

PAH-yhdisteet bitumikatteissa ja niiden aiheuttamat riskit bi- tumikatteen kierrätykselle

LAHDEN AMMATTIKORKEA-
KOULU

Tekniikan ala

Ympäristötekniikka

Ympäristönsuojelutekniikka

Opinnäytetyö

Kevät 2016

Pauliina Ahokas

Lahden ammattikorkeakoulu
Ympäristötekniikka

AHOKAS, PAULIINA:

PAH-yhdisteet bitumikatteissa ja niiden aiheuttamat riskit bitumikatteen kierrätykselle

Ympäristönsuojelutekniikan opinnäytetyö, 50 sivua, 4 liitesivua

Kevät 2016

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön tilaajana oli bitumikatteiden kierrätykseen erikoistunut yritys Tarpaper Recycling Finland Oy. Työn tarkoituksena oli arvioida polysyklisen aromaattisten hiilivetyjen (PAH) aiheuttamat ekologiset ja terveysriskit bitumikatteiden hyötykäytössä sekä laatia suositukset laadunvalvontatoimenpiteisiin. Työn tutkimusosio sisälsi bitumikatekuormien näytteenottoa sekä PAH-yhdisteiden analysointia näytteistä. Lisäksi työ koostui tulosten tarkastelusta, kierrätykseen liittyvien riskien arvioinnista sekä laadunvalvontatoimenpiteiden suunnittelusta.

Ekologisten riskien arvioinnin perusteena työssä käytettiin jätekuormista analysoituja PAH-yhdisteiden pitoisuuksia ja PAH-yhdisteiden ja bitumin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia. Tutkimusosiossa kymmenestä jätekuormasta kerättiin jokaisesta kaksi kahdeksan osanäytteen kokoomaa. Näytteet analysoitiin kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS). Tutkimustulokset osoittautuivat pieniksi: lähes kaikkien näytteiden PAH-pitoisuudet jäivät alle analyysin määrittämissä raja-arvoissa. Yhden jätekuorman toisen kokooman PAH-pitoisuus ylitti hyötykäyttökelpoisuusraja-arvon yli kaksinkertaisesti. PAH-yhdisteiden aiheuttamat ekologiset riskit arvioitiin kuitenkin epätodennäköisiksi.

Terveysriskejä arvioidessa hyödynnettiin Työterveyslaitoksen teettämiä työhygieenisiä selvityksiä. Työhygieenisten selvitysten sisältämien tutkimustulosten mukaan asfalttimassan sekoitus- ja levitystyön aikana vapautuvat PAH-pitoisuudet osoittautuivat vähäisiksi, suuren osan pitoisuuksista jääden alle analyysin määrittämissä raja-arvoissa. Asfalttimassan työstössä emittoituvat naftaleeni- ja bentso(a)pyreenipitoisuudet alittivat Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa (STMA 268/2014, Liite I) säädetyt haitalliseksi tunnetut pitoisuudet. Näin ollen kierrätettyä bitumikatetta sisältävän asfalttimassan aiheuttamat haittavaikutukset arvioitiin epätodennäköisiksi.

Asiasanat: bitumikate, polysykliset aromaattiset hiilivedyt, kierrätys, rakennusmateriaali, hyötykäyttökelpoisuus, riskinarviointi

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Environmental Technology

AHOKAS, PAULIINA:

PAH-compounds in bitumen felt and risks they cause in recycling the bitumen felt

Bachelor's Thesis in Environmental Protection, 50 pages, 4 pages of appendices

Spring 2016

ABSTRACT

The commissioner of the thesis was a company specialized in recycling of bituminous roofing, Tarpaper Recycling Finland Oy. The purpose of the thesis was to make an assessment of the ecological, health and economic risks caused by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the recycling of bitumen felt, and to form guidelines for the quality control procedure. The examination part of the thesis consisted of sampling bituminous roofing felt waste consignments from demolition sites and analyzation of the samples. Thesis also consisted of discussion of the results, conducting a risk assessment of PAH-compounds involved in the recycling process and forming guidelines for quality control procedures.

