud ainete sisselase Läänemere, analüüsida nende levikut alates tootmisest, protsessidest ja kasutusest, kuni jõudmiseni merekeskkonda. Samuti selgitada, kuidas luua tasuvad ohjamisvõimalused vettejuhtimise vähendamiseks ja kaasa aidata riiklike rakendusprogrammide väljaarendamisele. Rohkem informatsiooni leiab projekti koduleheküljelt www.cohiba-project.net.

POLÜKLOORITUD DIBENSO-P-DIOKSIINID JA POLÜKLOORITUD DIBENSOFUURAANID

1. ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Dioksiinid on grupp keemilisi ühendeid, millel on sarnased keemilised struktuurid ja bioloogilised omadused. Mitusada neist kuuluvad kolme lähedalt seotud keemiliste ühendite perekonda: polüklooritud dibenso-*p*-dioksiinid (PCDD), polüklooritud dibensofuraanid (PCDF) ja mõned polüklooritud bifenüülid (PCB). Polüklooritud dibenso-*p*-dioksiinid (PCDD) ja polüklooritud dibensofuraanid (PCDF) ei ole tahtlikult toodetud või kasutatud. Dioksiinid ja furaanid moodustuvad põlemisprotsesside tulemusena orgaanilise aine ja kloori olemasolul nagu kommerts- ja munitsipaaljäätmete põletamine ja samuti kütuse (kivisüsi, nafta, puit) põletamine. Puidu põletamine on viimasel ajal osutunud oluliseks seoses puidu suureneva kasutamise ja kütmise eesmärgil. Samuti võivad need ühendid moodustuda majapidamisprügi põletamisel ja selliste looduslike protsesside tulemusena nagu metsapõlengud.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

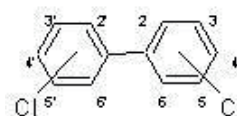
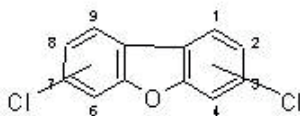
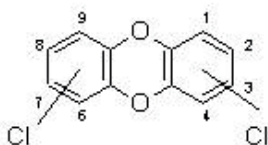
Ülevaade kolme kõige laialdasemalt kasutatavate PCDD/PCDF ja PCB derivaatide õiguslikust staatusest

	Euroopa Liit	Rahvusvaheline
PCDD/PCDF	On kehtestatud nõudeid vähendamaks dioksiinide ja PCB tasemeid keskkonnas, uued dioksiinide allikad.	Enamikus arenenud riikides on heaks kiidetud väga palju erinevaid seaduslikke samme saastatuse tasemete kontrollimiseks kõigis peamistes keskkonda puudutavates valdkondades.
dl-PCB	Kontrollitud PCB kõrvaldamine, PCBd sisaldava seadme kõrvaldamine või saasteainetest puhastamine ja kasutatud PCB kõrvaldamine eesmärgiga see täielikult elimineerida.	Enamikus arenenud riikides on heaks kiidetud väga palju erinevaid seaduslikke samme saastatuse tasemete kontrollimiseks kõigis peamistes keskkonda puudutavates valdkondades.

3. KEEMILISED, FÜÜSICALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

Dioksiinide toksilisust hinnatakse mürgisuse ekvivalentsi faktoriga „TEF“. 2,3,7,8- TCDD peetakse kõige mürgisemaks struktuurianaloogiks. Dioksiinide mürgisus on märgitud skaalas 0-1, kus 1 vastab TCDD mürgisusele (TEF=1). TEFi väärtusi kombinatsioonis keemilise ülejäägi andmetega saab kasutada selleks, et välja arvutada mürgisuse ekvivalendi TEQi kontsentratsioonid. Välja on arendatud mitu TEFi süsteemi. Varem kasutati rahvusvahelisi TEFi süsteeme (ITEF), nüüd on rahvusvaheliselt standardväärtustena hakatud arvestama Maailma Terviseorganisatsiooni (WHO) poolt kalkuleeritud TEFi süsteeme. Dioksiinid ja furaanid lagunevad keskkonnas väga aeglaselt ja võivad ladestuda taimedel, mis läbi omastavad neid ka loomad ja veeorganismid. Loomadel kogunevad dioksiinid eelkõige rasva, mis võib tähendada, et nende ühendite kontsentratsioon on neil suurem kui taimedel, vees, pinnases ja setetes.

Elusorganismides on PCDD/PCDF ladestumine kõige suurem loomade ja kalade rasvas. Ladestunud ühendite akumulatsioon määrad elusorganismides sõltuvad liigist, kokkupuute kestusest, omastatud saasteainete kontsentratsioonist ja keskkonna tingimustest. PCDD/PCDF ja dl-PCB, ning samuti nende metaboliidid säilivad kaua, mistõttu nende toksiline toime organismides on ruumiliselt ja ajaliselt kaugel algsest vabanemisallikast [WHO, 2003]. Dioksiinid ja furaanid püsivad organismis aastaid.



Tabel 1. PCDD/F füüsikalised-keemilised omadused

	m^3			
Dibenso-p-dioksiinid				
2,3,7,8-TCDD	0.71	19.3 ÷ 320	6.8	6.27×10^{-5}
TCDD	0.13 ÷ 0.71		6.8 ÷ 7.45	$5.79 \times 10^{-5} \div 6.27 \times 10^{-5}$
PeCDD	0.12 ÷ 1.48	118 ÷ 664	6.64 ÷ 7.45	$4.31 \times 10^{-6} \div 1.20 \times 10^{-5}$
HxCDD	0.63 ÷ 1.45	4.42 ÷ 167	7.30 ÷ 7.98	$2.69 \times 10^{-6} \div 4.45 \times 10^{-6}$
HpCDD	0.76 ÷ 1.28	2.4 (20°C)	8.00 ÷ 8.20	1.77×10^{-7}
OCDD	0.68	0.4 (20°C)	8.20 ÷ 8.60	1.19×10^{-7}
Dibensofuraanid				
2,3,7,8-TCDF	1.40	419	5.82 ÷ 6.10	2×10^{-8}
TCDF	1.46 ÷ 1.50		5.6 ÷ 6.79	$1.5 \times 10^{-8} \div 4.0 \times 10^{-8}$
PeCDF	0.63 ÷ 1.45	236 ÷ 240	6.19 ÷ 6.92	$1.5 \times 10^{-9} \div 4.3 \times 10^{-9}$
HxCDF	0.74 ÷ 1.01	1.30 ÷ 17.7	7.0	$5.8 \times 10^{-11} \div 1.80 \times 10^{-10}$
HpCDF	1.41 ÷ 1.42	1.35 ÷ 1.40	7.40 ÷ 8.0	$3.53 \times 10^{-11} \div 5.8 \times 10^{-11}$
OCDF	0.192	1.16	8.0 ÷ 8.8	3.75×10^{-12}

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

Polüklooritud dibenso-p-dioksiinid (PCDD) ja polüklooritud dibensofuraanid (PCDF) ei ole tahtlikult toodetud või kasutatud, vaid nad on teiste klooritud kemikaalide kõrvalproduktid, nagu näiteks klooritud puidukonservandid, herbitsiidid ja klooritud puidumass valgendatud paberi tootmiseks. PCDD ja PCDF tekivad ka põlemise (jäätmel, fossiilkütus, puit) ja metalli sulatamise tagajärjel. Nad võivad moodustuda ka sellisest naturaalsest allikast nagu metsapõlengud. PCB ühendid, kaasa arvatud dioksiini sarnane PCB, tekkisid mitmesuguste kommertstoodete tootmise käigus ning on kasutatavad erinevates tootmisprotsessides eelkõige plastifikaatoritena, isolaatoritena ja leegiaeglustitena.

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

PCDD/F tekib põlemisel (jäätmel, fossiilkütus, puit) ja tööstuslikes protsessides nagu metalli sulatamine. Tänapäeval on nimetatud ühendite tahkete osakeste peamiseks levitajaks kodused ja vabaõhupõlengud. Kodustest allikatest tekkinud PCDD/F vabaneb maapinna lähedal ja selle mõju on lokaalne. Dioksiinid ja furaanid on keskkonnas laialt levinud põlemisprotsesside tõttu, dioksiini sarnane PCB aga näiteks läbi jäätmete sobimatu käsitlemise või lekke tõttu suurtest kondensaatoritest ja hüdraulilistest süsteemidest.

Punktreostusallikad

PCDD/F paisatakse välja nii tööstuslikest kui munitsipaalsetest jäätmepõletusseadmetest, raua- ja terasetööstusest, energiatööstusest, värvilistest metallidest ja keemiatööstusest. Kõige enam heiteid tuleb väikestest põletusseadmetest, näiteks meditsiiniliste jäätmete põletusahjud, tahke kütte põletid soojuse tootmiseks, seadmed jäätmete töötlemiseks ja taaskasutamise ettevalmistamiseks (vase taaskasutamine).

Hajureostusallikad

Stockholmi konventsiooni ja Läänemere Tegevuskava (HELCOM) järgi on peamised dioksiinide heiteallikad õhku EL-25s^{1,2}:

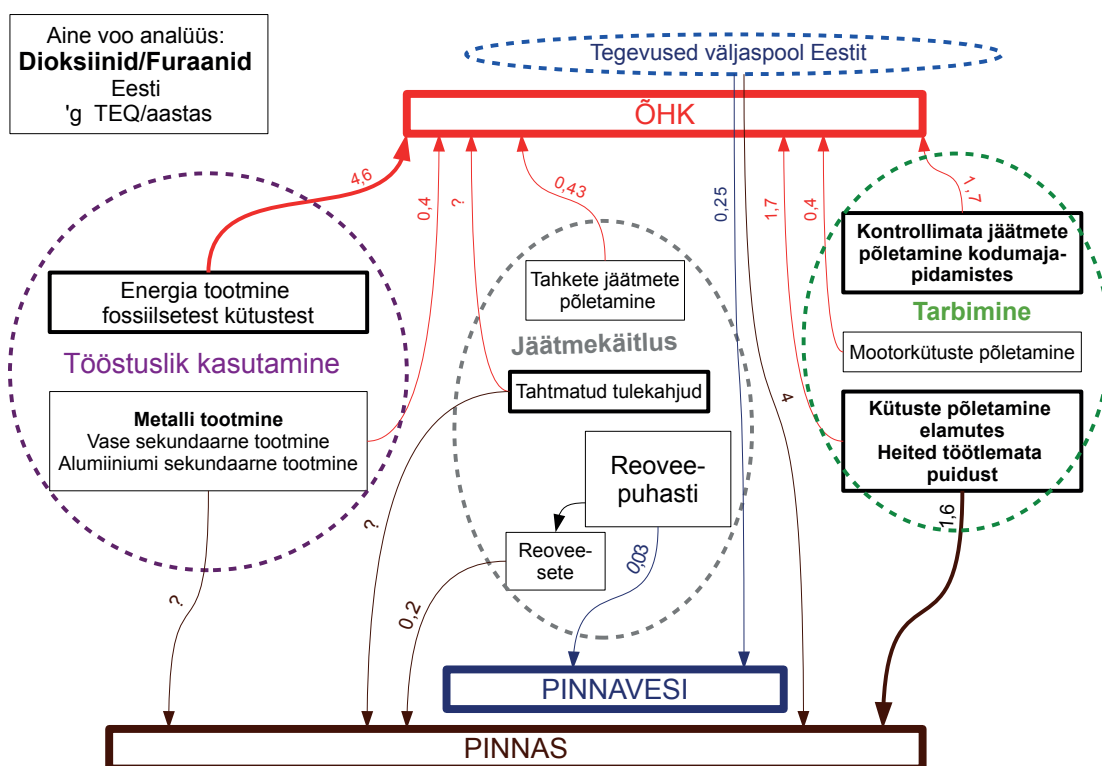
- kütuse põletamine elamutes
- jäätmete/prügi lahtine põletamine (nt tagahoovis põletamine)
- keskkonna saastatus puidu säilitamise tegevuste tõttu.

HELCOMi riikide vahel on olulisi erinevusi ja suurt ebamäärasust seoses erinevate allikakategooriate osaga koguhoidetes.

¹ <http://ec.europa.eu/environmet/dioxin/sources.htm>

² http://www.helco.fi/BSAP/ActionPlan/otherDocs/en_GB/indicators

5.2. AINEVOO SKEEMID DIOKSIINIDE/FURAAANIDE JAOKS



Dioksiinide/furaanide ainevoo skeem Eestis:

Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.

5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

Keskkonda kogunenud PCCD/F poolstusaeg jääb vahemikku 60 aastat pinnases kuni 300 aastat sügaval setetes. Läänemeres näitab kõige toksilisemate dioksiinide (k.a TCDD) sisaldus erinevatel toiduahela tasemetel madalat bioakumuleerumist füto- ja zooplanktonitesse. Läänemere edelaosas ja Taani vetes on keskmine dioksiini sisaldus heeringas 2–2.5 ng WHO-TEQ/kg. Võrdluseks – need tasemed on pea kahekordsed Läänemere avaosas ja Soome lahes ning neli korda kõrgemad Botnia meres ja Botnia lahe lõunaosas. See viitab piirkondadele, kus keemiatehased on paljude aastate jooksul tootnud biotsiide ning paberi- ja puidumassitööstused on välja paisanud suuri koguseid dioksiine.

COHIBA projekti raames analüüsiti PCDD/F erinevate Eesti reoveepuhastite heitvees. Tulemused näitasid, et enamiku analüüsitud PCDD/F ühendite sisaldus oli alla määramispiiri, välja arvatud ühes 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF proovis 0,13 pg/l ja kolmes OCDD proovis 0,8 - 1,8 pg/l. Mürgisuse näitajatenä olid tulemused allapoole 13,2 fg WHO TEQ/l. Vastavalt Ida meteoroloogilise sünteesi keskuse (ingl Meteorological Synthesizing Centre – East) (2010) andmetele on aasta keskmine sisaldus Eesti keskkonnaosades järgmine: mullas 0,0005 – 0,00217 pg/TEQ/g, õhus 0,14 – 0,62 pg/TEQ/m³, taimestik 0,35 – 1,51 pg/TEQ/g.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

Dioksiine, furaane ja dioksiini sarnast PCBd leidub üle kogu maailma nii õhus, vees, settes kui ka biootas. PCDD/PCDF on peamiselt seotud tahkete ja orgaaniliste aineosakestega pinnases, settes ja veesambas. 96% PCDDst keskkonnas pärineb õhust, kust see ladestub taimedele, pinnasesse ja vette (UMID, 2011). Rohkem kui 90% dioksiinidest ja dioksiini sarnastest PCB ühenditest keskkonnas asub setetes ja pinnases. Seega on pinnas väga oluliseks ühendite sissevõtmise- ja heiteallikaks. Dioksiinid ja furaanid lagunevad keskkonnas väga aeglaselt ja võivad ladestuda taimedele ning seda omastavad ka loomad ja veeorganismid. Elusorganismides on PCDD/PCDF ladestumine kõige suurem loomade ja kalade rasvas. Dioksiinid ja furaanid säilivad organismis aastaid. PCDD, PCDF ja dioksiini sarnased PCB ühendid on väga püsivad ja nad imenduvad intensiivselt atmosfääriosakesse, pinnasesse, settesse ja kudedesse. Dioksiinide, furaanide ja dl-PCB tugev imendumine setete ja pinnaseosakesse tähendab, et nende liikuvus nimetatud keskkonna osades on tühine. PCB ühendid on levinud kõikjal keskkonnas, nende jälgi on leitud isegi arktilises õhus, vetes ja elusorganismides [Skaare et al., 2002, Sagerup et al., 2009].

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

6.1. OHJAMINE ETTEVÕTTE TASANDIL

Tööstuslikud lähteallikad hõlmavad metallitööstuse protsesse, jäätmete põletamist ja põlemise mehhanisme energia tootmises. Enamjaolt töötavad need käitised IED (endine IPPC) korra järgi. Olemasolevad ja kavandavad ELi määrused ei hõlma siiani energiaallikaid väiksema võimsusega kui 1MW. Tööstuslike protsesse täiustatakse pidevalt ökonoomsete ja tehniliste muudatuste tõttu. Olemasoleva parima võimaliku tehnika standardite ja edasiste täiustuste täielikul elluviimisel on energiatootmises, jäätmete põletamise protsessides ja metallurgiatööstuses võimalik saasteainete levikut veelgi vähendada.

Edusammud, mis on kooskõlas parima võimaliku tehnika lähenemisega, ja võimalik heite vähendamine sõltuvad olukorrast ja konkreetse käitise asukohaga seotud spetsiifilistest tingimustest. Kõige suurema arengupotentsiaaliga on käitised, millel ei ole saasteainete väljapaiksumise alandamise mehhanisme või need on madala jõudlusega nagu multitsüklonid (50% kasutegur). Heitmete koguseid on võimalik vähendada järgmiste määrade ulatuses: 5–50 MW energiaseadeldised, mis kasutavad 1-astmelist elektrostaatilist filtrit ESP – 93%-line vähendus; 99,7%, mis kasutavad kangasfiltrit; 96%, mis rakendavad 2-astmelist ESPd; ja suurte jõujaamade puhul, mis kasutavad kombineeritud 2-3-astmelist ESP + märg FGDD – 99% (Karvosenoja, 2007). Täiendavad kulud edasiarendatud saaste alandamise meetoditele jäävad madalate ja mõõdukate vahele, kui võrrelda praeguste kulutustega õhusaaste alandamise tehnoloogiates. Need kulud on järgnevad: 380–480 eurot mg PM_{2,5} kohta 2-3-astmelise ESP + märg FGD puhul, 1-astmelise tahke kütusega ESP 5–50 MW puhul 260–2300 eurot mg tolmu kohta (g I-TEQ järgi), <50 MW puhul 220–13000 eurot mg kohta. Kulud kangasfiltriga seadeldisele on väidetavalt 330–2900 eurot mg tolmu kohta. Tööstuslike protsesside ESP/ESP + puhastaja/kangasfiltrit puhul jäävad tõhustamise kulud vahemikku 17–1500 eurot mg tolmu kohta (g I-TEQ järgi) (Karvosenoja, 2007).

6.2. OHJAMINE KOHALIKU OMAVALITSUSE TASANDIL

Individuaalsete põletite heidete vähendamiseks on oluline toetada nii majaomanikke, avalikke üksusi kui ka ettevõtjaid energiatõhususe ja majapidamiste keskkonnakäitumise parendamises. Regionaalsed/riiklikud ja kohalikud energia tõhustamise programmid (renoveerimine, kuumaveeboilerite asendamine sellistega, mis töötavad kooskõlastatult soojusisolatsiooniga ja päikesepaneelidega) teevad võimalikuks säästlikuma lähenemise. HELCOMi riikides toetatakse majaomanikke päikesepaneelide paigaldamisel ja küttekollete asendamisel efektiivsete vahenditega.

6.3. OHJAMINE KODUMAJAPIDAMISE TASANDIL

See hõlmab heite vähendamist nii üksikelamutes kui soojaveeboileritega kortermajades 10–100 kW, keskmise suurusega energiatehastes 100–1 MW, mida juhivad väikesed ja keskmised ettevõtted, ning keskkütte tehastes < 1 MW, mille omanikud on kas eraettevõtjad, avalikud või majutusasutused. Põletite madal tõhusus, madal kütuse kvaliteet ja jäätmete põletamine tekitab suuri PCCD/F³ heiteid. Seda vähendatakse boilerite, keskküttesüsteemide ja heitgaasi töötlemise seadmete renoveerimisega ja moderniseerimisega ning kasutatavalt kütuselt taastuva energia kasutamisele üleminekul. Eksisteerib mitmeid tehnilisi lahendusi seoses tahke kütusega, põletusseadmetega, tingimustega põletuskodades ja heitgaaside puhastamisega.

Individuaalsetes majapidamistes, nii eramajades kui korterelamutes, ning keskmise suurusega energiatehastes boileritega 10–100 kW võib seal aset leidvate põletusprotsesside tagajärjel tekkivat heidet vähendada individuaalsete põletusseadmete asendamise või täiustamise kaudu:

- põletusprotsesside parendamine (korstna isolatsioon, immitsemine, termokatalüüs, kogumispaagid). Tähtis on korralik hooldamispraktika;
- tõhusad väikesed põletid kõrge kvaliteediga kütte jaoks: retort- ja vastuvooluboilerid, automaatne, kõrge tõhususega süsteem (BIPRO, 2009). Edasiarendatud põletid on kaubanduses kättesaadavad paljude konkureerivate tootjate poolt;
- tehnilised meetmed õhuheitmete vähendamise osas: tolmufiltrid on võimalikud keskmistes ja väikestes seadmetes, kuid seni on neid harva kasutatud ning nende kättesaadavus ei ole hea.

Läänemere regiooni riikides on potentsiaali toota kõrge kvaliteediga kütust.

Tehniline tõhusus heite vähendamisel majapidamise tasandil on kõrge – kuni 95% vähendust võrreldes madala efektiivsusega vahenditega, mis on tavaliselt kasutatavad näiteks Poolas.

Kulud varieeruvad vastavalt tehnilistele lahendustele ja tingimustele⁴. Koduste küttesüsteemide käibe aeg on aeglane, vähe on tehnilisi lahendusi ja need on suhteliselt kulukad. Investeeringukulud uutesse edasiarendatud seadmetesse on vahemikus 1000–2000 eurot, samal ajal kui lihtsatesse ahjudesse, millel on suur tolmu heide, on see 400–500 eurot. Arvesse tuleb võtta ka lisanduvad kulud abiseadmetele, montaažile ja teenindusele (maksimaalselt 20%). On märkimisväärne, et täiustatud seadmed võivad kütusekulu vähendada kuni 40% võrra, mida saab edasise termoisolatsiooni kasutamisega veelgi 30% võrra vähendada. Heite vähendamise tõhusus on umbes 3–8 eurot ug I-TEQ kohta (140 ug I-TEQ majapidamise kohta). Kulud õhusaaste alandamise meetmetele on võrreldavad: näiteks on ESP investeeringukulu 20 eurot KWth kohta koos tolmuheitte vähendamiskuluga 420 eurot (80% tõhusust) kuni 15000 euroni (95%) mg tolmu kohta (mg I-TEQ).

3 Käitised, mis ei ole kaetud IPPC ja IED direktiividega.

4 Komplekssete moderniseerimise kavade (ehitised, kohapealne biomassi kasutus) puhul on investeeringud energiasäästu mõneastase tasuvusaja tõttu majanduslikult atraktiivsed. Termoisolatsiooni kulud Poolas 100 m² hoone puhul on ligikaudu 8000 eurot, säästes samal ajal aastas umbes 50% küttekuludelt ja vähendades PCCD/F heiteid.

TRIBUTÜÜLTINA JA TRIFENÜÜLTINA

1. ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Tinaorgaanilised ühendid on ained, mille mõned orgaanilised grupid on seotud tinaaatomiga. Sõltuvalt gruppide arvust võib tinaorgaanilist ühendit nimetada 2-asendatud (kaks orgaanilist gruppi) või 3-asendatud (kolm orgaanilist gruppi) jne ühenditeks. Ajalooliselt kasutati 3-asendatud tinaorgaanilisi ühendeid biotsiididena ja pestitsiididena. Tributüültina kasutati puidusäilituses, kattumisvastastes värvides merenduses, seentevastase ainenähtena kangastes ning tööstuslikes veesüsteemides nagu jahutuskolonnid ja jahutusveesüsteemid, tselluloositehaste ja paberivabrikute süsteemides ning õlletehastes. Peamist kasutust leidis ta alates 1960ndatest kattumisvastastes värvides laevakerede jaoks. 1970ndateks oli enamik meresõidulaevade kereid värvitud TBTga. Tänapäeval on enamik eelpool nimetatud kasutusalaadest siiski keelatud.

TBT võib esineda reostusainena teistes tinaühendites nagu mono- ja dibutüültinaorgaanilised ühendid, mis võib seda leida paljudes tarbekaupades, näiteks polüvinüülkloriidiga (PVC) trükitud T-särkides, silikooniga kaetud küpsetuspaberil küpsetatud küpsistes, PVC-kilesse mähitud toidus, hügieenilistes pesukaitsmetes, jaladeodorantides, PVC kinnastes, PVC sandaalides, naiste hügieenitoodetes, mähkmetes, hambavormides ja kaheosalistes silikoonvormides jne (RPA, 2007).

TPhT kasutati peamiselt põllumajanduses seenetõrjevahendina ja pestitsiidina, mida tavaliselt kutsuti fentiiniks, kuid seda esines ka kattumisvastastes värvides. TPhT esineb harva puhtana, ta on enamasti kombineeritud teiste ainetega (HELCOM 2009).

Peamiselt on kõik 3-asendatud tinaorgaaniliste ühendite nagu tributüültina (TBT) ja trifenüültina (TPhT) kasutusalaad Euroopa Liidus juba mõned aastad olnud piiratud või keelustatud.

TBTd leidub tavaliselt Läänemere merekeskkonna kalades, ning selle tasemed (nt ahvenas ja heeringas) ületavad inimese tervise arvutusliku mittetoimiva sisalduse (PNEC) näitajat (15 mg/kg mereandide märgkaalu kohta), eriti Soome lahes ja Gdanski lahes. TBT tasemed pinnase setetes kogu Läänemeres on kõrgemad kui PNECi näitaja põhjaloomastiku organismide kohta. TBT kujutab merekeskkonnale riski, eriti toitumisvõrgustiku madalamatel tasemetel olevatele organismidele nagu setetes elutsev fauna. Läbi meretoidu on võimalikud ka riskid inimeste tervisele. TBT tasemed Läänemere vetes, nii sadamates kui ka väikese inimtekkelise mõjuga piirkondades, on mõnikord suurenenud ja võimalikud on nii kroonilised kui akuutsed ökotoksilised mõjud (Mehtonen, 2010).

Mis puutub merekeskkonda, siis TBT ja TPhT klassifitseeritakse püsivateks, bioakumuleerivateks ja toksilisteks kemikaalideks ning nad on väga püsivad ja bioakumuleeruvad kemikaalid, mis põhjustavad ka endokriinseid häireid (RPA, 2007). Tributüültina, bis(tributüültina) oksiidi (peamiselt 3-asendatud tinaorgaanilistest ühenditest) vesimuundumise tulemus täidab P (püsivus), B (bioakumuleerumine) ja T (toksilisus) kriteeriume. Veelgi enam, bis(tributüültina) oksiid täidab T kriteeriumi inimeste tervise osas, kuna on klassifitseeritud ohtlike tributüültina ühendite hulka.

Bis(tributüültina)oksiidi peetakse PBT aineks (ECHA, 2008). See on teadaolevalt kahjulik paljudele veeorganismidele nagu mikrovetikad, molluskid, koorikloomad, kalad ja mõned selgrootud (vt järgnevat tabelit):

Tributüültina (TBT) – kahjulikud mõjud keskkonnale	
Vesi ja setted	TBT võib vees valguse (fotolüüs) ja mikroorganismide (biolagunemine) toimel laguneda vähem toksiliseks dibutüültinaks ja monobutüültinaks. Poolestusaeg varieerub mõnest päevast mõne nädalani, kuid kui TBT on kogunenud settesse, on lagunemine aeglasem. Kui hapnik on täiesti välistatud, võib tema poolestusaeg olla isegi mitu aastat. Seega on just mudaste/setteliste põhjadega vetes (sadamad, jõesuudmed) suurem risk olla mitmeid aastaid TBT poolt saastatud.
Teokarpide väärarengud	TBT põhjustab mereaustritel koja paksenemist, see on põhjustatud kaltsiumi ainevahetuse häirest.
Imposex-nähtus	Täheldatud meretigudel: emastel isenditel arenevad meesisendite seksuaalsed tunnused. <i>Imposex</i> -nähtus on kindlaks tehtud 72 mereorganismi liigi puhul. Koguseliselt piisab vaid 2,4 nanogrammist TBTst liitri kohta, et esile kutsuda seksuaalsed muutused koer-tõrikodalastel, mis viib nende steriilsuseni.
Mereimetajad	TBT jälgi on leitud vaalades, delfiinides ja hülgelistes USAs, Kagu-Aasias, Aadria meres ja Mustas meres. TBT imendub toiduahela kaudu.
Vähenenud vastupanu nakkustele	Uuring on näidanud, et TBT vähendab vastupanu nakkustele selliste kalade puhul nagu lestad ja teised lamekalad, kes elavad merepõhjas ja on seega kokkupuutes suhteliselt kõrgete TBT tasemetega, eriti mudaste setetega piirkondades nagu sadamad ja suudmelahed.
Mürgine molluskitele	TBT on erakordselt mürgine molluskitele. Kojaliste vastsete puhul on TBT keskmine toimet avaldav kontsentratsioon (EC50) 1000 korda madalam kui ükskõik millise teise merekeskkonnas leiduva toksilise ühendi oma. ²

TBT on mürgine ka inimestele, mõjudes inimeste immuunsüsteemile ja stimuleerides geene, mis kutsuvad esile rasvarakkude paljunemist ja ülekaalulisust^{6,7}. Tributüültina ühendid on keskmise kuni kõrge püsivusega orgaanilised saasteained, mis biokontsentreeruvad mere röövorganismide toiduahelas.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

See peatükk annab ülevaate olemasolevatest määrustest TBT ja TPhT kohta rahvusvahelisel, ELi, HELCOMi ja riiklikul tasandil. Üldiselt on kõik võimalikud TBT ja TPhT kasutusala praegu hästi reguleeritud, s.t piiratud või keelustatud.

ELi direktiivid ja määrused

Turustamise ja kasutamise piirangute direktiiv (ingl Marketing and Use Restrictions Directive) (76/769/EMÜ)

Esimesed **piirangud kattumistavastastele värvidele** seati 1989. aastal (89/677/EMÜ), millele järgnesid edasised mugandused vastavalt tehnilisele progressile (nt direktiivid 1999/51/EÜ ja 2002/62/EÜ), kuid aega võttis see kuni 2003. aastani, et TBT kasutust kõigil meresõidukitel oluliselt piirati. EÜ määrus **782/2003** keelustas merenduses kattumistavastastes süsteemides kasutatavad tinaorgaaniliste ühendite sisaldavad kattumistavastased värvid ELis registreeritud laevadel alates 1. juulist 2003 ja kõigil ELi vetesse sisenevatel laevadel alates 1. jaanuarist 2008.

6 „Draft Decision Guidance Document for Tributyltin Compounds”. (Juhenddokumendi kavand tributüültina ühendite jaoks). Rotterdami konventsiooni (teatud ohtlike kemikaale ja pestitsiidide puudutav eelnevalt teatatud nõusoleku protseduur rahvusvahelises kaubanduses) sekretariaat, 26. november 2006.
7 Staff (2008-12-03). „Persistent Pollutant May Promote Obesity” [Püsiv saasteaine soodustab rasvumist]. Science daily [Igapäevane teadus].

8 Dan Minchin, Eberhard Stroben, Jörg Oehlmann, Barbara Bauer, Colm B. Duggan ja Michael Keatinge (1996). „Biological indicators used to map organotin contamination in Cork Harbour, Ireland” [Bioloogilised indikaatorid tinaorgaaniliste ühendite saaste kaardistamiseks Cork'i sadamas Iirimaa]. Marine Pollution Bulletin [Meresaste bülletaan] 32: 188.

Määrus (EÜ) 1907/2006 kemikaalide registreerimise, hindamise ja autoriseerimise kohta (ingl Regulation on the registration, evaluation and authorisation of chemicals (REACH))

Praegu on tinaorgaaniliste ühendite kasutamise keeld paika pandud ELi määruse (EÜ) 1907/2006 XVII lisaga kemikaalide registreerimise, hindamise ja autoriseerimise kohta (REACH), mis on otseselt rakendatav kõigis ELi liikmesriikides. Seda parandati määrusega (EÜ) nr 552/2009. Tinaorgaanilisi ühendeid **ei või kasutada** ainetena ega segudes, kui need toimivad biotsiidina värvide koostises keemiliselt reageerimata kujul. Lisaks ei ole lubatud neid turule lasta või kasutada kattumisvastase ainenä järgmistes kohtades: (a) kõik merel, ranniku lähedal, suudmelahtedes ning siseveeteedel ja järvedes kasutatavad mis tahes pikkusega väikelaevadel; (b) sumbad, triivvõrgud, võrgud ning mis tahes muud seadmed ja varustus, mida kasutatakse kala- või karploomakasvatustes; (c) mis tahes täielikult või osaliselt vee alla jäävad seadmed või varustus.

Järgmine REACH parandus nr 276/2010 tõi karmid piirangud tinaorgaaniliste ühendite kasutamisele tarbekaupades. 3-asendatud tinaorgaanilisi ühendeid, nagu tributüültina ja trifenuültina, ei tohi alates 1. juulist 2010 kasutada toodetes, kui sisaldus tootes või tootes osas on ekvivalentsele tinakogusele arvestatult üle 0,1 massiprotsendi. Sellele mittevastavaid tooteid ei tohi turule pärast nimetatud kuupäeva tuua, välja arvatud need tooted, mis on ELis juba enne seda tähtaega kasutusel. Sarnased keelud kehtestatakse 1. jaanuarist 2012 ka dibutüültina ühendite segudes ja toodetes ning dioktüültina ühendite teatud toodetes.

REACHi kohaselt on ka TBTO identifitseeritud kui püsiv, bioakumuleeruv ja toksiline kemikaal.

Biotsiidide turuleviimise direktiiv (ingl Biocidal Products Directive) (98/8/EÜ)

Tributüültina ühendite biotsiidset kasutamist piirati määrusega 98/8/EÜ ja on ELis keelatud alates 1. septembrist 2006.

Direktiiv 96/61/EÜ saastuse kompleksse vältimise ja kontrolli kohta (ingl Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Directive)

IPPC ei kehtesta konkreetseid piiranguid tinaorgaaniliste ühendite heitmisele keskkonda. Siiski on tinaorgaanilised ühendid lisatud nende saasteainete nimekirja, millest teatatakse EPERile (Euroopa saasteainete heitkoguste register), kui ületatakse tinaorgaaniliste ühendite heidete piirväärtust vette (50kg/a).

Vee raamdirektiiv (2000/60/EÜ)

Tributüültina ühendid on direktiivis lisatud prioriteetsete ohtlike ainete (PHS) nimekirja. Vee raamdirektiivi artikkel 16(6) nõuab prioriteetsete ohtlike ainete vettejuhtimise, heidete ja kadude lõpetamist või järkjärgulist kaotamist 20 aasta jooksul alates vastavate meetmete rakendamisest. Samuti on liikmesriigid kohustatud ette võtma abinõusid, saavutamaks vee raamdirektiivi eesmärgi, et veekogud oleksid 2015. aastaks „hea seisus“.

Parandav direktiiv 2008/105/EÜ sätestab pinnavete jaoks keskkonnakvaliteedi standardina tinaorgaaniliste ühendite: keskmine aastane väärtus on 0.0002 µg/l ja maksimaalne lubatud sisaldus on 0.0015 µg/l, mida ei tohi ületada, et olla kooskõlas veekogude „hea seisuga“ tingimustega.

Ohtlike ainete ja valmististe klassifitseerimine, pakendamine ja märgistamine (direktiivid 67/548/EMÜ ja 1999/45/EÜ) (ingl Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances and Preparations)

Selle direktiivi I lisas on esitatud kooskõlastatud tributüültina ja trifenuültina ühendite liigitus. Mõlemad on klassifitseeritud keskkonnale ohtlikeks aineteks, kuna nad on väga mürgised veeorganismidele ja võivad sealses keskkonnas põhjustada pikaajalist ebasoodsat mõju (N; R50-53).

Taimekaitsevahendite turuleviimine (direktiiv 91/414 EMÜ) (ingl Placing of plant protection products on the market)

TBTO kasutamine keelustati 2004. aastal määrusega 2076/2002. TPhT hüdroksiidi ja atsetaadi kasutamine pestitsiididena ei ole vastavalt nõukogu otsustele 2002/478/EÜ ja 2002/479/EÜ ELis enam autoriseeritud.

Rahvusvaheline ja regionaalne regulatsioon

Rahvusvaheline Merendusorganisatsioon (ingl The International Maritime Organisation (IMO)) keelustas rahvusvaheliselt kõik kattumisvastased värvid, mis sisaldavad TBT/TPhT ühendeid. See tähendab, et alates 1. jaanuarist 2003 ei tohi laevade kattumisvastastes süsteemides rakendada tinaorgaanilisi ühendeid, mis käituvad biotsiididena ning 1. jaanuarist 2008 peab eemaldama või püsivalt katma/asendama kõik laevakerede katted, millel on kasutatud TBT/TPhTga kattumisvastast värvi. See otsus määrab ühtlasi ka reeglid ja kohustused nende nõuete täitmise kontrollimiseks.

OSPAR

OSPAR tegi kaks soovitusi tributüülina kohta: PARCOMi soovitus 87/1 tributüülühendite kasutamise kohta; PARCOMi soovitus 88/1 sildumistegevuste kaudu tinaorgaaniliste ühendite merekeskkonda sattumise vähendamise meetmete kohta. Tinaorgaanilised ühendid on OSPARi prioriteetsete kemikaalide nimekirjas. Seega kuuluvad ka tinaorgaanilised ühendid saasteainete vettejuhtimise, heidete ja kadude lõpetamise eesmärgi alla aastaks 2020.

HELCOM

TBT oli novembris 2007 HELCOMi Läänemere Tegevuskava poolt tunnistatud kui „eriliselt muret tekitav aine Läänemerele“. See tähendab, et riigid peavad astuma samme tinaorgaaniliste ühendite saaste kõrvaldamiseks aastaks 2021, et saavutada hea keskkonna seisund. TBT on samuti olnud teemaks kolmes HELCOMi soovituses: 20/4 kattumisvastased värvid, 31E/1 HELCOMi eesmärgi elluviimine ohtlike ainete osas (19/5 asendamine ja 13/1 süvendamisjäädikute ladustamine).

Rotterdami konventsioon

2008. aastal nõustuti osapoolte konverentsil konventsiooni III lisasse kirja panema kõik tributüülina ühendid ja võeti ka tarvitusele otsuse juhtimise dokument, mille tagajärjel see kemikaalide grupp sai PIC protseduuri osaks.

Stockholmi konventsioon

Tinaorgaanilised ühendid on Stockholmi konventsiooni poolt soovitatud lisada ka püsivate orgaaniliste saasteainete (POP) nimekirja, kuid edasisi kindlaid otsuseid või tegusid pole siiski veel tehtud.

Riigispetsiifilised nõuded

Mitu Euroopa riiki on paika pannud riiklikud meetmed, et kontrollida tinaorgaaniliste ühendite turundust, kasutust ja kokkupuudet. Siiski on enamik neist meetmetest asendatud hiljutiste ELi seadustega. Mõned riigid (nt Rootsi ja Soome) on seadnud üldised piirangud kattumisvastaste värvide kasutamisele laevades.

Vabatahtlikud kokkulepped

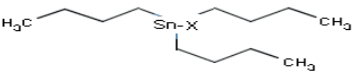
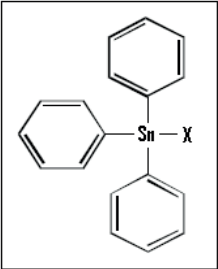
Tinaorgaaniliste ühendite kasutamine imavates hügieenitoodetes

Euroopa Kanga & Ühekordselt kasutatavate materjalide liidu (ingl European Nonwovens & Disposables Association (EDANA)) liikmed on vabatahtlikult nõustunud tagama, et alates aastast 2000 sisaldavad kasutajani jõudvad toorained vähem kui 2 ppb TBTd ja <10 ppb iga tinaorgaaniliste ühendite liigi kohta individuaalselt (EDANA, 2007). Need piirmäärad osutavad tinaorgaanilise ühendi kontsentratsioonile kasutatavas tooraines, mitte lõplikus hügieenitootes. Siiski on oluline märkida, et TBT on neis toodetes reostusaine, mitte kavatsuslik sisendaine.

Tinaorgaaniliste ühendite kasutamine silikoonküpsetuspaberites

Nagu märgitud RARis, on Euroopa Silikooni Keskuse (ingl Centre Européen des Siliconés (CES)) liikmed mitteformaalse vabatahtliku kokkuleppe alusel alates 2002. aastast järk-järgult kõrvaldanud tinaorgaaniliste ühendite kasutamise silikooniga kaetud küpsetuspaberi tootmisel (RPA, 2005). RAR märkis, et 2003. aastal ette võetud testimise kohaselt olid silikooniga kaetud küpsetuspaberid, mis sisaldasid tinaorgaanilisi ühendeid, imporditud väljastpoolt ELi (RPA, 2005). CES on sellele vastanud, et globaalne silikoonitööstus on nüüd vabatahtlikult tinaorgaaniliste ühendite järkjärgulisest kasutamisest loobunud (CES, 2007. a).

3. KEEMILISED, FÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOXIKOLOOGILISED OMADUSED

Valem		
CAS number	<p>Tributiültina ühendid TBT 688-73-3</p> <p>Tributiültinabensoaat TBTB 4342-36-3</p> <p>Tributiültinakloriid TBTCI 1461-22-9</p> <p>Tributiültinafluoriid TBTF 1983-10-4</p> <p>Tributiültinalinoleaat TBTL 24124-25-2</p> <p>Tributiültinametakrülaad TBTM 2155-70-6</p> <p>Tributiültinanaftenaat TBTN 85409-17-2</p> <p>Tributiültinaoksiid TBTO 56-35-9</p>	<p>Triphenüültina TPhT 668-34-8/892-20-6</p> <p>Triphenüültinaatsetaat TPhTA 900-95-8</p> <p>Triphenüültinakloriid TPhTC 639-58-7</p> <p>Triphenüültinafluoriid TPhTF 379-52-2</p> <p>Triphenüültina hüdroksiid TPhTH 76-87-9</p>
Süttivus	TBTO on süttiv, kuid ei moodusta kokkupuutel õhuga plahvatuslikku segu.	

Empiiriline valem	$C_{12}H_{27}Sn-X$ $(C_4H_9)_3Sn-X$	$C_{18}H_{15}SnX$ $(C_6H_5)_3Sn-X$ kus X on anioon või anioonsete grupp nagu kloriid, hüdroksiid või atsetaat.
Levinud sünonüümid	<p>Tööstuslikult tähtsad tributüültina derivaadid on: tributüültina oksiid (TBTO), tributüültinabensoaat (TBTB), tributüültinalinoleaat (TBTL), tributüültinametakrülaad (TBTM), tributüültinafluoriid (TBTF), tributüültinakloriid (TBTCI), tributüültinafosfaat, tributüültinanaftenaat (TBTN).</p> <p>Ärinimed ja valmististe nimed: Biomet, Antifouling Alusea, Antifouling Alusea Classic, Antifouling Alusea Turbo, Antifouling SeaConomy, Antifouling SeaMate, ABC#1 Antifouling, AF Seaflo Mark 2-1, AF Seaflo Z-100 LE-Hs-1, C-clean 6000, Intersmooth Hisol BFO270/950/970 seeriad, Intersmooth, Interswift, Hempel's Antifouling Nautic HI 76900, Hempel's Antifouling Nautic SP- ACE, Sigmaplane HB, Sigmaplane HA, Sigmaplane TA (NB! mittetäielik loetelu).</p>	Trifenüülstannaan, trifenüülstannüülhüdriid, trifenüültina, trifenüültinahüdriid.
Olek toatemperatuuril	<p>TBT -</p> <p>TBTB selge, kollane vedelik</p> <p>TBTC -</p> <p>TBTF kristalne</p> <p>TBTL -</p> <p>TBTM -</p> <p>TBTN kollane/pruun vedelik</p> <p>TBTO Vedelik</p>	Värvitud tahked ained.
Lenduvus		Madal aururõhk alla 2 mPa 50°C juures.

Lahustuvus vees	Ei lahustu vees 25°C juures. Lahustuv benseenis ja toluueenis.	TPhT ühendid on lipofiilsed ja on vees madala lahustuvusega, tavaliselt mõni mg/l neutraalse pH juures.
Reaktsioon ja lagunemine	TBT võib vees valguse (fotolüüs) ja mikroorganismide (biolagunemine) toimele laguneda vähem toksiliseks dibutüültahtaks ja monobutüültahtaks. Poolestusaeg varieerub mõnest päevast mõne nädalani, kuid lagunemine on aeglasem, kui TBT on kogunenud settesse. Kui hapnik on täiesti välistatud, võib tema poolestusaeg olla isegi mitu aastat. Seega on just mudaste/setteliste põhjadega vetes (sadamad, jõesuudmed) suurem risk olla TBT poolt mitmeid aastaid saastatud.	
Toksikoloogiline ja ökotoksikoloogiline informatsioon	<p>Teokarpide väärarengud TBT põhjustab mereaustritel koja paksenemist, mis tuleneb häirest kaltsiumi ainevahetuses.</p> <p><i>Imposex</i>-nähtus Täheldatud meretigudel: emastel isenditel arenevad meesisendite seksuaalsed tunnused. <i>Imposex</i>-nähtus on kindlaks tehtud 72 mereorganismide liigi puhul. Koguseliselt piisab vaid 2,4 nanogrammist TBTst liitri kohta, et esile kutsuda seksuaalsed muutused koertõrikodalastel, mis viib nende steriilsuseni.</p> <p>Mereimetajad TBT jälgi on leitud vaalades, delfiinides ja hülgelistes USAs, Kagu-Aasias, Aadria meres ja Mustas meres. TBT imendub toiduahela kaudu.</p> <p>Vähenenud vastupanu nakkustele Uuring on näidanud, et TBT vähendab vastupanu nakkustele selliste kalade puhul nagu lestad ja teised lamekalad, kes elavad merepõhjas ja on seega kokkupuutes suhteliselt kõrgete TBT tasemetega, eriti mudaste setetega piirkondades nagu sadamad ja suudmelahed.</p> <p>Mürgine molluskitele TBT on erakordselt mürgine molluskitele. Kojaliste vastsete puhul on TBT toimet avaldav kontsentratsioon (EC50) 1000 korda madalam kui ükskõik millise teise merekeskkonnas leiduva toksilise ühendi oma.³</p> <p>TBT on mürgine ka inimestele, mõjudes inimeste immuunsüsteemile ja stimuleerides geene, mis kutsuvad esile rasvarakkude paljunemist ja ülekaalusust⁴⁵⁶. Tributüültaht ühendid on keskmise kuni kõrge püsivusega orgaanilised saasteained, mis biokontsentreeruvad mere röövorganismide toiduahelas.</p>	

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

Kaubanduslikult kasutatavad tinaorgaanilised ühendid on kirjeldatavad ühendis leiduvate orgaaniliste gruppide järgi. 4-asendatud ühendeid kasutatakse vaid vaheainetena teiste orgaaniliste kemikaalide sünteesis. 3-asendatud tinaorgaanilisi ühendeid kasutatakse biotsiididena, pestitsiididena ja vaheainetena teiste kemikaalide tootmises. 1- ja 2-asendatud tinaorgaanilised ühendid arvatakse üldiselt kokku ja neid kasutatakse PVC stabilisaatoritena, katalüsaatoritena ja klaaskattes.

Peamised 3-asendatud tinaorgaaniliste ühendite kasutusala:

	Tooted	Ained
Biotsiiditooted	Kattumisvastased värvid.	Tributüültina (TBT) ja trifenuültina (TPT) ühendid.
	Puidusäilitajad.	Toodetes kõige enam kasutatavad TBT ühendid on TBT naftenaat ja TBT oksiid.
	Pestitsiidid paljude põllukultuuride ja samuti ilutaimede jaoks.	3-asendatud tinaorgaanilised ühendid: trifenuültinad, tritsükloheksüültinad ja trineofenuültinad.
	Teised biotsiidilised rakendused nagu jahutusvesi, tselluloositehased ja paberivabrikud, õlletehased, nahatöötlemine, tekstiilivabrikud. Mitu tinaorgaanilist ühendit usutakse olevat kasutuses järgmistes toodetes: rattasõidupüksid, allergiavabad padjad, kinga sisetallad, pihustid sportlaste jalgade raviks (mis ei ole enam ELis lubatud, kuna ühtegi 3-asendatud tinaorgaanilist ühendit ei ole biotsiidiliste toodete direktiivis teavitatud. Siiski võidakse nende ühenditega töödeldud materjale ikka veel importida väljastpoolt ELi).	TBT ühendid.
PVC stabilisaatorid	PVC stabilisaatorid toidu ja mittetoidu jaoks, ravimite pakendamine, ehitusmaterjalid (DIY kilede, lehtede, torude ja profiilide kasutus), PVC sandaalid ja PVC kindad, PVC T-särgid, PVC kotid, lastebasseinid, PVC jäik kile, PVC mänguasjad, PVC põrand- ja seinakatted.	Mono- ja/või dimetüül-, -butüül-, -oktüültina ja dodeküültina – viimane pole kinnitatud.
Klaaskate	Tinaorgaanilisi ühendeid kasutatakse keemilistes auru kõrvaldamise operatsioonides tinaoksiidi (SnO ₂) kihi ladestamiseks klaasile, kaitsmaks pudelite välispinda. Need tinaoksiidil baseeruvad tooted on kasutusel päikesekiirguse reguleerimissüsteemide jaoks ja soojuskaotuse vähendamiseks.	Mono- või dibutüültina ühendid (Monobutüültina kloriid (MBTC)).
Katalüsaatorid	Katalüsaatorid esterdamise reaktsioonides, polüolefiini antioksidantide ja silikoonide valmistamises elektersadestuse jaoks, polüuretaani rakendustes.	1- ja/või 2-asendatud tinaorgaanilised ühendid.

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

TBT/TPhT

Tööstusallikad:

- Laevatehased (laeva keredelt vana värvi eemaldamisel tekkivad jäätmed & reovesi)

Linnakeskkond:

- Munitsipaalreoveepuhastid & äravool (toodete kasutamisel eralduvad tinaorgaanilised ühendid)
- Prügilad (tinaorgaanilised ühendid, mis eralduvad toodetest ja ladestatud settest)

Teised allikad:

- Saastunud setted (stivendamisel tekkiv resuspensioon)

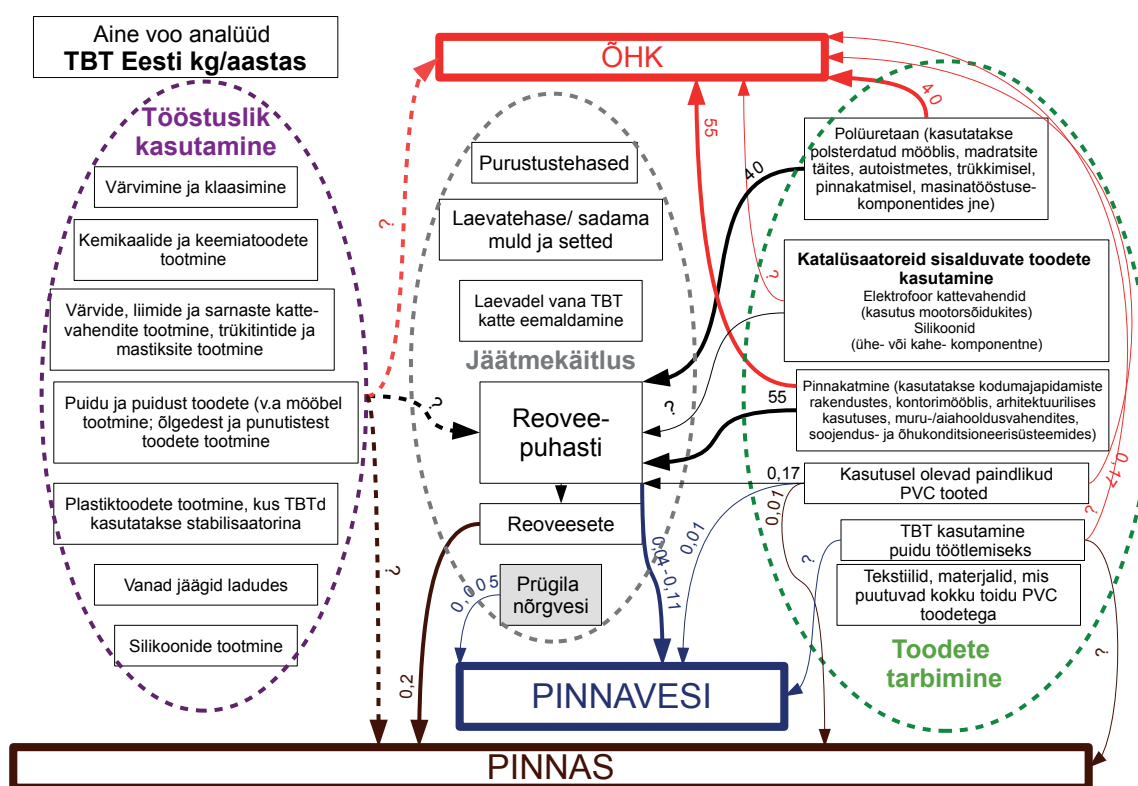
Esmased allikad:

- Tsemendi ja liimide kasutamine
- Tekstiili kasutamine
- Töödeldud puidu kasutamine
- Puidu töötlemine
- Kattumisvastaste värvide kasutamine laevade kerel

Sekundaarsed allikad:

- Munitsipaalreoveepuhastid
- Heited prügilatest

5.2. AINEVOO SKEEMID TINAORGAANILISTE ÜHENDITE JAOKS



Tinaorgaaniliste ühendite ainevoo skeem Eestis:

Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.

5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

TBTO on väga efektiivne vetikate, gram-positiivsete bakterite, seente ja mereorganismide vastu. Seega ajalooliselt seostatakse TBTO heiteid merenduse tegevustega. Tänapäeval on TBTO heited põhiliselt pärit saastunud setetest, eriti laevatehastes ja sadamates, kus on toimub kattumisvastaste värvidega töödeldud laevade liiklus. Vastavalt HELCOMi aruandele (2009) on ajalooline TBT eraldumise määr kattumisvastastest värvidest hinnatud umbes $4 \mu\text{g cm}^2$ kohta päevas. Arvestades antud eraldumise määra ja hinnangulist laevakerede arvu on Soome Keskkonnaministeerium (viidatud HELCOMis, 2009) eeldanud, et 50 tonni TBTd on eraldunud laevakeredest aastatel 1992-2005. Seda peetakse ajalooliselt suurimaks TBT eraldumiseks Läänemere keskkonda ja tänapäeval tuleb märkimisväärne heide ümbritsevasse piirkonda sadamate ja laevatehaste saastunud setetest. TBT eraldub kattumisvastastest värvidest seoses kokkupuutel mereveega tekkiva keemilise reaktsiooniga, mis käivitab biotsiidi vabanemise ise-poleeritud kattumisvastasest värvist

või kopolümeervärvist. Kopolümeervärv oli enim kasutatud kattumisvastane värv 1980ndatel, selle eraldumiskiirus on 1.6 µg (Sn) cm² kohta päevas. See värv tekitas enam heiteid, kui laevakere oli äsja värvitud, need heited vähenevad aja jooksul.

Tinaorgaanilisi ühendeid ei oldud siiani Eestis analüüsitud. Esimesed tinaorgaaniliste ühendite uuringud Eestis viidi läbi 2010. aastal (EL projektid COHIBA ja BaltActHaz).

BaltActHaz projekti raames analüüsiti mono-, di-, tri-, ja tetrabutüültina, mono- ja dioktüültina, tritsükloheksüültina, mono-, di-, ja trifenüültina munitsipaal- ja tööstuslike reoveepuhastite, järvede, jõgede ja rannikuala vees ja setetes. Järvedes ja jõgedes valdavalt ei leitud tinaorgaanilisi ühendeid, natuke mono- and dibutüültina leiti jõgede vees (vastavate sisaldustega 5,4 ja 1,5 ng/l).

BaltActHaz uuringus avastati suurim mono-, di-, ja tributüültina ja ka mono- ja difenüültina saastus laevatehasest – nii vees (kus TBT sisaldus oli kuni 9 090 ng/l) ja setetes (kuni 22 500 µg/kg kuivmassi kohta). TPhTd leiti ka ühes laevatehase sette proovis (15 µg/kg kuivmassi kohta), see on ka ainus TPhT leid siiani Eestis.

Tinaorgaanilisi ühendeid ei leitud reoveepuhastite heitvees, välja arvatud üks MBT sisaldus 8,3 ng/l, kuid neid avastati setetes. Setetes leiti põhiliselt mono- ja dibutüültina ühendeid (vastavalt sisaldustega kuni 237 ja 269 µg/kg kuivmassi kohta). Settes leiti ka natuke tributüültina (kuni µg/kg kuivmassi kohta). Trifenüültina ei leitud reoveepuhastite heitvees ega settes.

COHIBA projekti analüüsiti mono- (MBT), di- (DBT), tri- (TBT), ja tetrabutüültina (TTBT), mono- (MOT), ja dioktüültina (DOT), trifenüültina (TPhT), ja tritsükloheksüültina (TCyT) katioone viie reoveepuhasti heitvees, ühes prügilas ja kahes sadevee äravoolu punktis. Tulemused olid võrreldavad BaltActHaz projekti tulemustega. MBT sisaldus prügila nõrgvees on üsna kõrge – kuni 58 ng/l.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

TBT ühendid seovad end kergelt tahkete mikroosakestega ja reostavad setteid (Feenestra jt 2009, lk 16). Adsorptsioon ja desorptsioon järelkult sõltuvad sette olukorrast ning biolagunemine on märkimisväärselt aeglasem settes kui vees (HELCOM, 2009, lk 19). Kuna praegu on olemas TBT kasutamise reeglid ja vastavalt sellele keelustamine kattumisvastastes värvides, ollakse üksmeelel, et TBT kontsentratsioonid pinnavees langevad kiiresti. Pärast aastatepikkust TBT kasutamist biotsiidina kattumisvastastes värvides on aga risk, et setted, eriti laevatehastes ja sadamates, sisaldavad suurel hulgal TBTd. TBT kontsentratsioonide alanemine meresadamates ja laevatehastes on aeglane just settega seotud TBT kõrgemate kontsentratsioonide tõttu. Reostatud sette resuspensioon võib põhjustada TBT suurte kontsentratsioonide vallandumise vette.

Kuna TBT adsorbeerub nii kergelt settesse, võib veepõhja bioota olla kokkupuutes suurte TBT sisaldustega. Mitmetes ELi riikides on mereandides (kalad ei ole siin sisse arvatud) avastatud kõrgeid tinaorgaaniliste ühendite sisaldusi (EFSA 2004 viidatud RPA 2005) – „TBT tasemed rannakarpides olid kõikides merepiirkondades nii kõrged, et need kujutavad märkimisväärset riski loomade tervisele” (HELCOM 2009, lk 19). HELCOMi viidatud Taani uuring näitas, et TBT sisaldusi leidis läbi kogu troopilise mere toitumisahelate võrgustiku, merevetikatest selgrootute, kalade, lindude ja imetajateni välja, kusjuures kõige suuremaid kontsentratsioone leiti pringlites, kuigi akumulatsioon varieerus erinevate liikide vahel samal toiduahela astmel. TBT bioakumulatsioon sõltub pHst ja seda peetakse madalaks, kui happelisuse tase jääb alla pH 6,5 (ECHA 2008). TBT ladestub rohkem kalade või mereimetajate maksas kui nende lihaskoes.

Uuringud lestade kohta näitavad, et TBTd oli sisse võetud toidu tarbimise tagajärjel. TBT põhjustab endokriinseid häireid, mis mõjutab teatud mere- ja mageveemolluskite endokriinsüsteeme. See võib meritigudel põhjustada *imposex*-nähtust (emased isendid muutuvad maskuliinsemaks, mille tagajärjeks on populatsiooni steriilsus) ja interseksuaalsust (isase sugutunnused emase seksuaalorganitel, mis on peaaegu täielikult eriomane tavalisele rannakarbile).

TBT on mürgine ka inimesele, mõjudes inimese immuunsüsteemile ja stimuleerides geene, mis kutsuvad esile rasvarakkude paljunemist ja ülekaalusust^{9,10}. Tributüültina ühendid on keskmise kuni kõrge püsivusega orgaanilised saasteained, mis biokontsentreeruvad mere röövorganismide toiduahelas.

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

Kuna TBT/TPhT kasutamine on hetkel väga hästi reguleeritud (keelustatud või piiratud), siis suurimad viimase aja saasteallikad, nagu ka asjakohased meetmed on seotud peamiselt ajaloolise saastega, või saastega, mis võib seoses üleminekuajaga ikka veel esineda kuni seadusandluse täieliku jõustumiseni, st et meetmed on keskendatud keskkonna parandamise **kiirendamisele**. Iga esitatud heiteallika kohta on välja valitud ja hinnatud erinevad meetodid heite vähendamiseks. Tabel 6.1 annab ülevaate valitud meetmetest TBT/TPhT jaoks.

Tabel 6.1: Ülevaade analüüsitud meetmetest ja vastavatest TBT/TPhT allikatest

	Meede	Allikas	Vähendamise potentsiaal
1	Keskkonnasõbralik setete süvendamine	Resuspensiooni tekkimine saastatud setete süvendamise/puhastamise käigus.	M-H
2	TBT/TPhT-ga reostunud setete merre mittelaskmine	Süvendatavad/puhastatavad reostuslikud setted.	H
3	Stabiliseerimine ja tahkestamine	Süvendatavad/puhastatavad reostuslikud setted.	M
4	Muda mittekasutamine maapinnal	Reoveesete	H
5	Kontrollitud ladestamine	Ladestatud reoveesete, jäätmed/muda laevatehastest, lekked prügilatest, reostunud setted.	H
6	Reovee töötlemine laevatehastes	Reovesi laevatehaste dokkidest.	H

H – Kõrge [ingl *high*]; M – Keskmine [ingl *medium*]

9 „Draft Decision Guidance Document for Tributyltin Compounds”. (Juhenddokumendi kavand tributüültina ühendite jaoks). Rotterdami konventsiooni (teatud ohtlike kemikaale ja pestitsiide puudutav eelnevalt teatatud nõusoleku protseduur rahvusvahelises kaubanduses) sekretariaat, 26. november 2006. 10 Staff (2008-12-03). „Persistent Pollutant May Promote Obesity” [Püsiv saasteaine soodustab rasvumist]. Science daily [Igapäevane teadus].

11 Dan Minchin, Eberhard Stroben, Jörg Oehlmann, Barbara Bauer, Colm B. Duggan ja Michael Keatinge (1996). „Biological indicators used to map organotin contamination in Cork Harbour, Ireland” [Bioloogilised indikaatorid tinaorgaaniliste ühendite saaste kaardistamiseks Cork'i sadamas Iirimaal]. Marine Pollution Bulletin [Meresaste bülletaan] 32: 188.

6.1 KESKKONNASÕBRALIK SETETE SÜVENDAMINE

TBT/TPhT seovad end kergelt tahkete mikroosakestega ja reostavad setteid (Feenestra jt 2009). Poolestusajaks arvatakse olevat 1–2 aastat aeroobses settes ja kuni kümme korda pikem aeg anaeroobses settes. Pärast aastatepikkust TBT kasutamist biotsiidina kattumisevastastes värvides sisaldavad setted, eriti laevatehastes ja sadamates, suurel hulgal TBTd. TBT kontsentratsioonide alanemine meresadamates ja laevatehastes on aeglane settega seotud TBT kõrgete kontsentratsioonide tõttu. Sellise **reostatud sette süvendamise/puistamise käigus** tekkinud **resuspensioon (0,1%–5%)** võib põhjustada tinaorgaaniliste ühendite suurte kontsentratsioonide vallandumise vette.

Keskkonnasõbralik setete süvendamine on ohutu ja täpne saastunud sette eemaldamine ning minimeerib eemaldatava vee hulga, saasteainete resuspensiooni, eemaldades täielikult saastesette, ning vähendab ülepuhastamist (liigne puhta sette eemaldamine). Kasutada saab kahte põhilist tüüpi puhastajat: **mehaaniline ja hüdrauliline** (või hübriid). Paremaks keskkonnasõbralikuks süvendamiseks on mehaanilistel puhastajatel ülekattuvad küljed, kummitihendid ja eriline ventilatsioonisüsteem. Hüdraulilise puhastaja löikepea on kaitstud, mis aitab kontrollida resuspensiooni ja minimeerida vee sissevoolu. Mõlemat tüüpi puhastajad on varustatud veel selliste lisavahenditega nagu **monitorid (video, sonar jms)** operaatoritele tagasiside andmiseks ja **Globaalne Positsioneerimise Süsteem (GPS)**, et suurendada puhastustäpsust. Tööpinnad võivad samuti hõlmata **multi-positsioneeritava reaalarajalise seiresüsteemi**, mis aitab puhastustegevuse käigus varakult mõõta iga olulist sette resuspensiooni või leket vette. Ümber puhastuskohtade paigutatakse **tugevad tõkked nagu tammid, linakuhjad või mudavaheseinad**, et takistada resuspendeeriva sette allavoolu liikumist.

TBT kontsentratsiooni vähendamine ja selle tehnoloogiate mõju võib varieeruda 50–100%, sõltuvalt puhastamiseks valitud meetodist (SOCOPSE projekt).

Kulud sõltuvad eelkõige asukohast, sette tingimustest, töötlemistehnikast jms. Suuremad tööd on majandusliku mastaabisäästu tõttu odavamad. Erinevused puhastajate maksumuses ei ole suured, mistõttu puhastaja valimisel ei tohiks selle hind olla primaarse tähtsusega. Esmase tähtsusega on asukoha ja puhastaja füüsilised piirangud ning sette lõpliku töötlemise ja lahtisaamise nõuded.

Kulud: 13,2–44 eurot kuupmeetri kohta.

(http://www.dredge.com/pdf/sierra_endorsement.pdf)

Keskkonnasõbralik setete süvendamine mõjutab kõiki saasteaineid, mis seovad end settesse, nt raskemetallid, ftalaadid, PCB jms. Samuti vähendab liigset puhta sette ja vee eemaldamist, mis tekitab vajaduse täiendava puhastamise ja kulutuste järele. Pealegi häirib selline puhastamine palju vähem ümbritsevat keskkonda elusorganismide jaoks ning on madalama sogsuse tekitamise tõttu veeloomastikule kahjutum.

6.2 TBT/TPHTGA REOSTUNUD SETETE MERRE MITTELASKMINE

HELCOMiga ühinenud liikmesriigid, kes on aastast korra kohustanud esitama HELCOMile aruande, on teada andnud, et nad lasevad igal aastal Läänemere umbes 10 miljonit tonni (kuivmass) puhastatud materjali. Näiteks on Soomes mõõdetud TBT kontsentratsiooni puhastatud materjali merreviskamise kohtades setetes ja see varieerub <1–580 g/kg (TBT kuivmass), mis on palju kõrgem kui PNEC veeluse kogukonna jaoks. Enamikus riikides kontrollitakse raskemetallide sisaldust puhastatud materjalis, vähestes riikides tehakse sama ka tinaorgaaniliste ühendite kohta. Kolm riiki on teada andnud, et puhastatud materjalis varieerub keskmine TBT/TPHT kontsentratsioon (mg TBT/TPHT/t puhastatud materjali kohta) **1.2–47 mg TBT/t puhastatud materjali kohta ja 0.06 mg TPhT/t puhastatud materjali kohta**. Kogu Läänemere lastud puhastatud materjali kaudu võib TBT võimalikuks koguseks (kõikide Läänemere regiooni riikide poolt) hinnata 12–470 kg TBT ja 0.6 kg TPhT aastas.

Kuna TBTd peetakse väga toksiliseks saasteaineks (PNEC veeluse kogukonna ja keskkonnakvaliteedi standard pinnavee

jaoks on väga madal), tuleks kaaluda võimalust TBT/TPhTga reostunud setteid üldse mitte merre visata. Sel juhul peab rakendama teisi lahtisaamise meetodeid. Alternatiivsete tegevustena on välja pakutud puhastatud materjali maa sisse matmist ja tahkestamist/stabiliseerimist.

Kuna setete süvendamist/puhastamist peab niikuinii navigatsiooni eesmärkidel tegema, siis vaadeldi selle meetodi kulukust lisanduvate kulude suhtes, mis tekivad puhastatud materjali taastöötlemisel alternatiivseid meetodeid kasutades. Kulud nendele alternatiivsetele tegevustele võivad olla väga suured.

Selle asemel, et setteid merre lasta, kaaluti alternatiividena nende ladestamist prügilasse, mis on väga kallis (150–200 €/m³; Svedberg Bo jt, 2010), või ka tasuvamat ja jätkusuutlikumat varianti, võrreldes maa sisse ja merre hoiustamisega – stabiliseerimist/tahkestamist (20–50 €/m³, Svedberg Bo jt, 2010). Need hinnad ei sisalda tavakulusid nagu puhastamine, transport jms.

Puhastatud setete merre mitteviskamine vähendaks oluliselt ka teiste setetega seotud saasteainete levikut (nt raskemetallid). Siiski võib alternatiivsetel tegevustel olla negatiivne mõju keskkonnale, nt intensiivne maakasutus seoses prügilatega, heitgaaside õhkupaiskumine transpordi tõttu, leke prügilatest ja probleemid konstruktsioonidega, kui neid korralikult ei kontrollita.

6.3 EX SITU STABILISEERIMINE JA TAHKESTAMINE

Rannikupiirkondades, sadamates suudmelahtedes jms on palju n-ö kriisikoldeid tugevalt reostunud setetega, mida on vaja puhastada saasteainetest või navigatsiooni eesmärkidel. Seesuguste reostunud setete ladestamine prügilasse on väga kulukas ning merre ladestamine pole saasteainete kõrgete kontsentratsioonide tõttu samuti võimalik.

Kõne all oleva meetodi rakendatavus ja tõhusus sõltuvad reostusainetest ja asukoha omadustest. Ex situ S/S (ingl Solidification/stabilization) jaoks on peamiseks saasteainete sihtgrupiks anorgaanilised ained, sh radionukliidid. Enamikel S/S tehnoloogiatel on piiratud tõhusus orgaaniliste ainete ja pestitsiidide vastu, v.a klaasistamine, mis mõjub paljudele orgaanilistest saasteainetest hävitavalt. Siiski, **Pozzolan/Portland Cement** (Pozzolan/Portland tsementeerimine) meetod, millega on viimastel aastatel tehtud täismõõtmelisi eelkatseid uute innovatiivsete sideainete/segudega (mitte tsementsegud, või segud koos tsemendiga) koos lisanditega või ilma, on näidanud olulist orgaaniliste ainete väljalekkimise vähenemist stabiliseeritud reostatud settest, võrreldes reostunud sette endaga. Juhtumi uuringud näitavad, et selle meetodiga võib saavutada ka ebaolulise TBT väljalekkimise.

Kulu varieerub 100–250 €/m³ (Larsson jt, 2011, SMOCS), 20–50 €/m³ (Svedberg Bo jt, 2010).

Meetod on väga sobiv selliste saasteainete puhul nagu raskemetallid, PAH (madalad sisaldused), PCB (madalad sisaldused), radionukliidid. Negatiivset keskkonnamõju vähendab väiksem saasteainete läbilaskvus ja väljalekkimine, võrreldes originaalmaatriksiga. Tõusnud pH-tase võib põhjustada lokaalset negatiivset mõju.

Toodet võib kasutada ehitusmaterjalina, asendades teisi looduslikke ressursse, mistõttu maahoidlate tarvis ei olegi vaja maad. Tööstuslikke kõrvalsaadusi ja jäätmeid nagu korstnasuitsu, räbu, kipsitooteid ja lupja võib kasutada segudes, mis vähendab vajadust kaubanduslikult kättesaadavate sideainete järele ja hoiab kokku kulusid.

Meetod on täismõõtmeliselt arendatud ja rakenduslik, tehniliselt usaldusväärne. Siiski on meetodi asukohaspetsiifilise sobivuse hindamiseks vajalikud põhjalikult kavandatud laboratoorsed testid.

Piirangud:

- keskkonna tingimused võivad (teoreetiliselt) mõjutada saasteainete pikaajalist kinnistamist;
- mõned protsessid tekitavad olulise mahu suurenemise (isegi kuni kahekordse originaalmahuni);
- teatud jäätmed on erinevate protsessidega kokkusobimatud. Seega on üldiselt nõutavad töödeldavuse uuringud;
- kõrge kuni väga kõrge orgaaniline sisaldus (rohkem/palju rohkem kui 10 massiprotsenti) võib vähendada tsementeerimise/tahkumise protsessi tulemust;
- pikaajalist mõjusust (u 30 aastat) ei ole paljude saasteaine/protsessi kombinatsioonide kohta veel tõendatud;
- meetod ei alanda kõigi saasteainete väljalekkimist.

Toodet võib kasutada teiste looduslike ressursside asemel ehitusmaterjalina kaide, hoonete, parkimiskohtade aluste ning reostunud pinnase/setete katmise ja leviku tõkestamise jaoks. Maahoidlate tegemiseks ei olegi sel juhul maad vaja. Saab kasutada tööstuslikke kõrvalsaadusi või jäätmeid nagu korstnasuits, räbu, kipsitooted ja lubi, vältides nii maa sisse ladestamist ja vähendades kulusid.

6.4 MUDA MITTEKASUTAMINE PÕLLUMAJANDUSES

Butüültaühendid nagu TBT, DBT ja MBT on levinud tinaorgaanilised ühendid munitsipaalreoveepuhastis. Nende suurimad kontsentratsioonid heitvee töötlemise tehastes on leitud sissevoolu heitveest ja **mudast**, kuid mitte nii palju väljavooluveest. See näitab, et reoveepuhastid on üldiselt tõhusad tinaorgaaniliste ühendite eemaldamisel heitveest mudasse. TPhTd ei ole leitud reoveepuhastite heitvees (isegi mitte töötlemata vees).

Reoveesette kasutamisel mullaparandajana (väetis) tuuakse tinaorgaanilised ühendid jälle keskkonda. Seeläbi võib TBT üle kanduda pinnasesse ja jõuda põhjavette, saada omandatud taimede poolt ja nii sattuda toitumisahelasse.

TBT/TPhTga reostunud muda mittelaotamine maapinnale välistaks tinaorgaaniliste ühendite sissetoomise keskkonda mulla kaudu. Siiski peaks sel juhul muda töötlemiseks tarvitusele võtma muud meetodid. Alternatiivsete tegevustena on kaalutud ladestamist prügilasse ja põletamist.

TBT/TPhTga reostunud muda mittelaotamine maapinnale hoiaks selle allika kaudu tinaorgaaniliste ühendite sattumise keskkonda saajaprotsendiliselt ära.

Selle meetodi kulud oleksid võrdsed alternatiivsete meetodite kuludega muda kasutamiseks, nt põletamine ja prügilasse ladestamine.

Mudast lahtisaamise kulud, €/t kuivmassi kohta:

	EÜ, 2002 ⁷	RPA, 2008 ⁸
Põllumajandus	110–160	126–185
Kompostimine	210–250	280
Põletamine	260–350	339–417
Prügilasse ladestamine	260–350	309

Reoveepuhastitest pärit muda sisaldab mitmeid teisi saasteaineid, eriti neid, mis seovad end tahkete osakestega, nt raskemetallid, alküülfenoolid, ftalaadid jms, mis samuti sisenevad taas keskkonda, kui reostatud muda maapinnal kasutatakse. Nad võivad pinnasesse üle kanduda, lekkida põhjavette, lenduda õhku või saada omandatud taimede poolt, sattudes nii toitumisahelasse.

Alternatiivsed meetodid võivad samuti keskkonnale negatiivset mõju avaldada. Põletamine tekitab heiteid õhku (tahked osakesed, happegaasid, kasvuhoonegaasid, raskemetallid, lenduvad orgaanilised ühendid jne), maapinda (tuha ja heitgaaside töötlemise jääkide mahamatmine, õhuheidetest tulenev ladestus) ja vette (heitgaaside töötlemise märjad protsessid). Prügilasse ladestamine toob kaasa heiteid õhku (peamiselt kasvuhoonegaasid nagu metaan ja süsihappegaas, mis on vähendatud, kui biogaasid on kokku kogutud ja põletatud) ning pinnasesse ja vette prügi kohtades (erinevad ühendid nagu ioonid, raskemetallid, orgaanilised ühendid ja mikroorganismid nõrgvees).

Muda või mudast pärineva materjali maapinnale laotamine asendab osaliselt tavapäraste väetiste kasutamist, kuna sisaldab põllumajandusliku väärtusega ühendeid. Samuti sisaldab see orgaanilist ainet, kuigi sellises vormis ja tasemel, mis ei oma olulist positiivset mõju mulla füüsikalistele omadustele. Kui muda üldse mitte kasutada, suurendab see teiste väetiste ja ressursside kasutamist. Samuti võiks koguda biogaasi ja seda kütusena kasutada. Põletamine võib toota energiat.

Alternatiivsed tegevused tõstaksid aga heitvee töötlemise üldkulusid, mille peaks tasuma reoveepuhastitega seotud isikud.

POLÜBROOMITUD DIFENÜÜLEETRID

1. ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Polübroomitud difenüüleetrid (PBDE) on broomorgaanilised ühendid, mida peamiselt kasutatakse leegiaeglustitena. Ainegrupp on kõige asjakohasem selliste tööstusharude jaoks nagu **ehitusmaterjalide tootmine** (eriti isolatsioonivahud), **plastmassosade tootmine elektri- ja elektroonikavarustuse jaoks** ja **tekstiilitööstus** (eriti mööblitekstiil).

Need kemikaalid on suurimad koostisosad järgmistes kaubandusartiklites: leegiaeglustid mööblivahus (pentaBDE), plastmass telerikastide jaoks, tarbijale mõeldud elektroonika, elektrijuhtmete isolatsioon, kangaste ja polstrite kattevahend (dekaBDE) ning plastmass personaalarvutite ja väikeste seadmete jaoks (oktaBDE). Kemikaalide kasu seisneb nende võimes aeglustada süttimist ja tule levimise kiirust, mis pikendab tulekahju korral pääsemisaega. Kuigi leegiaeglustite kasutamine päästab elusid ja vara, on siiski olnud soovimatuid tagajärgi. Järjest rohkem on tõestust leidnud, et PBDE püsib keskkonnas ja koguneb elusorganismidesse, samuti näitavad toksikoloogilised testimise tulemused nende kemikaalide mürgist mõju maksale, kilpnäärmele ja närvisüsteemile. Nad sisenevad keskkonda ja inimese organismi läbi tootmise ja töötlemise ning selliste toodete kaudu nagu plastmass ja tekstiilid, mis on lõpptarbijale mõeldud tooted. Nende vananemisel ja kulumisel toimub otsene kokkupuude (nt mööbel).

Lähtuvalt eeltoodust, on enamik PBDE tootmise ja kasutamise seotud riike üle kogu maailma, k.a Euroopa Liit ja USA, välja andnud erinevaid piiranguid ja keelde selle ainegrupi kasutamise ning tootmise kohta, mida peab neid aineid sisaldavate toodetega tegelemisel arvesse võtma.

Kuna kolm juba mainitud derivaati (pentaBDE, oktaBDE ja dekaBDE) on tööstuses ning erinevates toorainetes ja valmistoodetes kõige üldisemalt kasutatavad, keskendub järgmine peatükk nendele.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

Ülevaade kolme kõige laialdasemalt kasutatava PBDE derivaadi õiguslikust staatusest

	Euroopa Liit	USA ja Kanada	Ülejäänud maailm
PentaBDE	Alates 2004. aastast ¹ kasutamine või turuleviimine keelatud, kui kontsentratsioon tootes või valmistises ületab 0,1% kogumassi kohta. Rootsis keelatud ükskõik milline kasutus alates 1999.	Tootmine on järk-järgult kaotatud alates 2004. aastast.	Hiinas piiratud kasutus mitmete elektrikaupade puhul. Piiratud tootmine on jäänud veel vaid Hiinasse ja Iisraeli.
OktaBDE	Alates 2004. aastast ¹ kasutamine või turuleviimine keelatud, kui kontsentratsioon tootes või valmistises ületab 0,1% kogumassi kohta. Rootsis keelatud ükskõik milline kasutus alates 1999.	Tootmine on järkjärgult kaotatud alates 2004. aastast.	Hiinas piiratud kasutus mitmete elektrikaupade puhul. Piiratud tootmine on jäänud veel vaid Hiinasse ja Iisraeli.
DekaBDE	Alates 2008. aastast ² keelatud kasutada elektri- ja elektroonikavarustuses. Rootsis keelatud ükskõik milline kasutus alates 2007.	Tootmine keelatud Kanadas alates 2008. aastast ³ . Piirangud kasutamisele ja tootmisele on jõus mitmetes USA osariikides.	Piiranguid ei ole seatud, siiski on tootmine säilinud vaid Hiinas ja Iisraelis.

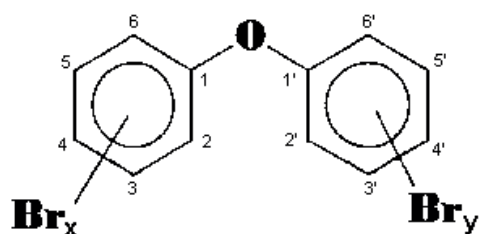
¹ Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 1907/2006, 18. detsember 2006, mis käsitleb kemikaalide registreerimist, hindamist, autoriseerimist ja piiramist (REACH).

² Euroopa Parlamendi ja nõukogu direktiiv 2002/95/EÜ, 27. jaanuar 2003, mis käsitleb teatud ohtlike ainete kasutuse piiramist elektri- ja elektroonikavarustuses.

³ Kanada keskkonnakaitse seadus.

3. KEEMILISED, FÜÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

CAS number	PentaBDE: 32534-81-9* OktaBDE: 32536-52-0* DekaBDE: 1163-19-5*
Süttivus	Mittesüttiv
Empiiriline valem	PentaBDE: C ₁₂ Br ₅ O OktaBDE: C ₁₂ Br ₈ O DekaBDE: C ₁₂ Br ₁₀ O



Levinud sünonüümid	Deka-BDPE; Deka-BDE; dekabroomitud difenüüleeter; dekabromodifenüüloksiid; bis(pentabromofenüül) eeter; Bromkal 82-oDE; Berkflam B 10E; BR 55N; FR 300BA; FRP 53.
Olek toatemperatuuril	Tahke, pulber.
Lenduvus	Mittetähelepanuväärne aururõhk 25°C juures.
Erikaal	3.2 25°C juures (vesi = 1).
Lahustuvus vees	Vees mittelahustuv 25°C juures. Lahustuv benseenis ja toluenis.
Reaktsioon ja lagunemine	Laguneb madalamateks broomitud difenüüleetriteks ja võimalik, et broomitud dioksiinideks, fenoolideks ja dibensofuraanideks kokkupuutel UV valgusega.
Lõhn	Lõhnatu.
Toksikoloogiline ja ökotoksikoloogiline informatsioon	PBDEl on madal akuutne mürgisus, varieerudes imetajates 2000st kuni >7000 mg/kg, kuid siiski on nad kõrge ladestumisega elusorganismidesse – eriti PentaBDE, mille BCF (biokontsentratsiooni tegur) leiti mereorganismides olevat suurem kui 10 000. Seega võib järjepidev kokkupuude ainetega põhjustada neurotoksilisust ja pöördumatut kahju endokriinsüsteemile. Kuigi uuringute puudumise tõttu ei ole kõiki mõjusid inimestele veel teada, on mitmed erinevad laboratoorsed katsed rottide ja kaladega näidanud nende ainete potentsiaali oluliselt kahjustada maksa ja suurendada kantserogeenide tekkimise riski.

* Polübroomitud difenüüleetrid on ainete grupp, mis koosneb 209 võimalikust sama klassi ühendist. Kuna neil kõigil on oma CASi number, siis siin mainitud on kaubanduslikult kõige laialdasemalt kasutatavad ühendid.

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

		Tooted	Ained
Peamine kasutus	Ehitusmaterjalide tootmine	Isolatsioonivahud (peamiselt polüuretaan)	PentaBDE DekaBDE
	Plastmasside valmistamine/kujundamine	Ümbrised/raamid elektroonika jaoks (televisiorid, monitorid jms), elektrijuhtmete isolatsioon, torud, armatuurlauad autodes, lennukid, laevad.	OktaBDE DekaBDE
	Tekstiilide tootmine ja töötlemine	Tekstiilid ja polsterdused mööbli jaoks, nt diivanid, kontoritoolid.	DekaBDE
Muu kasutus	Värvide ja lakkide tootmine	Merenduses kasutatavad ja tööstuslikud lakid mahutite kaitsmiseks.	PentaBDE DekaBDE
	Kummi ja kummitoodete tootmine	Konveierlindid, isolatsioonieesmärgil vahuga töödeldud torud.	PentaBDE DekaBDE

Kaubanduslikku pentaBDEd kasutatakse tavaliselt leegiaeglustina elastses polüuretaanvahas; seda kasutati Aasias ka trükiplaatides ja muudes rakendustes. Karmide piirangute tõttu ei peaks praegu Euroopa Liidus, USAs, Kanadas ja Jaapanis pentaBDE tootmist enam toimuma, kuid siiski võib piiratud kogustes tootmist olla mujal maailmas ning ainet võib leida juba kasutusel olevatest toodetest.