The results of the examination were utilized in assessing the ecological risks and chemical properties of PAH-compounds and bitumen. In the examination part two pooled samples were taken which consisted of eight subsamples from the ten different waste consignments. The samples were analyzed with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The concentrations in most of the pooled samples remained under the utilization potential limit, while one exceeded it with more than a factor of two. The ecological risk caused by recycling of bituminous roofing was estimated to be negligible.

The reports of occupational hygiene by the institute of occupational health were used to estimate the health risks associated with recycling of the bitumen felt. According to the results from occupational health studies, the concentrations of PAH-compounds released during the mixing and spreading of asphalt mass were low and mostly under the limit of quantification. While working with the asphalt mass, naphthalene and benzo(a)pyrene emissions were lower than the guidelines set by the ministry of social affairs and health (STMA 268/2014, Appendix 1). Therefore, the health risks caused by recycling of bituminous roofing were estimated to be negligible.

Key words: bitumen felt, polycyclic aromatic hydrocarbons, recycling, building material, utilization potential, risk assessment

SISÄLTÖ

SANASTO JA SELITTEET

1	JOHDANTO	1
2	TARPAPER RECYCLING FINLAND OY	3
2.1	Bitumikatteen keräys ja käsittely	3
2.2	Uusiotuotteen laadunvalvonta	4
2.3	Bitumikatteen kierrätyksen hyödyt	4
3	PAH-YHDISTEET BITUMIKATTEISSA	8
3.1	PAH-yhdisteiden rakenne	8
3.2	PAH-yhdisteiden ominaisuudet	8
3.3	PAH-yhdisteiden kulkeutuminen ja haitallisuus	10
3.4	Vaaralausekkeet ja lainsäädäntö	12
3.5	Bitumi	13
3.5.1	Puhallettu bitumi	14
3.5.2	Modifioidut bitumit	14
3.5.3	Bitumiemulsiot ja -liuokset	15
3.6	Bitumikatteet	15
3.6.1	Kreosootti bitumikatteissa	16
4	BITUMIKATTEEN NYKYTILANNE SUOMESSA	17
4.1	Lainsäädäntö Suomessa	18
4.2	Lainsäädäntö muualla Euroopassa	19
5	TUTKIMUKSEN TOTEUTTAMINEN	21
5.1	Näytteenottosuunnitelman laatiminen ja näytteenotto	21
5.2	Näytteiden esikäsittely	22
5.3	Näytteiden analysointi	25
5.4	Analyysin laadunvarmistus	26
5.5	Epävarmuustekijät	27
6	TUTKIMUSTULOKSET	28
7	RISKINARVIOINTI	32
7.1	Ekologisten riskien arviointi	33
7.2	Terveysriskien arviointi	35
7.2.1	Työhygieeniset selvitykset	36

7.3	Taloudellisten riskien arviointi	40
8	RISKIENHALLINTA	41
9	YHTEENVETO	43
	LÄHTEET	45
	LIITTEET	50

SANASTO JA SELITTEET

CE-merkintä	Tuotteilta vaadittu valmistajan ilmoitus siitä, että tuote täyttää sitä koskevat Euroopan Unionin direktiivin vaatimukset (<i>Conformité Européenne</i>)
CLP-asetus	Kemikaalien luokitusta, merkintöjä ja pakkaamista koskeva asetusta (<i>Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures</i>)
EoW	Menettely, jonka myötä aiemmin jätteeksi luokitellulta tuotteelta voidaan poistaa sen jätestatus, mikäli materiaali täyttää Euroopan Unionin End of Waste -säädösten mukaiset vaatimukset (<i>End of Waste</i>)
EPA	Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto (<i>Environmental Protection Agency</i>)
EQS	Ympäristölaatuunormi. Sellainen vesiympäristölle vaarallinen ja haitallinen aineen pitoisuus pintavedessä, sedimentissä tai eliöissä, jota ei saa ihmisen terveyden tai ympäristön suojelemiseksi ylittää (<i>Environmental Quality Standard</i>)
GC-MS	Kaasukromatografi-massaspektrometri
H-lauseke	CLP:n mukainen vaaralauseke (<i>Hazard Statement</i>)
HTP	Pienin haitalliseksi tunnettu pitoisuus
höyrynpaine	Ilmaisee, kuinka herkästi yhdiste haihtuu tai höyrystyy pinnalta ympäristöön
IARC	Kansainvälinen syöväntutkimuslaitos (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)