OktaBDEd kasutatakse koos antimon trioksiidiga leegiaeglustina elektri- ja elektroonikavarustuse korpustes, peamiselt plastik-akrüülnitriil butadienüstireenis, kuid samuti tugeva mõjuga polüstireenis (HIPS), polübutüleen tereftalaadis ja polüamiidides. Tavaliselt sisaldab oktaBDEd **12–15% lõpptoote massist**. Sarnaselt pentaBDEle, on õigusliku staatuse tõttu selle PBDE ühendi tootmine Euroopa Liidus, USAs ja mitmetes teistes riikides peatatud. Info selle aine ametliku tootmise kohta arengumaades puudub.

Kaubanduslik dekaBDE on tehniline segu erinevatest PBDE ühenditest, millest kõige tavalisemad on PBDE ühend number 209 (dekabromodifenüüleeter) ja nonabromodifenüüleeter. Kemikaali kasutatakse alati koos antimon trioksiidiga polümeerides, peamiselt suure mõjuga polüstireenis (HIPS), mis on kasutusel televisioonitööstuses telerikastide taguste valmistamisel. Samuti kasutatakse dekaBDEd polüpropeen kangas ja polsterdusriides ning seda leidub ka mõnedes sünteetilistes vaipades.

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESTE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

Punktreostusallikad

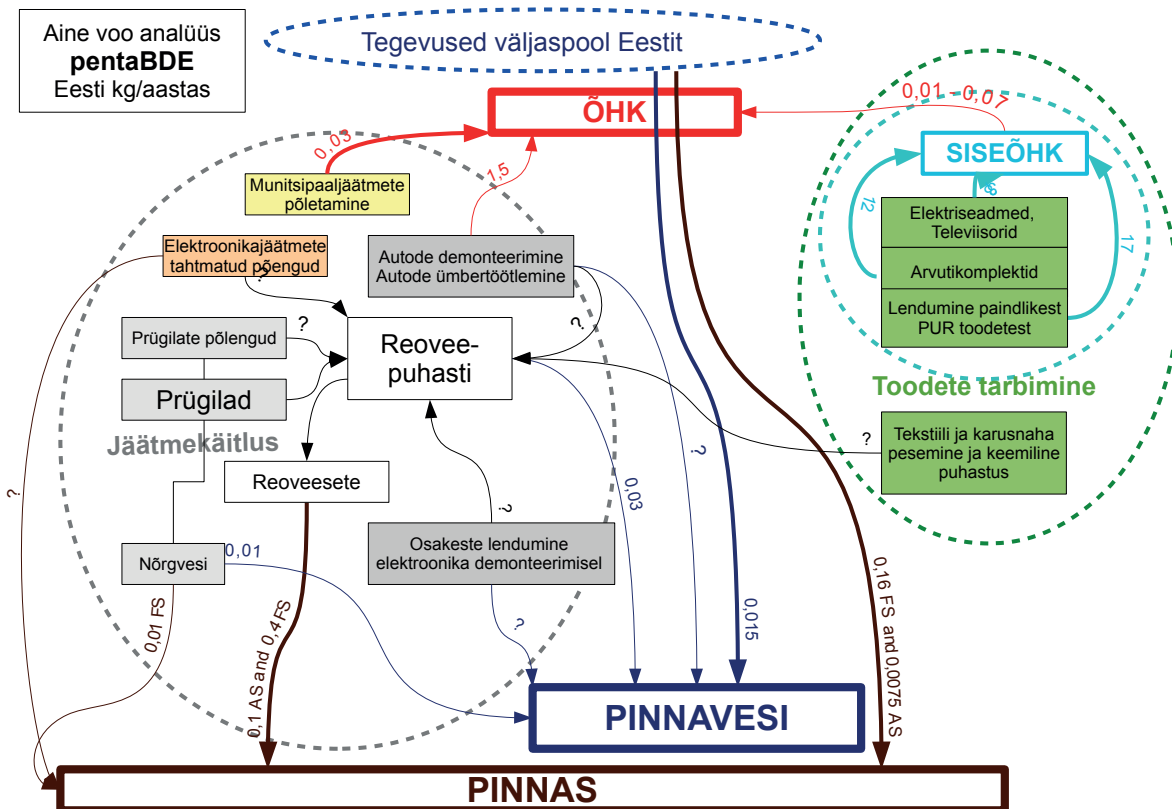
Üheks peamiseks heidete allikaks PBDE puhul on teatud kindlalt alalt laialivalguvad heited, mis võetakse kokku ja paisatakse edasi, nagu heited reovee töötlemise tehastest või vedeliku läbiimbumine prügilast. Samuti võivad oluliseks heidete allikaks olla teatud tüüpi tööstused nagu metallurgiaettevõtted ja kasutatud sõidukite demonteerimisliinid.

Hajureostusallikad

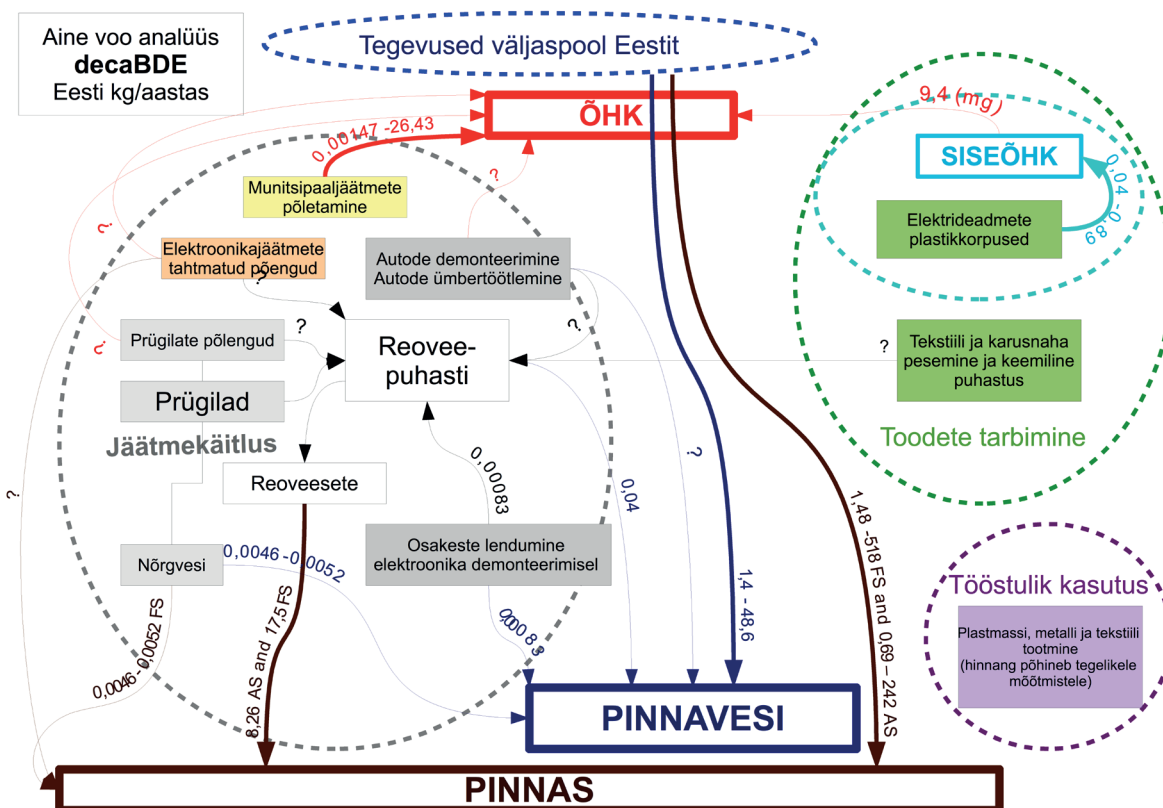
Kuna PBDEd kasutatakse erinevates tööstuslikult toodetud toodetes ja valmistoodetes, on enamik heiteid tekitatud leegiaeglusteid sisaldava plastmassi väljatootamise käigus või tarbekaupade tööea jooksul. See tähendab, et ühes riigis ei ole ilmingimata vajalik toota PBDEd sisaldavaid tooteid selleks, et erinevates keskkonna osades saasteainete kontsentratsioonid tõuseksid, kuna imporditud kaubad võivad siin hoopis tähtsamat rolli mängida. Samuti võib teisejärgulise heite allikana märkida veel reoveesette kasutamist mulla väetisena või selle täiendusena põllumajanduses.

5.2. AINEVOO SKEEMID PBDE JAKS

pentaBDE ainevoo skeem Eestis:



decaBDE ainevooskeem Eestis:



Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates matriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.

5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONDA

Eestis ei ole riikliku seireprogrammi raames sooritatud uuringuid PBDE sisalduste kohta. Esimesed andmed pärinevad aastast 2010, kui viidi läbi kaks Euroopa Liidu rahastatud projekti – BaltActHaz ja COHIBA. BaltActHaz projektis mõõdeti PBDE mitmete reoveepuhastite heitvees ja settes, jõgede, ühe rannikuala vees ja Peipsi järve kahe punkti vees ja setetes. Kõik mõõdetud proovid olid allapoole määramispiiri (0,5 ng/l kuivmassi kohta vees ja 5 µg/kg kuivmassi kohta setetes), välja arvatud decaBDE (PBDE-209) tulemused mudas, mis jäid vahemikku 390 – 850 µg/kg kuivmassi kohta. COHIBA projekti raames mõõdeti PBDE sisaldust reoveepuhastites (nii heitvees kui mudas), sadevees ja ühes prügilas. Heitvesi sisaldas PBDEd kuni 2,76 ng/l. PBDE tasemed sadevees ja prügilas nõrgvees olid samuti märkimisväärselt kõrged – kuni 10,40 ng/l decaBDEd ja 10,67 ng/l pentaBDEd.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

PBDE siseneb keskkonda ja inimese kehasse kahe põhilise allika kaudu – broomitud leegiaeglusteid sisaldavate toodete tootmise ja käitlemise ning selliste toodete kasutusea kaudu. Kuna PBDE on oma keemiliste omaduste tõttu vees mittelahustuv ja püsib toatemperatuuril tahkes olekus, leidub seda keskkonnas kõige tavapärasemalt tolmu kujul, mis õhustranspordi toimele ladestub vees, pinnases ja võib samuti siseneda inimese kehasse. Mitmed teaduslikud uuringud, k.a WWF aruanne, on näidanud, et neil ainetel on võime talletuda keha rasvkoes ja jääda sinna aastateks, ning et kõige tõenäolisemalt leidub neid enamus inimestes.

Kokkupuude erinevate looduslike teguritega viib PBDE lagunemiseni ühenditeks, millel on vähem broomi aatomeid, suurendades seega nende toksilisust ja bioakumuleerumise võimet. Näiteks ühend, mis koosneb peamiselt oktaBDEst, võib laguneda pentaBDEks, millel on enam soovimatuid omadusi, nagu kõrgem biomagnifikatsiooni tegur – selle spetsiifilise keemilise omaduse mõjul suureneb aine sisaldus iga järgneva astmega toiduahelas (ja enamus juhtudel lõpeb see kõige kõrgemate sisaldustega inimese kehas).

Tänu oma suhteliselt aeglasele lagunemisajale, PBDE reoveepuhastites ei lagunegi, ning seda peab töötleva vastavalt vormile, millisenä nad on reoveest kättesaadavad.

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

6.1. OHJAMINE ETTEVÕTTE TASANDIL

6.1.1. TORUOTSA TEHNOLOOGIAD

Kuna PBDEd kasutatakse erinevates tööstuslikult toodetud toodetes ja valmistoodetes, on enamik heiteid tekitatud leegiaeglusteid sisaldava plastmassi väljatootamise käigus või tarbekaupade kasutusea jooksul. Järelikult tuleb enamik PBDE heidetest sellistest levimisallikatest, mida ei saa *toruotsa* tehnoloogiatega väga hästi kontrollida, tehes halogeenitud ühendite asendamise sel juhul kõige kergemaks ja tõhusamaks kontrollimisviisiks. Siiski, kui on teada, et heited tootmiskäitisest sisaldavad PBDEd, on olemas mitmed *toruotsa* tehnoloogia võimalused.

Toruotsa tehnoloogiad sisaldavad peamiselt erinevaid heitvee töötlemise tehnikaid. Kõige efektiivsemate heitvee töötlemise meetoditena traditsiooniliste bioloogiliste ja mehaaniliste tehnikate kõrval võib märkida:

- membraanbioreaktorid;
- sorptsioon tseoliitidesse;
- oksüdatsioon (nt osooniga);
- liiva filtreerimine.

Teine aspekt PBDE heidetega toimetulemisel tehase tasandil on õhusaaste kontrollimine. Tootmisprotsesside tulemusel tüüpiliselt tekkivate tahkete mikroosakeste suuruse tõttu peetakse elektrofiltreerimist tõhusamaks kui keeristormi tüüpi töötlemistehnikaid.

6.1.2. ASENDAMINE JA OHJAMINE ETTEVÖTTE TASANDIL

Kõige tõhusam ja pikemas plaanis tasuvam on tegeleda PBDEga kohe algallika juures, st selle asendamine teist tüüpi leegiaeglustitega või tootmistehnoloogia muutmine, lahendades ühtlasi ka probleemid seoses heidete kontrolliga ning järgides seadusandluses kehtestatud piiranguid. Mitmed USA ja ELi viimase aastakümne uuringud on näidanud, et mittehalogeenitud leegiaeglustite seas on piisavalt ja samas taskukohaseid alternatiive tavaliselt kasutatavate BDE isendite jaoks kõigi tööstuste ja toodete puhul, eriti aga nende puhul, kus BDE on kõige enam kasutatav – tarbijale suunatud elektroonika (televisiorid, monitorid, mobiiltelefonid) ja tekstiilid.

Kõige tasuvamad mittehalogeenitud asendused dekaBDE HIPS jaoks on vaigusüsteemi muutmine ja fosforil baseeruvate leegiaeglustite kasutamine.

Tekstiilitööstuses on asendusvõimalusteks mitmeid tehnikaid alates PBDE väljavahetamisest erinevate leegiaeglustitega kuni toote ümberkavandamiseni niimoodi, et üldse kõrvaldada vajadus leegiaeglustite kasutamiseks.

Mõned kõige tasuvamad asendajad on näha allolevas tabelis.

PBDE rakendus	Alternatiivid
DekaBDE HIPS	Polükarbonaadi ja akrüülnitriil-butadieen-stüreeni segud (PC/ABS).
	Polükarbonaat (PC).
	Suure mõjuga polüstüreeni (HIPS) ja polüfenüüloksiidi (HIPS/PPO) segud.
DekaBDE tekstiilides	Fosforil baseeruvad leegiaeglustid nagu Pyromescent.
	Fosfori/halogenitud leegiaeglustite segud nagu Pyrozol 6P.

Võimalikud on ka teised asendajad nagu metall, puit ja sisud, mis baseeruvad polüaktiidil, kuid neid ei rakendata laialdaselt kulu ja toimimisprobleemide tõttu.

Hinnavõrdlustabel:

PBDE kasutus	Võimalikud asendajad	Asendajate hinnad (EUR/kg)	Taskukohasuse probleemid tootjatele
HIPS/PPO; PC/ABS	Resortsinool bis-difenüülfosfaat (RDP) – ei saa olla otsene asendaja puhtale HIPSile.	<3,5	Pole, või minimaalsed.
	Trifenüülfosfaat (TPP).	6	
	Bisfenool A.	4,5	
Tekstiilid ja polsterdus mööbli jaoks	Fosforil baseeruvad leegiaeglustid nagu Pyromescent.	5,5	Minimaalsed, välja arvatud transport, kus need võivad olla märkimisväärsed.
	Fosfori/halogenitud leegiaeglustite segud nagu Pyrozoyl 6P.	6,5	
Ehitusmaterjalid	Erinevat tüüpi fosforil baseeruvad tooted nagu Reofos ja Kronitex.	4	Pole, või minimaalsed.

Alternatiivlahenduste maksumust hinnates tuleb arvesse võtta, et keskmine dekaBDE turuhind on 2,5–3 EUR/kg. PentaBDE hind oli 2005. aastal, mil see järk-järgult kasutusest eemaldati, 6 EUR/kg. Praegu sõltub hind konkreetsest tarnijast, kuid kuna penta- ja oktaühendid on importimiseks ja tootmiseks keelatud kõigis Läänemere-äärsetes riikides, ei ole praeguste hindade võrdlemine eriti asjakohane.

6.2. OHJAMINE REOVEEPUHASTI TASANDIL

Eriomaste füüsiliste ja keemiliste omaduste tõttu ei püsi PBDE ja eriti just dekaBDE, mis on praegu kõige üldisemalt kasutatav derivaat, kaua vees, vaid adsorbeeruvad väikestele aineosakestele setetes ja mudas. Tulemusena võib suurima PBDE reostuse kohaliku omavalitsuse reoveepuhastites leida just mudas. Seetõttu on mõistlikum PBDE puhul keskenduda eelkõige mudasaaste ohjamisele, mitte kulutada ressursse heitvee töötlemisse.

Kõige tõhusam valikuvõimalus tugevalt reostunud mudaga tegelemiseks on selle põletamine ohtlike jäätmete põletusahjudes. Siiski on see variant tasuv vaid siis, kui kokku kogutud kuivanud muda ei pea transportima pikkade vahemaade taha, mis on aga nii Balti riikides, kus puuduvad sobivad kohalikud ohtlike jäätmete põletusahjud.

Kui põletamine pole võimalik või on liiga kallis, tuleb teostada hoolikat mudareostuse taseme seiret, enne kui kasutada muda põllumajanduslikel eesmärkidel. Kui kontsentratsioonid leitakse selleks eesmärgiks olevat liiga kõrged, saab muda hoiustada ohtlike jäätmete jaoks mõeldud prügilates.

HEKSABROMOTSÜKLODODEKAAN

1. ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Heksabromotsükloodekaan (HBCDD) on broomitud leegiaeglusti. Aine esineb 16 erinevas stereoisomeerilises vormis, millest kuus paari on enantiomeerid (ECB 2008). HBCDD on üks kolmest kõige enam rakendatavast broomitud leegiaeglustist, ning saadud tsis-, trans-, trans-1, -5, -9-tsükloodekatrieeni broomimisel. Heksabromotsükloodekaan on globaalsel turul olnud umbes 50 aastat. Vastavalt tööstusest tulevale informatsioonile toodetakse HBCDDd praegu USAs, Aasias, Jaapanis, Iisraelis ja Euroopas. Globaalne turunõudlus 2001. aastal HBCDD järele ulatus kuni 16 700 mg-ni, kõige suurem tarbija oli Euroopa. Praegu toodetakse ELis heksabromotsükloodekaani ainult Hollandis (Bartnik, 2009).

2. ÕIGUSLIK STAATUS

Euroopa Kemikaaliamet on HBCDD identifitseerinud kui väga ohtliku aine (ingl *a substance of very high concern* (SVHC)) ja soovitanud, et see lisataks REACH-määruse XIV lisasse, kus on autoriseerimisele määratud ained. Ka Stockholmi konventsioon hõlmab HBCDD kui kandidaataine. HBCDDd puudutavad tööstuse vabatahtlikud kontrollprogrammid hõlmavad VECAPi ja SECURE'i (www.bsef.com). HBCDD on ELi vee raamdirektiivi (2000/60/EÜ) raames määratud prioriteetseks aineks.

3. KEEMILISED, FÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÕKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

HBCDD tehniline segu koosneb peamiselt kolmest diastereomeerist. HBCDD vees lahustuvus on madal, nagu ka auru survetegur, kuid $\log K_{ow}$ on pigem kõrge. HBCDDd toodetakse tsükloodekadieni broomimise protsessis. Kolm isomeeri – a, b ja g – toodetakse kui HBCDD, ning kaubanduslik toode sisaldab nende isomeeride kombinatsiooni. Väga tähtis on teada, et see aine on lipofiilne ning püsiv orgaaniline saasteaine. Aine bioakumuleerub toiduahelas ja inimkehas. Akumulatsiooni ulatus korreleerub otseselt iga sagedusega tarbimisega. Enamgi veel – HBCDD imendub kergesti orgaanilisse ainesse ja on mürgine. Inimesed puutuvad ainega kokku siseõhu, toidu ja tarbekaupade kaudu. Siseõhk sisaldab kümme korda kõrgemaid HBCDD kontsentratsioone kui välisõhk. Seda põhjustavad ehitusmaterjalid ja tekstiilid (Force technology [Jõutehnoloogia], 2009).

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

HBCDD on suure tootmismahuga (ingl *high production volume* (HPV)) kemikaal. Riskianalüüsi (ECB, 2008) järgi toodetakse HBCDDd ELis (EL 15) ainult ühes kohas. HBCDDd kasutatakse leegiaeglustina, peamiselt polümeeri- ja tekstiilitööstuses (ECB 2008). ECB (2008) andmetel kasutatakse 90% HBCDDst polüstireenis, mille peamine rakendus on jäikades isolatsioonipaneelides/plaatides (EPS ja XPS), mis on kasutusel ehituses. HBCDDd kasutatakse kui lisa-leegiaeglustit, mis ei ole seotud polümeeriga, kuid mis suurendab heidete riski HBCDD sisaldusega toodetest/materjalidest (ECB, 2008). Leegiaeglustite ja HBCDD kasutus varieerub riigiti. HBCDD isomeeri g leidub valdavalt polüstireenivahtudes, mida kasutatakse ehitiste isolatsioonis/soojustamisel ning vähemal määral ka mööblipolsterdustes ja elektroonika vahendites. Rootsis ja Taanis on HBCDD kasutus oluliselt vähenenud ja selle asemel on tarvitusel sellised ehitustehnikad, kus isolatsioonimaterjal ümbritsetakse tulele vastupidava materjaliga. Kuid Saksamaal ja Poolas on enamik kasutatavatest EPS ja XPS isolatsioonimaterjalidest leegiaeglustitega töödeldud. (KemI 2007).

Läänemere regioonis ei toimu HBCDD tootmist. Ka Kemikaaliameti aruandes (ECHA 2008) väideti, et enamus tekstiili tooteid ja alkatmisi tehakse Belgias ja Suurbritannias. Tööstuslikud heite allikad on HBCDD kasutamine poliüstüreenplastmassis, EPSis, XPSis ja HIPSis, ning laialivalguvad heited leegiaeglusteid sisaldavatest toodetest nende kasutusea jooksul (mille hulka võivad kuuluda ka imporditud tekstiilid).

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESTE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

Punktreostusallikad

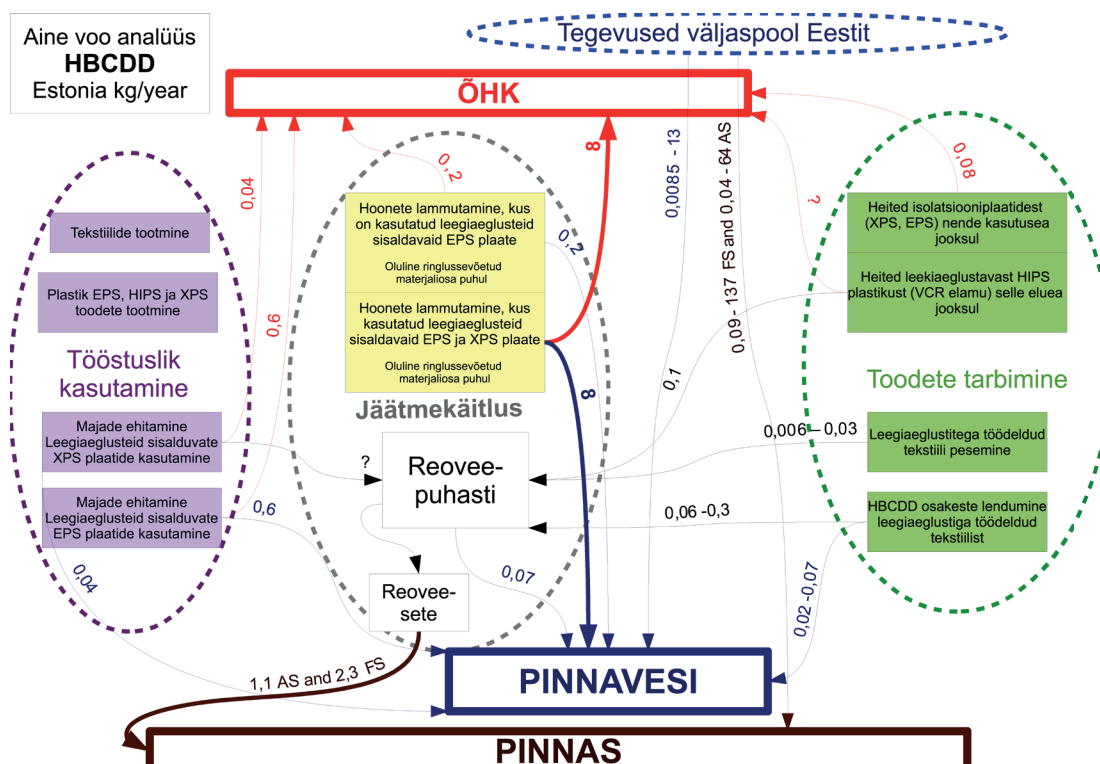
Aine võib keskkonda eralduda tööstuslikust tootmisest või tehastest, mis kasutavad leegiaeglustitega töödeldud materjale. Need on peamiselt isolatsiooniplaatide EPS ja XPS tootjad ning tekstiili- ja elektroonikatööstus.

Hajureostusallikad

HBCDD õhku ladestumine on suhteliselt suure tähtsusega, nagu ka HBCDD ülekandumine maapinnale ja pinnavette. Ladestuses sisalduv HBCDD võib pärineda nii Läänemere regioonist kui ka väljastpoolt.

5.2. AINEVOO SKEMID HBCDD JAOKS

HBCDD ainevoo skeem Eestis:



Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.

5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

Stürovahus sisalduva HBCDD poolestusaeg on sama pikk kui aine turul olemise aeg, mis on 50 aastat. BASF uuringute järgi on kadu suhteliselt väike.

Eestis ei ole riikliku seireprogrammi raames läbi viidud HBCDD tasemete uuringuid. Esimesed andmed pärinevad aastast 2010, kui Eestis viidi läbi kaks Euroopa finantseeritud projekti – BaltActHaz ja COHIBA. BaltActHaz projektis analüüsiti HBCDD mitmete reoveepuhastite heitvees ja settes, jõgede ja ühe rannikuala vees ja setetes, ja Peipsi järve kahe punkti vees ja setetes. Kõik mõõtmistulemused olid allapoole määramispiiri (200 ng/l vees ja 200 µg/kg setetes). COHIBA projektis mõõdeti HBCDD α-, β-, ja γ-HBCD isomeere eoveepuhastites (nii heitvees kui settes), sadevees ja ühes prügilas. Heitvesi sisaldas HBCDD kuni 3,5 ng/l. HBCDD tasemed sadevees olid samuti märkimisväärselt kõrged – 6,48 ng/l.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

ELi riskianalüüsis (ECB 2008) hinnati HBCDD biolagunemist. Jõuti järeldusele, et aine ei ole aeroobsetes tingimustes kergesti biolagunev. HBCDD muundumine viib peamise metaboliidi 1,5,9-tsüklodekatrieni (CDT) tootmiseni, mida ei peeta kergesti biolagunevaks (ECB 2008). Risk kilpnäärme hormooni häirimiseks liigitab aine endokriinseid häireid põhjustavate ainete gruppi (Staszowska, 2009).

6. ÜLEVAATE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

Leegiaeglusti (HBCDD) asendamine

Et saada tulekindlaid tooteid, tuleb materjali lisada leegiaeglusteid (HBCDD plastmassides ja tekstiilis) või toode nii konstrueerida, et süttivus oleks füüsiliselt takistatud, nt kasutades mittepõlevaid materjale. HBCDD kui leegiaeglusti asendamist saab teha kas sarnaste omadustega aine kasutamise/lisamisega või materjali vahetusega. Jätku EPS ja XPS plaate kasutatakse hoonete põrandate, seinte ja/või katuste isoleerimisel. Rootsi Kemikaaliameti (KemI 2007) ülevaate kohaselt ei ole HBCDDle kui leegiaeglustile EPSis ja XPSis kaubanduslikult kättesaadavaid alternatiive.

Alternatiivne materjal ehitiste isolatsiooniks on poliüuretaanvaht (PUR), mida kasutatakse koos lisatud leegiaeglustitega ja mineraalidel baseeruvate toodetega, mis on loomupäraselt mittesüttivad (KemI 2007). Mineraalvaht ei ole rakendatav kasutamiseks põrandates, sest sel puudub EPSile, XPSile ja PURile omane struktuuriline stabiilsus.

Saksa UBA arvutas erinevate isolatsioonimaterjalide suhtelised kulud (UBA 2000, viidatud KemI 2007):

- EPS: 1;
- mineraalvaht: 1.3;
- PUR: 2.8;
- XPS: 3.

Alternatiivsete materjalidena on soovitatud ka fenovahtu ja tahvelisolatsiooni (võib olla samuti leegiaeglustitega töödeldud) ja puistetäitematerjalidest isolatsiooni (Posner jt, 2010). Veel üks võimalus oleks kasutada leegiaeglustitega mittetöödeldud isolatsiooniplaate kombinatsioonis ehitustehnikatega, mis vähendavad isolatsioonimaterjali süttimise riski, nt kapseldades selle kuumuskindlatesse materjalidesse nagu kipsplaat, kips- või tsementkroovid, perliitplaat, mineraalkiud või kipskatted ja valitud vineerid (Posner jt 2010). HIPSis võib kasutada teisi halogeenitud leegiaeglusteid nagu dekaBDE, klooritud parafiine, broomitud epoksiide, dekabromodifenüületaani ja etüülenebis (tetrabromoftalimiide) (Posner 2006).

HBCDD jaoks on loetletud järgmised mittehalogeenitud alternatiivid (Posner, 2006; Posner jt, 2010): resortsinool bis(bifenüülfosfaat), bisfenool A bis(bifenüülfosfaat), polümeerne bifenüülfosfaat, difenüülkresüülfosfaat, trifenüülfosfaat, 1-metiüületüülideen, di-4,1-fenüülenetetrafenüüldifosfaat. HIPS-i kopolümeeri ja polüfenüleenoksiidi (PPO) võib kasutada koos mittehalogeenitud leegiaeglustiga (nt trifenüülfosfaat, TPP), kuid minnes broomitud leegiaeglusti (mitte dekaBDE) kasutamisel üle sellele alternatiivile tähendaks 4–5 eurolist hinnatõusu (keskmise) televiisori täiskomplekti eest (Taani Keskkonnaamet (ingl Danish EPA) 2006; KemI 2007). Alternatiivne materjal HIPSile on poliüetüleen, mis sisaldab magneesiumhüdrosiidi (Posner jt, 2006).

Tekstiili altkatmine

Paisumissüsteeme võib tulekahju korral struktuurilise stabiilsuse kaitsmiseks kasutada näiteks ehitiste terasraamides, kuid ka alternatiivina HBCDDle tekstiili altkatmises (Posner, 2006). Siiski on kahtlusi vastupidavuse ja tõhususe osas (REF).

Väljaandes (Posner, 2006) on halogeenivabade alternatiividena loetletud ka reaktiivse fosfori koostisosad, ammooniumpolüfosfaat ja di-ammooniumfosfaat.

6.1. HEITED

6.1.1. TORUOTSA TEHNOLOOGIA

Reoveepuhasti

Heitvees leiduv HBCDD tekib tavaliselt ühiskonnas kasutatavatest toodetest ja plastmassmaterjalide laialipaiskumise tulemusena. Munitsipaalreoveepuhastid võivad seega olla hajunud HBCDD leviku oluliseks allikaks. Reovee töötlemine on üks võimalikest meetmetest HBCDD kontsentratsioonide vähendamiseks reoveepuhastite heitvees. Heitvee mehaaniline, keemiline ja bioloogiline töötlemine vähendab HBCDD kontsentratsioone reoveepuhastite heitvees, kuna HBCDD eraldub nende tulemusena settesse. Kuna HBCDD lagunemine vees on väga aeglane, ei aita heitvee mehaaniline, keemiline ja bioloogiline töötlemine oluliselt kaasa HBCDD lagunemisele heitvees (Põhjamaade Nõukogu, 2008). Umbes 70–90% HBCDDst adsorbeerub heitvee töötlemise käigus mudasse ning ülejäänud osa pääseb reoveepuhastite heitvee kaudu suubla vetesse (Fjeld jt, 2007; Põhjamaade Nõukogu, 2008).

Muda anaeroobne lagundamine

Kuna suur osa HBCDDst eraldatakse mudasse, siis on tähtis muda sobival viisil töödelda, et minimeerida heiteid keskkonda. Anaeroobne muda lagundamine on näidanud HBCDD lagunemist mikroobiliselt vahendatud lagundamise abil. HBCDD anaeroobse lagundamise katsed on näidanud poolestusaegu 0,66–5 päeva (Gerecke jt, 2006; Hunzicker jt, 2004; Fjeld jt, 2007). Lagunemiskiirust on seetõttu keeruline järeldada, samuti on palju ebamäärasust muda anaeroobse töötlemise tõhususe arvutustes.

Peale HBCDD lagundamise tekitab muda anaeroobne lagundamine veel metaangaasi, mida võib kasutada kütusena ning elektri ja soojuse saamiseks, mistõttu ta võib ehk asendada fossiilkütuseid. Siiski on lagundamise käigus oht metaanilekkeks, mis võib soodustada globaalset soojenemist, kuna metaan on kasvuhoonegaas. Lagundatud osa kogus, mis jääb alles pärast anaeroobset lagundamist, on väiksem kui muda kogus, mis sisestatakse lagundamismahutisse, seega väheneb reoveepuhastitest tulevate heitmete hulk. Anaeroobse lagundaja oodatav eluiga on hinnanguliselt 50 aastat.

Heitmete ohjamine

Turvaline prügilasse ladustamine on veel üks heitmete lõppfaasi töötlemise alternatiiv. Prügilasse ladustamisel võib materjalist (nagu näiteks polüstüreen, mis sisaldab HBCDDd) HBCDD eralduda nõrgvee kaudu, aurustuda loomumase kõrge aururõhu mõjul või laguneda. Uuringud HBCDD heitmete kohta prügilatest õhku on näidanud, et prügilad ei ole HBCDD õhkuheitmise kuigi tähtsad allikad (Andersson, 2010). Vähendamaks HBCDD heitmete hulka prügilatest, võib

sealt tulevad nõrgveed kokku koguda ja töödelda näiteks reoveepuhastis. Kui kogu nõrgvesi on kogutud ja reoveepuhastis töödeldud, võib HBCDD tasemetes eeldada samas suurusjärgus vähenemist kui mehaanilise, keemilise ja bioloogilise töötlemise puhul reoveepuhastites.

Üks lõppfaasi töötlemisprotsesse, mida võib kasutada nii HBCDD koguste kui ka ühiskonnajäätmete vähendamiseks, on kontrollitud põletamine. Kontrollitud põletamise käigus põletatakse jäätmed ning töödeldakse heitgaase, et vähendada ohtlike ainete hulka, enne kui gaasid õhku paiskuvad. Põletamise käigus kuumutatakse jäätmed umbes 850–950 kraadini (°C) (Euroopa Kemikaalibüroo (ingl European Chemicals Bureau (ECB)), 2008). Kuna HBCDD laguneb 190°C juures, laguneb põletamise käigus seega enamus jäätmetes olevast HBCDDst (Posner jt, 2010). HBCDD heited põletamistehastest usutakse olevat mittetähelepanuväärsed. Seega eeldatakse, et põletamise käigus lagundatakse 90–100% HBCDDst.

HBCDD hulka jäätmetes ja selle absoluutset lagundatud kogust pärast ühe tonni jäätmete põletamist on raske määrata. HBCDD kogus põletatud jäätmetes sõltub suurel määral sellest, milliseid jäätmeid on põletatud. Kui tegemist on ainult ehitusmaterjali jäätmetega, on HBCDD hulk suurem kui näiteks majapidamise ja ehitusjäätmete segu põletamise korral. (Brenner, 2003, viidatud Posner jt, 2010).

Need uuringud on näidanud, et HBCDDd sisaldava materjali põletamisel moodustub väga väikesel hulgal dioksiine ja dibensofuraane. Modernsetes põletamiseadmetes saab dioksiinide heiteid vähendada, kasutades põletamisjärgseid meetmeid ja heitgaaside töötlemissüsteeme (Funcke & Hemminghaus, 1997, viidatud Lundstedt).

PERFLUOROALKÜÜLITUD AINED: PERFLUOROOKTAANSULFONAAT, PERFLUOROOKTAANHAPE

1. ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Perfluoroühendeid (PFC) on kasutatud (laias valikus) tööstuslikes ja tarbijarakendustes ning toodetes alates 1950. aastatest. Perfluoroühendid on (näiteks) pindaktiivsed ained. Nad tõrjuvad rasva, mustust ja vett ning on tööstuslikes protsessides stabiilsed isegi karmides tingimustes.

Perfluoroühendid säilitavad oma unikaalsed omadused, mis teevad nad tööstuslikes ja tarbijarakendustes väärtuslikuks, ka pärast nende heitmist keskkonda, tehes nad teatud keskkonnatingimustes praktiliselt mittelagunevaks. Perfluoritud ained on päritolult antropogeensed, st nad ei moodustu looduslikult.

Oma suhteliselt lühikese (u 60 aastat) kasutusajaga on need ühendid siiski juba ülemaailmselt levinud, eriti perfluorooktaansulfonaat (PFOS) ja perfluorooktaanhape (PFOA). Neid on leitud kalades, lindudes ja mereimetajates, samuti inimeste vereproovides. Neid on leitud isegi Arktikas.

PFOSil ja PFOAl on toksilisi omadusi, mistõttu nende kiire levik isegi väga madalate kontsentratsioonide puhul on murettekitav ning oma püsivuse tõttu võivad nad akumulereuda keskkonda. Samuti võivad nad bioakumuleeruda elusorganismidesse. Väga raske on ette ennustada riski ökosüsteemidele ja inimeste tervisele pikaajalise kokkupuutel ainetega ja nende jätkuva bioakumuleerumise korral. Kui aga püsivad ühendid heidetakse juba keskkonda, on väga keeruline neid sealt eemaldada. Seega on kõik potentsiaalsed mõjud ökosüsteemidele ja metsikule loodusele pöördumatud. Perfluorooktaansulfonaat ja perfluorooktaanhape on kõige laialdasemalt levinud ja enim kasutatavad perfluoroühendid.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

Perfluorooktaansulfonaati ja perfluorooktaanhapet puudutavad olemasolevad määrused rahvusvahelisel, ELi, HELCOMi ja riiklikul tasandil:

Olemasolevad määrused	PFOS	PFOA
Rahvusvaheline tasand	Stockholmi konventsioon püsivate orgaaniliste saasteainete kohta (2009).	USA Keskkonnaameti PFOA programm (vabatahtlik). ÜRO Keskkonnaprogrammi (ingl United Nations Environment Programme (UNEP)) ja Majanduskoostöö ja Arengu Organisatsiooni (ingl the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)) tegevused.
ELi tasand	Direktiiv 2006/122/EÜ (2008). REACH-määruse järgi PBT-aine. Ei ole vee raamdirektiivi prioriteetne aine, kuid on kandidaatide nimekirjas.	Mitte midagi. Ei ole REACH-määruse PBT-aine. Ei ole vee raamdirektiivi prioriteetne aine.
HELCOMi tasand	HELCOMi soovitus 19/5 – HELCOMi eesmärk seoses ohtlike ainetega.	
Riiklik tasand	Riiklikud õiguslikud tegevused Kanadas, USAs, Suurbritannias, Saksamaal, Norras.	

Stockholmi konventsioon püsivate orgaaniliste saasteainete kohta. PFOS pakuti püsivaid orgaanilisi saasteaineid käsitleva Stockholmi konventsiooni A lisa nimekirja 2005. aastal. Riskiohjamise hindamine PFOSi jaoks tehti novembris 2007. PFOS, tema soolad ja perfluorooktaansulfonüülfluoriid pandi Stockholmi konventsiooni B lissasse kirja 2009. aasta mais.

ELi direktiiv PFOSi kohta. 2006. aastal parandati direktiivi 76/769/EMÜ direktiiviga 2006/122/EÜ. Selles piirati perfluorooktaansulfonaatide (defineeritud üldise molekulaarvalemiga $C_8F_{17}SO_2X$ ($X=OH$, metallisool $[O-M^+]$, haliid, amiid ja teised derivaadid, k.a polümeerid)) turustamist ja kasutamist Euroopa Liidus. Regulatsioon jõustus 2008. aastal ning rakendub ainetele ja valmististele, mille kontsentratsioonid on võrdsed või kõrgemad kui 0,005 % kogumassist.

Pooleldi valmis tooteid, esemeid ja tooteosaid ei tohi seega turule viia, kui neis sisalduva PFOSi sisaldus on võrdne või kõrgem kui 0,1 % nende massist. Tekstiilide või teiste kaetud materjalide puhul on piirmääraks $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ kaetud materjali kohta. Siiski, kuna perfluorooktaansulfonaatide jaoks ei ole saadaval olevaid aineid, on määruses mõned erandid:

- pooljuhtide tootmine: valguskindlad või peegeldusvastased katted fotolitograafia protsesside jaoks;
- fotoemulsioonid, mis kantakse filmidele, paberitele või trükiplaatidele;
- metallplaadistus: pihustusudu vähendajad mittedekoraatiivse kõvakroomi (VI) plaatkatte jaoks ja niisutavad toimeained kontrollitud elektroplaadistuse süsteemides, kus PFOSi eraldumine keskkonda on minimeeritud, rakendades parimat saadaolevat tehnikat;
- hüdraulilised vedelikud lennunduses;
- olemasolevad tuletõrjevahutude varud (kuni 2011).

PFOA. PFOA ei ole ELi ega rahvusvahelisel tasandil reguleeritud. Kuna ta ei vasta REACHi bioakumuleerumise kriteeriumitele, siis ei liigitata teda PBT-ainete alla, vaid ainult kui PT-aine (püsiv ja toksiline).