karsinogeeni	Syöpää aiheuttava aine. Voi vaikuttaa hormonitasapainoon, aiheuttaa kudonvaurioita tai -ärsytystä tai estää solujen korjausmekanismia hoitavia entsyymejä
leimahduspiste	Alin lämpötila, jossa nesteestä erottuu normaali-paineessa niin paljon kaasua, että se muodostaa pinnan lähellä ilman kanssa seoksen, joka leimahtaa sytyttimen vaikutuksesta
logKow	N-oktanoli/vesi-jakautumiskertoimella tarkoitetaan aineen pitoisuusjakautumaa oktanolin ja veden muodostamassa kaksifaasisessa seoksessa. Jakautumiskerros kuvaa aineen rasvaliukoisuutta. Oktanolin poolisuus vastaa eläinrasvoja, joten jakautumiskerros kuvaa melko hyvin aineen kertymistä vedestä eläimiin (suuri kerros → helposti orgaaniseen ainekseen kiinnittyvä ja veteen niukkaliukoinen)
MARA-asetus	Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (591/2006, muutos VNA 406/2009)
mutageeni	Aine, joka voi aiheuttaa soluissa mutaatiota eli satunnaisen muutoksen organismin perimäaineksen DNA:n tai joskus RNA:n nukleotidijärjestyksessä
NIOSH	Yhdysvaltain virasto, joka tutkii ja laatii suosituksia ennaltaehkäistäkseen työperäisiä loukkaantumisia ja sairastumisia (<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>)
PAH	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt

pehmenemispiste	Lämpötila, jonka saavutettua tuote on ennalta määritellyn pehmeää
REACH-asetus	Euroopan Unionin asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals</i>)
SBS-polymeeri	Styreenibutadieenistyreenikopolymeeri on eräs kumilaatu, jota käytetään usein modifioiduissa bitumeissa
SHPeko	Suurin hyväksyttävä pitoisuus ekologisin perustein
SIM-menetelmä	Selektiivinen ionimonitorointi on kaasukromatografi-menetelmä, jonka avulla voidaan mitata vain haluttujen ionien intensiteetit. Menetelmässä haluttu ionit syötetään ajo-ohjelmaan tietyillä aikaväleillä rajattuihin ikkunoihin (<i>Selected Ion Monitoring</i>)
STMA	Sosiaali- ja terveysministeriön asetus
SVP	Suurin vaikutukseton pitoisuus
TRF	Tarpaper Recycling Finland Oy
tunkeuma	Bitumin jäykkyyden mitta sekä luokitusperuste
viskositeetti	Bitumin virtausvastus. Mitä pienempi on tuotteen viskositeetti-arvo, sitä juoksevampaa se on
VNA	Valtioneuvoston asetus
VOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (<i>Volatile Organic Compounds</i>)

1 JOHDANTO

Valtioneuvoston jäteasetuksessa (VNA 179/2012, 16 §) on määritetty, että vuoteen 2020 mennessä vähintään 70 painoprosenttia rakennus- ja purkujätteestä tulee hyödyntää muutoin kuin energiantuotannossa. Lisäksi vuoden 2016 alussa astui voimaan asetus orgaanisen jätteen kaatopaikkasijoituksesta (VNA 331/2013, 28 §, 53 §), minkä takia runsaasti orgaanista ainesta sisältävää bitumikatejätettä ei saa loppusijoittaa kaatopaikalle. Kyseisten säädösten myötä rakennusjätteiden hyötykäyttöä on kehitettävä ja uusia jätteen kierrättämiskeinoja otettava käyttöön.