PFOA programm (USA Keskkonnaameti PFOA programm). Kuigi PFOA pole rahvusvaheliselt reguleeritud, on tööstused vabatahtlikult omale eesmärgiks võtnud PFOA heidete vähendamise. Osalemine programmis nõudis vabatahtlikult võetud ühist kohustust tegutseda kahe eesmärgi nimel: püüid ajavahemikul 2000–2010 saavutada 95%line vähendus seadmete heidetes kõigis PFOA kandjates; kemikaalides (mis võivad laguneda PFOAks) seotud kõrgemates homoloogkemikaalides ja toodetes sisalduvates PFOA tasemetes. Teiseks eesmärgiks on hiljemalt 2015. aastaks PFOA, PFOA eelkäijate ning seotud kõrgemate homoloogkemikaalide kõrvaldamine heidetest ja toodetest.

Mõnedes riikides, samuti Läänemere-äärsetes riikides, on käimasolevaid **riiklikke** regulatiivseid tegevusi.

Saksamaa Riiklik Keskkonnaagentuur pakub välja piirväärtused PFOS/PFOA jaoks reoveesettes ja väetises:

http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse-e/2009/pe09-046_perfluorinated_compounds_avoid_inputs_protect_the_environment.htm.

Suurbritannia PFOSi riski vähendamise strateegia dokument on avaldatud 2004. aastal ja on kättesaadav järgmise Suurbritannia keskkonna-, toidu- ja põllumajandusministeeriumi kemikaalide veebilingi kaudu:

<http://www.defra.gov.uk/environment/quality/chemicals/documents/pfos-riskstrategy.pdf>.

Norral on tegevuskava perfluoritud ainete jaoks. PFOS on vastavalt Norra tootemäärustele keelatud tekstiilides, immutusvahendites ja tuletõrjevahendites.

Ameerika Ühendriikidel on tegevuskava pika ahelaga perfluoritud kemikaalide jaoks:

<http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/pfes.html>. Samuti on seal ettepanek PFOA keelustamiseks tarbekaupades.

Kanadal on määrused perfluorooktaansulfonaadi ja tema soolade ning teatud teiste ühendite jaoks: <http://www.ec.gc.ca/CEPARRegistry/regulations/DetailReg.cfm?intReg=107>. Samuti on seal tegevuskava perfluoritud karboksüülhapete ja nende eelkäijate hindamise ja ohjamise jaoks: <http://www.ec.gc.ca/Publications/default.asp?lang=En&xml=2DC7ADE3-A653-478C-AF56-3BE756D81772>.



3. KEEMILISED, FÜÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

Perfluoritud ainetegrupi ained on kirjeldatavad nende täielikult fluoritud süsinikuahela kaudu – kõik vesinikuaatomid on selles ahelaosas vahetatud fluoriaatomite vastu. Perfluoritud süsinikuahelal on nii hüdrofoobsed (vett tõrjuvad) kui lipofoobsed omadused. Süsiniku-fluori keemilised sidemed on väga tugevad, neid saab lõhkuda ainult kõrge energia sisendiga (nt kõrgetemperatuuriline põletamine).

Perfluoritud ained on antropogeense päritoluga, mis tähendab, et looduses nad ei moodustu. PFOS liigitatakse REACH-määruse järgi kui vPBvT-aine (väga püsiv, bioakumuleeruv ja väga toksiline) ning PFOA kui PT-aine (püsiv ja toksiline). PFOA ei vasta REACHi bioakumuleerumise kriteeriumile, kuid keemilise bioseire andmed näitavad, et ta on bioakumuleeruv ja võimendub toitumisahelate võrgustikes.

PFOSiga seotud ühendeid on väga palju – need on derivaadid, mis sisaldavad PFOSi molekuliosa ja PFOSi sooli. Samuti eksisteerib PFOAd paljudes vormides, millest kõige üldisemalt kasutatav on ammoniumsool APFO. Majanduskoostöö ja Arengu Organisatsioon loetleb 165 PFOSiga seotud ühendit ja 30 PFOAga seotud ühendit.

Potentsiaalseid lähteaineid PFOSi ja PFOA jaoks on palju. Pikema ahelaga perfluoritud ühendid (PFC) võivad keskkonnas või heitvee töötlemisel laguneda PFOSiks või PFOAks.

	PFOS	PFOA
Struktuurvalem		
IUPAC (ingl The International Union of Pure and Applied Chemistry) nimi	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadekafluorooktaan-1-sulfonaat	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadekafluorooktaanhape
CAS number	1763-23-1 (happeline vorm)	335-67-1, 90480-55-0 (mitmeharulised isomeerid)
Molaarmass	500 g/mol (happeline vorm)	414 g/mol
Sulamispunkt	≥ 400 °C	45–50 °C
Keemis-temperatuur	mittearvutatav	189–192 °C (736 mmHg)
Aururõhk	$3,31 \cdot 10^{-4}$ Pa (20 °C)	0.008 Pa (APFO, 20 °C)
Lahustuvus vees	0.57 g/l	3.4 g/l
K_{ow} (jaotustegur (oktanool/vesi))	$< 2 \cdot 10^{-6}$	0.001
Biokontsentratsiooni tegur (BCF) kalades	$>10\ 000$	< 200
Säilimine keskkonnas	Keskkonnas püsiv, lagunemismehhanismid erinevates keskkonna tingimustes pole teada.	
Toksikoloogiline informatsioon	Loomuuringutes on murettekitavad järgmised valdavad mõjud: hepato-, arengu- ja immuuntoksilisus, hormonaalsed mõjud ning kantserogeensus potentsiaal.	

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

Praegused peamised PFOS ja PFOA kasutusalaad:

PFOS	PFOA
Metalli (kroom) katmine	Fluoropolümeeride tootmine
Fotograafiatööstus	Fluoropolümeeri dispersiooni töötlus
Pooljuhtide tööstus	Pooljuhtide tööstus
Lennukitööstus	Fotograafiatööstus
Tuletõrjevahud (varu)	

PFOS:**Tööstuslikud kasutusala**d (veel ELis lubatud):

- metalli (kroom) katmine;
- pooljuhtide tootmine;
- fotograafiamaterjalide tootmine.

Enne hiljutist käibelt kaotamist kasutati PFOSi paljudes rakendustes. Nende ainete kasutamine on ELis kinnitust leidnud järgmistes toodetes:

- vaibad;
- nahk/rõivad;
- tekstiilid/polster;
- paber ja pakend;
- katted ja kattetaiendid;
- tööstuslikud ja majapidamise puhastustooted;
- pestitsiidid ja insektitsiidid.

Jätkuvat POSFil (perfluorooktaansulfonüülfluoriid, algmaterjal PFOSiga seotud kemikaalide jaoks) baseeruvate ainete kasutamist on kinnitatud viies sektoris, mis esindavad tööstuslikke ja professionaalseid kasutusalasid:

- metalli katmine;
- POSFil baseeruvad tule tõrjevahud, mis on hetkel veel varude hulgas;
- fotograafiatööstus;
- pooljuhid ja fotolitograafia;
- hüdraulilised vedelikud lennutööstuse jaoks.

PFOA**Tööstuslikud kasutusala**d:

- fluoropolümeeri tootmine;
- fluoropolümeeri dispersiooni töötlus;
- pooljuhtide tootmine;
- fotograafiamaterjalide tootmine.

Ajalooliselt on PFOAd kasutatud paljudes erinevates toodetes ja rakendustes:

- metalli puhastus;
- elektrolüütiline pinnatöötlus;
- põrandapoleer;
- tsement;
- tule tõrjevahud;
- värvid;
- määrdeained;
- bensiin;
- paberi, naha ja tekstiilide töötlemine.

Viimasel ajal on PFOA leidnud kasutust põhiliselt fluoropolümeeride abivahendi töötlemise tootmisel, näiteks polütetrafluoroetüleen (PTFE) ja fluoropolümeeri dispersiooni töötlemisel. Fluoropolümeeridel on suur hulk rakendusi:

- teflonkattega kööginõud (Teflon ®);
- elektroonika;
- tekstiilid (Goretex ®);
- elektrijuhtmete ja kaablite kate;
- pooljuhid.

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESTE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

PFOA

Esmased allikad:

- eraldumine immutatud vaipadest;
- eraldumine immutatud rõivastest;
- metalli (kroom) katmine;
- lennunduses kasutusel olevad mittesüttivad hüdraulilised vedelikud;
- seebi ja puhastusvahendite ning puhastus- ja poleerimisvalmististe tootmine.

Sekundaarsed allikad:

- atmosfääri sadestus;
- munitsipaalreoveepuhastid;
- heited prügilatest;
- heited jäätmete põletamisest.

PFOA

Esmased allikad:

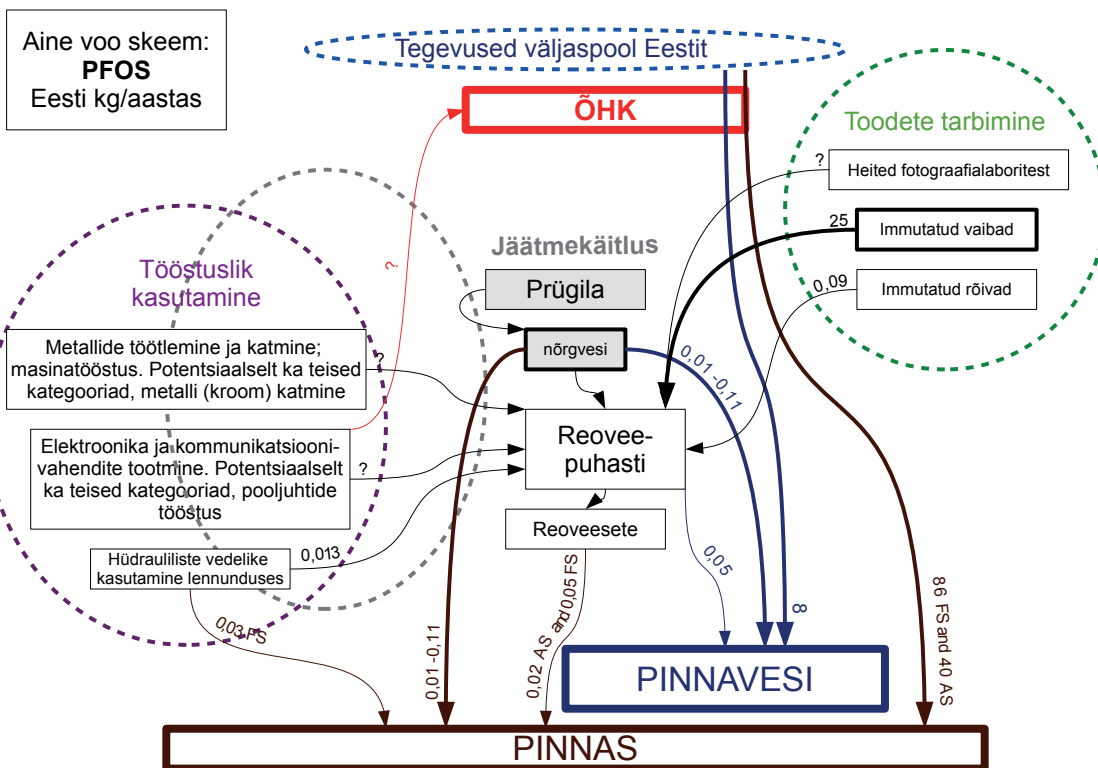
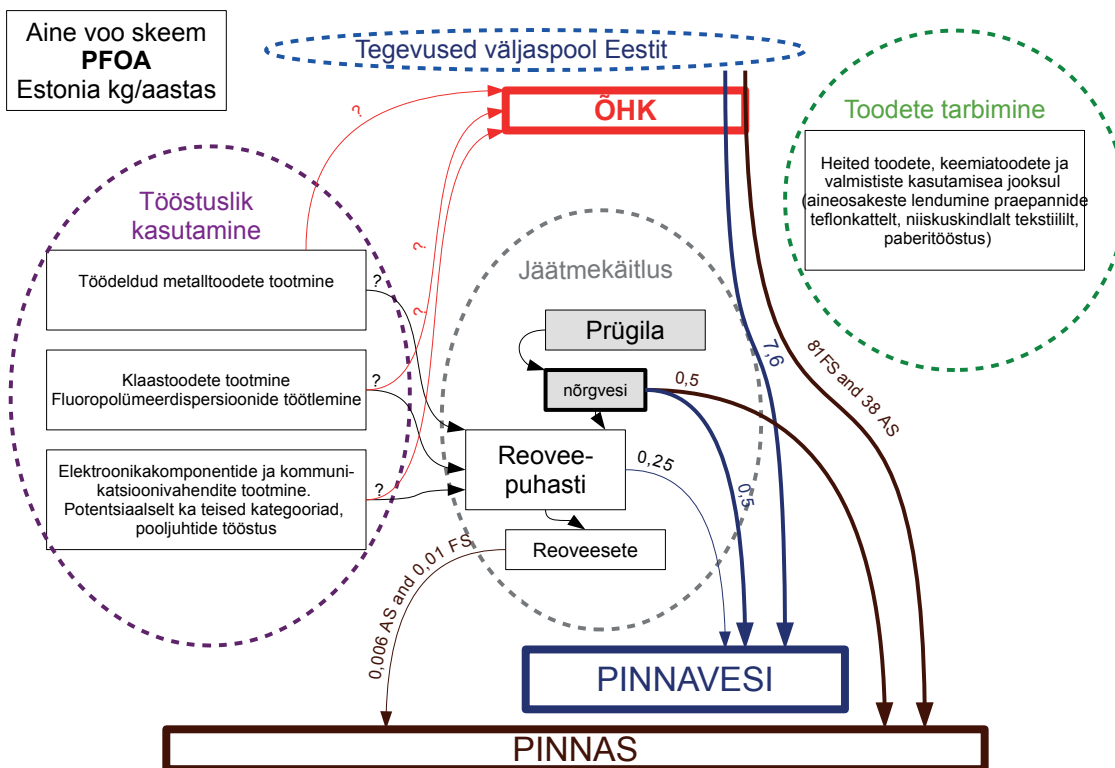
- fluorotelomeeri toorme lagundamine;
- fluoropolümeeri dispersiooni töötlus;
- PFOA kui tootmise lisand fluorotelomeertoodetes;
- PFOA kui lisand (POSFil baseeruvad tooted).

Sekundaarsed allikad:

- atmosfääri sadestus;
- heited prügilatest;
- munitsipaalreoveepuhastid.

5.2. AINEVOO SKEEMID PFOS JA PFOA JAOKS

Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvutatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.



5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

PFOS, PFOA, nende soolade ja eelainete suure kasutuse tõttu on neid leitud ümbritsevas keskkonnas, kalades, lindudes ja imetajates. Hiljutised andmed keskkonna tasandite kohta Läänemeres on järgmised:

kala maks: PFOS: 4.3–551 µg/kg märgkaal; PFOA: <0.5–9.8 µg/kg märgkaal;

kala lihaskude: PFOS: 0.7–5.3 µg/kg märgkaal, PFOA: <0.5 µg/kg märgkaal;

merevesi: PFOS: 0.35–22 ng/l; PFOA: 0.49–7.7 ng/l;

meresetted: PFOS: 0.03–0.67 µg/kg kuivkaal; PFOA: 0.06–0.68 µg/kg kuivkaalu kohta.

Perfluoritud aineid ei ole Eestis uuritud. Esimesed uuringud PFOSi ja PFOA kohta Eestis tehti aastal 2010 (ELi projektides COHIBA ja BaltActHaz). BaltActHaz uuringus ei leitud PFOSi ega PFOAd, kuid mõningaid perfluoritud aineid leiti COHIBA raames järjepidevalt ja ühtselt kõikides vaatluspunktides, mis viitab igapäevadele kasutusele. Siiski perfluoritud ainete määramispiirid BaltActHaz uuringus olid märkimisväärselt kõrgemad kui COHIBA uuringus (vastavalt 30 ng/l ja 0,5 ng/l), seega reaalsed keskkonnatasemed võivad jääda nende kahe taseme vahele. Tasemed olid eriti kõrged prügila nõrgvees.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE

PFOS ja PFOA on keskkonnas püsivad. Teatud keskkonna tingimuste korral ei ole nende lagunemismehhanismid teada.

PFOS ja PFOA on suure hulga potentsiaalsete eelainete stabiilsed lõppsaadused. See on ilmne reovee töötlemisel, kus reoveepuhasti heitvee PFOS/PFOA kontsentratsioonid on tihti lähteainete lagunemise tõttu kõrgemad kui sissevooluvees leiduvad kontsentratsioonid.

Veefaas on tõenäoliselt kõige tähtsam levimistee PFOS/PFOA jaoks. PFOAl on kõrgem lahustuvus kui PFOSil ning ta on maatriksites tõenäoliselt liikuvam; võimalik, et näiteks prügila nõrgvees on just seetõttu PFOA kontsentratsioonid kõrgemad kui PFOSi omad.

Tähtsaks keskkonnas akumulereerimise maatriksiks on PFOS/PFOA jaoks nende kõrge vees lahustuvuse ja püsivuse tõttu pinnaveed, ookeanid ja põhjavesi. Oma bioakumulereerivate omaduste tõttu kuhjuvad PFOS ja PFOA ka elustikus.

5.5. MÕJU INIMESE TERVISELE

Euroopa Toiduohutusamet (ingl The European Food Safety Authority (the EFSA)) tellis teaduskomisjonilt hinnangu PFOSi ja tema soolade sisaldusest erinevate toiduainete ning toiduga kokkupuutuvate materjalide koostises ning nende mõjust inimese tervisele. Samuti tuli koostada soovitusel perfluoritud orgaaniliste ühendite edasise riskianalüüsi teostamiseks. Teaduskomisjoni hinnangul ei ole piisavalt andmeid ja tõendeid PFOS, PFOA ja nende soolade mõjust inimeste tervisele ning see vajab põhjalikumat uurimist.

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

Iga allika ja aine kohta on lai valik potentsiaalseid ohjamismeetmeid:

Ohjamine või tehniline meetod heidete allika kontrolli all hoidmiseks on alternatiivide või asenduste kasutamine. Mõnede tähtsate rakenduste jaoks on sobivaid asendusi väga raske leida. Rakendus nõuab ka teatud keemilisi omadusi, millega kaasneb potentsiaalne oht keskkonnale ja inimeste tervisele.

Toruotsa tehnoloogiad on tehnilised meetmed, mis hoiavad ära heidete jõudmise keskkonda. Mõned *toruotsa* tehnoloogiad on suunatud ühele kindlale ainele, teised, eriti jäätmetele, reoveele ja linna äravoolule suunatud tehnoloogiad võivad vähendada paljude ainete heiteid samaaegselt (aineülesed mõjud).

Regulatiivsed meetmed, nagu rahvusvahelised konventsioonid, ELi direktiivid või siseriiklik õigus, hõlmavad enda alla teatud ainete turustamise ja kasutamise keelud.

Ülevaade meetmetest ja vastavatest PFOS/PFOA allikatest:

Nr	Meede	Asjakohased allikad
1	Asendus	Metalli (kroomimine) galvaniseerimine (ainult PFOS), pooljuhtide tootmine, fotograafiamaterjalide tootmine.
2	PVT	Metalli (kroomimine) galvaniseerimine (ainult PFOS), pooljuhtide tootmine, fotograafiamaterjalide tootmine.
3	Tarbijateadlikkuse tõstmine, madala PFOS/PFOA sisuga toodete märgistamine.	PFOS/PFOA toodetes.
4	Töötlemine aktiivsöe filtritega.	Linna reovee ohjamine (munitsipaalreoveepuhasti), linna äravoolu ohjamine, prügila nõrgvesi.
5	Osoonimine.	Linna reovee ohjamine (munitsipaalreoveepuhasti), linna äravoolu ohjamine, prügila nõrgvesi.

6.1. OHJAMINE ETTEVÖTTE TASANDIL

6.1.1. ASENDAMINE

6.1.1.1. PFOSI ASENDAMINE METALLI GALVANISEERIMISEL (KROOMIMINE)

PFOSi on kasutatud udu vähendavate ainetena kõvakroomimisel, dekoratiivsel kroomimisel ja plastikkroomimisel. Kasutus ainult udu vähendavate ainetena mittedekoraativsel kõvakroomimisel (VI) ja niisutavate toimeainetena kontrollitud galvaniseerimise süsteemides, kus PFOSi eraldumine keskkonda on minimeeritud (rakendades parimat saadaolevat tehnikat), on ELis lubatud.

IPPC reguleerib metallide ja/või plastide elektrolüütilist või keemilist pinnatöötlust, kus töötlemisvannide kogumaht ületab 30 m³. Selles sektoris on palju väikese ja keskmise suurusega ettevõtteid, mis ei pruugi olla kaetud IPPC määrusega (ning võivad olla kaudsed vettejuhtijad munitsipaalreoveepuhastisse).

Peamised rakendused on raske töörežiimiga mootorid (merenduses jms), valtsimistehase laagrid (teras ja värviline metall), rullid (paberivabrikutes), telikud ja kontrollkomponendid lennunduses, meditsiiniline varustus, auto amortisaatorid.

Kroomimisel alandab PFOS pindpinevust ja moodustab kroomhappevani pinnale üheainsa vahutava kihtbarjääri paksusega umbes 6 nm, vähendades seega kroom(VI) lenduvat kadu vannist ja töötajate kokkupuudet selle kantserogeense toimeainega. Seepärast on asendaja toimimine töökoha ohutuse seisukohast ülioluline. Teised kitsaskohad asendamisel on vastupanu söövitavale keskkonnale (mille põhjuseks on kroomhappe elektrolüüt) ja stabiilsus udu vähendamise omaduses.

Tööstusinfo järgi ei ole lülitumine kolmevalentsele kroomimisele (protsessisuunitlusega meetod) kõva kroomkattede puhul võimalik. Uuritakse füüsiliste tõkete (pallid/kuulid või võrgud) ja tugevdatud ventilatsiooni kasutamise võimalusi aerosooli moodustumise vastu, kuid võimalik, et need pole piisavalt tõhusad.

Sissetilgutavad asendused näivad olevat kasutatavad kõvakroomimise jaoks. Tihti kasutatakse polüfluoritud aineid, millel on väidetavalt täiustunud keskkonna-, tervise ja ohutuse profiil. Kõige tõenäolisemalt tuleneb see sellest, et need ained on vähem püsivad ja paremini biolagunevad, sest nende molekulides on väiksem arv kõrge stabiilsusega C-F sidemeid. Seega peaks kasutama asenduste kõrgemaid kontsentratsioone ja/või kiiremaid uuestitaitmise tsükleid (seoses PFOSi madalama püsivusega), mis põhjustab aga ka suuremaid heiteid.

Kuigi polüfluoritud ained on täiustunumad kui PFOS, on nende rakendamine keskkonnasobilike ainetena sageli küsitav nende suure stabiilsuse ja võimaliku põhja- ja joogivee saastamise tõttu. Ainete toimimist keskkonnale ja tervisele tuleb hoolikalt hinnata.

6.1.1.2. PFOS/PFOA ASENDAMINE POOLJUHTIDE TOOTMISES

Vastavalt tööstuse infole kasutatakse PFOSi ja PFOAd peegeldusvastastes pinnakatetes kombinatsioonis valguskindlate ainetega. Selles kõrgtehnoloogilises sektoris on kemikaali toimimine tähtis tootekvaliteedi jaoks. Fotolitograafiatoodete keemiline formuleerimine toimub kõrgelt automatiseeritud, enamjaolt suletud süsteemi tingimustes. Elektroonika tootmisel kasutatakse samamoodi automatiseerimist (vähese PFOSi hulgaga) ning kaitsevarustust. Keemiline isolatsioon on samuti oluline osa kvaliteedikontrolli toimingutest; keskkonda eraldumise potentsiaali peetakse madalaks. PFOSi madala aururõhu ja protsessi olemuse tõttu ei ole heited õhku märkimisväärsed. Tootmisheitmed, kaasa arvatud 93% püsivatest segudest (PAGid ja pindaktiivsed ained), põletatakse. Vette vabanemist peetakse samuti mittetähelepanuväärseks. Veelgi enam – toodetud mikroprotsessorites ei ole PFOSi ühendite jääke ning seega ei toimu ka nende kokkupuudet tarbijatega ega ühendite vabanemist kasutatud elektroonikatoodete prügilasse ladustamisel või nende taastöötlemisel.

Sissetilgutav asendus on täiesti uus valguskindel süsteem. Ühe sellise süsteemi arenduskulu tööstuse jaoks on hinnatud 192 miljonit USA dollarit 193nm takistuse jaoks, 287 miljonit USA dollarit 157nm jaoks ja 218 miljonit USA dollarit EUV takistuse jaoks. Arenduskulu 157nm takistuse jaoks on kõige kõrgem, sest sel on rohkem uudseid nõudeid kui kahel teisel eelnimetatud takistusel. Uue valguskindla süsteemi arenduskulu kogusumma ulatub seega kuni 700 miljoni USA dollarini. Eeldades, et muutuvad kulud on samad mis praeguses süsteemis, võtab uue süsteemi arendamine aega kuni viis aastat ja ajavahemik analüüsimiseks on 25 aastat.

See tähendaks, et PFOSiga seotud ainete eraldumise vähendamine võrdub 20 aasta heitega (50 kg aasta kohta), mis on ühtekokku 1000 kg. Ühe kg hind oleks siis 0.7 miljonit dollarit PFOSi kohta. See arvutus osutab heidete vähendamiskulude suurusjärgule.

6.1.1.3. PFOS/PFOA ASENDAMINE FOTOGRAAFIAMATERJALI TOOTMISES

Fototööstuses on PFOSiga seotud aineid (tetraetüülammoonium perfluorooktaansulfonaat ja perfluorooktüül sulfoonamiidpropüül kvaternaarne ammooniumjodiid) kasutatud filmi, paberi ja plaatide tootmises. Need PFOSiga seotud ühendid toimivad mustuse tõrjujatena ja hõõrdumist kontrollivate ainetena, samuti vähendavad nad pindpinevust ja staatilist elektrit. Pilditehnika materjalid, mis on valguse suhtes väga tundlikud (nt kiirfilmid), saavad PFOSil baseeruvate materjalide omadustest eriti kasu. PFOSiga seotud ainete kontsentratsioon filmide, paberi ja plaatide kattedehis jääb vahemikku 0.1–0.8 mg/cm.

Maailmas on PFOSi tarbimine värvifilmi tootmises kukkunud 23 tonnilt 2000. aastal 8 tonnile 2004. aastal tänu digitaalse fotograafia arengule.

Praegune aastane tarbimine Euroopa Liidu fotograafiatööstuses on üks tonn.

Omadused, mis PFOSi ühendite alternatiividel peavad olema, on dünaamiline pindpinevuse võime, antistaatiline omadus, lahustuvus, fotoliikumatus ning stabiilsus kuumuse ja kemikaalide vastu. PFOSi kasutatakse (tõenäoliselt väikestes kogustes) ikka veel röntgenfilmis fotopildi saamiseks meditsiinilises ja tööstuslikus valdkonnas (mittedestruktiivne kontroll). Seda kasutatakse ka näiteks filmitööstuses, kuna alternatiivid ei ole väidetavalt sama kõrge kvaliteediga. Pilditehnika materjalid, mis on valguse suhtes väga tundlikud (nt kiirfilmid), saavad PFOSil baseeruvate materjalide omadustest eriti kasu.

PFOSil ja PFOAl on fotograafiatööstuses sarnased olulised fotograafilised rakendused, kuid nad ei saa olla üksteisele asenduseks.

I&P Europe – pildistamise ja trükkimise assotsiatsioon (ingl Imaging and Printing Association) – järgi tagavad PFOAga seotud ained suurema ohutuse oma antistaatiliste omaduste tõttu, takistades toote kahjustumist ning kontrollides tule- ja plahvatusohtu. Teised tähtsad omadused on fotoaktiivsuse puudumine (kujutise saamise protsess ei ole häiritud), pinnaniiskuse omaduste kontroll ning magnetriba ummistada võivate osakeste kuhjumise ärahoidmine. PFOAga seotud ained on unikaalsed selle poolest, et nad pakuvad kõigi nende omaduste kombinatsiooni ühes molekulis. Seda kombinatsiooni on seni leitud vaid koos PFOSiga.

I&P Europe järgi ei ole praegu alternatiive mõnede ülejäänud kriitiliste tooterakenduste jaoks ning pilditehnika tööstus on juba lõpetanud ka kõik mittekriitilised PFOAga seotud ainete kasutused. Ülejäänud kasutused moodustasid 2008. aastal 2 t tonni aastal. Vastavalt tööstuse infole, mis koostati Euroopa Komisjoni jaoks, ei ole ülejäänud kriitiliste rakenduste jaoks veel turuleviimiseks valmisolevaid aineid, ning samuti ei ole infot asenduse kulude kohta.

Meditsiinilise filmi märgtöötlemine esindab ainete keskkonda heitmise kõige hullemat juhtu. Kemikaal jääb (kaetud) tootesse – taastöötlus võib olla probleem.

6.2. OHJAMINE REOVEEPUHASTI TASANDIL

6.2.1. AKTIIVSÖE TÖÖTLUS

Aktiivsöe filtrid (AC) saasteainete eemaldamiseks reoveest on tõestatud tehnoloogia. ACdel on kõrge pindala ja nad on tõhusad sorbendid paljude ainete jaoks. Kaubanduslikult on saadaval erinevad tehnilised süsteemid (nt pulbriline (PAC) ja granuleeritud aktiivsüsi (GAC)).

AC filtrite mõjususe PFOSi ja PFOA elimineerimisel reoveepuhastis sõltub saasteaine kontsentratsioonist, tehnilistest parameetritest ja maatriksist. Hästi hooldatud munitsipaalreoveepuhastis võivad vähendamise määrad olla 50%–99%. Kuna PFOSi ei saa aktiivsöest eemaldada, tuleb see põletada.

Strateegia mikrouuringu (ingl StrategyMicroPoll) (Šveits) projekti majandusanalüüs arvutas kulu inimese ja aasta kohta 10–60 €, k.a allahinnatud soetusmaksumus ja ekspluatatsioonikulud. Spetsiifilised kulud on tugevalt sõltuvad munitsipaalreoveepuhasti suuruselt (suur reoveepuhasti, madalad spetsiifilised kulud, mastaabisääst).

Munitsipaalreoveepuhasti juures olev aktiivsöe filter, mida mõnikord kutsutakse neljanda astme reovee töötluks, mõjutab PFOSi ja PFOA heiteid, mis tavaliselt esinevad munitsipaalreovees väga madalates kontsentratsioonides. Sel on ka veega seotud positiivsed sekundaarsed keskkonnamõjud fosfaadi heidetele ja teistele saasteainetele nagu raskemetallid, orgaanilised mikrosasteained, ravimid ja nende metaboliidid; ning samuti endokriinseid häireid põhjustavatele ainetele. Negatiivsed sekundaarsed keskkonnamõjud on seotud näiteks energia kasutusega ja **kasvuhoonegaasi** heidetega ehituse ja tööstusoperatsioonide käigus ning aktiivsöe tootmisega.

6.2.2. TÄIUSTATUD MUDA TÖÖTLEMINE: KONTROLLITUD PÕLETAMINE

Kõigetõhusam valikuvõimalus tugevalt reostunud muda tegelemiseks on selle põletamine ohtlike jäätmete põletusahjudes. Siiski on see variant tasuv vaid siis, kui kokku kogutud kuivanud muda ei pea transportima pikkade vahemaade taha, mis on aga nii Balti riikides, kus puuduvad sobivad kohalikud ohtlike jäätmete põletusahjud.

Kui põletamine pole võimalik või on liiga kallis, tuleb teostada hoolikat mudareostuse taseme seiret, enne kui kasutada muda põllumajanduslikult. Kui kontsentratsioonid leitakse selleks eesmärgiks olevat liiga kõrged, saab muda hoiustada ohtlike jäätmete jaoks mõeldud prügilatesse.

6.3. KAHE VÕIMALIKU VÄHENDAMISE MEETME VÕRDLUS

Kahe võimaliku PFOA heite vähendamise meetme võrdlus nendega kaasnevate erinevate kasudega/mõjudega:

- PFOA asendamine fluoropolümeeri tootmises;
- ja *toruotsa* tehnoloogiad (aktiivsõe filter (AC filter) munitsipaalreoveepuhastite juures).

Asendamine: fluoropolümeeri tööstused, stimuleeritud vabatahtlikust kokkuleppest, leidsid PFOA jaoks sissetilgutatavad aseained (peamiselt lühema ahelaga PFCd). PFOA lülitatakse fluoropolümeeri tootmisest järk-järgult välja 2011. aastaks. Asendus mõjutab ainult PFOA heidet ning sel ei ole positiivseid sekundaarseid keskkonnamõjusid. Aseaine võib põhjustada negatiivseid sekundaarseid keskkonnamõjusid. Sel juhul on aseaineteks lühikese ahelaga perfluoritud ühendid (PFC), mis on samuti keskkonnas püsivad. Selle meetme puhul on enne jõustumist vajalik ootefaas.

Toruotsa tehnoloogiad: aktiivsõe filter munitsipaalreoveepuhasti juures, mida mõnikord kutsutakse neljanda astme reovee töötluks, mõjutab nii PFOA heiteid kui ka ülejäänud Läänemerele erilist muret tekitavate 11 ohtliku aine heiteid, mida tüüpiliselt esineb munitsipaalreovees väga madalates kontsentratsioonides. Meetod mõjub koheselt, ning sel on ka potentsiaalselt suured veega seotud positiivsed sekundaarsed keskkonnamõjud fosfaadi heidetele ja teistele saasteainetele nagu raskemetallid, orgaanilised mikroasaasteained (mis ei ole HELCOMi nimekirjas); ravimitele ja nende metaboliitidele või endokriinseid häireid põhjustavatele ainetele. Negatiivsed sekundaarsed keskkonnamõjud on seotud näiteks energia kasutusega ja kasvuhoonegaasi heidetega ehituse ja tööstusprotsesside käigus.

Asendamine versus toruotsa tehnoloogia	
Suunatud ühele kindlale ainele konkreetsetes rakendustes, sekundaarseid keskkonnamõjusid enamasti ei ole.	Potentsiaalselt suured aineülesed mõjud ja suured sekundaarsed keskkonnamõjud.
Aseained võivad sageli põhjustada keskkonnaprobleeme.	Kõrvalsaadused võivad põhjustada keskkonnaprobleeme.
Toimeaeg: aeglane toime.	Toimeaeg: kohene toime.

Lisaks erinevatele mõjudele on ka mõlema meetmega seotud kulud erinevad.

Asendamise jaoks on tarvis rahalisi ressursse aseaine arendamiseks/leidmiseks. Fluoropolümeeri tootmises arendati PFOA jaoks sissetilgutatav aseaine, mis ei nõua tootmisprotsessiga kohandamiseks lisainvesteeringut. Kui aseaine on kord juba kindlaks tehtud ja sisse seatud, on lisakulud võrdlemisi madalad. Pika toimeaja tõttu on asendamine kõige tõenäolisem majanduslikult kasulik meetod ohtliku aine heite vähendamise jaoks. Kulud on tööstuste kanda ja neil võib olla sekundaarne majanduslik mõju toodete hindadele.

Aktiivsõe filter munitsipaalreoveepuhasti juures hakkab koheselt mõju avaldama, kuid nõuab rahalisi ressursse töös hoidmiseks, remondiks ja asendamiseks pärast tehnilise eluea lõppemist. Kui heidete vähendamise eesmärk on lühiajaline ja soovitakse mõju kõigile neile 11 ohtlikule ainele, võttes arvesse ka sekundaarseid keskkonnamõjusid, võib *toruotsa* meetod olla majanduslikult kasulik. Kulused peavad kandma kohalikud omavalitsused ja maksumaksjad.

LÜHI- JA KESKMISE AHELAGA KLOORITUD PARAFIINID

ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Klooritud parafiinid (CP) on lineaarahelaga süsivesinikud, mida on erineva määranii klooritud. Nad on kompleksne segu poliüklooritud n-alkaanidest ja võeti kasutusele 1930ndatel ning nad esindavad rohkem kui 200 kaubanduslikku toodet. Klooritud parafiinid liigitatakse vastavalt nende süsinikuahela pikkusele ja kloorimise protsendile. Süsinikuahela pikkused on üldiselt C₁₀-C₃₀ ja kloorimise määrad u 35%–70% massist. See erinevus on oluline toksilisuse ja keskkonnamõjude seisukohast. Kõige ohtlikumad parafiinid on lühiahelaga klooritud parafiinid (SCCP), mis sisaldavad 10–13 süsiniku aatomit ja nende kloorimise määr on rohkem kui 48% massist. Nad on mürgised veorganismidele, kantserogeensed katsetes hiirte ja rottide peal, väga püsivad ja mitte biolagunevad ning neid võib leida keskkonnas ülemaailmselt. SCCP adsorbeerub tugevasti mudasse ja setetesse.

Klooritud parafiine toodetakse parafiini osi kloorides, mis saadakse nafta destilleerimisest. Kolm kõige tavalisemat kaubanduslikult kasutatavat lähteainet on lühiahelaga (C₁₀-13), keskmise ahelaga (C₁₄-17) ja pika ahelaga (C₁₈-30). Üldine CP valem on C_xH_(2x-y+2)Cl_y.

Klooritud parafiine (CP) on vaja seal, kus soovitakse saavutada keemilist stabiilsust.

Kloorimise protsent (massist)					
	<40	40-49	50-59	60-69	>70
C ₁₀₋₁₃	A1	A2	A3	A4	A5
C ₁₄₋₁₇	B1	B2	B3	B4	B5
C ₁₈₋₃₀	C1	C2	C3	C4	C5

Erinevate klooritud parafiinide omadused võivad oluliselt varieeruda, sõltudes nende süsinikuahela pikkusest ja kloorimise määrast.

Klooritud parafiinide rakendus ulatub kõrgrõhu lisanditest määrdeainetes sekundaarsete plastifikaatoriteni värvides ja plastmassides ning leegiaeglustiteni mitmesugustes plastmassides ja tekstiilides.

Selles peatükis kirjeldatakse detailselt ainult lühi- ja keskmise ahelaga klooritud parafiine, sest neil on palju rohkem negatiivseid mõjusid keskkonnale ja inimeste tervisele, võrreldes pika ahelaga klooritud parafiinidega. Lühiahelaga parafiinide kasutus on paljudes maades keelatud ohtlike omaduste tõttu, neid liigitatakse püsivate ainete hulka ja nende füüsilised omadused (log K_{ow} 4,4–8, sõltuvalt kloorimise määrast) osutavad kõrgele bioakumuleerumise võimele. Lisaks liigitatakse CP kui toksiline aine veorganismidele ja kantserogeenne rottidele ja hiirtele. Rahvusvaheline vähiuurimisagentuur (ingl International Agency for Research on Cancer (IARC)) kategoriseeris SCCP gruppi 2B – kui võimalikud kantserogeensed ained inimestele.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

Ülevaade SCCP ja MCCP õiguslikust staatuses

	Euroopa	USA ja Kanada	Ülejäänud maailm
Lühiahelaga klooritud parafiinid (SCCP)	<p>1) Kaasatud ELi Vee raamdirektiivi prioriteetsete ainete nimekirja (ELi direktiivi 2008/105/EÜ, mis käsitleb keskkonnakvaliteedi standardeid veepoliitika valdkonnas, lisad I ja X).</p> <p>2) Kaasatud REACH määruse (1907/2006) XVII lissasse (ained, millele on kehtestatud piirangud).¹</p> <p>3) Ohtlik aine direktiivi 67/548/EMÜ järgi – CLP (klassifitseerimise, märgistamise ja pakendamise) määrus.</p> <p>4) Arutelu objektiks kahe rahvusvahelise dokumendi poolt, mis käsitlevad püsivaid orgaanilisi saasteaineid: Stockholmi konventsioon ÜRO Keskkonnaprogrammi (ingl United Nations Environment Programme (UNEP)) alusel (2007) ja ÜRO Euroopa majanduskomisjoni (ingl UN-ECE) protokoll püsivate orgaaniliste saasteainete kohta LRTAP² alusel.</p> <p>5) Euroopa saasteainete heitkoguste registri (ingl European pollutant emission register (EPER)) esitatud nõuded.</p> <p>6) Oslo ja Pariisi komisjon (OSPAR – Kirde-Atlandi merekeskkonna kaitse) on nimetanud kui prioriteetse mõjuga kemikaali.</p> <p>7) Olemasolevate ainete määrus (ingl Existing Substances regulation (ESR)) – Suurbritannia võimaliku riskiga ainete nimekirjas.</p> <p>8) Nõukogu määruse 793/93 (EMÜ), 23. märts 1993, järgi on prioriteetne aine riskianalüüsiks.³</p>	<p>USAs ei ole piiranguid ükskõik millise ahelapikkusega CP tootmisele, töötlusele või kasutusele. Ainus seaduses sätestatud nõue on aruandluse kohustus SCCP kohta. Mürgiste heidete loetelu ((ingl Toxic Release Inventory) (TRI)) määruste alusel peab iga rajatis, mis toodab või töötleb 25 000 naela (0,454 kg) või rohkem SCCPd, või iga rajatis, mis kasutab 10 000 naela või rohkem SCCPd, esitama Keskkonnaametile iga-aastase kalkulatsiooni heidete koguste kohta keskkonda. USA Keskkonnaamet algatab mürgiste ainete kontrolli seaduse (ingl Toxic Substances Control Act (TSCA)) alusel aktsiooni SCCP tootmise, impordi, töötlemise või kaubandusliku turustamise, ekspordi ja kasutuse keelustamiseks või piiramiseks.</p> <p>Vastavalt Kanada riikliku saasteainete loetelu nõudega kehtib aruandluse kohustus (ingl National Pollutant Release Inventory), kui SCCP tootmine ja kasutamine on suurem kui 10 tonni aastas. SCCP on Kanada keskkonnakaitse seaduse alusel liigitatud kui mürgine aine.</p>	<p>Ei ole märgitud piirangute alla ega ole kaetud määrustega.</p>

Keskmise ahelaga klooritud parafiinid (MCCP)	<p>1) Mitmed MCCP kasutused on kaetud IPPC (saastuse kompleksse vältimise ja kontrolli) direktiiviga. Lisaks sellele on MCCPd sisaldavate toodete kasutus kaetud mõnede riiklike seadustega.</p> <p>2) Klooritud parafiine sisaldavad jätmed on Saksamaal liigitatud kui võimalikud ohtlikud jätmed.</p> <p>3) Norras on MCCP lisatud riiklikku prioriteetsete ainete nimekirja, mille heiteid peab hiljemalt 2010. aastaks oluliselt vähendama.</p> <p>4) Suurbritannia MCCP kasutajate foorum, mille moodustavad kasutajad ja varustajad, leppis vabatahtlikult kokku MCCPst tuleneva riski vähendamise osas Suurbritannia keskkonnale, eriti heidete vähendamise osas.</p> <p>5) ELi riskihindamise aruanne (ingl Risk Assessment Report (RAR)) kooskõlas nõukogu määrusega (EMÜ) 793/93.</p>	Piiranguid ei ole seatud.	Ei ole märgitud kindlate piirangute alla.
--	--	---------------------------	---

¹ Ei lubata viia turule kasutamiseks ainetena või teiste ainete koostisosadena või valmististena suuremates kontsentratsioonides kui 1% nt metallitöötlustes, naha rasvatamisel.