Tanskalais-suomalainen Tarpaper Recycling Finland Oy (TRF) on alkanut vuoden 2014 alusta lähtien rakentamaan organisoitua keräysverkostoa bitumikatteille ja kehittänyt kattohuovan murskaukseen soveltuvan murskainlinjan. Tätä ennen bitumikatteen kierrättäminen asfaltin raaka-aineeksi ei ole ollut mahdollista, koska bitumikatteiden keräys ei ole ollut organisoitua ja materiaalin murskaus asfalttiteollisuuden vaatimaan raekokoon on todettu ongelmalliseksi. (Tuominen 2016.)

Asfalttiteollisuudessa on perinteisesti käytetty sideaineena tislattua raakaöljystä valmistettua bitumia, kumibitumia tai luonnon bitumia. Osa kierrätetystä bitumikatteesta saattaa sisältää oksidoitua eli puhallettua bitumia. Oksidoiminen nostaa bitumin pehmenemispistettä sekä viskositeettia ja laskee sen tunkeumaominaisuutta (Nynas 2012, 1.3). Asfalttiteollisuus on esittänyt lisäselvitystarpeen purkukohteista kerättävän purkubitumin ja sen kierrätyskelpoisuuden osoittamiseksi erityisesti puhalletun bitumin osalta (Tuominen 2016). Työn tarkoituksena oli selvittää, esiintyykö bitumikatteiden kierrättämisessä ekologisia tai terveysriskejä asfalttimassan osana hyödyntäessä.

Työn tutkimusosiossa kymmenestä eri bitumikatejätekuormasta otettiin kookomanäytteet, joista määritettiin polysykliset aromaattiset hiilivedyt eli PAH-yhdisteet. Tuloksia verrattiin rakennusmateriaalin hyötykäyttökelpoisuusraja-arvoon ja arvioitiin, kuinka suuri ekologinen riski bitumikatteen kierrätyksessä on.

Aineistona terveystarkkailu arvioinnissa olivat työterveyslaitoksen tekemät työhygieeniset selvitykset kierrätetyn bitumikatteen käytöstä osana asfalttimassaa ja kemikaaliluettelot sekä käyttöturvallisuustiedotteet. Lisäksi työn pohjana olivat yhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet sekä työprosessien kuvaukset.

Vaaratekijöiden tunnistaminen on osa riskinarviointia. Lisäksi tulee arvioida vaaratekijän aiheuttaman haitallisen tapahtuman todennäköisyys ja tapahtuman aiheuttama haitta. Riski muodostuu juuri näistä kahdesta tekijästä. Riskienhallinnassa hyödynnetään riskinarvioinnin tuloksia. Siinä arvioidaan, millaisilla toiminnoilla ennustettuja riskejä hallitaan ja tarvittaessa pienennetään. Lopuksi tulee tehdä suosituksia päätöksentekoon, jotta kokonaisriskiä voidaan hallita. Tämä edellyttää onnistunutta riskeistä kommunikoimista. Hyvä riskienhallinta perustuu kattavaan tietoon ja sidosryhmien osallistamiseen. (Burgman 2005.)

Työn tuloksilla on merkitystä bitumikatteiden valmistajille, purku-urakoitsijoille sekä yksityisen sektorin bitumijätteen tuottajille ja työn tuloksia hyödyntävät kaikki bitumikatteen kierrätykseen osallistuvat arvoketjun toimijat, kuten asfaltti- ja kateteollisuuden yritykset Suomessa sekä viranomaiset ja alan kehittämiseen osallistuvat tahot.

2 TARPAPER RECYCLING FINLAND OY

Työn toimeksiantajana toimi TRF, joka on Tanskasta peräisin olevan Tarpaper Recycling ApS:n tytäryhtiö. Tanskassa yritys perustettiin vuonna 2006 tavoitteenaan vakiintua bitumikatteita kierrättävänä yrityksenä ja Suomeen yrityksen tytäryhtiö rantautui syksyllä 2013. Yrityksen tavoitteena on minimoida neitseellisten raaka-aineiden käytön ja rakennusmateriaalien loppusijoitukseen päätyvän jätteen synnyttämiä ympäristövaikutuksia kierrättämällä purettuja bitumikatteita uudelleen käytettäväksi osana uutta asfaltointimassaa. (TRF 2016d.)

2.1 Bitumikatteen keräys ja käsittely

Suomessa toimivat bitumikatteiden valmistajat toimittavat bitumikatejätettä TRF:n keräyspisteeseen Kujalan jätekeskuksessa. Lisäksi yritys vastaanottaa bitumikatekuormia purku-, rakennus-, saneeraus- sekä jäteurakoitsijoilta, jotka toimittavat jätteet Kujalan keräyspisteeseen, tai joilta jätekuormat erilliskerätään. (TRF 2016 a.)

Keräykseen soveltuvat bitumikattohuoparullat, erilaiset palakoot ja bitumiset singelisorakattomateriaalit. Bitumijätekuorman saavuttua TRF:n vastaanottopisteeseen se punnitaan ja tarkastetaan aistinvaraisesti, soveltuuko kyseinen kuorma kierrätykseen. Kaikki kierrätykseen ohjattavat kuormat jälkilajitellaan koneellisesti TRF:n lajittelukentällä ja seasta poistetaan syntypaikkalajittelun jälkeen jääneet epäpuhtaudet, kuten muovit, puut ja alumiinit, ja erät sekoitetaan. Epäpuhtauksia kierrätykseen ohjattavat, syntypaikkalajitellut kuormat saavat sisältää korkeintaan kaksi prosenttia, mitkä poistetaan jälkilajittelussa TRF:n toimesta. PAH-yhdisteiden raja-arvona on 200 milligrammaa kilogrammassa. Jätteen toimittaja tai haltija jättää vastaanottoon lisäksi tiedot jätteen alkuperästä, kuljettajasta, vastaanottajasta, vastaanoton ajankohdasta, jäteluettelon mukaisesta luokittelusta sekä punnitustiedoista.

Esikäsitteilyn jälkeen jätekuorma murskataan kahdessa eri osiossa. Ensimmäisessä osiossa tuote murskataan karkeaan 0-30 millimetrin raekokoon, minkä jälkeen tuote välivarastoidaan ja eriä sekoitetaan keskenään homogenisoitumisen varmistamiseksi sekä lopputuotteen ominaisuuksien parantamiseksi. Toisessa osiossa bitumikatemateriaali murskataan jalostuslinjalla 0-10 millimetrin raekokoon ja syntyy valmis lopputuote. Valmista lopputuotetta, BitumenMixiä, valmistetaan aina tilausten mukaan, eikä sitä varastoida kyseisessä raekoossa viikkoa pidempään paakkuuntumisen estämiseksi. (TRF 2016a.)

2.2 Uusiotuotteen laadunvalvonta

Uusiotuotteen laadunvalvonta alkaa jo jätteen syntypaikalla, sillä laki edellyttää urakoitsijoita tekemään haitta-ainekartoituksen jo ennen purkutyöhön ryhtymistä. Haitta-ainekartoituksessa määritetään tyypillisesti vähintään PAH-pitoisuus ja asbesti. (Tuominen 2016.)

BitumenMixin laadunvalvonta suoritetaan ottamalla näytteitä vähintään 200 tonnin tuote-erän välein, tarvittaessa useammin. Toistaiseksi näytteistyys on suoritettu 100 tonnin tuote-erän välein. Näytteistä määritetään asbesti, sideainepitoisuus ja tarvittaessa sideaineen tunkeuma, raekoko ja vesipitoisuus, ja mikäli tuote on vaatimusten mukainen, se lastataan sekä dokumentoidaan. Tuotteen toimituksen mukana asiakas saa vaatimustenmukaisuustodistuksen toimituserän ominaisuuksista. (TRF 2016a.)