² Konventsioon piiriülese õhusaaste kauglevi (ingl Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution) kohta.

³ Peale SCCP riskianalüüsi lõpuleviimist 2000. aastaks ja sellele järgnevat ülevaadet peab Komisjon paika panema riski vähendamise strateegia.

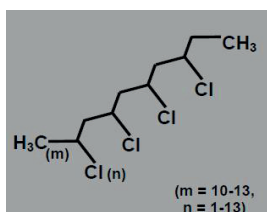
3. KEEMILISED, FÜÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

3.1. SCCP

Füüsikalised-keemilised omadused

Kaubanduslikult saadaolevad C₁₀-13 klooritud parafiinid on segu erineva pikkusega süsinikuaahelatest ja erineva määraga kloorimisest, seega ei ole ühte üldist molekulaarvalemit ega ühte konkreetset struktuuri. Selle ainegrupi füüsikalise-keemilisi omadusi saab kirjeldada ainult väga üldiselt. Lühiahelaga klooritud parafiinide füüsikalise-keemilised omadused on määratud kloori sisaldusega (kaubanduslikes ainetes tüüpiliselt 49%–70%). Igas kaubanduslikus tootes esineb palju võimalikke klooritud parafiine (erineva ahelapikkuse, kloorimise määra ja klooriaatomite asendiga piki süsinikuaahelat). Kloorisisalduse tõstmine viib viskoossuse suurenemisele ja lenduvuse vähenemisele.

SCCP keemiline struktuur



Lühiahelaga klooritud parafiinid on suhteliselt inertsed ained, mis on vastupidavad keemilisele rünnakule ning hüdrolüütiliselt stabiilsed. Nad on ka keemiliselt väga stabiilsed, aga kuumutamisel kõrgete temperatuurideni (või pikemaajalisemate perioodide jooksul) vabastavad märgataval hulgal vesinikklooriidi. Dehüdrokloorimine esineb ka pikemaajalisema valguse kokkupuute korral.

Kõigil klooritud parafiinidel on madal vees lahustuvus, kuid C10-13 tüübid on oluliselt enam lahustuvad kui teised klassid, mis näitab lahustuvuse vähenemist seoses kasvava ahelapikkusega. Klooritud parafiinid on võimelised segunema paljude orgaaniliste lahustitega nagu alifaatsed ja aromaatsed süsivesinikud, klooritud lahustid, ketoonid ja estrid. Uuringud on kinnitanud, et klooritud parafiinid adsorbeeruvad tugevasti setetele veekeskkonnas.

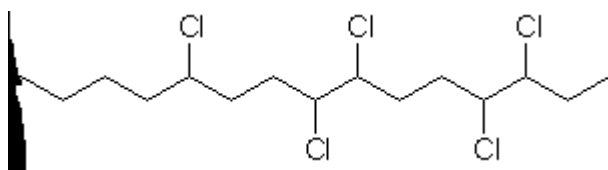
3.2. MCCP

Füüsikalise-keemilised omadused

MCCP on kompleksne segu tihedalt seotud kemikaalidest. Nad on paksud kollakad õlised vedelikud, mis hakkavad keema alles 200 °C juures, ise protsessi käigus lagunedes vesinikklooriidgaasi vabastamisega. Nad on väga viletsa vees lahustuvusega, kuid enamikus mittepolaarsetes orgaanilistes lahustites lahustuvad täielikult. Nad on süttimatud ning ei auru kergesti.

Ahelapikkusega C15 MCCP keemiline struktuur on näidatud **Joonisel 1**.

Joonis 1: Keskmise ahelaga klooritud parafiini (C15) keemiline struktuur



CAS number	SCCP : 85535-84-8* (ühel või teisel ajal on kogu klooritud parafiinide perekonna kirjeldamiseks kasutatud umbes 40 CASi numbrit) MCCP: 85535-85-9*; 68920-70-7; 84082-38-2; 97659-46-6; 84776-06-7; 97553-43-0; 61788-76-9*.
Süttivus	SCCP ja MCCP on mittesüttivad.
Molekulaarvalem	SCCP: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kus $x = 10$ kuni 13 ja $y = 1$ kuni x MCCP: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kus $x = 14 - 17$ ja $y = 1 - 17$
Levinud sünonüümid	SCCP: alkaanid, klooritud; alkaanid (C ₁₀₋₁₃), kloro (50-70%); alkaanid (C ₁₀₋₁₂), kloro (60%); klooritud alkaanid; klooritud parafiinid; kloroalkaanid; klorosüsinikud; polüklooritud alkaanid; parafiinid - klooritud; lühikese ahelapikkusega klooritud parafiinid; SCCP. MCCP: klooritud parafiin (C14-17); kloroalkaanid, C14-17; kloroparafiin, C14-17; keskmise ahelaga klooritud parafiinid.

Olek toatemperatuuril	SCCP: värvitu või kollane õline viskoosne vedelik. MCCP: toatemperatuuril vedelad.
Lenduvus	Aururõhk on madal, oleneb kloorisisaldusest; testitud kloorisisalduste ulatuses SCCP aururõhk süsinikuahela pikkuse kasvades ja kloorimise määra tõstes üldiselt väheneb. Kasutatakse järgmist võrrandit $\log(\text{aururõhk}) = -(0.353 \times C \text{ aatomite arv} - (0.645 \times Cl \text{ aatomite arv}) + 4.462)$ (Pa 25 °C juures) Näiteks, SCCP, kloorisisaldusega 45%–52%, aururõhk 25 °C juures jääb vahemikku 0,0035–0,028 Pa. Üldine väärtus on 0,0213 Pa 40 °C juures. MCCP jaoks: sõltub kloorisisaldusest. ELi riskihindamise aruande (RAR) keskkonnahinnangus kasutatakse väärtust 2.7×10^{-4} Pa 20 °C juures.
Log oktaanol-vesi jaotustegur ($\log K_{ow}$)	SCCP: 49% kloorisisalduse juures on $\log K_{ow}$ 4,39–6,93, 60% kloorisisalduse juures 4,48–7,38; 71% kloorisisalduse juures on $\log K_{ow}$ 5,37–8,01. MCCP: 45% kloorisisalduse juures on $\log K_{ow}$ 5.52–8.21; 52% kloorisisalduse juures on $\log K_{ow}$ 5.47–8.01. ELi riskihindamisaruande keskkonnahinnangus kasutatakse väärtust 7.
Lahustuvus vees	Vees lahustuvus väheneb süsinikuahela pikkuse ja kloorisisalduse kasvades. SCCP: 0,15–0,47 mg/l (20 °C juures, kloorisisaldus 59%). MCCP: 0.005–0.027 mg/l (kloorisisaldus 51%). ELi riskihindamise aruande keskkonnahinnangus kasutatakse väärtust 0.027 mg/l. Kõigi klooritud parafiinide vees lahustuvus on madal või mittetähelepanuväärne. SCCP on vees praktiliselt mittelahustuv, kuid lahustub täielikult enamikus mittepolaarsetes orgaanilistes lahustites nagu parafiinõli. MCCP on lahustuv enamikus aromaateses süsivesinikes, klooritud lahustites, estrites ja ketoonides.
Reaktsiooni- ja/või lagunemissaadused	MCCP võib reageerida leelismetallidega ja leelismuldmetallidega, millel on tugev sarnasus klooriga. Kõrgetel temperatuuridel võib reageerida raua, tsingi ja alumiiniumiga, mis viib lagunemiseni. Pikemaajaline kuumutamine üle 70 °C või lühiajaline kuumutamine üle 200 °C viib lagunemiseni ja vesinikkloriidi vabastamiseni. SCCP on stabiilne hüdrolüüsile ja fotolüüsile. Dehüdrokloorimine tekib pikaajalisel kokkupuutel valgusega.
Lõhn	SCCP ja MCCP on nõrk lõhn.

<p>Toksikoloogiline ja ökotoksikoloogiline informatsioon</p>	<p>Loomuuringute tulemused näitavad selgelt, et klooritud parafiinid on väga madala akuutse toksilisusega, kuid neil võib olla tõsiseid pikemaajalisi mõjusid tervisele. Testitud on mitmesuguseid erinevaid klasse, ja annused 4–10 g/kg ei näita mingeid toksilisuse märke. See on samaväärne, kui keskmine inimene jooks ühe annuse umbes 250–600 ml vedelat klooritud parafiini. Pikemaajalistes uuringutes on leitud, et klooritud parafiinid tekitavad kokkupuutel loomade neerudes ja maksas mürgiseid mõjusid. Lühiahelaga klass 58% klooriga põhjustas rottidel ja hiirtel kasvajate teket. Kõrgeim annus, mida saab rottidele anda ilma märgatava mõjuta (täheldatavat toimet mitteavaldav kontsentratsioon (ingl the no-effect concentration – NOEC)), on 10 mg/kg päeva kohta. See kogus on palju kõrgem kui kõige suurem kokkupuude, millega võib tööstuslikes tingimustes tõenäoliselt kokku puutuda ja millega inimesed igapäevaelus tõenäoliselt kokku puutuvad. Ei ole tõendeid, et keskkonnas leiduvad klooritud parafiinide madalad tasemed ebasoodsat mõju avaldaks. Siiski näitavad laboratoorsete katsete tulemused, et lühiahelaga klassid on mõnede tundlikele liikidele mürgised ja võivad olla võimalikuks mureks piirkondades, kus esineb selliste klooritud parafiinide kõrgemaid tasemeid.</p> <p>SCCP võib korduval kasutamisel põhjustada naha ja silmade ärritust, kuid ei paista tekitavat nahatundlikkust. Madala kloorisisaldusega SCCPI on bioloogilise hapnikutarbe testides ja teistes biolagunemise katsetes üldiselt lühem poolestusaeg.</p> <p>Korduva annuse uuringud rottide ja hiirte peal näitavad, et peamised sihtorganid on maks, neerud ja kilpnääre. Inimesed arvatakse olevat kilpnäärme häirimisele palju vähem tundlikumad kui rotid ja hiired. SCCP on mürgine elusloodusele, püsiv ja koguneb elusorganismide kudesse. Aine on väga mürgine veeorganismidele, eriti selgrootutele, kes elavad vees ja vetikates. Loomuuringud viitavad, et SCCP võib põhjustada vähki, kuid inimeste kohta saadaolevat informatsiooni pole. SCCP on väga mürgine vees elutsevatele selgrootutele pärast akuutset (48 tundi EC₅₀ = 0.043 kuni 11 mg/L) ja kroonilist (NOEC = 0.005 kuni 2 mg/L) kokkupuudet. Kõrget toksilisust kalades seostatakse kroonilise kokkupuutega, kuid mitte akuutsega (96 tundi LC₅₀ = 300 kuni 10,000 mg/L ja NOEC = 0.0096 to 0.05 mg/L). Veetaimede kõrget toksilisust seostatakse nii akuutse kui kroonilise kokkupuutega (96 tundi EC₅₀ ulatub 0.043 kuni 0.39 mg/L ja NOEC ulatub 0.012 kuni 0.39 mg/L) (ÜRO Keskkonnaprogramm (ingl United Nations Environment Programme (UNEP)), 2009).</p> <p>SCCP on keskkonnas püsiv ja bioakumuleeruv. EL on järeldusele jõudnud, et SCCP vastab nii püsivate ja bioakumuleeruvate (PB) ainete kui ka väga püsivate ja väga bioakumuleeruvate (vPvB) ainete kriteeriumitele (Euroopa Kemikaaliamet (ingl European Chemicals Agency (ECHA)), 2008b).</p>
--	--

* Ühel või teisel ajal on kogu klooritud parafiinide perekonna kirjeldamiseks kasutatud umbes 40 CASi numbrit. Kuna tooted sisaldavad palju koostisosi, võivad erinevate toodete füüsikalise-keemilised omadused varieeruda vastavalt neis sisalduvatele erinevatele komponentidele. Seepärast on keskkonnamudeli esitamiseks kasutatud valitud esindusväärtustega võtmeparameetreid.

Ökotoksikoloogilised omadused (kokkupuude töötajatega)

Kolm teed, mille kaudu kemikaal saab kehasse siseneda, on sissevõtmine (suu kaudu), sissehingamine ja nahakontakt. Tööstusliku kasutuse käigus tunneme tavaliselt muret vaid kahe viimase pärast ja kuna aururõhk on väga madal, on kokkupuude sissehingamise kaudu minimaalne. Enamike töötajate jaoks on nahakontakt kõige tõenäolisem kokkupuute allikas klooritud parafiinidega ja jällegi on uuringud näidanud, et naha- (ja silma-) ärritus on madal, ning et klooritud parafiinid (oluliselt) läbi naha ei imendu. Piiratud informatsioon inimuuringutest näitab, et nahaärrituse määr, mille tekitavad klooritud parafiinid, on väga madal.

On väidetud, et töötajad, kes puutuvad kokku metallitöötuse määrdeainetega, võivad kannatada allergiliste reaktsioonide ja naha tundlikkuse all. Ei ole aga mingeid tõendeid, et selle põhjuseks on määrdeainetes sisalduvad klooritud parafiinid. Loomuuringud koos inimest puudutavate tõenditega on kinnitanud, et klooritud parafiinidel ei ole võimet nahka sensibiliseerida.

Nagu eelpool mainitud, on kõigil klooritud parafiinidel väga madal aururõhk; lühiahelaga klassidel on kõige suurem lenduvus ja 50% kloorisisaldusega klassi puhul on see mõõdetud 0.000213 hPa 40 °C juures (u 0.16 x 10³ mm/Hg). See on äärmiselt madal väärtus ja seetõttu on normaalsete tingimuste korral tõenäoline sissehingatava klooritud parafiini kogus väga väike. Siiski, kui klooritud parafiine kasutamise käigus kuumutatakse, võib see vingu tekitada ning suits võib sisaldada väikese koguse HCl (mis on ärritaja) ning sellistel juhtudel soovitatakse piisavat ventilatsiooni.

Masinaehituses võib metallitöötuse vedelike kasutamisest tekkida aerosooludu, mis võib sisaldada teatud osa klooritud parafiine. On välja arvestatud, et selline kokkupuude klooritud parafiinidega ei kujuta endast riski, kui töökeskkonna piirnormide standard (ingl Occupational Exposure Standard) õliudude jaoks (5mg/m³) on tagatud.

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

		Tooted	Ained
Põhiline kasutus	Metallitöötlus*	Kõrgrõhu lisaained metallitöötlemisvedelikes.	SCCP; MCCP
	Plasti tootmine	Sekundaarne plastifikaator ja leegiaeglusti plastis, eriti PVCs.	MCCP
	Kummi ja kummitoodete tootmine	Leegiaeglusti kummides, eriti konveierlintide jaoks.	SCCP; MCCP
Muu kasutus	Värvide ja lakkide tootmine	Plastifikaator värvides ja pinnakattevahendites.	SCCP; MCCP
	Ehitusmaterjalide tootmine	Plastifikaatori lisand/leegiaeglusti tihendussegudes, liimides, kattematerjalides, vuugitäites.	SCCP; MCCP
	Tekstiilide töötlemine ja tootmine	Leegiaeglusti tekstiilis.	SCCP
	Nahatöötlus*	Rasvalahustusained.	SCCP; MCCP

* SCCP kasutamisel metalli lõikamis- ja töötlemisvedelikes ja nahatööstuses on ELis sätestatud piirangud. SCCP kasutamine neis kahes tööstusharus ei ole ELis enam lubatud.

SCCP ja MCCP põhilised kasutusala

Klooritud parafiine on laialdaselt kasutatud kogu maailma tööstuses alates nende leiutamisest umbes 40 aastat tagasi. Klooritud parafiine vajatakse seal, kus on oluline kemikaali stabiilsus. Põhiliselt kasutatakse klooritud parafiine tööstuslikes lõikamisvedelikes, eriti autode ja autoosade tootmisel. Lisaks kasutatakse klooritud parafiine palju ka laiatarbe värvides, liimides, tihendussegudes.

SCCPd kasutatakse põhiliselt leegiaeglustina kummis ja tekstiilis, plastifikaatorina värvides ja pinnakattevahendites. Lisaks võib lühiahelaga klooritud parafiine leida ka tihendusainete ja liimide koostises, kuna neil toodetel on pikk kasutusiga.

Veel üks lühiahelaga klooritud parafiinide kasutusala on olnud metallitöötlemise määrdeainete koostises, kus neid on laialdaselt kasutatud masinatööstuses (Euro Chlor, 2009). Siiski ei kasutata lühiahelaga klooritud parafiine enam selles kasutusvaldkonnas (EU RAR, 2008).

1998. aastal ulatusid SCCP kasutamise kogused Euroopas 4075 tonnini aastas (1994. aastal koguni 13 000 tonnini) ning põhiliselt kasutati seda metallilõikamisvedelikes (umbes 50%). SCCP kasutamisele metalli ja naha töötlemisvedelikes järgnesid piirangud, mis tähendab, et tänapäeval on kogu SCCP kasutuskogus vähem kui 1000 tonni aastas ja kasutamine väheneb pidevalt (vastavalt 2005. ja 2006. aasta näitajatele). SCCPd kasutatakse leegiaeglustina kummis (enam kui 50%), plastifikaatorina või lisandina tihendusainetes, liimides, värvides ja tekstiili veekindluse saavutamiseks (Euro Chlor, 2008).

MCCPd kasutatakse põhiliselt sekundaarse plastifikaatorina polüvinüülkloriidis (PVC) (60%), mis on levinud põrandakatte materjal (EU RAR 2005). MCCPd kasutatakse ka kõrgrõhu lisainena metallitöötlemise vedelikes (15%), plastifikaatorina ja lisandina värvides, liimides ja tihendussegudes (15%), leegiaeglustina/plastifikaatorina kummis ja teistes polümeersest materjalidest (7%), rasvalahustina naha töötlemisel (3%) ja isekopeerivas paberis (<1%) (EU RAR 2005).

IPPC direktiiv katab mitmeid MCCP kasutusalasid; k.a (sõltuvalt protsessi suuruselt) MCCP tootmise, metalli töötlemise (ainult suured mustmetallide ja mitteraudmetallide sektori ettevõtted), mõned PVC ja plasti formuleerimise käitised ja suured naha töötlemise käitised (EU RAR 2005).

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

SCCP jõuab merekeskkonda läbi jõgede ja atmosfääri. Peamiselt eraldub setetesse ja jõgede pinnavette, õhku ja mullastikku läbi reoveesette.

Punktreostusallikad

Klooritud parafiinide heide toimub põhiliselt punktreostusallikast. Klooritud parafiinid võivad keskkonda eralduda tootmise, hoiustamise, transportimise, tööstusliku kasutamise ja toodete kaudu. Nad võivad eralduda ka plastikust, värvidest ja hermeetikutest, kus neid kasutatakse, samuti leostumisel, äravoolul või lendumisel prügilatest, reoveemudaga õgvendatud pinnasest või jäätmete ladustamise kohtadest. Neist suurimaks heiteallikaks peetakse siiski tootmist ja tööstuslikku kasutamist. Tootmise käigus vette eraldumine toimub kas läbi lekete või pesuvee mahajooksul, eriti reaktorinuma puhastamisel. Põhiline PCA eraldumine keskkonda toimub läbi vee ja tööstusliku kasutuse, eriti C10–C13 ahelas. Heited võivad tekkida kasutatud metallitöötlemise määrdeainete ebaõigel ladustamisel ja ladustamise trumlites. Kasutatud trumlid, mis saadetakse jäätmeettevõttesse, kus neid pestakse ja remonditakse, võivad olla üheks potentsiaalseks

keskkonna heiteallikaks. Rootsis on tehtud hinnangud, et 55% C10–C13 ahelat, st ligikaudu 227 tonni aastas, mida kasutatakse tööstuses kõrgtemperatuuri määrdeainena, võib otse eralduda jäätmena õhku ja vette. Palju väiksem hinnang tehti Ameerika Ühendriikides 1991. aastal elaniku kohta ja see oli u 161 tonni. Klooritud parafiine sisaldavate jäätmete ladustamine ja põletamine võib olla samuti üheks nende ainete potentsiaalseks heiteallikaks keskkonda. Toodete nagu plastik, tekstiil, värvitud materjalid, värvipurgid ja klooritud parafiine sisaldavate õlide ladustamine prügilas võib kaasa tuua aeglase leostumise ja/või lendumise nendest maatriksitest. Seoses madala aururõhu ja veelahustuvusega võib nende eraldumine sisalduvatest materjalidest maatriksisse olla madal. Kuid neid heiteid ei ole eksperimentaalselt tõestatud.

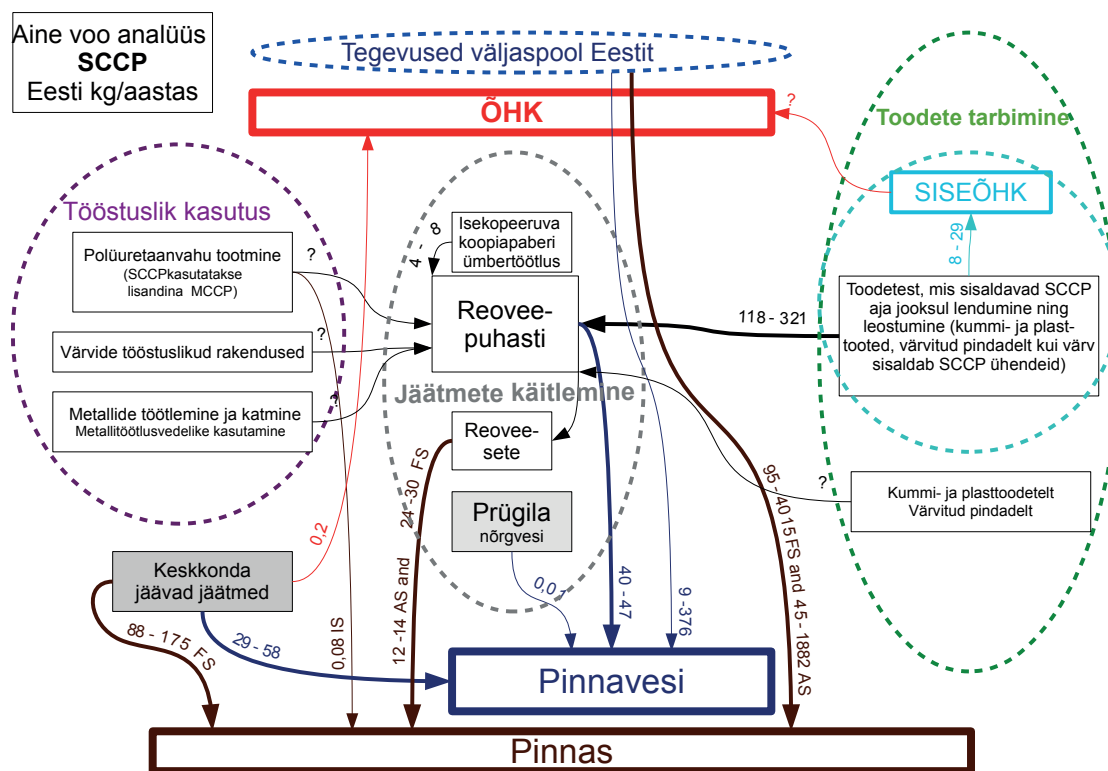
Hajureostusallikad

Hajureostusallikateks võib pidada jäätmete põletamist.

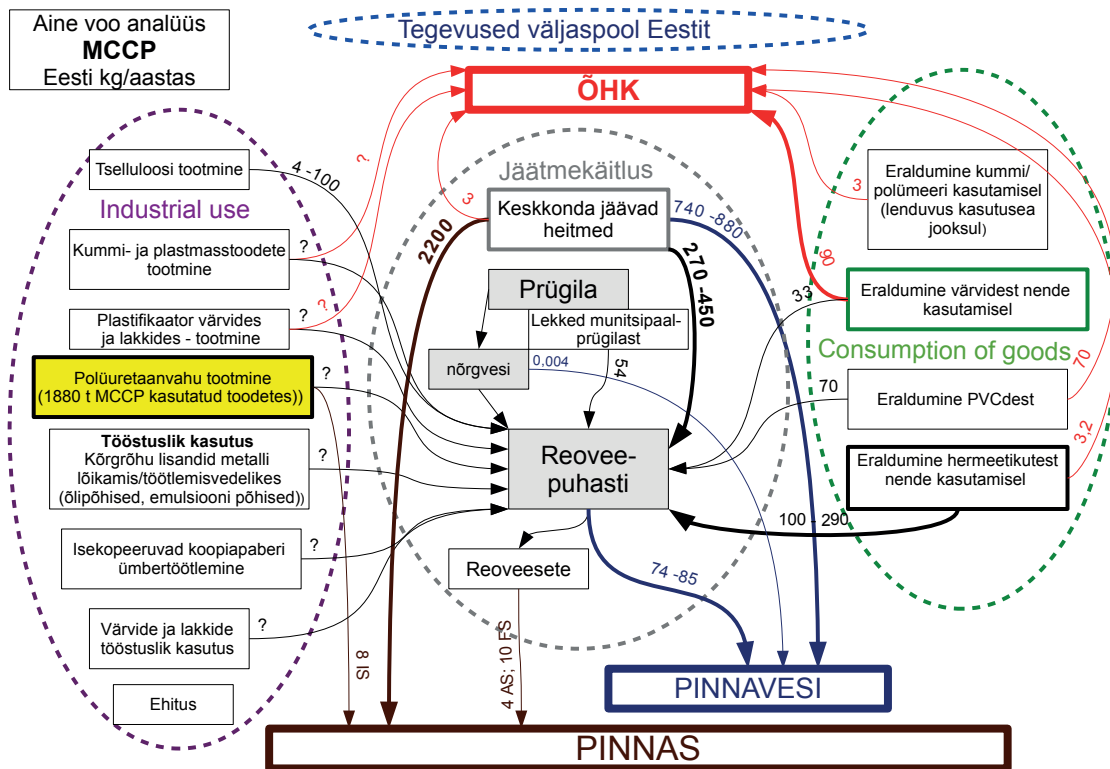
5.2. AINEVOO SKEEMID SCCP JA MCCP JAKS

SCCP ainevoo skeem Eestis:

MCCP ainevoo skeem Eestis:



Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.



5.3. AKUMULEERIMINE KESKKONNAS

SCCP ja MCCP sisaldusi ei olnud tänaseni Eestis analüüsitud. Esimesed uuringud sooritati Eestis aastal 2010 (EL projektide COHIBA ja BaltActHaz raames).

SCCPd ja MCCPd leiti COHIBA projekti raames Balti riikides aastatel 2009–2011 erinevates keskkondades läbiviidud proovivõttude tulemusena. Klooritud parafiine analüüsiti reovees, reoveesetes, prügilas nõrgvees ja sadevees.

Kõrgemad SCCP sisaldused leiti reoveepuhastite settes. Heitvees jäid SCCP sisaldused vahemikku 0,32 kuni 2,94 µg/l, keskmine sisaldus oli 1,01 µg/l; ning settes olid sisaldused 5,99 kuni 10,50 mg/kg. Prügilas mõõdeti SCCP sisalduseks kuni 10,38 µg/l ja sadevees kuni 1,84 µg/l.

MCCPd leiti üle määramispiiri kõikides heitvees ja sette proovides, sisaldused heitvees jäid vahemikku 0,73 kuni 8,40 µg/l (keskmine 2,26 µg/l), ja sisaldused settes jäid vahemikku 0,03 kuni 2,27 mg/kg. MCCPd leiti ka üle määramispiiri sadevees. Prügilas analüüsiti MCCPd vaid korra ja siis jäi tulemus alla määramispiiri.

BaltActHaz projektis analüüsiti SCCPd ja MCCPd reoveepuhastite heitvees ja settes, jõgede vees ja setetes, ühe rannikuala ja Peipsi järve kahe punkti setetes. Kõik mõõtmistulemused jäid alla määramispiiri (vees 0,3 µg/l ja setetes 0,3 mg/kg), välja arvatud üks MCCP analüüs Tallinna reoveepuhasti settes, kus MCCPd mõõdeti kontsentratsiooniks 0,606 mg/kg kuivkaalu kohta.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

SCCP võib jääda keskkonda väga pikaks ajaks, bioakumuleerudes loomade rasvkoes, suurendades kokkupuute tõenäosust ja kestvust. Isegi väga väike antud kemikaalide heide jäätmejaamadest või üksikutest käitistest, mis toodavad, impordivad, töötlevad või kasutavad neid kemikaale, võib aja jooksul akumulieruda kõrgemaks tasemeks ja põhjustada märkimisväärselt kahjulikku mõju keskkonnale.

Vastavalt mudelarvutustele on nii, et olles juba korra vabanenud keskkonda, läheb SCCP põhiliselt pinnase ja sette faasi. Tulemused näitavad ka, et kui aine eraldub õhku või vette, juhatakse see edasi pinnasesse või settesse. Seda näitavad ka mõõdetud tasemed ja arvatud eeldatav keskkonnakontsentratsioon (PEC). Siiski tuleb märkida, et kuna lühiahelaga klooritud parafiinid on kompleksed segud, võivad segu üksikutel ühenditel olla erinevad füüsikalised-keemilised omadused ja need ühendid võivad keskkonnas jaguneda veidi erinevalt. SCCPd kasutatakse mitmetes valdkondades, kus toimub heide pinnavette, näiteks metallitööstusvedelikud. Nad võivad biokontsentreeruda veorganismides ja neid on leitud mõnedes toiduainetes, väga väike sisaldus on ka õhus. Põhiline kokkupuuteallikas inimesega läbi keskkonna toimub toidu kaudu ja vähem joogivee kaudu. Kõrgeid klooritud parafiinide sisaldusi on leitud mereimetajates, rannakarpides, kalades ja teistes mereorganismides. See näitab, et keskkonnas on aine sattunud väga erinevatesse organismidesse. Klooritud parafiin on avastatud isegi rinnapiimas.

Klooritud parafiinid on klassifitseeritud püsivaks ja bioakumuleeruvaks keskkonnas. Kõrge log K_{ow} väärtus näitab suurt bioakumuleerumise potentsiaali, tugevat sorptsiooni mudasse ja settesse ning väga madalat liikuvust pinnases. Nagu eelpool mainitud, võivad need ained kahjustada inimese tervist. Pikaajaliste katsete tulemusena on leitud, et klooritud parafiinid mõjuvad mürgiselt ainetega kokkupuutunud loomade neerudele ja maksale. Kuna klooritud parafiinid lagunevad aeglaselt, siis nad ei lagune reoveepuhastites ja neid tuleb töödelda reoveega saadud vormis.

6. ÜLEVAADE VÄHENDUSMEETMETEST

Käesolevas peatükis on kirjeldatud, mida tuleks teha antud ainete vältimiseks tootmisel ja kasutamisel. Üks võimalus, mida soovivad paljud rahvusvahelised institutsioonid, on rakendada asendusprotsessi, leides alternatiive ja asendusaineid, mis ei ole ohtlikud, kuid millel on sarnased omadused, et neid saaks tehnoloogiliselt samamoodi kasutada. Praktikas võib asendajate leidmine olla päris keeruline protsess ja võtta palju aega ja raha, kuid klooritud parafiinide jaoks on juba välja pakutud mitmeid lahendusi. Paljud ettevõtted kasutavad SCCP asemel MCCPd, kuna MCCPle ei ole (veel) sätestatud piiranguid. Kuid see võib tulevikus muutuda. On ka võimalus kasutada asendajana LCCPd, kuid see ei sobi kõikideks kasutusteks. SCCPd on raske asendada, eriti nendes rakendustes, kus seda kasutatakse leegiaeglusti lisandina.

MCCPd, keskmise ahelaga klooritud parafiine (C14–C17) võib kasutada sarnaselt SCCPga ja neid kasutataksegi SCCP asendajana kõrgrõhu lisaainena metallitööstusvedelikes, plastifikaatorina värvides ja lisandina hermeetikutes.

LCCPd, pika ahelaga klooritud parafiine, on SCCP asemel kasutatud (eriti Rootsis) mõnedes nõudlikumates metallitööstusvedelike rakendustes. LCCPd soovitatakse kasutada SCCP asendajana nii nahatööstuses kui ka värvides ja pinnakattevahendites, hermeetikutes ja kummis.

Alküülfosfaatestrid ja sulfoneeritud rasvhappeestrid võivad olla SCCP asendajad kõrgrõhu lisaainetena metallitöötlemisvedelikes. Nahatööstuses on alternatiivideks **looduslikud loomsed- ja taimeõlid**.

Värvides ja katematerjalides soovitatakse asendajateks **ftalaatestreid, polüakrüülestreid, diisobutüraati** ning samuti **fosfaati ja boori sisaldavaid ühendeid**. Ftalaatestreid kasutatakse ka asendajatena hermeetikutes. Leegiaegustite alternatiivideks kummis, tekstiilis ja PVCs on **antimontrioksiid, alumiiniumhüdrosiid, akrüülpolümeerid ja fosfaate sisaldavad ühendid**. Neid halogeenivabu aineid kasutatakse nt Rootsis, kuna need on vähem ohtlikud kui klooritud parafiinid. Siiski võib olla rakendusi, kus need alternatiivid ei täida tehnilisi ega ohutusnõudeid. Samuti võivad kõikides rakendustes asendamise kulud olla ebaproportsionaalsed, võrreldes terve ja keskkonna kasudega.

Kättesaadavaid asendusaineid peetakse siiski tavaliselt vähem ohtlikeks kui SCCPd. Kuid see ei näita, et nad oleksid täiesti ohutud ja ei põhjustaks keskkonnariske. Keskkonna- ja terviseriske tuleb käsitleda vastavalt konkreetsele kasutusele ja asendusainele.

Riskivähendusmeetmed nagu **suletud tootmine ja/või edasine heite piirväärtuse reguleerimine** on vaid mõned meetmed, mida tuleks arvesse võtta.

Ülevaade SCCP võimalikest alternatiividest ja asendustest on võetud HELCOMi ja OSPARi aruannetest (sätestatud TNO 2006) ja esitatud allolevad tabelis.

Kasutus	SCCP potentsiaalne alternatiiv
Kõrgrõhu lisaaine metallitöötlusvedelikes	MCCP, LCCP, alküülfosfaatestrid, sulfoneeritud rasvhappeestrid.
Plastifikaator värvides	MCCP
Lisand hermeetikutes	MCCP, LCCP, ftalaatestrid.
Nahatööstus	LCCP, looduslikud loomsed- ja taimeõlid.
Värvid, pinnakattevahendid	LCCP, ftalaatestrid, diisobutüraat ja fosfaat ja boori sisaldavad ühendid.
Leegiaeglusti kummis, tekstiilis ja PVCs	Antimontrioksiid, alumiiniumtrioksiid, akrüülpolümeerid ja fosfaati sisaldavad ühendid.
Kumm	LCCP

Siiski on oluline mainida, et MCCP ei ole asjakohane asendaja seoses selle püsivate, bioakumuleerivate ja toksiliste omadustega (PBT omadused) ning riskiga keskkonnale.

Tulenedes uuringutele võib eeldada, et asendamine hermeetikutes ja liimides, metallitöötlusvedelikes ja PVCs tekitab lisakulusid 1000 eurot tonni kohta, samas kui asendamine nahatööstuses tundub olevat odav ja kerge („Draft Management Option Dossier for Short Chain Chlorinated Paraffins“ (SCCPd), 2007 [Lühiahelaga klooritud parafiinide (SCCP) ohjamisvõimaluste toimiku eelnõu, 2007]).

OKTÜÜLFENOOLID JA OKTÜÜLFENOOLETOKSÜLAADID

1. ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Oktüülfenoolid (OP) on suure tootmiskogusega ained laiast alküülfenoolide perekonnast. Sõna oktüülfenool viitab suurele arvule isomeeride ühenditele üldvalemiga $C_6H_4(OH)C_8H_{17}$. Siiski on hetkel Euroopa tööstuse esindajate poolt identifitseeritud, et 4-*tert*-oktüülfenool (CAS nr 140-66-9) on ainus isomeer, mis on Euroopas müügil. See tähendab, et kui pole teisiti määratletud, siis nimetus oktüülfenool viitab 4-*tert*-oktüülfenoolile. See on keemiline vaheaine, mida peamiselt kasutatakse fenoolvaikude valmistamisel, kuid ka plastifikaatorina ja antioksidandina plastikus ja vaikudes. Fenool-formaldehüüdvaike kasutatakse põhiliselt kummi töötlemiseks rehvide tootmisel. OP ülejääk muudetakse oktüülfenooletoksülaatideks, et tootapindaktiivseid aineid. Vähem kasutatakse OPd trükivärvide ja elektriisolatsioonilakkide komponentides. OPd esineb ka lisandina nonüülfenoolides.

Oktüülfenooletoksülaadid (OPE) kuuluvad inimese sünteesitud kemikaalide gruppi, mida põhiliselt kasutatakse puhastusvahendite, nagu detergentide, tööstuslike puhastusvahendite ja emulgaatorite tootmiseks; kuid väiksemates kogustes ka paljudes teistes rakendustes, nagu pestitsiidid, tselluloosi- ja paberitööstus, tekstiilid, veebaasilised värvid ja liimid. Nad on emulgaatorsegude olulised koostisosad. OPE on erineva etoksülatiooni astme polümeer (üldiselt 4–80 etoksügrupid). OPE koostis sisaldab tavaliselt oligomeeride ja isomeeride segu.

OP ja OPE sisenevad keskkonda läbi inimkasutuses olevate toodete, läbi reovee ja jäätmevoogude töötlemise. Tänu ulatuslikule praktilisele kasutamisele on nad väga laialdaselt levinud keskkonnas ja neid on ülemaailmselt leitud pinnavees, tööstuslike- ja munitsipaalreoveepuhastite heitvees, setetes, pinnases ja organismide kudedes.

OPd on seostatud potentsiaalse riskiga nii mageveele kui mereveele ja samuti maismaa osadele. Oktüülfenoolid ja nendega seotud OPE on mürgised vees elavatele loomadele ning arvatakse olevat hormoonsüsteemi kahjustajad. Tänaseni pole kindlaks tehtud mõjusid inimese tervisele.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

Mitmes Euroopa riigis keelustati alküülfenooletoksülaatide kasutamine olmedetergentides ja teistes kasutusvaldkondades juba 1980. ja 1990. aastatel, põhinedes ettevaatusprintsipi. Näiteks Suurbritannias on valitsuse ja tööstuse vahel alates 1976. aastast sõlmitud kokkulepe – mitte kasutada oktüülfenooli, nonüülfenooli ja nonüülfenooletoksülaate olmekasutuseks mõeldud detergentides, kuid teistel otstarvetel on kasutus siiski jätkunud. ELi tasandil on OP/OPE reguleeritud direktiiviga 793/93/EMÜ, mis hindab ja kontrollib keskkonnale riski põhjustavaid aineid ning direktiiviga 76/464/EMÜ, mis puudutab reostust veekeskkonnas. OP on nimetatud prioriteetse ohtliku aineks vee raamdirektiivis (2000/60/EÜ).

Rahvusvahelisel tasandil on OSPAR konventsiooni (Kirde-Atlandi merekeskkonna kaitsmine) raames soovitatud OPE kasutamine lõpetada. OPE on nimetatud prioriteetseks aineks Helsingi konventsiooni raames, mis kaitseb Läänemerd.

Ülevaade oktüülfenoolide ja oktüülfenooletoksülaatide õiguslikust staatusest

	Euroopa Liit	USA ja Kanada	Ülejäänud maailm
Oktüülfenoolid	<p>Puuduvad piirangud 4-tert-oktüülfenoolile või selle etoksülaatidele.</p> <p>4-tert-oktüülfenool on identifitseeritud merekeskkonnale prioriteetse ohtliku aineina¹ ning lisatud Euroopa Liidu vee raamdirektiivi prioriteetsete ainete nimistusse ² (X lisa).</p> <p>Ople on määratud keskkonnakvaliteedi standardid maismaa pinnavees, rannikuvees ja merevees³.</p> <p>On nimetatud ELi endokriinsüsteemi kahjustajate prioriteetses nimekirjas.</p>	<p>Alküülfenoolide ja alküülfenooletoksülaatide tootmisele, töötlemisele ja kasutamisele praegusel hetkel USAs piiranguid ei kehti.</p> <p>Lisatud Kanada 1999. aasta keskkonnkaitse seaduse mürgiste ainete nimistusse. Kasutamise piirangud oktüülfenoolidele puuduvad.</p>	<p>Norras on OP/OPE kasutamine piiratud aine ja valmistise koostisosana (8. oktoober 2001).</p> <p>Vastavalt Šveitsi ainete määrusele, ei tohi detergendid sisaldada oktüül- ja nonüülfenooletoksülaate. Edaspidi planeeritakse piiranguid järgmistes rakendustes: tööstuslik ja ühiskondlik kasutus, tekstiili ja nahatöötlus, metallitöötlus.</p> <p>Hiinas, Indias ja Venemaal pole Ople/OPEle kehtestatud tootmise ega kasutamise piiranguid.</p>
Oktüülfenool-etoksülaadid	<p>Oktüülfenooletoksülaatidele ei kehti veel piiranguid.</p> <p>Välja on pakutud, et OP ja OPE tuleks lisada REACH-määruse⁴ kandidaatinimekirja ja autoiseerimise nimekirja.</p>	<p>Oktüülfenooletoksülaatidele puuduvad kasutamise vähendamise nõuded.</p>	

¹ Oslo ja Pariisi konventsioon Kirde-Atlandi merekeskkonna kaitse kohta (OSPAR), 1992.

² Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv 2000/60/EÜ, 23. oktoober 2000, millega kehtestatakse ühenduse veepoliitika alane tegevusraamistik.

³ Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv 2008/105/EÜ, 16. detsember 2008, mis käsitleb keskkonnakvaliteedi standardeid veepoliitika valdkonnas ning millega muudetakse nõukogu direktiive 82/176/EMÜ, 83/513/EMÜ, 84/156/EMÜ, 84/491/EMÜ, 86/280/EMÜ ja tunnistatakse need seejärel kehtetuks ning muudetakse direktiiviks 2000/60/EÜ.

⁴ Euroopa parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 1907/2006, 18. detsember 2006, mis käsitleb kemikaalide registreerimist, hindamist, autoriseerimist ja piiramist (REACH).

3. KEEMILISED, FÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

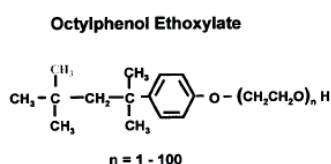
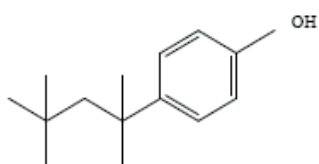
4-*tert*-oktüülfenooli enim esinev OP molekulaarvalem:

4-*tert*-oktüülfenooli¹ füüsikalise-keemilised omadused

CAS number	140-66-9
Enimlevinud sünonüümid	4-t-oktüülfenool, p-t-oktüülfenool, OP, isooktüülfenool, 4-(1,1,3,3-tetrametüülbutüül)fenool.
Molekulaarvalem	$C_{14}H_{22}O$ $C_6H_4(OH)C_8H_{17}$
Molekulmass	206.33 g/mol
Sulamispunkt	79-82°C
Olek toatemperatuuril	Tahke; valged või heleroosad helbed.
Lenduvus	Aururõhk 0.21 Pa +20°C juures.
Lõhn	Lõhnatu.
Erikaal	0,9660 kg/L (vesi = 1)
Lahustuvus vees	12.6 mg/L (+20.5°C); praktiliselt vees lahustumatu, lahustub orgaanilistes lahustites.
Log oktanool/vesi jaotuskoefitsient (log K_{ow})	4.12 (20.5 °C juures, pH pole teada).
Dissotsiatsioonikonstant	>9.9 ja <12.19
Tuleohtlikkus	Põleb, kui kuumutada lagunemiseni, põlemisel eraldab kibedat suitsu.
Reaktsioon ja lagusaadused	Stabiilne. Ei sobi kokku tugevate oksüdeerijatega, tugevate alustega.
Toksikoloogiline ja ökotoksikoloogiline teave	<p>OPd seostatakse potentsiaalsete riskidega magevee ja merevee ning ka maismaa osadele. Määratud toksilisus LC50-1.05 mg/l. OP on väga mürgine veeorganismidele, sisaldusega juba rohkem kui 6 µg/L võib avaldada kahjulikku mõju mereorganismidele. Keskkonnas ei lagune kergesti, ning võib põhjustada endokriinsüsteemi häireid.</p> <p>Oktüülfenoolid on liikumisvõimetud pigem pinnases ja setetes, bioakumuleerudes vees elavates organismides ja lindudes, kus OPd on siseorganitest leitud 10 kuni 1000 korda rohkem kui ümbritsevas keskkonnas. OP, nagu ka teised alküülfenoolid, mõjuvad endokriinsüsteemile kahjustavalt, ning neil on avastatud östrogeeni imiteerivaid omadusi. Östrogeenilised kemikaalid on süüdi kalade ja muude veeloomade ebanormaalse seksuaalarengu sagenemises ning võimalikus viljakuse languses meestel.</p> <p>Puuduvad inimesel ja laboriimetajatel põhinevad tõendid, et OP oleks kantserogeenne, mutageenne, reproduktiivtoksiline või mõjutaks arengut.</p>

¹ Ainus hetkel müügilolev isomeer Euroopas. Termin oktüülfenool esindab suurt hulka isomeerseid ühendeid. Oktüülgrupp võib hargneda mitmel viisil või olla hargnemata ahel ja võib asuda kas benseeniringi 2-, 3- või 4-positsioonil.

OPE varieerub üldiselt 4 etoksülaadi moolist (OPE4) kuni 80 etoksülaadi moolini (OPE80). Mõne oktüülgrupi hargnemise tulemusena tekivad täiendavad struktuuri isomeerid, kuigi ülekaalus on isomeer (CASi nr 9036-19-5):



Oktüülfenooletoksülaadi¹ füüsikalised-keemilised omadused

CAS number²	9002-93-1
Enimlevinud sünonüümid	OPE, etoksüülitud oktüülfenool, 4-oktüülfenoolpolüetoksülaad, oktüülfenool polüetüleen glükooleeter, oktüülfenoksüpolü(etüleenoksü)etanool, poliü(oksü-1, 2-etaandüül), alfa-(oktüülfenüül)-oomega-hüdroksü-,ahelaga, Triton X-100.
Molekulaarvalem	C ₁₄ H ₂₂ -n (C ₂ H ₅ O) _n , kus n = etüleenoksiidi jääkide arv oktüülfenooli ühiku kohta.
Molekulmass	Sõltub isomeerist, 624 g/mol (keskmine).
Sulamispunkt	+7 °C
Olek toatemperatuuril	Selge kuni kergelt udune vedelik.
Lenduvus	< 1 mm Hg +20°C juures.
Lõhn	Nõrga lõhnaga.
Erikaal	1.067 kg/L, (vesi = 1)
Lahustuvus vees	Seguneb vees, lahustuvus >100 mg/L (+22°C); lahustub orgaanilises lahustis (metanool, ksüleen).
Tuleohtlikkus	Süttiv.
Reaktsioon ja lagusaadused	Tavatingimustel stabiilne. Ei sobi kokku tugevate oksüdeerijatega, hapete ja alustega. Söövitav vasele ja messingule. Lagunemisel võivad eralduda süsinikdioksiid ja süsinikmonoksiid.
Toksikoloogiline ja ökotoksikoloogiline teave	Äge toksilisus imetajatel on madal: Triton X-100 jaoks: LD ₅₀ suukaudne rottidel 1800 mg/kg; Polüetüleen-glükool oktüülfenoolleeter: LD ₅₀ suukaudne rottidel 4190 mg/kg. Oktüülfenoolleeterite mõju inimese tervisele madalate keskkonnadooside korral või bioseire tasemed madalast keskkonna kokkupuutest pole teada. OPE on väga mürgine kaladele ja teistele vees elavatele organismidele ning neid peetakse hormooni kahjustavateks aineteks, kuna imiteerivad östrogeeni. Nad lagunevad suhteliselt kergesti keskkonnas veelgi ohtlikumateks oktüülfenoolideks.

¹ OPE on vedelik või vahajas tahke aine, mis sõltub etüleenoksiidi asenduste arvust. OPE on tavaliselt värvitu kuni heleda merevaigu värvusega, ning lahustub suuremal või vähemal määral vees.

² Ei kohaldu segudele.

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

OP on suure tootmiskogusega kemikaal ja tõenäoline asendaja NPl, mis on hinnatud riskantseks keskkonnale ja inimese tervisele. *4-tert*-oktüülfenoolil on kaks peamist kasutusala: fenool-formaldehüüdvaikude ja OPE tootmine. Saadavaid vaike kasutatakse põhiliselt kummi töötlemisel (autorehvid), kuid neid kasutatakse ka trükitintides ja -värvides. Samuti esinevad oktüülfenoolid lisandina nonüülfenoolides sisaldusega 1–10%. Tänu vaikude keemia unikaalsetele omadustele on teoreetiliselt võimalik, et OPd saab kasutada enamikes rakendustes, mis hõlmavad fenoolvaike.

		Tooted	Ained
Peamine kasutus	Kummi ja kummitoodete tootmine	OPl baseeruvad vaigud.	Oktüülfenoolid
	Fenool-formaldehüüdvaikude (fenoolvaigud) tootmine	Autorehvid (tavaliselt lisatakse kummile kogusega kuni 1,5%, kuigi maksimaalne vaigu protsent autorehvide kummis võib olla kuni 10%).	Oktüülfenoolid
	OPE (ja järgnevate derivaatide) tootmine	Oktüülfenoolitoksiilide tootmine – hulk materjale erinevate rakendustega.	Oktüülfenoolid
Muu kasutus	Värvide ja lakkide tootmine	OPl baseeruvaid vaike kasutatakse sideainetena mere kattevahendites. Kasutatakse ka sekundaarsete isolatsiooni elektrimähiste isoleerlakkides (nt mootorid ja transformatorid), et parandada isolatsiooni ja siduda mähiseid omavahel kokku.	Oktüülfenoolid
	Trükitintide tootmine	Need tindid annavad võimaluse kiiresti ja täpselt kanda värvi igasuguste trükipindade peale (nt paber, plastik ja metall).	Oktüülfenoolid
	Ravimite tootmine	Kasutatakse vaheainena keemilises reaktsioonis.	Oktüülfenoolid

OPEI on laialdane kasutusvaldkond, kaasa arvatud polümeerisatsiooni emulsioon, värvid, tekstiilid, pestitsiidid ja detergendid.

		Tooted	Ained
Peamine kasutus	Polümeerisatsiooni emulsioonis ja polümeeri emulsiooni tootmine	Värvid, paberid, tindid, liimid ja vaipade tugevdusriie. Värvid on siiski tähtsaim lõppkasutus.	Oktüülfenooletoksülaadid
	Pindaktiivse aina puhastussegudes (detergendid)	Tööstuslikud puhastusvahendid metallipuhastusrakendustes (mootorsõidukite hooldus, kompressorid).	Oktüülfenooletoksülaadid
	Plastiktoodete tootmises	Lai valik plastmasse, kuhu OPEd lisatakse liimi ja sidusühendina.	Oktüülfenooletoksülaadid
	Fotograafias	Fotode ilmutamise segud (stabilisaator ja ilmutussegu).	Oktüülfenooletoksülaadid
Muu kasutus	Tekstiili ja nahatööstuse viimistlusvahendites	Õhuke polümeerikiht tekstiilil ja nahktoodetel, et muuta materjal vee-, tolmu- ja valguskindlamaks; ning läike andmiseks nt naha jaoks.	Oktüülfenooletoksülaadid
	Taimekaitse ja loomade tervisetoodete tööstus	Mitmetes pestitsiidides ja veterinaarravimites.	Oktüülfenooletoksülaadid
	Ravimite tootmine	Vaheainena keemilises reaktsioonis.	Oktüülfenooletoksülaadid

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

Punktreostusallikad

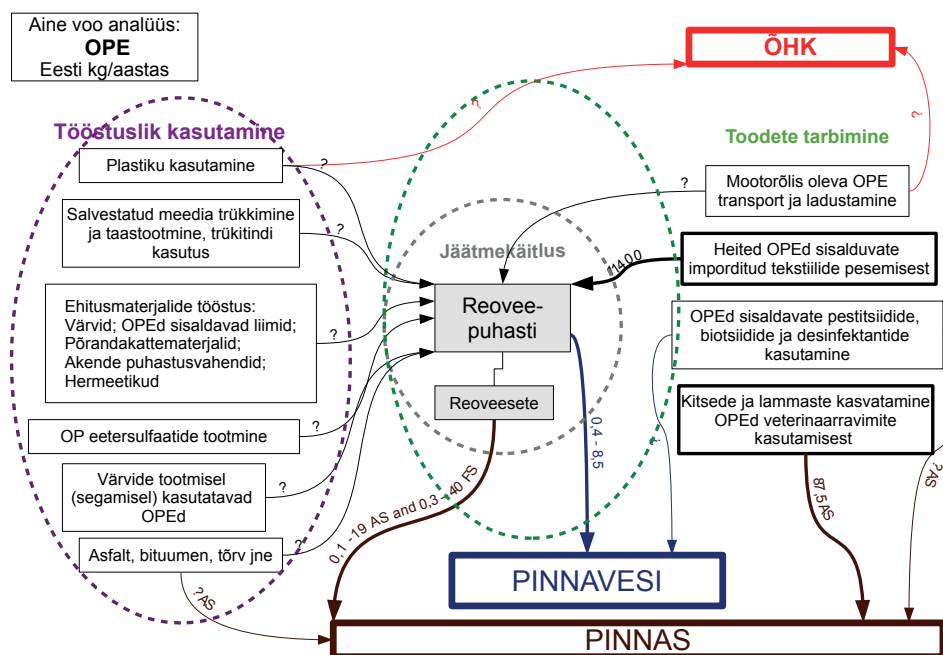
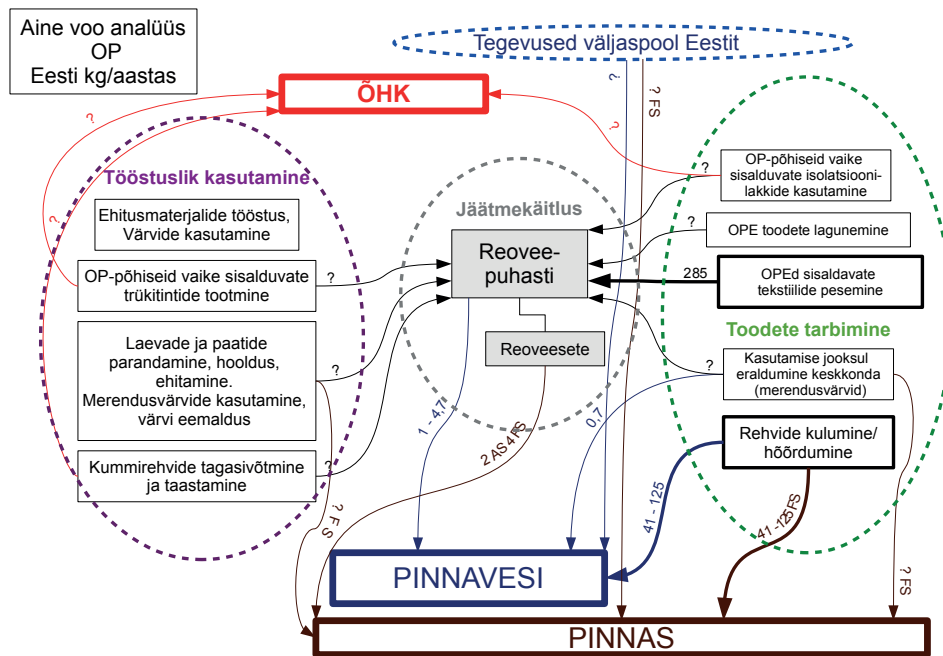
OP ja OPE punktreostus põhineb peamiselt allikatest, kus teatud piirkonna heited saavad kokku ja siis liiguvad edasi, nagu heited reoveepuhastitest või prügilas vesi. Samuti võib punktreostus tuleneda teatud tööstusharudest nagu värvide ja lakkide tootmine ning kasutamisest tööstuslikes puhastusprotsessides.

Hajureostusallikad

Tavaliselt tekivad OP ja OPE heited neid aineid sisaldavate värvide ja lakkide kasutamisest, pindaktiivsete ainete kasutamisel puhastussegudes, kuid ka tarbetoodete kasutamisel. See tähendab, et pole tingimata vaja toota OPd või OPEd sisaldavaid tooteid oma riigis, et kontsentratsioon erinevates keskkonnaosades oleks suurenenud, kuna ka imporditud tooted võivad tähendada olulist rolli. Samuti võib sekundaarseks heiteallikaks olla reoveemuda kasutamine mulla väetisena põllumajanduses.

5.2. AINEVOO SKEEMID OP JA OPE JAOKS

Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.



5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

OPl on madal vees lahustuvus ja keskkonda eraldudes sorbeerub see pinnase, sette ja muda orgaanilisse ainesse.

Eesti Keskkonnaministeeriumi tellimisel (teostaja MAVES) läbiviidud uuring analüüsis Vee raamdirektiivi prioriteetseid ohtlike aineid. Mõõdeti nende ainete sisaldust rannikuvees ja pinnavees. Antud uuringus analüüsiti 4-n-oktüülfenoole ja 4-tert-oktüülfenoole. Kõik 4-n-oktüülfenoolide mõõtmise tulemused olid allpool määramispiiri (0,01 µg/l). Enamus 4-tert-oktüülfenooli mõõtmise tulemuse oli samuti alla määramispiiri (0,01 µg/l), kuid siiski leiti mõnedes proovides (Mustoja jõgi - 0,015 µg/l ja Kroodi oja - 0,101 µg/l). Mõlemad tulemused saadi kevadel võetud proovides.

BaltActHaz projekti raames analüüsiti OPd ja OPEd mitmete reoveepuhastite heitvees ja settes, jõgede ja ühe rannikumere punkti vees ja setetes, ja kahe Peipsi järve punkti vees ja setetes. OP ja OPE sisaldused pinnavees ja põhjasetetes olid allapoole määramispiiri (vastavalt 0,01 µg/l ja 10 µg/kg kuivkaalu kohta). OP ja OPEs sisaldused heitvees olid kuni 0,52 µg/l ja settes kuni 0,44 mg/kg kuivkaalu kohta.

COHIBA projektis analüüsiti OPd ja OPEd reovees, settes, prügila nõrgvees ja sadevees. Heitvesi sisaldas OPd ja OPEd kuni 3,6 µg/l. Sisaldus sadevees oli 0,03 µg/l ja prügila nõrgvees 0,07 µg/l.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

OP on madala lenduvusega ja tema eluiga atmosfääris on lühike, seega on oktüülfenooli atmosfääris sadenemise kontsentratsioonid tõenäoliselt suurimad heiteallika lähedal. Peamised keskkonnaosad, kus oktüülfenoolide heited esinevad, on pinnaveed, kuhu suubub munitsipaal- ja tööstuslik reovesi. Eraldumine toimub ka põllumajandustegevustest, kus reoveemuda kasutatakse orgaanilise väetisena.

Oktüülfenoolid biokontsentreeruvad ja -akumuleeruvad veeorganismides ja lindudes. Biootas mõõdetud kontsentratsioonid on olnud 10 kuni 1000 korda suuremad kui ümbritsevas keskkonnas. Siiski olid 4-tert-oktüülfenooli ja oktüülfenoolitoksülaatide (OPE) mõõtmiste kontsentratsioonid kalade lihaste proovides Eestis, Lätis, Leedus, Poolas ja Kagu-Rootsis kõik alla määramispiiri (Lilja et al. 2009). OP vastab kahele PBT (P-püsiv, B-bioakumuleeruv, T-toksiline) kriteeriumile. OP on akuutselt mürgine veeorganismidele ja võib põhjustada pikaajalist kahjulikku mõju veekeskkonnas. 4-tert-oktüülfenool võib kahjustada ka mereorganismide endokriinsüsteemi. OP on näidanud 10 kuni 20 korda suuremat östrogeeni sisaldust kui nonüülfenoolid ja nonüülfenoolitoksülaadid⁸. Ei ole (veel) tuvastatud 4-tert-oktüülfenooli või vastava oktüülfenoolitoksülaatide mõjusid inimese tervisele väikestes keskkonnadoosides. Oktüülfenoole ei loeta otseselt genotoksiliseks ja oktüülfenooli, nonüülfenooli ning nende vastavaid etoksülaate ei ole hinnatud inimesele kantserogeenseks.

OPE laguneb vastavateks oktüülfenoolideks, lühema ahelaga oktüülfenoolitoksülaatideks (mono-, di- ja trietoksülaadid) ja oktüülfenoksükarboksülaatideks. OPE on väga mürgine kaladele ja teistele vees elavatele organismidele ning seda peetakse hormoonsüsteemi kahjustavaks kuna imiteerib östrogeeni. Östrogeen on tähtis hormoon inimestel ja loomadel, mis kontrollib viljakust ja seksuaalset arengut.

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

6.1. OHJAMINE ETTEVÕTTE TASANDIL

Eksisteerib mitmeid rakendusi, kus 4-*tert*-oktüülfenool võib olla tehnoloogiliselt või kasutuselt kriitiline (või mõlemat). Nendeks on OP/OPE kasutamine kummi koostises, isolatsioonlakkides, trükitintides ja värvides. OPEd kasutatakse intensiivselt tööstuslikes ja kodumajapidamise detergentides ja puhastusvahendites, tselluloosis ja paberis, tekstiilis, pinnakatmisel, värvides ja pestitsiidides. Selle tulemusena tekib enim OP/OPE heiteid punktreostusallikatest, mida saab ettevõtte tasandil efektiivselt kontrollida *toruotsa* tehnoloogiatega või nende ohtlike kemikaalide asendamisega vähem ohtlike või ohutute ainetega.

6.1.1. TORUOTSA TEHNOLOOGIAD

Toruotsa tehnoloogiad hõlmavad tavaliselt erinevaid reovee puhastustehnikaid. Efektiivsed meetodid reovee puhastamiseks peale (traditsioonilise) bioloogilise ja mehaanilise tehnika on järgmised:

- eeltötluse seadmete kasutamine (reovee lahusti ekstraksioon ning jääkide põletamine);
- membraani bioreaktorite rakendamine;
- aktiivsöe või tseoliitide sorptsioon;
- 4-*tert*-oktüülfenooli fotolüütiline lagundamine (fotokeemiline tehnoloogia on lihtne, paljudes rakendustes on see kuluefektiivne ja annab tihti kahekordse kasu – keskkonna saasteaine töötlemine ja desinfektsioon);
- oksüdatiivne töötlus;
- linnapiirkondade äravoolu ohjamine kohapeal.

On märkimisväärne, et sellised vee töötlusprotsessid nagu absorptsioon või membraanprotsessid võimaldavad eraldada ainult saasteaine voolust, mis tuleb jäätmete ladustamisest. Alternatiivse meetodina OP eraldamiseks veest ja reoveest on positiivseid mõjusid näidanud fotolüüs ja täiustatud oksüdatsiooniprotsessid. Tootmisprotsesside ümberkujundamine (tootmise läbiviimine suletud üksustes) on oluline mõju saastavate heitmete minimeerimisel.

6.1.2. Asendamine ja ohjamine ettevõtte tasandil

Pikaajaliselt on kõige kuluefektiivsem siiski tegeleda OPga/OPEga tekkeallikas – asendada need teiste ainetega või muuta tootmistehnoloogiat, mis lahendaks probleemid heitmetega ning seaduse poolt sätestatud kasutuspiirangutega. OP/OPE kasutamise kohene või järkjärguline lõpetamine nõuab ettevõtetelt alternatiivsete kemikaalide või tehnikate kasutamist, et asendada 4-*tert*-oktüülfenool ja selle derivaadid. Näiteks taimekaitse liitu (*Crop Protection Association*) esindavad ettevõtted leppisid omavahel kokku OPEd sisaldavate taimekaitsevahendite koostise ümberformuleerimises ning asendamises 31. detsembriks 2006.

Asendusvõimalused hõlmavad erinevaid tehnikaid alates OP/OPE asendamisest teiste, vähem ohtlike ainetega kuni toote ümberformuleerimiseni. OP/OPE asendajateks soovitatakse mõnesid teisi OP alküülfenooli ja selle etoksülaate (näiteks 4-*tert*-pentüülfenool, 2,4-di-*tert*-butüülfenool, 2,6-di-*tert*-butüülfenool ja dodeküülfenool).

On tuvastatud, et mõned rasvalkoholid (ja nende etoksülaadid) võivad küll olla mürgised veorganismidele, kuid nad ei bioakumuleeru ega ole endokriinsüsteemi kahjustajad, ning kuna nad ei ole püsivad nagu OP, võib neid kasutada OP/OPE asemel.

Kulude võrdlus

Kokkulepped seoses OP/OPE järkjärgulise kasutamise lõpetamisega või nende kasutamise vähendamise ja piiramisega näitavad, et oodatavad majanduslikud mõjud on madalad kõikides sektorites, välja arvatud kummitööstus ning värvi- ja pinnakattevahendite tööstus. Võrreldavad asendustooted OP põhiste kleepainetele kummi formuleerimisel puuduvad.

Üldiselt toovad kõikisugused turustamise ja kasutamise piirangud kaasa otseseid ja kaudseid kulusid ettevõtetele ja tööstussektoritele. Piirangute hinnangulised kulud sõltuvad ettevõtte suurusest, protsesside/toimingute erinevusest igas töökohas, teadlikkusest alternatiivsete süsteemide kohta (mis arendus- ja uurimustegevusi ettevõtte on läbi viinud) ja valitud alternatiivi tüübist.

OPE asendusprogrammi kuludeks on hinnatud umbes £50 000, mis sisaldab tehnilisi, analüüsimise ja personali kulusid. Kindlaksmääratud alternatiivide eeldatav maksumus on umbes kahekordne (100% rohkem), võrreldes hetkel kasutuseleleva OPE pindaktiivse ainega. See toob kliendi jaoks kaasa suurenenud lõpptootte maksumuse.

6.2. OHJAMINE REOVEEPUHASTI TASANDIL

OPd ja OPEd sisaldav heitvesi on nende ainete põhiliseks allikaks veekeskkonnas. OPE laguneb suhteliselt kiiresti veel ohtlikumateks oktüülfenoolideks. Oktüülfenoolid ei lõhustu efektiivselt reoveepuhastites. Seoses OP/OPE madala vees lahustuvusega ei püsi nad veefaasis suurtes kontsentratsioonides, kuid adsorbeeruvad väikestes osakestes setetes ja mutta ning reoveemuda kasutatud põllumajanduslikku pinnasesse, mis läbi satub OPd/OPEd suures koguses maismaakeskkonda. Seega on tõhusa reovee puhastamise edendamine ja reoveemuda kasutamise ohjamine üks tähtsamaid saaste ennetamise vahendeid.

Kõige tõhusamad meetodid reovee puhastamiseks reoveepuhastis on:

- mehaaniline/bioloogiline puhastamine (adsorptsioon mutta);
- täiustatud muda käitlemine koos täiendava kontrollitud põletamisega.

Efektiivne võimalus OPga/OPEga saastunud muda käitlemiseks on selle põletamine ohtlike jäätmete põletites. Kuid see variant on kulukas seoses transpordiga, ning see kehtib eriti Balti riikidele, kuna puuduvad vastavad kohalikud ohtlike jäätmete põletusahjud. Seetõttu tuleb hoolikalt jälgida OP/OPE taset saastunud mudas, enne kui see pannakse põllumajanduslikule pinnasele. Kui leitakse suuri sisaldusi, tuleb selline muda ladustada prügilaske või ohtlike jäätmete polügoonidesse.

OP/OPE töötlemise erikulud munitsipaalreoveepuhastis sõltuvad suurel määral reoveepuhasti suurusest (suur munitsipaalreoveepuhasti – madalad erikulud).

NONÜÜLFENOOOLID, NONÜÜLFENOOLETOKSÜLAADID

1. ÜLDINE INFO AINETE KOHTA

Nonüülfenoolid (NP) ja **nonüülfenooletoksülaadid** (NPE) on suure tootmiskogusega kemikaalid, mis on palju aastaid rakendust leidnud puhastusvahenditena, emulgaatoritena, märgavate ainetena ja dispergantidena, ning neid kasutatakse paljudes sektorites, kaasa arvatud pesu- ja puhastustooted, tekstiili töötlemine, tselluloosi ja paberi töötlemine, värvid, vaigud, kaitsekatted, õli ja gaasi regenereerimine, terase tootmine, kahjuritõrje tooted ja elektri tootmine.

Nonüülfenoolideks nimetatakse mitut suurt perekonda alküülfenoole ehk isomeeraineid, millel on fenooli ringstruktuur ja C_9H_{10} alküülahel. Isomeerid erinevad üksteisest nii alküülahela hargnemise kui selle kinnitumise asendi poolest fenoolringil. NP on kasutatav ainult kui vaheaine teiste kemikaalide tootmisel, enamasti NPE, kuid ka mitme teise nonüülfenooli derivaatide tootmisel. Euroopa Liidus kasutati nonüülfenoole kolmes peamises rakenduses: NPE tootmine (põhikasutus); vaikude, plastmasside ja stabilisaatorite tootmine ning fenooloksiimide tootmine. Keskkonnas tekib NP mitteioonsete pindaktiivsete NPEde (milleks on puhastusvahendid) lagunemisest. NP eraldub tõhusalt setetesse ja mudasse, samuti leidub seda vees. Nonüülfenoolid on lipofiilsed, mis tähendab, et nad võivad bioakumuleeruda veeorganismidesse.

Nonüülfenoolid on veekeskkonnas püsivad ja see tähendab, et nad liigitatakse kui väga mürgised ained veeorganismidele, kus nad võivad põhjustada pikaajalisi kahjulikke mõjusid (ESIS, 2009). Peale selle on NP näidanud östrogeenset mõju veeorganismidele. NP on liigitatud kui tervisele kahjulik, ohtlik tarbimisel ning viljakusele ja veel sündimata lapsele.

Nonüülfenooletoksülaadid on alküülfenooletoksülaadid alküülradikaaliga, mis [radikaal] koosneb üheksast süsinikuaatomiga ahelast. Neid kasutatakse peamiselt tööstuslike ja kodumajapidamise puhastusvahenditena ning on laialdaselt kasutus leidnud ka kui rasvaärastusvahendid, dispergaatorid, niisutusained ja stabilisaatorid. NPEd on samuti kasutatud lisandina pestitsiidides, ravimites, hügieenitarvetes ja kosmeetikas, plastmasside ja sünteetilise kummi tootmises, õlilisandina, tekstiilides, värvides ja lakkides, põllumajanduskemikaalides ning tselluloosi- ja paberitoodetes.

Keskkonnas jõuab NPE heide peamiselt pinnavette läbi munitsipaal- ja tööstusliku reovee, ning pinnasesse nonüülfenooletoksülaate sisaldava reoveesette kaudu. NPE on väga mürgine kaladele ja teistele vees elutsevatele organismidele ning neid peetakse hormonaalseid häireid põhjustavateks aineteks, kuna neil on võime matkida östrogeeni. NPE laguneb keskkonnas suhteliselt kergesti, moodustades seeläbi veel kahjulikumaid nonüülfenoole.

Seadusandlike kitsenduste ja piirangute tõttu, niisamuti vabatahtliku järkjärgulise NP ja NPE keemilistest toodetest väljalülitamise tõttu viimastel aastakümnetel, on ELi riikides nende ainete kasutamist oluliselt vähendatud ja seeläbi on vähenenud ka nende heited keskkonda. Eesmärgiks on ära hoida keskkonnakahju, mis tekib nonüülfenooli ja oktüülfenooli ning nende etoksülaatide vallandumisest keskkonda. Siiski on NPE endiselt üsna laialdaselt kasutuses tööstuslikes protsessides ja toodetes, mis on valmistatud väljaspool ELi. Kuna ei ole keelatud importida NPd ja NPEd sisaldavaid tooteid, saavad need siseneda ELi turule.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

Ülevaade NP ja NPE õiguslikust staatusest

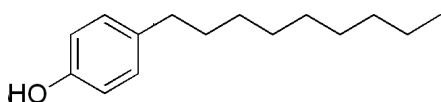
	Euroopa Liit	USA ja Kanada	Ülejäänud maailm
Nonüülfenoolid, nonüülfenoolitoksülaadid	<p>Alates 2005. aastast on NP ja NPE kasutus piiratud¹. Ühendeid ei tohi turule viia ega kasutada aine või valmististe koostisosana kontsentratsioonides, mis on võrdsed või kõrgemad kui 0,1% massist sellistes rakendustes nagu tekstiilide ja naha töötlemine, metallitööstus, olme ja tööstuslik puhastamine selle erandiga, et neid võib kasutada ainult suletud süsteemides. See piirang kehtib ka tselluloosi- ja paberitööstuse, kosmeetika ning pestitsiidide ja biotsiidide abiainetega kohta.</p> <p>Piirangud on samuti seatud REACH-määruse XVII lisas, kui nonüülfenooli kasutatakse seal määratletud eesmärkidel nagu puhastamiseks olmes, emulgaatoritena põllumajanduslikes nisade desinfitseerimise vahendites, tselluloosi ja paberi valmistamiseks jne.²</p>	<p>USAs ei ole hetkel sätestatud piiranguid kasutuse jaoks. USA Keskkonnaamet lisab NP ja NPE mürgiste heidete loetellu (ingl Toxic Release Inventory), nõudes ettevõtelt aruandlust ainete heite kohta vette, õhku või pinnasesse. Mõned USA korporatsioonid on tunnistanud NPE ohtusid ja on need vabatahtlikult oma toodetest välja jätnud.</p> <p>Kanada on NPE kasutuse puhastusvahendites ära keelanud.</p> <p>Toronto Kanalisatsiooni kasutamine (ingl Toronto Sewer Use) reguleerib NP/NPE tasemeid reoveesetetes (<i>de facto</i> NP/NPE keeld). See ei mõjuta NP/NPE kasutamist värvides, pinnakattevahendites, vaikudes ja liimides, ehituses.</p>	<p>Norras on alates 8. oktoobrist 2001 keeld NPE/NPEle, OPE/OPEle ja neid aineid sisaldavatele valmististele.</p> <p>Samuti on Šveitsi valitsus kehtestanud keelu kõigile alküülfenoolitoksülaatidele.</p> <p>Jaapan jälgib keskkonnas esinevaid kemikaale, kaasa arvatud alküülfenoolitoksülaate.</p>

¹ Euroopa Parlamendi ja nõukogu direktiiv 2003/53/EÜ, 18. juuni 2003, millega kahekümne kuuendat korda muudetakse nõukogu direktiivi 76/769/EMÜ teatavate ohtlike ainete ja valmististe (nonüülfenool, nonüülfenoolitoksülaat ja tsement) turustamise ja kasutamise piiramise osas.

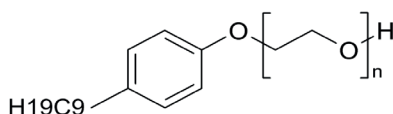
² Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus (EÜ) nr 1907/2006, 18. detsember 2006, mis käsitleb kemikaalide registreerimist, hindamist, autoriseerimist ja piiramist (REACH).

3. KEEMILISED, FÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

Kaubanduslikult toodetav NP on tavaliselt 4-nonüülfenool oma mitmekesise ja määratlemata hargnemisastmega alküülide grupis. ELis toodetakse väga vähe sirge ahelaga nonüülfenoole.



4-nonüülfenool



4-nonüülfenooletoksülaad

CAS number¹	84852-15-3
Süttivus	Süttiv.
Empiiriline valem	C ₁₅ H ₂₄ O
Levinud sünonüümid	Nonüülfenool, iso-nonüülfenool.
Olek toatemperatuuril	Kerge kollane viskoosne vedelik.
Lenduvus	Aururõhk tühine (4550 Pa).
Erikaal	0.953 kg/L, (vesi = 1).
Lahustuvus vees	Vees lahustub halvasti (5.43 mg/L 20.5 °C juures, pH 7), kuid lahustub benseenis, klooritud lahustites, alkoholides.
Reaktsiooni- või lagunemissaadused	Normaaltingimustes stabiilne. Hapete toime või termiline lagunemine võib viia ärritavate gaaside ja aurude eraldumiseni. Peamised lagunemissaadused on süsinikoksiid ja süsinikdioksiid.
Lõhn	Fenooli lõhnaga.
Toksikoloogiline ja ökotoksikoloogiline informatsioon	<p>Toksikoloogilisi omadusi ei ole täielikult uuritud. LD₅₀ suukaudne – 580 mg/kg (rotid), LD₅₀ nahakaudne – 2031 mg/kg (küülikud). NP akuutse mürgisuse ulatus on sarnane erinevate organismide jaoks: näiteks, kalad (17–1400 µg/L), selgrootud (20–3000 µg/L) ja vetikad (27–2500 µg/L). NP kroonilise mürgisuse väärtused on nii madalad nagu 6 µg/L kalades ja 3.9 µg/L selgrootutes.</p> <p>Madalatasemeline endokriinseid häireid põhjustav aine. Katsed laboratooriumiloomade peal on näidanud toksilisi mõjusid reproduktiivsusele ja arengule (k.a väärarengud).</p> <p>Nonüülfenoolid on lipofiilsed, mis tähendab, et nad võivad bioakumuleeruda veeorganismidesse. NP on veekeskkonnas püsiv ja näidanud östrogeenset mõju. NP liigitatakse kui väga mürgised ained veeorganismidele ning nad võivad veekeskkonnas põhjustada pikaajalisi kahjulikke mõjusid.</p>

¹ CASi registrinumber erinevate mitmeharuliste NP isomeeride segu jaoks on 84852-15-3.

Nonüülfenooletoksülaadid on vedelikud või vahataolised tahked ained, sõltudes etüleenoksiidi asenduste arvust. Nad on tavaliselt värvitud või heleda merevaigu värvi varieeruva vees lahustuvuse määraga. Nende füüsikalise-keemilised omadused varieeruvad etoksülatiooni määra alusel. NPEl on amfipaatne olemus, mis tähendab, et alküülfenüüli osa on hüdrofoobne, samal ajal kui etoksülaatahel on hüdrofiilne. Mõõdukas mürgisus allaneelamise korral – suukaudne LD₅₀ on 2000 mg/kg (rottide jaoks). Akuutne LC₅₀ kalade jaoks on vahemikus 3–8 mg/L, akuutne LC₅₀ vesikirbu *Daphnia magna* jaoks on >10 mg/L. Enamik mürgisuse väärtusi kaubanduslikult saadaoleva NPE kohta jääb vahemikku 4000 µg/L kuni 14000 µg/L (Talmage, 1994). NPE toksilisus varieerub sõltuvalt etoksülaatahela pikkusest; suurenevat toksilisust seostatakse etoksülaatahela pikkuse vähenemisega.

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

Nonüülfenool kasutatakse peaaegu täielikult ainult vaheainetena teiste kemikaalide tootmisel; neist 60% ulatuses valmistatakse **nonüülfenooletoksülaate** ja ülejäänud osast teisi nonüülfenooli derivaate⁴. Nonüülfenool ise on kasutatav näiteks stabilisaatorina värvides, kummides ja plastmassides.

		Tooted	Ained
Peamised kasutused	Kasutatakse toorainena NPE ja teiste NP derivaatide tootmiseks.	Lai NPE perekond ja sellele järgnevad derivaadid – erineva rakendusega toorained, samuti epoksüvaigud, lisand toidupakendamisel.	Nonüülfenooletoksülaadid, tri(4-nonüülfenool)fosfiit, fenooloksiimid.
	Fenool/formaldehüüdvaikude ja plastmasside tootmine.	Isekopeeruv paber, rehvid, kontaktliimid, kattevahendid, elektriliselt isoleerivad lakid, trükitindid, stabilisaator plastmassides.	Nonüülfenoolid.
	Värvide ja lakkide tootmine.	Stabilisaator ja emulgaator värvides, lakkides ja katetes.	Nonüülfenoolid.
Teised kasutused	Kasutatakse liim- või sideainena, protsessi regulaatorina, stabilisaatorina ja kõvendina.	Epoksüvaik ehitusel kasutatavate plastmasstoodete valmistamiseks, joote-/tinutamisaine isoleeritud elektrijuhtmetes ja kaablites.	Nonüülfenoolid.

Nonüülfenooletoksülaadid ja teised alküülfenooletoksülaadid on laialdaselt kasutusel tööstuslike puhastusvahenditena, kuid samuti kasutatakse neid polümeeri- ja värvitööstuses pehmendina. Sõltuvalt nende täpsest ülesehitusest (s.o ahela pikkus), võib NPEd kasutada emulgaatorina, dispergandina, pindaktiivse aine (puhastustoodet) ja/või märgava aine. Teatud rakendustes kasutatakse NPEd ka lisandina pestitsiidides, ravimites, hügieenitarvetes ja kosmeetikas. Prioriteetsed sektorid, kus NPEd kasutatakse, on tööstuslik ja ühiskondlik puhastus (kaasa arvatud kodused puhastustooted), emulsioonpolümeerisatsioon, tekstiilid ning tselluloosi- ja paberitööstus.

Kuna NPI/NPEl on kõrge toksiline mõju veekeskkonnale, on mitmel riigil olnud vabatahtlikud kokkulepped tööstusega selles osas, et kodustes ja tööstuslikes puhastusvahendites (puhastustooted) ei kasutataks nonüülfenooli, nonüülfenooletoksülaate või oktüülfenooli.

		Tooted	Ained
Peamised kasutused	Kasutatakse puhastusvahenditena.	Lai valik puhastusvalmistisi, mida rakendatakse tööstuslikus puhastamises ja majapidamistes.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse metallitöötlustes tarvitusel olevates vedelikes.	Metalli rasvaärastus ja kattevalmistised.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse abiainena puukiudude eeltöötlemisel ja ligniini eemaldamisel.	Puidumass/tselluloos, immutatud ja emulsioonkattega paberid.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse stabilisaatorina ja emulgaatorina värvide ja lakkide tootmises.	Polümeertooted värvide, lakkide, katete ja betooni, dekoratiivsete värviemulsioonide, veel baseeruvate sõiduki viimistlemise värvide jaoks.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse tekstiilide töötlemisel.	Valmistised tekstiilikiudude pesemiseks ja eeltöötamiseks ning tindi/värvi silumiseks.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse polümeeride valmistamisel.	Polümeerdispersiooni tooted, elastomeerid.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse lisandina hügieenitarvetes ja kosmeetikas.	Palju tarbekaupu, kaasa arvatud pesupesemisvahendid ja majapidamises kasutatavad puhastajad, šampoonid, kosmeetilised kreemid ja ihupiimad, spermitsiidid ja lateksvärvid.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse tinutamiseainena elektri- ja elektrooniliste toodete valmistamisel.	Elektroonilised ventiilid ja torud, teised elektroonilised komponendid.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse toorainena põllumajanduses.	Põllumajanduses ja aianduses kasutatavate pestitsiidide koosseisus, loomanahkade töötlemise valmististes, veterinaarravimites.	Nonüülfenooletoksülaadid.
Teised kasutused	Kasutatakse lennukis.	Jäätörjevahendites.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse ravimite tootmises ja keemialaborites.	Pindaktiivne aine ravimite valmistamises, laborikemikaal.	Nonüülfenooletoksülaadid.
	Kasutatakse fotograafias.	Stabilisaator ja abiaine fotode ilmutamisel.	Nonüülfenooletoksülaadid.

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESTE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

Punktireostusallikad

NP ja NPE satuvad keskkonda põhiliselt tööstuslike (peamiselt tselluloosi- ja paberitööstus, tekstiilitööstus, värvide ja lakkide tootmine) ning munitsipaalreoveepuhastite heitvete (vedelik ja muda) kaudu. Nonüülfenoolide väljalaset tootmisprotsesside käigus hinnatakse madalaks. Põhiliseks keskkonnas leiduva NP allikaks peetakse nonüülfenoolitoksiinide, mis võivad reoveepuhastites või keskkonnas laguneda NPks. Kui NP jõuab merekeskkonda, toimub see üldiselt tööstusliku või munitsipaalreovee kaudu. Samuti võib NPE punktireostusallikaks olla nende kasutus tööstuslikes puhastusprotsessides.