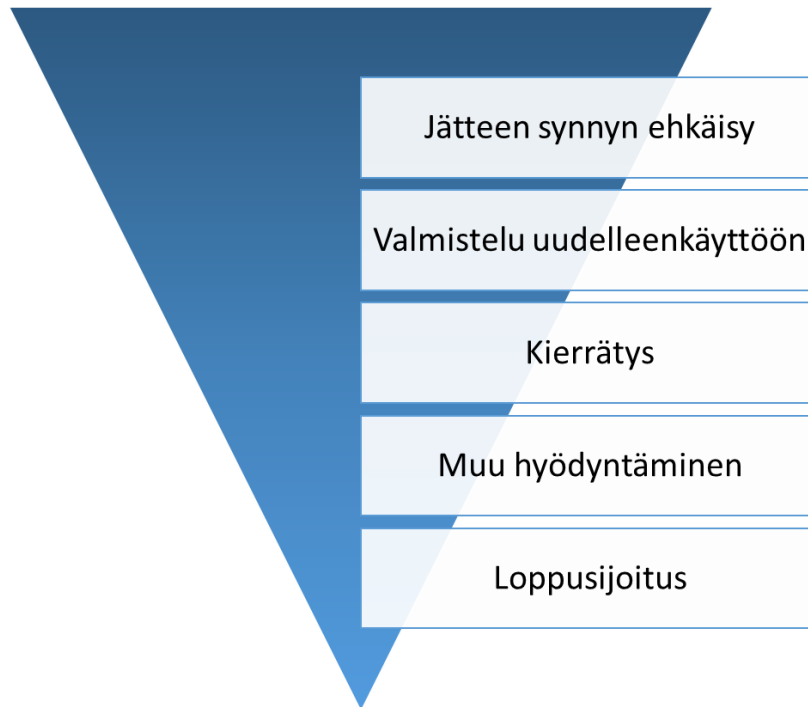
2.3 Bitumikatteen kierrätyksen hyödyt

Vuoteen 2016 saakka bitumikatejätteet on usein loppusijoitettu sellaisenaan rakennus- ja purkujätteen mukana kaatopaikalle sekä osin jalostettu kierrätyspolttoaineeksi ja ohjattu polttoon (TRF 2016c). Bitumikate sisältää kuitenkin runsaasti orgaanista ainesta ja näin ollen myös paljon energiaa, jolloin poltto voisi olla yksi vartenotettava tapa hyödyntää se elinikänsä päähän tullessaan. Ongelmana on kuitenkin bitumikatteen suuret hiekka-,

pintasirote- sekä lasikuiturunkoainepitoisuudet, jotka nostavat sen tuhkapitoisuutta poltettaessa. (Uusiouutiset 2014.) Lisäksi kyseisen materiaalin jalostamisessa kierrätyspolttoaineeksi on ongelmana vaadittuun raekokoon murskaus, sillä bitumikate on materiaalina epäkiitollista murskattavaa, joka kuluttaa teriä ja tukkii murskaimet (Tuominen 2016).