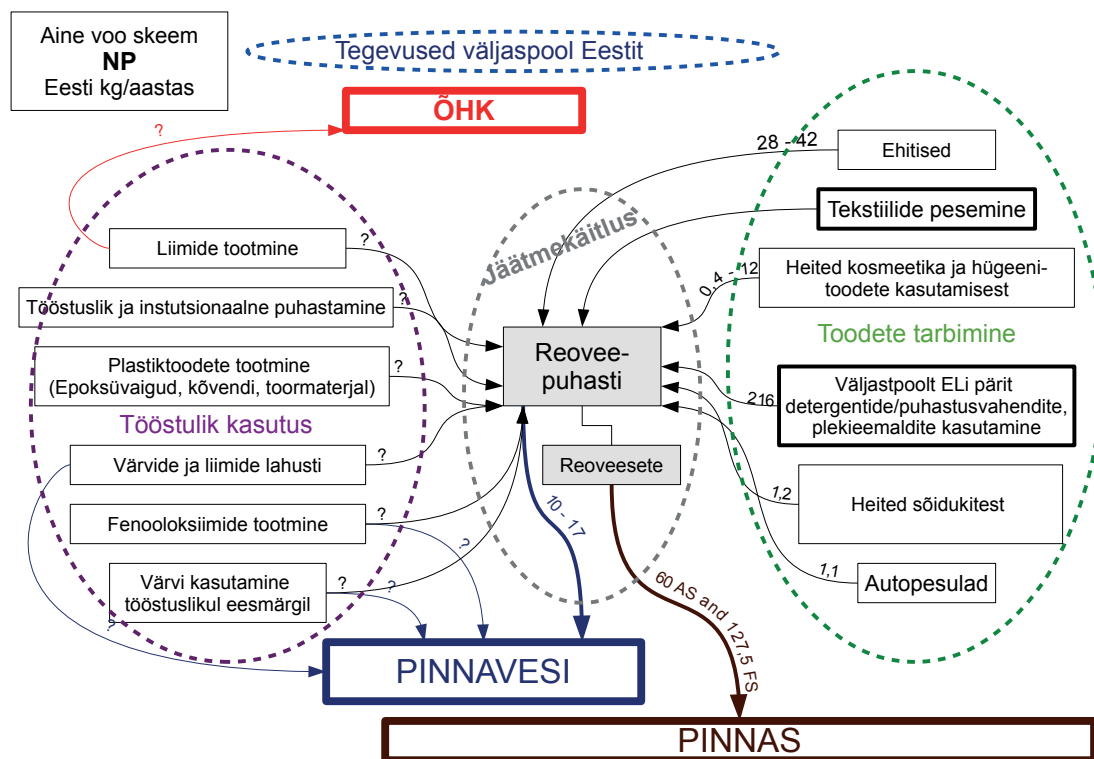
Hajureostusallikad

NP ja nende etoksülaadid võivad potentsiaalselt keskkonda siseneda tarbekaupade kasutusea jooksul (majapidamistes), hoiustamise või transpordi käigus või juhusliku/õnnetusliku lekke kaudu. Levimisteed maismaakeskkonda hõlmavad NPd või NPEd sisaldavate pestitsiidide pihustamise, mudaprügilad, reoveesete või tselluloositehase ja paberivabriku muda laotamise põllumajandusmaadele. Selleks, et erinevates keskkonnanosades oleks suurenenud NP või NPE kontsentratsioonid, ei ole ühes riigis ilmingimata tarvis neid aineid sisaldavaid tooteid toota, kuna imporditud kaubad võivad siin olulist osa mängida.

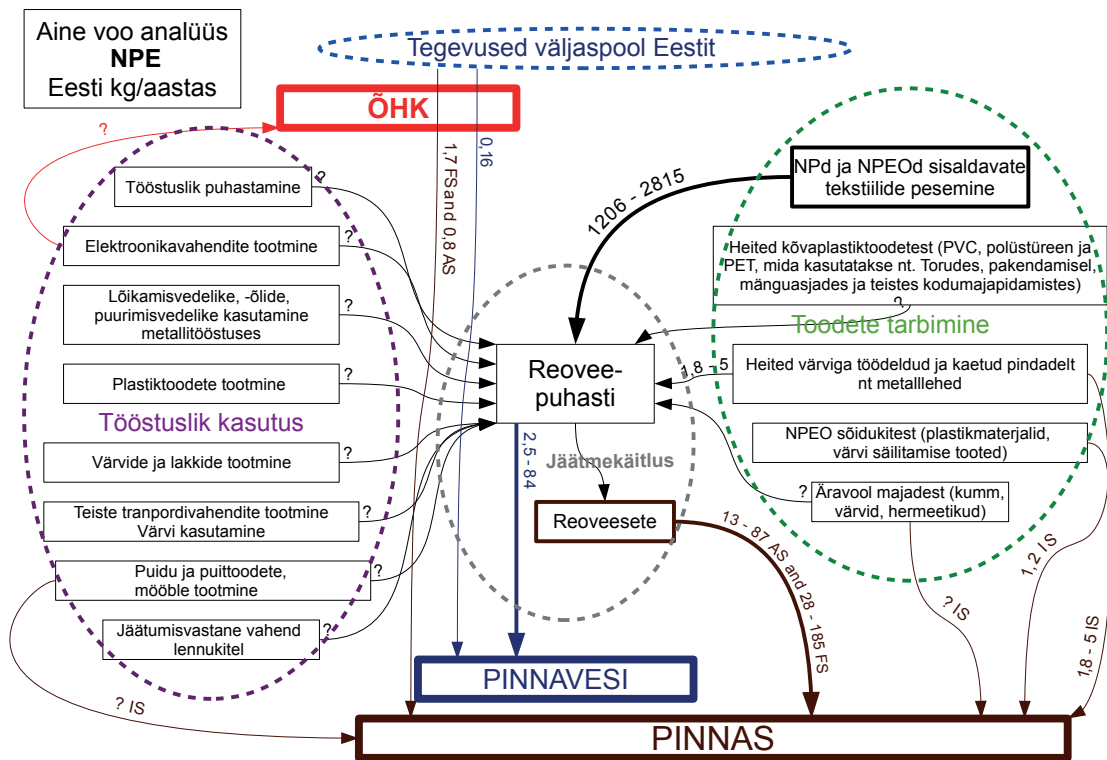
5.2. AINEVOO SCHEEMID NP JA NPE JAOKS

NP ainevoo skeem Eestis:

NPE ainevoo skeem Eestis:



Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete



põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatatud halvima stsenaariumi põhjal, st et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.

5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

NP/NPE on sünteetilised ühendid, mis ei esine looduslikult. Seega saab keskkonnas leiduvaid kontsentratsioone omistada inimtegevusele. Nonüülfenool ei ole kergesti biolagunev ja võib võtta kuid (või isegi rohkem), et ta laguneks pinnavees, pinnases või setetes. Maapinnal rakendatavas reoveesetetes sisalduv NP teeb sobivates pinnaoludes biolagunemise kergesti läbi. Pikema etoksülaatahelaga NPE on keskkonnas mittepüsiv ja teeb läbi kiire esmase biolagunemise. Mittebioloogiline lagunemine on tühine. NPE laguneb keskkonnas suhteliselt kergesti, moodustades seeläbi veelgi kahjulikumaid nonüülfenoole. NP biokontsentratsioon ja bioakumuleerumine veeorganismides ja lindudes on oluline.

Eesti Keskkonnaministeeriumi tellimisel viidi läbi uuring (teostas MAVES), mis analüüsis Vee raamdirektiivi prioriteetseid ohtlike aineid. Mõõdeti nende ainete sisaldust rannikuvees ja pinnavees. Antud uuringus analüüsiti iso-nonüülfenooli ja 4-n-nonüülfenooli. 4-n-nonüülfenool oli alla määramispiiri kõikides analüüsides (<0,01µg/l). Isononüülfenooli analüüsi tulemused olid põhiliselt alla määramispiiri (0,1 µg/l), kuid mõnedes kohtades leiti maksimaalses sisalduses 1,31 µg/l.

BaltActHaz projekti raames mõõdeti NP ja NPE sisaldust mitmete reoveepuhastite heitvees ja settes, jõgede ja ühe rannikumere punkti vees ja setetes, ning kahe Peipsi järve punkti vees ja setetes. NP ja NPE sisaldused pinnavees ning põhjasetetes olid allapoole määramispiiri (vastavalt 0,01 µg/l ja 10 µg/kg kuivkaalu kohta). NPE sisaldused heitvees olid

üle 1,42 µg/l ja settes kuni 5,14 mg/kg kuivkaalu kohta. Tallinna reoveepuhasti sete sisaldas NPd kuni 12 mg/kg kuivkaalu kohta.

COHIBA projekti raames analüüsiti NPd ja NPEd reovees, settes, prügila nõrgvees ja sadevees. Heitvesi sisaldas NPEd kuni 7,0 µg/l. Sisaldus sadevees oli 0,23 µg/l ja prügila nõrgvees 0,99 µg/l.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE NING INIMESE TERVISELE

Peamine keskkonnaosa, mis sisaldab NP/NPE heiteid, on pinnavesi, kuhu saaste jõuab munitsipaal- ja tööstusliku reovee kaudu. Ainete vabanemine toimub ka põllumajanduslike toimingute tulemusena, näiteks kui kasutatakse taimekaitsevahendeid ja reoveesetet kui orgaanilise väetisena. **NP** on näidanud naissuguhormooni östrogeeni matkimist ja põhjustanud feminiseerumist eluslooduses, näiteks kalade puhul. Nonüülfenoolid on liigitatud kui tervisele kahjulikud, ohtlikud tarbimisel ning nad kujutavad võimalikku ohtu viljakusele ja veel sündimata lapsele (ESIS, 2009).

Nonüülfenooletoksülaadid on väga mürgised kaladele ja teistele veeorganismidele ning neid peetakse hormonaalseid häireid põhjustavateks aineteks, kuna nad matkivad östrogeeni. Nad lagunevad keskkonnas suhteliselt kergesti, moodustades seeläbi veel kahjulikumaid nonüülfenooli.

NPE on erinevatele imetajate liikidele nii suu- ja naha kui ka sissehingamise kaudu näidanud vähest mürgisust. Arvukad *in vivo* ja *in vitro* uuringud näitavad, et NP ja oktüülfenoolid on nõrgad östrogeenid, mis suurtes annustes võivad rottidel esile kutsuda emaka kaalu suurenemise ja avaldavad östrogeenseid mõjusid. Nende mõjude tähtsus jääb inimeste tervise seisukohalt ebaselgeks.

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

6.1. OHJAMINE ETTEVÕTTE TASANDIL

Nagu eelnevalt märgitud, on mitu rakendust, kus nonüülfenooli ja eriti nonüülfenooletoksülaate kasutada saab. Sellest tulenevalt pärineb suurem osa NP/NPE heidetest punktrestusallikatest, mida saab ettevõtte tasandil tõhusalt kontrollida *toruotsa* tehnoloogiatega või mille puhul saab kasutada nende ohtlike kemikaalide asendamist vähem ohtlike või mitteohtlike ainetega.

6.1.1. TORUOTSA TEHNOLOGIAD

Toruotsa tehnoloogiad sisaldavad peamiselt erinevaid heitvee töötlemise tehnikaid. Kõige efektiivsemate heitvee töötlemise meetoditena traditsiooniliste bioloogiliste ja mehaaniliste tehnikate kõrval võib märkida:

- eeltöötlemise seadmete kasutamine (reovee lahustiga ekstraheerimine ja jäägi põletamine);
- membraanbioreaktorite kasutamine;
- sorptsioon aktiivsöesse või tseoliitidesse;
- oksüdatiivne töötlemine.

Tootmisprotsesside ümberkujundamine – tootmise läbiviimine suletud süsteemides on samuti olulise mõjuga saastavate heidete minimeerimisele.

6.1.2. ASENDAMINE JA OHJAMINE ETTEVÕTTE TASANDIL

Kõige tõhusam ja pikemas plaanis tasuvam lähenemine on siiski NP/NPE asendamine teiste, vähem ohtlike ainetega

või tootmistehnoloogia muutmine, lahendades nii probleemid seoses heidete kontrolliga ja järgides seadusandluses kehtestatud piiranguid. Asendamise võimalused hõlmavad mitmesuguseid tehnikaid alates NP/NPE asendamisest teiste vähem ohtlike ainetega kuni toote uuesti väljatöötamiseni.

Peamised alternatiivsed ainegrupid NPE asendamiseks on:

- alkoholetoksülaadid;
- glükoosil baseeruvad pindaktiivsed ained;
- teised mitteioonid.

NPE järkjärgulise väljalülitamise suhtes on soovitatud välja töötada sobivad meetmed selliste aseainete nagu pika ahelaga alkohol (C9-C15) etoksülaatide vettejuhtimise, heidete ja kadude kontrollimiseks, ja enne oktüülfenooli kasutamist peaks neid meetmeid kaaluma. Peamised NPE alternatiivid paljude rakenduste jaoks on alkoholetoksülaadid ning neil pindaktiivsetel ainetel tundub olema soodsam keskkonnaprofiil kui NPEl, eriti seetõttu, et nad on kergesti ja lõppkokkuvõttes biolagunevad ning need biolagunemise vahesaadused on vähem mürgised kui pindaktiivne lähteaine.

Oktüülfenoolitoksülaate ei tohiks pidada sobivaks NPE alternatiivideks (emulsioonpolümeerisatsioon, nahatöötuses, metallviimistluses, tekstiilitööstuses, veel baseeruvates värvides ja emulsioonkatttega paberites ja puhastusvahenditena). Nende kahe aine vahel ei ole erilisi erinevusi, mis puudutab nende saatust ja toksikoloogilist profiili – oktüülfenoolid ilmutavad veorganismidele sama mürgisuse taset kui NP ja neid eeldatakse esinevat samades keskkonnaosades.

Kulude võrdlus

Peamine asendamise probleem on tõenäoliselt maksumus, arvestades, et enamik alternatiive on kallimad kui NPE. Praegune suund – NPE kasutusest eemale jätmine sellistes sektorites nagu puhastustooted, tekstiilid, tselluloos ja paber (ja ELis nendes sektorites tehtud olulised asendused) – näitab, et ümberlülitumine alternatiividele nende sektorite enamikus rakendustes on otstarbekas nii tehnilisest kui kulude vaatepunktist. Viimastel aastatel on NPE asendamise alternatiivide hind olnud keskmiselt 20%–40% kõrgem kui NPEl endal. Desinfektsioonivahenditena ja pestitsiididena registreeritud toodete ümberformuleerimine nõuab tõenäoliselt ka nende uuesti registreerimist ning see tähendab uusi olulisi kulusid. Sellist tüüpi toodete ümberformuleerimine võib seotud ettevõtetele tähendada olulist kulude kasvu.

Siiski on rakendusi, mille jaoks praegu ei paista olevat tasuvaid NP/NPE alternatiive. Need on:

- emulsioonpolümeerisatsioon – NPed kasutatakse polümeerdispersioonide tootmises (nt kasutatakse katetes);
- kasutus antioksidandi ja stabilisaatorina plastmasside ja vaikude jaoks.

6.2. OHJAMINE REOVEEPUHASTI TASANDIL

Reoveepuhastusjaamad suudavad NP ja NPE sissevooluveest enne vettejuhtimist tõhusalt eemaldada. NP eemaldamine tavapäraustes reoveepuhastites (mehaaniline, bioloogiline ja keemiline töötlus, täiustatud lämmastiku eemaldamine) on osutunud tõhusaks. NP reoveest eemaldamisega seotud peamised mehhanismid on lagundamine ja sorptsioon reoveesetesse. Eemaldamise kasutegur reoveepuhastite veefaasist on kõrgem kui 95%, kuigi rohkem kui 75% kogu sissevooluvees olevast kontsentratsioonist juhitakse nutta. Kõige tõhusamad meetodid reovee töötlemiseks reoveepuhastites on:

- mehaaniline/bioloogiline töötlemine (adsorptsioon nutta);
- sorptsioon aktiivsöe filtritesse (täiendatud kontrollitud põletamisega);
- oksüdatiivne töötlemine.

Tõhus valikuvõimalus NPga/NPEga tugevalt reostunud muda töötlemiseks on selle põletamine ohtlike jäätmete põletusahjudes. Siiski pole see variant tasuv, kui muda tuleb transportida pikkade vahemaade taha, mis on aga nii Balti riikides, kus puuduvad sobivad kohalikud ohtlike jäätmete põletusahjud. Seega tuleb hoolikalt jälgida NP/NPE saaste taset mudas, enne kui seda kasutada põllumajanduslikult. Kui leitakse kõrgeid kontsentratsioone, peab muda hoiustama ohtlike jäätmete jaoks mõeldud prügilatesse või jäätmepolügoonidesse.

Reovee puhastamise kuluefektiivsus sõltub tugevalt allika tegelikust laengust – madala NP/NPE kontsentratsiooniga reovee töötlemine on palju kallim kui tugevalt saastunud reovee töötlemine.

ELAVHÕBE

1. ÜLDINE TEAVE AINE KOHTA

Puhtas olekus **elavhõbe** (Hg) on looduslikult esinev hõbevalge metall, mis toatemperatuuril on vedelas olekus. Ehemetallina leidub elavhõbedat maakoos väga harva, enamasti võib seda leida erinevates mineraalides, millest on võimalik metalli ekstraheerida.

Elavhõbe on mürgine ning püsiv metall, millel on keskkonnale ja inimese tervisele mitmeid oluliselt ebasoodsaid mõjusid. Lahustuval kujul nagu **elavhõbekloriid** või **metüülelavhõbe** on see mürgine ja eriti ohtlik, mittelahustuvana natuke vähemohtlik. Kõige mürgisemad elavhõbeda vormid on selle orgaanilised ühendid nagu **dimetüülelavhõbe** ja **metüülelavhõbe**. Krooniline ja äge mürgitus elavhõbedaga kokkupuutel võib aset leida elavhõbeda aurude sissehingamisel, imendumisel läbi naha või allaneelamisel.

Elavhõbe on äärmiselt lenduv ja selle aurud on sissehingamisel juba väga väikeses kontsentratsioonis ülimalt mürgised (kokkupuude elavhõbeda aurudega võib toimuda näiteks elavhõbedat sisaldava eseme purunemisel). Õhku paisatuna jääb see lõpuks paigale vette või maapinnale, millelt on võimalik see vette uhtuda. Teatud kindlatel mikroorganismidel pinnases ja setetes on võime elavhõbedat metüülaatida, seega kord sinna paigale jõudnuna muudetakse elavhõbe äärmiselt mürgiseks metüülelavhõbedaks. Metüülelavhõbe on oma iseloomulike keemiliste ja füüsikaliste omaduste tõttu bioakumuleeruv: toitumise käigus koguneb see väikestes organismidesse ning toiduahelal üles liikudes selle tase organismis aina tõuseb (kalad, koorikloomad ja kalatoidulised loomad, sealhulgas inimene).

Elavhõbe eraldub keskkonda erinevatest looduslikest ja inimtegevusega seotud allikatest ning atmosfääris kõigub puhta elavhõbeda poolestusaeg paarist kuust kuni aastani, mis tähendab, et puhta elavhõbeda aurud võivad kanduda pikkade vahemaade taha. Kõige olulisemad looduslikud protsessid, mille käigus elavhõbe jõuab vette, maapinda ja õhku, on vulkaanipursked, kivimite murenemine ja veealused õhuavad. Suur osa inimtegevusega seotud heitest pärineb elektri jaamadest, mis kasutavad kütuseks sütt ja gaasi; samuti tööstuslikest protsessidest kulla, mitteraudmetallide, terase tootmisel jne.

Elavhõbedat kasutatakse erinevates tööstusharudes ja levinud tarbekaupades nagu **termomeetrid, baromeetrid, elektrilülitid, teatud tüüpi lambipirnid, dentaalne amalgaam, säilitusained kosmeetikatööstuses ja värvides, laborivarustuses jne**. Detailsem info elavhõbeda erinevate kasutusviiside kohta on ära toodud peatükis 4.

Praegusel hetkel (tänapäeval), kui elavhõbedaga seotud ohud on muutumas nähtavamaks ja paremini teadvustatuks, hakkab elavhõbeda kasutus oma aega ära elama. Mitmed tööstuslikud ja kaubanduslikud rakendused on piiratud või keelatud negatiivsete mõjude tõttu inimese tervisele ja keskkonnale, mida põhjustab kokkupuude elavhõbedaga.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

2.1. EL ÕIGUSAKTIID

Euroopa komisjoni **Vee raamdirektiiv** (2000/60/EÜ) määrab elavhõbeda **prioriteetseks aineks**, mis tähendab, et antud aine hulk Euroopa vetes on murettekitav. Prioriteetse ainena kuulub elavhõbe kontrolli alla eesmärgiga järk-järgult vähendada selle vettejuhtimist, heidet ja kadu (Vee raamdirektiiv artikkel 16.6).

Elavhõbe on kaasarvatud ka pinnavee **keskkonnakvaliteedi standardite** direktiivi (2008/105/EÜ). Metallide puhul viitab pinnavee keskkonnakvaliteedi standard mitte kogu reostusele, vaid pigem selle vees lahustunud osale. Sisemaa pinnavesi hõlmab endas jõgesid ja järvi ning nendega seotud tehislikke või tugevalt muudetud veekogusid.

Lisaks Vee raamdirektiivile määrab Põhjavee direktiiv (2006/118/EÜ) ka põhjavee kvaliteedi standardid koos abinõudega vältimaks ja vähendamaks saaste jõudmist põhjavette. See direktiiv puudutab ka elavhõbedat, piirväärtuste järgimise eest peavad hoolt kandma liikmesriigid.

Euroopa Komisjon algatas 2010. aastal **Ühenduse strateegia elavhõbeda suhtes** (*Community Strategy Concerning Mercury*). See kirjeldab, kuidas EL tegutseb, vähendamaks elavhõbeda heidet, pakkumist ja nõudlust, käsitleb ülejääkide ja hoiustamise teemat, kaitseb kokkupuute eest, parandab arusaamist (uurimistöö kaudu) ning toetab ja edendab rahvusvahelist tegevust

(<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0020:FIN:EN:PDF>).

Seadusandlus metallilise elavhõbeda, teatud elavhõbeda ühendite ja segude ekspordi keelu ning metallilise elavhõbeda ohutu hoiustamise kohta. See seadus nõuab, et elavhõbe, mida enam kloorleelistööstuses ei kasutata või mida toodetakse mõne teise suure tööstusprotsessi käigus, oleks ohutult hoiustatud

(<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:304:0075:0079:EN:PDF>).

Valitseb üksmeel **elavhõbeda keelustamiseks tavatarbijaile mõeldud palaviku mõõtmise termomeetrites ja mõõteriistades** http://www.ec.europa.eu/enterprise/chemicals/legislation/markrestr/preparation_en.htm.

Elavhõbeda kasutamist mõõteriistades reguleerivad hiljuti jõustunud Euroopa Parlamendi direktiiv 2007/51/EÜ ja 2007. aasta 25. septembri Euroopa Ülemkogu täiendus direktiivile 76/769/EMÜ, mis puudutab kindlate elavhõbedat sisaldavate mõõteriistade turustamise piiranguid.

Vastavalt direktiivile ei tohi elavhõbedat turustada: a) palaviku termomeetrites ja b) teistes mõõteriistades, mis on mõeldud müügiks tavatarbijale (nt manomeetrid, baromeetrid, vererõhuaparaadid, termomeetrid muuks tarbeks kui palaviku kraadimiseks). Liikmesriigid kohustuvad nõudeid täitma alates 3. aprillist 2009. Piirangud ei kehti: a) mõõteriistadele, mis on vanemad kui 50 aastat (seisuga 3. oktoober 2007); või b) baromeetritele kuni 3. oktoober 2009 (välja arvatud punktis a) mainitud baromeetrid. Elavhõbeda keelamine mõõteriistades, eriti kraadiklaasides, mõjutab olulisel määral üldist elavhõbeda kasutamist mõõteriistades

(<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:257:0013:0015:EN:PDF>).

On olemas ka Euroopa Parlamendi ja Ülemkogu määrused, mis reguleerivad **patareide/akude elavhõbeda sisaldust** ja **kasutatud akude kogumist**. Direktiiviga 2002/95/EÜ, mis kehtestab piirangud teatud ohtlike ainete kasutusele elektroonikas ja elektrivarustuses (RoHS direktiiv), on elavhõbeda kasutamine elektri- ja elektroonikatarvikutes keelatud. Teatud tüüpi valgustid on sellest direktiivist vabastatud, kuid ühtki erandit pole tehtud lülititele, releedele ja teistele tarvikutele (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:en:PDF>).

Direktiiv 2000/53/EÜ **kasutuselt kõrvaldatud sõidukite** kohta (ELV direktiiv) keelab elavhõbeda kasutamise autodes. Erandiks on kasutus elavhõbeda purskelampides ja esipaneeli ekraanides, kuid ühtki erandit pole tehtud lülititele, releedele ja teistele tarvikutele

(<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:269:0034:0042:EN:PDF>).

Nõukogu otsus 1997/0112 **hambaravi asutuste heitvee** kohta. Hambaravi asutuste heitvett tohib kanalisatsiooni juhtida ainult läbi amalgaami eraldaja, mille tööefektiivsus peab olema vähemalt 95%. Otsuses on määratletud ka meetodid tõhususe hindamiseks.

EL direktiiv 82/176/EMÜ elavhõbeda vettejuhtimise kohta seab **piirväärtused ja kvaliteedinõuded kloorleelis-elektrolüüsitööstuses erituvale elavhõbedale** (hiljem täiendatud direktiiviga 91/692/EMÜ).

Vastavalt **REACH-määrusele** 1907/2006/EÜ **kehtivad elavhõbedale mitmed piirangud**, nt keeld müüa elavhõbedat sisaldavaid kraadiklaase ja teisi mõõteriistu tavakasutajatele. Piiranguid saab lugeda REACH-määruse XVII lisas.

2.2. HELCOMI (HELSINGI KOMISJONI) MÄÄRUSED

HELCOMil on mitmeid ettekirjutusi, mis puudutavad elavhõbeda kasutamist:

- 6/4 hambaravi;
- 24/2 patareid/akud;
- 24/4 raua- ja terasetööstus;
- 27/1 jäätmete põletamine;
- 17/6 väetised;
- 18/2 tegevused avamerel;
- 23/4 valgustid ja elektritarvikud;
- 23/6 kloorleelistööstus;
- 23/7 metalli pinnatöötlus;
- 23/11 keemiatööstus;
- 23/12 tekstiilitööstus.

HELCOM on vastu võtnud Läänemere Tegevuskava. See hõlmab rangete piirangute kehtestamist elavhõbeda kasutamisele toodetes ja tehnoloogilistes protsessides ning tööd eesmärgiga edaspidi elavhõbeda kasutust veelgi vähendada, ning kus võimalik, see täielikult keelustada.

2.3. RIIKLIK REGULATSIOON

Ainult kolmes ELi liikmesriigis ja Norras on kehtestatud elavhõbeda kasutusele laialdased siseriiklikud õigusaktid, mis ületavad hetkel kehtivaid ELi seadusi. Norras hakkas 1. jaanuarist 2008 kehtima üldine keeld elavhõbeda ja selle ühendite tootmisele, impordile, ekspordile, müügile ja kasutusele. Taanis ja Hollandis kehtib üldine elavhõbeda ja seda sisaldavate toodete impordi, ekspordi ja müügi keeld, kuid mõlemas riigis on suur hulk elavhõbedat sisaldavaid tooteid seadusest vabastatuna siiski lubatud. Rootsis kehtib termomeetrite ja teiste mõõteriistade, erinevate lülitite, termostaatide, releede, automaatkorkide ja elektrikontaktide tootmise, müügi ja impordi keeld, kuid neis kasutusvaldkondades on üksikud erandid siiski lubatud. Rootsi kavatses üldise keelu jõustada lähitulevikus.

3. KEEMILISED, FÜÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÖKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

Keemilised ja füüsikalised omadused nagu püsivus, liikuvus või toksilisus, sõltuvad suuresti elavhõbeda keemilisest vormist. Looduses võib elavhõbe esineda erinevates keemilistes vormides, nt: Hg(0), Hg(II), metüülelavhõbe (MeHg), dimetüülelavhõbe (Me₂Hg), kinaver (HgS) ja teised Hg ühendid.

Omadus	
Füüsiline olek	vedelik
Tihedus (g cm ⁻³)	13.534 (vedelik)
Aatommass (g/mol)	200.59
Sulamispunkt (°C)	-38.83 (234.32K)
Keemispunkt (°C)	356.73 (629.88K)
Kriitiline punkt	1750K, 120.00MPa
Sulamissoojus (kJ mol ⁻¹)	2.29
Aurustumissoojus (kJ mol ⁻¹)	59.11
Soojussmahtuvus (J mol ⁻¹ K ⁻¹) (25°C)	27.983
Teave toksilisuse kohta	Elavhõbeda aurud on sissehingamisel äärmiselt mürgised juba väga väikeses kontsentratsioonis.
Mõju keskkonnale	Keskkonnas püsiv.
Ökotoxikoloogiline informatsioon	Organismis bioakumuleeruv.

Elavhõbedal on kaks eriti huvipakkuvat füüsikalist omadust. Esiteks on sellel väga kõrge pindpinevus – vedelike omadus, mis paneb need käituma nagu oleks nende pind kilega kaetud. Samuti on elavhõbe väga hea elektrijuht.

Elavhõbe on mõõdukalt aktiivne, see tähendab, et ta ei reageeri **hapnikuga** õhus väga vabalt. Elavhõbe reageerib vaid mõnede hapetega, kui need on kuumad.

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

Elavhõbedat kasutatakse termomeetrites, baromeetrites, manomeetrites, vererõhuaparaatides, ujukventiilides ja teistes mõõteriistades, kuigi mure aine mürgisuse pärast on viinud selleni, et elavhõbedatermomeetrid ja -vererõhuaparaadid on kliinilisest kasutusest suures osas kadunud, ning asendatud alkoholipõhiste, digitaalsete või termistoril põhinevate instrumentidega. Samal ajal säilib elavhõbeda kasutus mitmetes teistes valdkondades nagu rakendusteadus, teadusuuringud ning amalgaami koostises hambaravis. Elavhõbedat kasutatakse ka valgustuses: juhtides elektrit läbi elavhõbeda auru fosfortorus saadakse lühilaineline ultraviolettvalgus, mis siis omakorda põhjustab fosfori fluorestseerumise, tekitades nähtava valguse.

Elavhõbeda toimel saadakse gaaslahendustorus sügavvioletne kuma bakteritsiidlambis, mille spektrisse kuulub rikkalik nähtamatu ultraviolettkiirgus. Päevituslamp sisaldab madalrõhu elavhõbedaauru lampi ja kahte infrapunalampi, mis toimivad nii valgusallikana kui elektrilise andurina.

Elavhõbeda tarbimine tööstuses ja toodetes EL 27+2 (andmed Euroopa Komisjon, 2008):

Rakendusvaldkond	Elavhõbeda tarbimine (t Hg/aastas)	Protsent kogusummast
Kloorleelise tootmine	160–190	41.2
Dentaalne amalgaam (Valmismõõdetud kapslid, vedel elavhõbe)	90–110	23.5
Mitmesugused kasutusalaad (Porosimeetrid ja püknomeetrid, konduktorid keevisõmblusmasinates (põhiliselt hoolduses), kontaktrõngad, majakate hooldus, laagrite hooldus, kulla tootmine (illegaalne), muud rakendused)	15–114	15.2
Elavhõbeda kemikaalid (Keemiline katalüsaator, katalüsaator poliüuretaani (PU) tootmises, laborid ja farmaatsiatööstus, säilitusained vaktsiinides ja kosmeetikas, säilitusained värvides, desinfitseerimisaine, jt rakendused kemikaalina)	28–59	10.2
Patareid/akud (Nööppatareid, üldkasutusega patareid, elavhõbeoksiid patareid)	7–25	3.8
Valgustid (Luminofoorlambid, kompaktluminofoorlambid e säästupirnid, kaarlahenduslambid (HID), muud lambid (mitte- elektroonika), elektroonika lambipirnid)	11–15	3.1
Mõõteriistad (Meditsiinilised termomeetrid, muud elavhõbedaga klaastermomeetrid, seieriga termomeetrid, manomeetrid, baromeetrid, vererõhuaparaadid, hügromeetrid, tensomeetrid, gürokompasid, võrdluselektroodid, tilkelektroodid (HMDE), muud kasutusalaad)	7–17	2.8
Lülitid, releed ja muud elektritarvikud (Kallutuslülitid erinevatele rakendustele, termoregulaatorid, keelreled, muud lülitid ja releed)	0.3–0.8	0.1

Kloorleelistööstus/tootmine

Elavhõbeda akuelemendiga töötavatel kloorleelise tehastel on Euroopas enam kui 100-aastane ajalugu. Elavhõbedat kasutatakse väga energiamahukas elektrolüüsi protsessis, kus see toimib tohutus rakendatavas elektrivoolus katoodina ning samal ajal ka naatriumi ionide ühendajana, mis soolvee lahuses elektrivoolu toimel on eraldunud. Kuigi paljud tehased Euroopas (ja mujal) on juba keskendunud muudele elavhõbedavabadele alternatiividele, oli 2006. aastal ELis veel 45 sellist tehist, mis tootsid umbes 5,5 miljonit tonni kloori ja 6 miljonit tonni leelist. Julgustatuna tööstusheitmete direktiivi paindlikkusest ja teadlikuna faktist, et enamik kloorleelise tehaseid on muutumas ebakasumlikuks või oma tehnilise eluea lõpul, on tööstus vabatahtlikult nõustunud lõpetama enamiku elavhõbedal baseeruvate tehaste tegevuse ELis aastaks 2020.

Valgustid

Elavhõbedalambid on tõhusad valgusallikad, kuna kasutavad samaväärselt valgushulga tootmiseks enamasti 3–5 korda vähem energiat kui hõõglambid. Enamgi veel, nende kasulik eluiga on 5–10 korda pikem kui hõõglambi keskmine 1000 tundi.

Elavhõbedatsisaldavatelampide all kuuluvad peamiselt luminofoorlambid (luminofooritorud ja kompaktluminofoorlambid), kaarlahenduslambid (elavhõbedaauru lambid, metallhaliidlambid, enamik kõrgrõhknaatriumlampe, madalrõhk elavhõbeda purskelambid, jne.) ja külmkatoed (ultraviolet ja mõned neon-valgusallikad). Luminofoorlampide seas leidub muuhulgas erineva pikkusega sirgeid torusid – kompaktluminofoorlampe, mis on asendamas hõõglampe, ringikujulisi elektripirne siseruumidesse ja väikseid (hämarduv külmkatoed) luminofoore, mida kasutatakse taustvalgusega vedelkristallekraanides sülearvutite, navigatsiooni süsteemide ning teiste aparatuuride ja seadmete juures. Kaarlahenduslambid, kus tavaliselt kasutatakse elavhõbedat stardihõlbustaja ja pingekontrolli eesmärgil, leiavad kasutust turva-, tänav-, parklate ja üldse välisvalgustuses, laohoonetes ning teistes kõrgete lagedega ruumides.

Lisaks ülalkirjeldatud lampidele on veel miljoneid energiatõhusaid lampe, mida kasutatakse elektroonikaseadmetes. Kuigi need lambid on enamasti väikesed, sisaldavad need tehnilistel põhjustel tihti samapalju elavhõbedat kui tunduvalt suuremad kompaktluminofoorlambid ning mõnede seadmete, näiteks sülearvuti või teleri ekraan võib sisaldada kuni 6 sellist lampi.

Patareid/akud

Suuresti tänu seadusandlusele ei lisata enam elavhõbedat standardsetele laiatarbe patareidele, kuigi pisikesed nõõppatareid, mille müügikogused aina suurenevad, jäävad oma elavhõbeda sisalduse tõttu veel põhjaliku uurimise alla. Direktiiv 98/101/EÜ keelab turustada patareid ja akusid, mille elavhõbeda sisaldus on suurem kui 0.0005% kogukaalust. Erandiks on nõõppatareid, mille puhul on lubatud elavhõbeda kogus kuni 2% massist, samuti meditsiiniseadmete, hädaabi ja häiresüsteemide patareid.

Dentaalne amalgaam

Hambatäidistes kasutatav elavhõbe moodustab ELi maade aastast elavhõbeda tarbimisest märkimisväärse osa. Traditsioonilised nn hõbeplommid, mida kasutatakse hambaaukude täitmiseks, sisaldavad umbes 50% ulatuses elavhõbedat.

Samal ajal kui arutelud amalgaamtäidiste tervislikkuse teemal kestavad, jätkub erinevaid teid pidi ka elavhõbeda eraldumine keskkonda. Hambaravis kasutatav elavhõbe võib keskkonda jõuda keerulisi teid pidi, näiteks amalgaami jäägi (mis tekib vana täidise väljapuurimisel) uhtumisel kanalisatsiooni, pärast uue täidise paigaldamist üleliigse materjali mahalihvimisel, amalgaamtäidisega hammaste eemaldamisel, kasutamata jäänud amalgaami sattumisel tahkete jäätmete hulka, elavhõbeda aurustumisel otse õhku, sattumisel kogujatesse, filtritesse ja muudesse seadmetesse, mida hambakliinikud kasutavad elavhõbeda eemaldamiseks reoveest, ning erinevate jäätmekäitlusvõimaluste kaudu.

Üldiselt on elavhõbeda kasutus hambaravis ELis vähenemas.

Mõõteriistad

Elavhõbedat kasutatakse tänapäeval paljudes mõõteriistades:

- termomeetrid:
 - elavhõbedaga klaastermomeetrid;
 - mehaanilised kaugjälgimismõõdikuga elavhõbeda termomeetrid;
- manomeetrid;
- baromeetrid;
- seadmed vererõhu mõõtmiseks:
 - vererõhuaparaadid;
 - meditsiinilised tensomeetrid;
- hügromeetrid;
- hüdroomeetrid;
- tensomeetrid;
- gürokompasid;
- elavhõbedat sisaldavad võrdluselektroodid;
- elavhõbe-tilkelektroodid.

Meditsiinilised termomeetrid ja suurem osa (koduseks kasutuseks mõeldud) baromeetreid on nüüdseks keelustatud.

Lülitid, releed ja muud elektritarvikud

Elavhõbedat on traditsiooniliselt kasutatud paljude erinevate elektriliste lülite, releede, alaldite ning termostaatide valmistamisel. Neid osasid kasutatakse omakorda mitmesuguste elektriliste ja elektrooniliste seadmete ning sõidukite juures.

ELis kasutatakse selles tootegrupis elavhõbedat jätkuvalt järgmiste rakenduste jaoks:

- kallutuslülitid:
 - meditsiiniseadmed, laborivarustus, häireseadmed, päästepaadid, liikumis- ja vibratsiooniandurid, termostaadid, raskusjõu andurid jt rakendused;
 - ujukanduriga lülitid ja taseme andurid;
 - termostaadid;
- termoregulaatorid;
- keelreleed.

Elavhõbedade kemikaalid

Elavhõbedade kemikaalide alla kuuluvad nii metalliline elavhõbe kui elavhõbedade ühendid, mida kasutatakse erinevate rakenduste tarbeks materjalide töötlemisel, lisainena, reaktiivsetes ja laboratoorsetes protsessides. Nii metallilisel elavhõbedal kui ka paljudel elavhõbedade ühenditel on väga huvipakkuvad ja mõnikord lausa unikaalsed omadused.

Elavhõbedade ühendite põhilised kasutusala ELis on:

- patareide või nende osade tootmine;
- võrdluselektroodide tootmine;
- katalüsaator polüuretaanide tootmises;
- keemiline vaheaine farmaatsiatööstuses;
- keemiline vaheaine teiste elavhõbedade ühendite tootmisel;
- keemiline reaktiiv laborites keemilise hapnikutarbe analüüsis ning paljudes meditsiini- ja toiduanalüüsides;
- kalibreerimisstandardid;
- säilitusaine vaktsiinides, silma- ja ninarohtude valmististes;
- säilitusaine ja fungitsiidid värvides;

- desinfektsioonivahend meditsiinivarustusele ja tööstusseadmetele;
- desinfektsioonivahend veterinaarias;
- pigmendina kunstis ja restaureerimisel.

Lisaks kasutatakse elavhõbedat veel nahka pleegitavas seebis, kaevandustes, ilutulestikes ja plahvatusdetonaatorites.

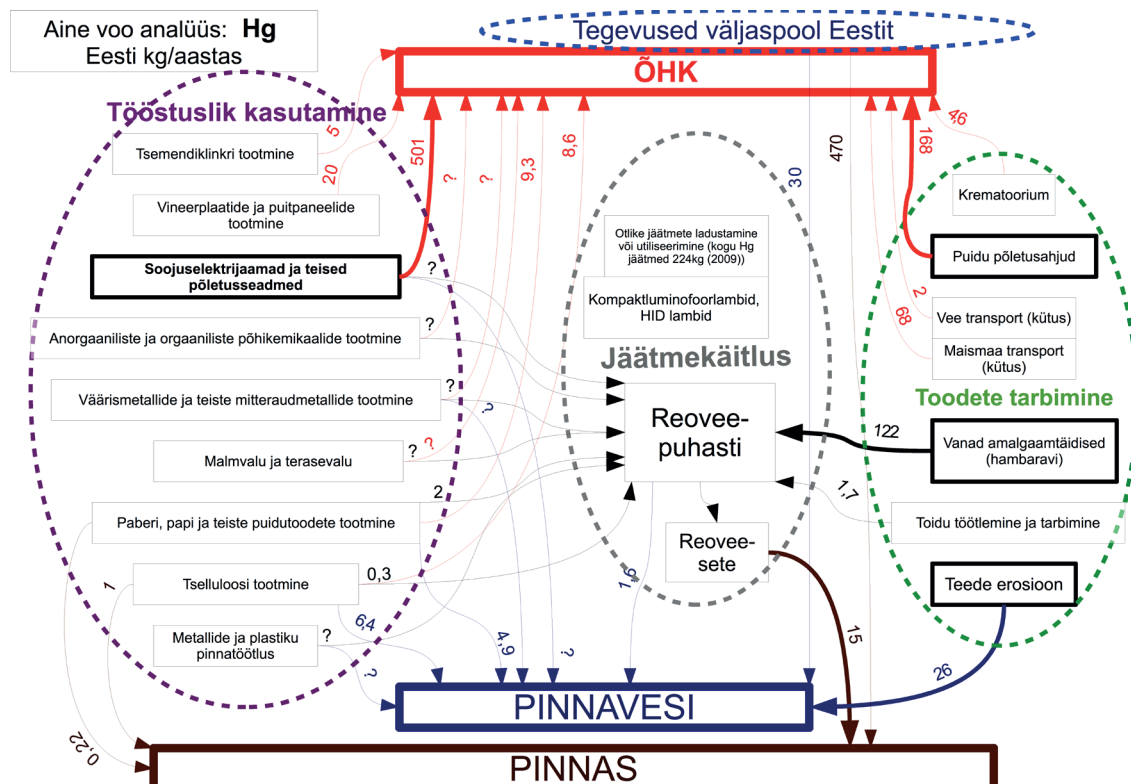
5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

Põhilised õhukupaiskumise allikad on soojusvõimsusseadmed ja heited juba maapinnale sattunud elavhõbedast. Ladestumine atmosfääris on tähtsaim põhjus, mistõttu elavhõbe vette jõuab, sellele järgnevad heited reovee puhastusjaamadest ja keemiatööstusest. Maapinnale satub elavhõbe samuti põhiliselt õhusaaste kaudu, kuid oma osa on ka reovee sette kasutamisel põllumajanduses. Linna kanalisatsiooni ja sealt reovee puhastusjaamadesse tundub elavhõbe jõudvat ennekõike dentaalse amalgaami kaudu: seda nii hambakliinikutest kui pikkamisi inimeste hambaplommidest eraldudes.

5.2. AINEVOO SKEEM ELEVHÕBEDA JAOKS

Elavhõbeda ainevoo skeem Eestis:



Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvutatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.

5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

Elavhõbeda sisaldust on Eestis viimastel aastatel mõõdetud, kuid põhiliselt on uuringud keskendunud sisaldusele biotas (räim ja ahven suudmealadel ja avamerel).

2009. aastal mõõdeti elavhõbeda sisaldust räimes ja ahvenas, mis olid püütud rannikualalt. Keskmine elavhõbeda sisaldus räime lihaskoes ($0,018 \pm 0,002$ mg/kg märgkaalu ja $0,071 \pm 0,009$ mg/kg kuivkaalu kohta) oli väiksem kui sisaldus maksas ($0,033 \pm 0,002$ mg/kg märgkaalu ja $0,113 \pm 0,005$ mg/kg kuivkaalu kohta). Ahvenas oli vastupidiselt elavhõbeda sisaldus suurem lihaskoes ($0,055 \pm 0,014$ mg/kg märgkaalu ja $0,238 \pm 0,067$ mg/kg kuivkaalu kohta) kui maksas ($0,040 \pm 0,001$ mg/kg märgkaalu ja $0,164 \pm 0,008$ mg/kg kuivkaalu kohta). Omavaheliselt võrreldes on elavhõbeda sisaldus üldiselt kõrgem ahvenas, kui räimes.

Hüdrokeemilist seiret on teostatud Põhja- ja Kagu-Eesti jõgedes, raskemetallide sisaldust on mõõdetud viies jões. Elavhõbeda sisaldused ei ületanud määramispiiri üheski proovitulemuses.

BaltActHaz projektis mõõdeti elavhõbeda sisaldust mitmete reoveepuhastite heitvees ja settes, jõgede ja ühe rannikuala vees ja setetes, ja kahe Peipsi järve punkti vees ja setetes. Kõik mõõtmistulemused pinnavees ja heitvees jäid allapoole määramispiiri ($0,05$ µg/l). Elavhõbeda sisaldus põhjasettes oli kuni $0,05$ mg/kg kuivkaalu kohta ja reoveesettes kuni $5,74$ mg/kg kuivkaalu kohta.

COHIBA projektis mõõdeti elavhõbeda sisaldust reoveepuhastites (nii heitvees kui ka settes), sadevees ja ühes prügilas. Heitvesi sisaldas elavhõbedat kuni $0,05$ µg/l ja reoveesete kuni $0,5$ mg/kg kuivkaalu kohta. Elavhõbeda sisaldus prügilas nõrgvees oli kuni $0,10$ µg/l.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

Elavhõbe satub keskkonda, kui mineraalid kivimites ja maapinnas lagunevad kokkupuutel tuule ning veega. Elavhõbeda vabanemine looduslikest allikatest on aastate lõikes püsinud peaaegu samal tasemel. Siiski on elavhõbeda kontsentratsioon keskkonnas tõusmas ning selle põhjuseks peetakse inimtegevust. Enamik inimtegevuse tagajärjel vabanevast elavhõbedast paisatakse õhku. See toimub fossiilsete kütuste põletamisel, kaevandamisel, metalli sulatamisel ja tahkete jäätmete põletamisel. Mõnedel juhtudel pääseb elavhõbe ka otse maapinnale või vette, näiteks põllumajandusväetiste kasutamisel või tööstusliku heitvee vettejuhtimisel. Kogu keskkonda vabanenud elavhõbe jõuab lõpuks pinnasesse või pinnavette.

Looduslikult elavhõbedat toiduainetes ei leidu, kuid see võib jõuda sinna, levides mööda toiduahelat väiksemate organismide kaudu, kes on omakorda inimesele toiduks, näiteks kala. Elavhõbeda kontsentratsioon kalades on tavaliselt tunduvalt kõrgem kui vees, milles nad elavad. Ka loomalihas võib leiduda märkimisväärne kogus elavhõbedat. Taimsetes saadustes elavhõbedat tavaliselt ei esine, kuid see võib inimorganismi sattuda aed- ja teiste viljade kaudu, kui põllumajanduses on saadusi pritsitud elavhõbedat sisaldavate vahenditega.

Metalliline elavhõbe on kasutusel väga paljudes olmetarvetes nagu baromeetrid, termomeetrid ja luminofoorlambid. Elavhõbe on neisse toodetesse suletud ning enamasti terviseprobleeme ei põhjusta. Siiski võib termomeetri purunemisel

toimuda lühikese aja jooksul väga suur kokkupuude elavhõbedaga, samal ajal selle aure sisse hingates. Selle tagajärjel võivad tekkida närvi-, aju- ja/või neerukahjustused, kopsu ja/või silma ärritused, nahalööve, oksendamine ja/või kõhulahtisus.

Elavhõbeda toimed inimorganismile võib taandada järgmistele põhimõtetele:

- närvisüsteemi häirete põhjustamine;
- ajufunktsiooni kahjustumine;
- DNA ja kromosoomi kahjustused;
- allergilised reaktsioonid väljendatuna nahalööbe, väsimuse või peavaluna;
- negatiivsed mõjud reproduktiivsusele, näiteks sperma kahjustused, sünnidefektid ja raseduse katkemised.

Kahjustunud ajufunktsioonid võivad põhjustada õppimisvõime vähenemist, isiksuse muutusi, värinaid, muutusi nägemises, kurtust, lihaste koordineerimatust ja mälukaotust. Kromosoomikahjustused põhjustavad Downi sündroomi.

Maapinnas leiduv elavhõbe võib koguneda seentesse; happeline pinnavesi võib sisaldada olulisel hulgal elavhõbedat. Kui vee pH-tase on 5–7, elavhõbeda kontsentratsioon tõuseb, kuna tõmmatakse pinnasest vette.

Kui elavhõbe on kord pinnavette või maapinda jõudnud, saavad mikroorganismid seda ümber töödelda metüülelavhõbedaks – aineks, mis imendub kiiresti organismi ja teadaolevalt põhjustab närvikahjustusi. Kalade organismi imendub pinnaveest iga päev suur kogus metüülelavhõbedat. Seetõttu võib aine organismi kuhjuda nii kaladel kui teistel elusolenditel, kes samasse toiduahelasse kuuluvad. Loomadel põhjustab elavhõbe neerukahjustusi, seedehäireid, siseelundite kahjustusi, reproduktiivhäireid ja DNA muteerumist.

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

Ülevaade meetmetest ja vastavatest elavhõbeda allikatest:

Nr.	Meede	Vastav allikas
1.	Asendamine.	Jäätmete põletamine, tsemendi tootmine, dentaalne amalgaam, valgustid, patareid, mõõteriistad.
2.	Parim Võimalik Tehnika (BAT).	Fossiilsete kütuste põletamine elektrijaamades, tööstuslikes kateldes ja elamukütteks; mitteraudmetallide tööstus, tsemendi tootmine, kloorleelise tootmine.
3.	Ohtlike jäätmete käitlemine: tõhusa elavhõbeda kogumissüsteemi ja ohutute utiliseerimismeetodite käibelevõtmine. Elavhõbedat sisaldavate toodete väljasorteerimine.	Dentaalne amalgaam, jäätmete põletamine.
4.	Teadlikkuse tõstmine.	Kõik ülal loetletud.

6.1. OHJAMINE ETTEVÖTTE TASANDIL

6.1.1. ASENDAMINE

Ülevaade ELAVHÕBEDA asendamisest

- kloorleelis kuni 100%;
- patareid 50–100%;
- valgustid u 25%;
- mõõteriistad 75–100%;
- dentaalne amalgaam 50%;
- kemikaalid 50%–100%.

Dentaalse amalgaami kasutus

Hetkel on asenduseks saadaval suur hulk Hg-vabasid materjale: erinevad komposiitmaterjalid (ehk polümeervaigul põhinevad materjalid), keraamika (sh portselan) ja klaasionomeerid või erinevate materjalide segud ehk kompomeerid, mis on komposiidid, kuhu on lisatud keraamilise materjali osakesi, et vähendada täidise kokkutõmbumist.

Valgustid

Nüüdseks on väljatöötatud ja tarbijatele kättesaadavad Hg-vabad madala energiatarbivusega valgusdiod- ehk LED-lambid. Samuti orgaanilised valgusdiod- ehk OLED-lambid, mis kujutavad endast orgaanilise polümeeri õhukesi kihte, mis kiirgavad valgust elektrilaengu toimetel.

Patareid

Elavhõbeda nööppatareid on võimalik asendada tsinkõhk-, liitium-, leelis- või hõbeoksiid-nööppatareidega. Tsinkõhkpatareid sobib kasutada telemeetriliste südamemonitoride juures. On täheldatud, et need patareid toimivad paremini ja peavad kauem vastu kui elavhõbedat sisaldavad patareid. Tsinkõhkpatareid sobivad eriti hästi pidevalt töötavatele seadmetele, kuna need vabastavad jätkuvalt energiat ka hoiustatuna.

Mõõteriistad

Vastavalt direktiivile ei tohi elavhõbedat turustada: a) palaviku termomeetrites; b) teistes tavakasutajaile müügiks mõeldud mõõteriistades (nt manomeetrid, baromeetrid, vererõhuaparaadid ning termomeetrid muuks otstarbeks kui palaviku mõõtmine). Liikmesriigid on kohustatud neid meetmeid rakendama alates 3. aprillist 2009. Direktiivi piirang ei kehti: a) mõõteriistadele, mis on vanemad kui 50 aastat (seisuga 3. oktoober 2007) ja b) baromeetritele (välja arvatud punktis a) mainitud baromeetrid) kuni 3. oktoobrini 2009.

Keskmise osutitermomeetri hind on sarnasest elavhõbeda termomeetrist umbes 2–4 korda kallim.

6.1.2. PVT RAKENDUSED

Põletusseadmetega elektri jaamad

Aktiivsüsi süstimise (ACI) tehnoloogia koos osakeste kontrolli seadmega, nt elektrifilter (ESP) või tekstiilfilter, annab tulemuseks elavhõbeda heite olulise languse. Võimalik on saavutada isegi üle 90% vähenemine. Kui puhta elavhõbeda aurude sisaldus heitgaasides on kõrge, toimib keemiliselt töödeldud (nt broomiga rikastatud) süsinik efektiivsemalt kui tavaline töötlemata süsinik.

Põletamisele eelnevad meetmed, nagu söe pesemine, võetakse tihti ette väävlilise ja tuha sisalduse vähendamiseks. Selles protsessis eemaldatakse söest ka teatud osa elavhõbedast. Põletuseelsed meetmed aitavad elavhõbedade heidet vähendada keskmiselt 30%. Kasutades söe segamise meetodit, kus küttematerjalile lisatakse väiksema elavhõbedade sisaldusega tooret, väheneb vastavalt ka heide.

Tsemendi tootmine

Tsemendi tootmisest eralduv elavhõbe on seotud söe ja muude kütustega, aga ka toorainetega nagu lubjakivi ja muude lisanditega. Elavhõbedade sisaldus erinevas toorme- ja küttematerjalil on väga muutuv ning olulise vähenemise elavhõbedade heites võib saavutada lihtsalt väiksema elavhõbedade sisaldusega toorme valimisega.

Muus osas saab tsemendi tootmise õhusaaste kontrolli tagada samade meetmetega kui fossiilküttega elektrijaamades, ning rakendades ka heitgaaside desulfureerimist, mida enamasti kasutatakse gaaside happelisuse vähendamiseks, võib näha olulist elavhõbedade heite vähenemist.

Mitteraudmetallide tootmine

Metallimaagi elavhõbedade sisaldus võib olla väga erinev. Suurtel sulatuskodadel on enamasti tõhusad õhusaaste jälgimise seadmed, mis kontrollivad osakeste ja SO₂ heidet põletitest, sulatusahjudest ja konverteritest. Kontroll heitgaaside üle saavutatakse vääveldioksiidi absorbeerimisel väävelhappe tehastes, mis enamasti kuuluvad metallitootmistehaste juurde.

Spetsiifiline elavhõbedade eemaldus (umbes 90–95%) on võimalik saavutada näiteks Boliden Norzinki meetodiga, kus elavhõbe adsorbeeritakse kalomeli (elavhõbekloriid) lahuses enne väävelhappe tehasesse jõudmist.

Kullatööstuse soojusühikute jaoks nagu põletusahjud, retortahjud ja sulatuskatlad, on elavhõbedade kontrollimiseks parimad väävlilised immutatud süsinikfiltrid, mille tõhusus elavhõbedade heite vähendamisel on 93–99%.

Kloorleelise tootmine

Kloori ja leelise elavhõbedavabaks tootmiseks on olemas kaks põhilist protsessi: membraanvann ja diafragmaann, mis on mõlemad juba pikemat aega kättesaadavad, odavamad, energiasäästlikumad ja keskkonnale ohutumad. Elavhõbedapõhine tootmine kaob lähitulevikus täielikult tänu 15. märtsil 2011 jõustunud ELi ekspordikeelule. Aastatel 2007–2008 mindi kolmes elavhõbedapõhises kloorleelise tehases üle uuele Hg-vabale tehnoloogiale.

6.2. OHTLIKE JÄÄTETE KÄITLEMINE

6.2.1. JÄÄTETE PÕLETAMINE

Kuna jäätmete põletamisel õhku paiskuv elavhõbe pärineb jäätmetest, mis sisaldavad elavhõbedat, on olulisimaks esmaseks meetmeks vähendada elavhõbedade hulka põletatavas prügis. Seda on võimalik saavutada, sorteerides elavhõbedat sisaldavad tooted enne põletamist jäätmetest välja.

Enamik kaasaegseid munitsipaal-jäätmepõletusjaamu on varustatud efektiivsete heitereostuse kontrolli seadmetega. Osa seadmeid on elavhõbedade käitlemisel võimalik seadistada sobivaiks, nt kontrollides põletamise temperatuuri.

Elavhõbedade väljavoolu saab kontrollida, lisades heitele süsinikku või rakendades gaasipuhastit või kasutades mõlemat varianti.

KAADMIUM

1. ÜLDINE INFO AINE KOHTA

Kaadmium (Cd) on looduslikult esinev element. Ta on üks metalli komponentidest maakooses ja ookeanites, ning teda esineb igal pool keskkonnas. Kaadmium on pehme, sinakas-valge metall ja esineb koos tsingimaagiga. Kaadmiumil on mürgiseid mõjusid inimesele ja võib põhjustada vähki. Pikaajaline kokkupuude on kahjulik kopsudele ja neerudele. Kaadmiumi metalli ja kaadmiumoksiidide jaoks läbi viidud inimese tervise ja keskkonna riskihindamised näitavad, et Euroopa tasandil on kaadmiumi heide vette küllaltki madal. Kõige olulisemad riskifaktorid inimese tervisele on suitsetamine ja toidu saastumine, eriti saastumisalddid on köögiviljad.

2. ÕIGUSLIK STAATUS

Ülevaade kaadmiumi ja kaadmiumoksiidide õiguslikust staatuses

Kaadmiumi kasutamine toodetes ja tootmisprotsessides on rangelt reguleeritud. Enamik kasutusi on tänapäeval keelatud. Kaadmiumi kasutamine on lubatud ainult teatud professionaalsetel kasutuseladel.

Euroopa Liit	Rahvusvaheline
<ul style="list-style-type: none"> • Vee raamdirektiiv (2000/60/EÜ). • Nõukogu direktiiv 91/338/EMÜ teatavate ohtlike ainete ja valmististe turustamise ja kasutamise piirangutega. • Direktiiv 2006/66/EÜ mis käsitleb patareisid ja akusid ning patarei- ja akujäätmeid. • Direktiiv 76/769/EMÜ ohtlike ainete ja valmististe turustamise ja kasutamise piiramise kohta. • Direktiiv 2000/53/EÜ kasutuselt kõrvaldatud sõidukite kohta. • Direktiiv 94/62/EÜ pakendite ja pakendijäätmete kohta piirab kaadmiumi sisaldust. • Tööstusheite direktiiv 2010/75/EÜ. • Kirde-Atlandi merekeskkonna kaitse konventsioon (OSPAR). 	<ul style="list-style-type: none"> • Stockholmi konventsioon püsivate orgaaniliste saasteainete kohta (2009). • Piiriülese õhusaaste kauglevi konventsioon (püsivate orgaaniliste saasteainete protokoll – Aarhus 1998, raskmetallide protokoll 1998). • Helsingi konventsioon ehk Läänemere piirkonna merekeskkonna kaitse konventsioon. • Ohtlike jäätmete piiriülest liikumist käsitlev konventsioon (Basel konventsioon).

3. KEEMILISED, FÜÜSIKALISED, TOKSIKOLOOGILISED JA ÕKOTOKSIKOLOOGILISED OMADUSED

Kaadmiumi füüsikalised omadused on järgmised (Handbook of Chemistry and Physics, 1987) [Keemia ja Füüsika käsiraamat, 1987]:

- tihedus – 8.65 g cm⁻³;
- aatommass – 112.42;
- sulamistemperatuur – 594.22 K (321.07 °C);
- keemistemperatuur – 1040 K (767 °C);
- sulamissoojus – 6.21 kJ mol⁻¹;
- aurustumissoojus – 99.87 kJ mol⁻¹;
- soojusvõimsus – 20.020 J mol⁻¹ K⁻¹ (at 25 °C).

Tabel 1: Kaadmiumi ja kaadmiumoksiidi klassifikatsioon

Riski tüüp	Klassifikatsioon
Toksikoloogilistel omadustel põhinev risk.	T; R48/23/25 - T+; R26
Inimese tervist mõjutavad riskid.	Kantserogeenne, kategooria 2; (R45); mutageenne, kategooria 3; (R68); reproduktiivtoksiline, kategooria 3; (R62-63).
Keskkonnamõjudel põhinev risk.	N; R50-53
Ohutuslause.	S45-53-60-61
Kõik riskid.	Kants. Kat. 2; R45 - Muta. Kat. 3; R68 - Repr. Kat. 3; R62-63 - T; R48/23/25 - T+; R26 - N; R50-53

4. KASUTUS (KUS: TÖÖSTUSHARUD, PROTSESSID, TOOTED)

Kaadmiumit kasutatakse erinevates rakendustes nagu kaadmiumi ja kaadmiumoksiidi tööstuses ja toodetes. 2007–2008. aastal saavutas kaadmiumi kasutamine ELi tasandil 1910 tonni piiri, mis jaguneb järgmisteks kasutusteks: 89% Ni-Cd patareides, 7% pigmentides, 3% sulamites ja 0,5% pinnakatmisel (RPA, 2009).

Tabel 2: Kaadmiumi ja kaadmiumoksiidi kasutamine

Tööstuskategooriad	Kasutused	
	Kaadmium	Kaadmiumoksiid
Keemiatööstus: põhikemikaalid.	Vaheainete tootmine.	Vaheainete tootmine.
Keemiatööstus: sünteesis kasutatavad kemikaalid.	Vaheained, laborikemikaalid.	Vaheained, laborikemikaalid, teiste kemikaalide toormaterjalid.
Elektri-, elektroonika- ja masinatööstus.	Juhtivusained, patareid ja akud*.	Juhtivusained, parateid ja akud*. Galvaanika ühendid.
Professionaalne kasutus/kodumajapidamine.	Patareid ja akud*.	Patareid ja akud*.
Metallide kaevandamine, rafineerimine ja töötlev tööstus.	Galvaanika ühendite sulamid.	-
Värvid, lakid.	Reprograafilised ühendid.	Värvained, täiteained, reprograafilised ühendid.
Teised metallitööstuses kasutatavad põhikemikaalid.	Korrosiooni inhibiitorid.	-
Polümeeritööstus.	-	Stabilisaatorid ^o .
Keraamika- ja klaasitööstus.	-	Värvained.

* Piiratud kasutus

5. LEVIK NING MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

5.1. ALLIKAD JA LEVIK

Kaadmiumi looduslik esinemine keskkonnas toimub erosiooni järkjärgulise protsessi tulemusena, kivide ja pinnase kulumisel, nähtuste nagu metsatulekahjude ja vulkaanipursete tagajärjel, mistõttu kaadmium eraldub atmosfääri, vee- ja maismaakeskkonda. Vette vabaneb ja ladestub kaadmium läbi tööstus- ja munitsipaalreovee ning maapinnale läbi tööstusliku ja munitsipaalse õhusaaste. Muda ja väetiste kasutamine põllumajanduses on samuti oluliseks allikaks.

Punktreostusallikad

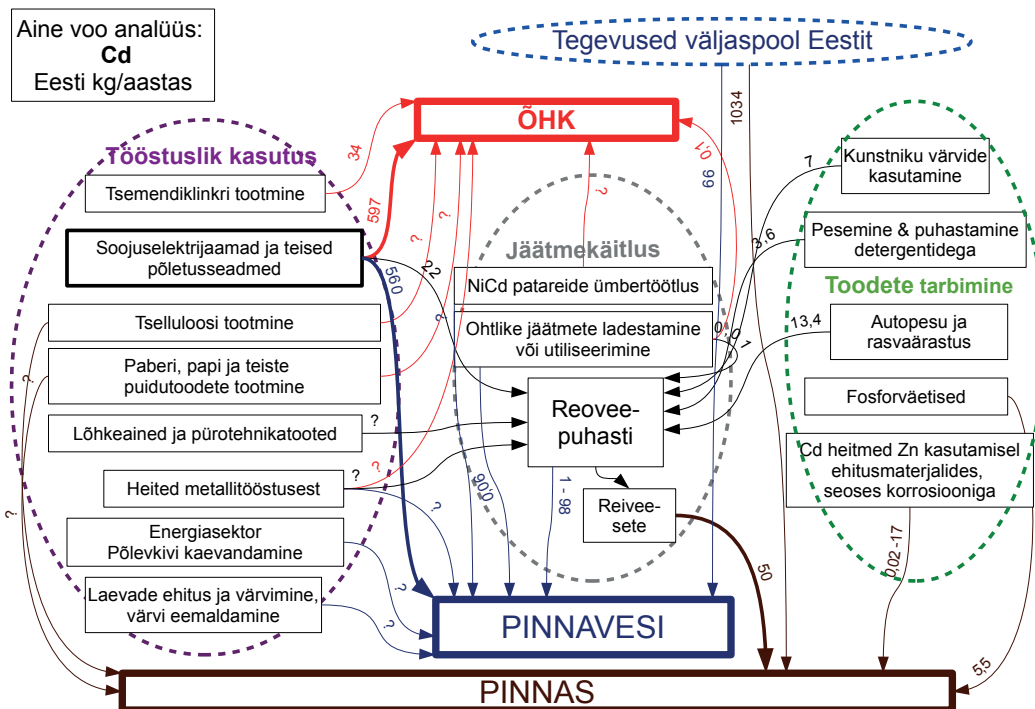
Kaadmiumi peamised inimtekkelised allikad on keemiatööstus, raua ja terase, mitteraudmetallide (eriti tsiingi) ja fosfaatväetiste tootmine ning fossiilkütuste põletusseadmed. Kaadmium tekib kõrvalainena mitteraudmetallide (tsingi, plii ja vase) ekstraheerimisel, sulatamisel ja rafineerimisel, edasi kasutatakse seda kaadmiumoksiidi tootmiseks. Nende maakide rafineerimisel on kaadmium kõrvalaineks. Sekundaarset kaadmiumit toodetakse taaskasutuse tehastes läbi Ni-Cd patareide taastamise. Edasi töödeldakse see teisteks ühenditeks, kaasa arvatud kaadmiumoksiidiks. Kaadmium võib eralduda ka galvaanika seadmetest, kaadmiumit sisaldava PVC ümbertöötlemisel ja klaasi tootmisel.

Hajureostusallikad

Toodete kasutamine, jäätmete ladestamine ja reoveesete ning fosforväetiste kasutamine põllumajanduses on olulisteks kaadmiumi allikateks keskkonda pääsemisel. Lokaalset suurimat riski võivad põhjustada kaadmiumi spetsiifilised kasutused, kaasa arvatud kaadmiumi tootmine (ECB, 2007).

5.2. AINEVOO SKEMID KAADMIIAMI JAOKS

Kaadmiumi ainevoo skeem Eestis:



Ainevoogude kvantitatiivsed näitajad on esinduslikud ja arvestatud kättesaadava riikliku statistika ja heidete aruannete põhjal, samuti analüütiliste andmete põhjal aine tegelike kontsentratsioonide kohta erinevates maatriksites (nt põhjavesi, setted, reoveepuhasti muda jms). Näitajad on arvatud halvima stsenaariumi põhjal, nii et on suur võimalus, et tegelikud näitajad on väiksemad.

5.3. AKUMULEERUMINE KESKKONNAS

Eesti Keskkonnaministeeriumi poolt 2010. aastal tellitud uuring (läbiviija MAVES) võttis vaatluse alla Vee raamdirektiivi prioriteetsed ohtlikud ained ning uurimise käigus analüüsiti nende ainete sisaldust rannikuvees ning pinnavees. Kaadmiumit avastati ainult kahes kohas sisaldusega 0,13 µg/l ja 0,31 µg.

BaltActHaz projekti raames mõõdeti kaadmiumi sisaldust reoveepuhastite heitvees ja reoveemudas, jõgede ning ühe rannikuala vees ja setetes, Peipsi järve kahe punkti vees ja setetes. Peaaegu kõikide proovide tulemused jäid allapoole määramispiiri (0,02 µg/l), välja arvatud üks tulemus – 0,04 µg/l. Kaadmiumi sisaldus Narva jõe settes oli alla 1 mg/kg kuivmassi kohta ja Peipsi järve põhjasettes 1,7 mg/kg kuivmassi kohta. Heitvesi sisaldas kaadmiumit kuni 0,08 µg/l ja muda kuni 5,74 mg/kg kuivmassi kohta.

COHIBA projekti raames mõõdeti kaadmiumi sisaldust reoveepuhastites (nii heitvees kui mudas), sadevees ja ühes prügilas. Heitvesi sisaldas kaadmiumit kuni 0,14 µg/l kuivmassi kohta ja muda alla määramispiiri (1 mg/kg kuivmassi kohta). Kaadmiumi tase sadevees oli 0,16 µg/l.

5.4. AINE KÄITUMINE JA MÕJU KESKKONNALE JA INIMESE TERVISELE

Kaadmium vabaneb keskkonda reoveega, hajuheide tekib õhu kaudu sadestumisel. Suur osa Cd heitest atmosfääris Euroopas ladestub kuiva ja märja settena veekogudesse ja maapindadele Euroopas. Oluline osa kogu kaadmiumist magevees adsorbeerub heljumisse. Cd kontsentratsioonid heljumis on tavaliselt vahemikus 1 kuni 10 mg/kg kuivkaalu kohta (ECB, 2007). Settes on kaadmium suhteliselt liikuv. Pole tõendeid kaadmiumi biomagnifikatsioonist mere- või magevee toiduvõrgus; samuti pole täheldatud biomagnifikatsiooni maismaa toiduahelates; kogunemine taimedesse on taimepõhine. Vee karedus on määrav faktor ökoloogilise ja inimese riski leevendamisel pinnavees.

6. ÜLEVAADE VÄHENDAMISE MEETMETEST (ÜLDINE, MITTE VALDKONNITI)

6.1. OHJAMINE ETTEVÕTTE TASANDIL

6.1.1. TORUOTSA TEHNOLOGIAD

Kaadmiumi vähendamine reovees

Tehnilised täiustused sisaldavad järgmisi lähenemisviise: reovee puhastamise tehnoloogiliste protsesside optimeerimine, nt esmane reovee puhastus (eeltöötlus, täiendavad sammud, nagu pH ja sadestumine, koagulatsioon, säilitamise aja korrigeerimine, liivfiltreerimine, tehnoloogiliste protsesside reovee eeltöötlus), jäätmeikäitluses tekkivate jäätmete töötlemine, metallurgia, terase tootmine. Valdavate allikate jaoks nagu kaevandus, mineraal- ja paberitööstus on efektiivne puhastamine kaadmiumist optimeeritud liivfiltreerimise tehnikatega, kus saab rakendada ka kunstlikke tiike. Selle jaoks võivad olla kasulikud uued absorptsiooni tehnikad, et saavutada kõrget efektiivust. Spetsiifilistes tehnoloogilise protsessi vee puhastamise rakendustes kasutatakse tavaliselt lisasammuna täiustatud vee heite vähendustehnikaid. Nendeks on: bioloogilised meetodid,ioonvahetus, aktiivsõega modifitseeritud sorptsioon, membraanfiltratsioon, nanofiltratsioon,

elektrokeemilised tehnikad. Need rakendused võivad parandada väljavoolu kvaliteeti nt metallitööstuses ja/või elektroonikas. Ioonvahetus pakub selleks eriti paindlikke lahendusi.

Vähendamise efektiivsus käitise tasandil sõltub sellest, kuidas on vastavus PVTle ja käitise spetsiifilistest tingimustest, mis omakorda sõltub sellest, mil viisil vähendatakse reovee hulka, samuti vee ümbertöötlemisest ja heitvee töötlemise tüübist: kas kohalikus või tsentraalses reoveepuhastis. Õigetes tingimustes on sadestumise kui alustehnika efektiivsus 99–99,9%. Pärast töötlemist mustade ja värviliste metallide tööstuses on Cd sisaldus võimalik saada kuni kui <0,05 mg/l-ni, kasutades sadestamise tehnikat koos efektiivse koagulatsiooni protsessiga (Rao, 2010, BREF). Elektrokoagulatsiooniga Cd eraldamine protsessiveest on efektiivsusega isegi kuni 95–99% (0,3 mg Cd/l töödeldud). Madala Cd sisaldusega (<5 mg/l) heitvee kulud on küllaltki kõrged. Kuid teisest küljest nõuavad kõrged sisaldused jälle lisatöötlussamme.

Kulud sõltuvad eelkõige käitisest, kasutatavast tehnoloogiast ning vähendamise tüübist. Lisakulud optimeeritud vähendustehnikate ja lihtsamate lisatehnikate jaoks on mõõdukad (5–15%), võrreldes olemasoleva reovee töötlemise kuluga. Filtreerimiskulud on eriti madalad. Kaadmiumit ja niklit sisaldavate galvaanimisest tulevate loputusvete elektrokoaguleerimise ja elektroflotatsiooni töötlemise kulud koos 99,4% kaadmiumi eraldamise efektiivsusega on 0,05 €/m³ kohta (20 mg Cd) kuni 0,7 €/m³ kohta (Butler 2011). Kulud suurte reovee koguste töötlemiseks täiustatud tehnikatega on suhteliselt kõrged. Odavad sorptsiooni materjalid on olulised faktorid madalate kulude ja suure puhastatuse saamiseks.

Kaadmiumi heitmete vähendamine õhku

Kaadmiumi heited õhku tekivad koos tolmuga eralduvast heitgaasist, eriti tahkete peenosakestega – PM_{2.5}. Parendamine sisaldab järgmisi vähendamismeetmeid: elektrostaatiline sadestamine, riidefiltrid, mürkkraberid ning protsessi spetsiifilised õhu puhastamise tehnikad. Konkreetne kasutus sõltub tööstusprotsessist ja kütuse tüübist. Nt tahke kütuse põletamise seadmetes ja tööstuskäitistes võimusega 5–600 MW võib kasutada heite vähendamiseks riidefiltri installeerimist, raskeõli põletamise kateldes võimsusega 1–5 MW võib kasutada elektrostaatilist filtrit (ESP) ja kivisöel töötavates elektrijaamades võimsusega 300–1300 MW võib kasutada 2–3-astmelist elektrostaatilist märga sadestamise FGD süsteemi (Karvosenoja, 2007).

Edusammud, mis on kooskõlas parima võimaliku tehnika arenguga ning võimalik heite vähendamine sõltuvad olukorrast ja konkreetse käitise asukohaga seotud spetsiifilistest tingimustest. Kõige suurema arengupotentsiaaliga on käitised, millel ei ole saasteainete väljapaikumise alandamise mehhanisme või need on madala jõudlusega nagu multitsüklonid (50% kasutegur). Heitmete koguseid on võimalik vähendada järgmiste määrade ulatuses: 5–50 MW energiaseadeldised, mis kasutavad 1-astmelist elektrostaatilist filtrit ESP – 93%line vähendus; 99,7%, mis kasutavad kangasfiltrit; 96%, mis rakendavad 2-astmelist ESPd; ning suurte jõujaamade puhul, mis kasutavad kombineeritud 2-3-astmelist ESP+märg FGDD – 99% (Karvosenoja, 2007).

Täiendavad kulud edasiarendatud saaste alandamise meetoditele jäävad madalate ja mõõdukate vahele, kui võrrelda praeguste kulutustega õhusaaste alandamise tehnoloogiates. Need kulud on järgnevad: 380–480 eurot mg PM_{2,5} kohta 2–3-astmelise ESP+märg FGD puhul, 1-astmelise tahke kütusega ESP 5–50 MW puhul 260–2300 eurot mg tolmu kohta (g I-TEQ järgi), <50 MW puhul 220–13000 eurot mg kohta. Kulud kangasfiltriga seadeldisele on väidetavalt 330–2900 eurot mg tolmu kohta. Tööstuslike protsesside ESP/ESP+puhastaja/kangasfiltrit puhul jäävad tõhustamise kulud vahemikku 17–1500 eurot mg tolmu kohta (g I-TEQ järgi) (Karvosenoja, 2007).

6.2. OHJAMINE KOHALIKU OMAVALITSUSE TASANDIL

Jäätmekäätlus

Elektroonikaseadmete, PVC ja teiste kasutatud toodete (mis sisaldavad kaadmiumit) kogumissüsteem on oluline tegevus, mis viiakse läbi ettevõtte, omavalitsuse ja tööstusharu tasandil. Lisaks jäätmete kogumisele vabatahtlike kokkulepete alusel teatud harudes on efektiivne ka kaadmiumit sisaldavate toodete regenerimine. PVC tootjate vahel on tehtud vabatahtlikud kokkulepped, et kokku koguda kaadmiumit sisaldavad PVC tooted.

Rohkem kui 250 000 tonni kasutatud PVC materjali taastöödeldi Euroopas aastal 2010 tänu programmile Vinyl 2010. Programmi kümne tegevusaasta jooksul 930 000 tonni vinüül polükloriidi koguti kokku ja taastöödeldi. Taastöödeldud materjal sisaldas aknaprofiile (45% kõikidest taastöödeldud materjalidest), kaableid (26%), painduvale PVCle põhinevaid rakendusid (16%), torusid (11%) ning jäigast PVCst kilesid (3%). Vinyl 2010 on juhtivate rahvusvaheliste tootjate¹² (hõlmatud tootmise, töötlemise ja turustamise, disaini ja arendamise PVC sektoris) vabatahtlik kohustus.

6.3. OHJAMINE KODUMAJAPIDAMISE TASANDIL

Heitmete vähendamise potentsiaal puudutab 10–100 kW soojuselektriboilereid nii eramutes kui korterelamutes, keskmise suurusega energijaamu 100 kW–1 MW, mida juhivad väikesed ja keskmised ettevõtted, ning keskkütte tehaseid >2 MW, mille omanikud on kas eraettevõtjad või avalikud asutused. Madal põletite tõhusus, kütuse kvaliteet ning jäätmete põletamine tekitab kaadmiumit sisaldavate tahkete osakeste heiteid. Seda vähendatakse boilerite, keskküttesüsteemide ja heitgaasi töötlemise seadmete renoveerimise ja moderniseerimisega ning kasutatavalt kütuselt taastuva energia kasutamisele üleminekuga. Eksisteerib mitmeid tehnilisi lahendusi seoses tahke kütuse põletitega: sekundaarsed põlemiskambrid, parandatud tingimused järelpõlemiskambris, heitgaaside puhastamine elektrostaatiliste filtritega – ESP. Kaugkütte arendamine ja hoonete soojustamine on oluline faktor lõplikul efektiivsusel ja tehnika valimisel. Tolmu heite tehnilise vähendusmeetme efektiivsus kodumajapidamise tasandil on 50–99%, sõltuvalt tehnilisest lahendusest ja olemasolevatest tehnilistest standarditest, kuid praktikas sõltub see veel majaomanike teadlikkusest ja ettevõtlikkusest. Näiteks automaatsed katlad, mis kasutavad head kütust, annavad 95–99% efektiivsust ja majapidamises puidu põletamisel annavad elektrostaatilised filtrid 80–95% efektiivsust.

Tehniliste lahenduste ja käitise tingimuste kulud majaomanikel ja avalikel asutustel on varieeruvad (keskmine kuni kõrge). Investeeringukulud uue seadme jaoks, millel on suur tolmu heite vähendamisvõimalus, on u 1000–2000 eurot, võrreldes esialgse investeeringuga tavalistele madala tolmu heite määraga ahjudele (400–500 eurot). Tuleb juurde arvutada lisaseadmed, montaaž ja hooldus. Tegevuskulud majaomanike jaoks sõltuvad infrastruktuuri hooldus- ja kütuse kuludest. Kõrge kvaliteediga kütus, sh kõrge kvaliteediga süsi, on 50% kallim võrreldes tavalise kasutatava madala klassi söega (umbes 200 eurot tonni kohta). Väikse ESP korral efektiivsusega 80–95% on investeeringu kulud 420–15 000 €/mg PM_{2,5} kohta (Karvosenoja, 2007) – umbes 8 000–300 000 €/kg Cd kohta sõltuvalt efektiivsusest. Soojaveeboilerite asendamisel Poolas on hinnangulised kulud PM₁₀ heite vähendamiseks 3000–8000 €/mg tolmu kohta (60 000–160 000 €/kg Cd kohta).

¹² Projekt allkirjastati aastal 2000. See oli Euroopa vinüüli tootjate nõukogu, Euroopa plastiku ümbertöötajate liidu, Euroopa plastifikaatorite nõukogu ja Euroopa stabilisaatorite tootjate liidu initsiatiiv.

(FOOTNOTES)

- 1 Dioksiini strateegia COM(2010) 562 viimane, http://ec.europa.eu/environment/pops/index_en.htm
- 2 His E, Beiras R, Seaman MNL (1999). „The assessment of marine pollution: bioassays with marine embryos and larvae” [Meresaaaste hindamine: meres elutsevate loodete ja vastsete bioloogilise aktiivsuse testid]. *Advances in marine biology* [Edusammud merebioloogias] 37: 1–178.
- 3 His E, Beiras R, Seaman MNL (1999). „The assessment of marine pollution: bioassays with marine embryos and larvae” [Meresaaaste hindamine: meres elutsevate loodete ja vastsete bioloogilise aktiivsuse testid]. *Advances in marine biology* [Edusammud merebioloogias] 37: 1–178.
- 4 Rotterdami konventsiooni sekretariaat teatud ohtlike kemikaale ja pestitsiide puudutava eelnevalt kokkulepitud protseduuri jaoks rahvusvahelises kaubanduses (26. november 2006). „Draft Decision Guidance Document for Tributyltin Compounds” [Esialgse kavandi juhtdokument tributüültina ühendite jaoks]. ÜRO Keskkonnaprogramm.
- 5 Staff (2008-12-03). „Persistent Pollutant May Promote Obesity” [Püsiv saasteaine soodustab rasvumist]. *Science daily* [Igapäevane teadus].
- 6 Dan Minchin, Eberhard Stroben, Jörg Oehlmann, Barbara Bauer, Colm B. Duggan ja Michael Keatinge (1996). „Biological indicators used to map organotin contamination in Cork Harbour, Ireland” [Bioloogilised indikaatorid tinaorgaaniliste ühendite saaste kaardistamiseks Cork'i sadamas Iirimaal]. *Marine Pollution Bulletin* [Meresaaaste bülletaan] 32: 188.
- 7 EÜ 2002, Reoveestest lahtisaamise ja selle taastöötuse viisid, Sünteesiaruanne.
- 8 RPA, 2008 Reoveesete maapinnal kasutamise keskkonna-, majanduslikud ja sotsiaalsed mõjud.
- 9 Neli tööstusorganisatsiooni (Euroopa vinüüli tootjate nõukogu – The European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM), Euroopa plastimassi tootjad – The European Plastics Converters (EuPC), Euroopa plastifikaatorite ja vaheainete nõukogu – The European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI), Euroopa stabilisaatorite tootjate ühendus – The European Stabiliser Producers Association (ESPA)) sõlmisid märtsis 2011 kokkuleppe asendada kaadmium stabilisaatorites.



Kontakt: MTÜ Balti Keskkonnafoorum Liimi 1,
Tallinn, 10621, Eesti, Tel. 6 597 028, www.bef.ee
Käsiraamat on koostatud projekti "Ohtlike ainete
ohjamine Läänemere regioonis" raames, mida rahastab
Euroopa Regionaalarengu Fond.

COHIBA
WWW.COHIBA-PROJECT.NET

PUBLICATION