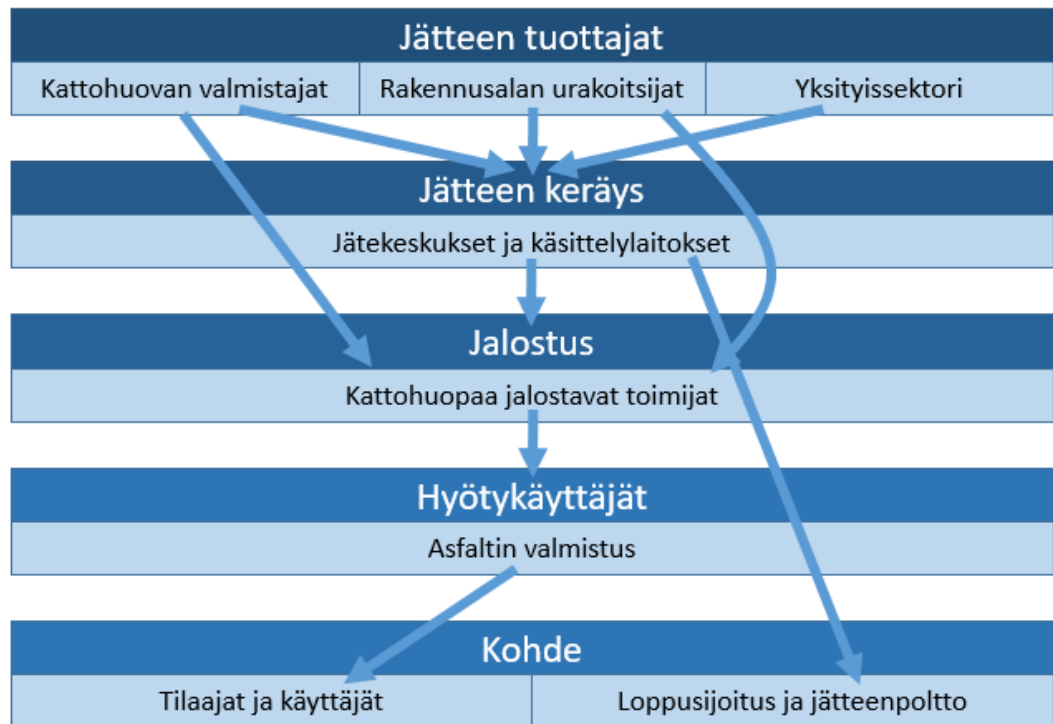
Bitumikatteen poltosta syntyvä tuhka sinänsä olisi myös mahdollista hyödyntää esimerkiksi maarakentamisessa, mutta Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (MARA 591/2006; 403/2009) edellyttää tuhkan hyödyntämiseen ympäristölupaa tai ilmoitusmenettelyin suoritettua luvitusta ja tuhkan maaperään sijoittamiseen edellytetään lisäksi jätelupaa ympäristönsuojelulain (Ympäristönsuojelulaki 527/2014) nojalla. Tämän kaiken lisäksi ympäristönsuojelulain 527/2014 nojalla jätteen laitos- tai ammattimainen käsittely vaatii luvanhakuvollisuuden toiminnoille, jotka sisältävät jätemateriaalin hyödyntämistä. Kyseinen lupa on tapauskohtainen ja koskee aina vain tiettyä toimintoa tai hanketta.

Suuren tuhkamäärän syntymisen lisäksi, kierrätettävän jätteen polttaminen on pääsääntöisesti jätemateriaalin arvon laskemista ("*down cycled*") sekä Euroopan Unionin jätedirektiivin (EY 98/2008) neljänteen artiklaan pohjautuvan Suomen jätelainsäädännön hierarkian vastaista, joka on kierrättämiseen ohjaavaa. Kuviossa 1 on esitetty viisiportainen jätehierarkia.



KUVIO 1. EU:N jätedirektiivin neljänteen artiklaan pohjautuva Suomen jätehierarkia (EY 98/2008)

Käsittlemällä bitumikatejätteet TRF:n murskausmenetelmän avulla, syntyvällä uusiotuotteella on mahdollista korvata osa asfalttiteollisuuden tarvitsemasta neitseellisestä bitumiraaka-aineesta. Lisäksi yrityksen kierrätysprosessin avulla hiilidioksidipäästöjen määrä uutta asfalttia tuottaessa vähenee (TRF 2016d). Kuvio 2 esittää bitumikatteiden kiertokulkua kierrätysprosessissa.



KUVIO 2. Bitumikatteen kierrätykseen liittyvät tahot ja toimijat (Tuppurainen, Suvanto, Mutikainen, Gaasenbeek & Parkkola 2014, 5; Tuominen 2016)

3 PAH-YHDISTEET BITUMIKATTEISSA

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt, eli PAH-yhdisteet, ovat jo pitkään tutkittu haitta-aineryhmä, ja niitä on havaittu esiintyvän elinympäristössämme laajalti niin maaperässä, ilmassa kuin vesissäkin (Mannio, Mehtonen, Londenborough, Grönroos, Paloheimo, Köngäs, Kalevi, Erkomaa, Huhtala, Kiviranta, Mäntykoski, Nuutinen, Paukku, Piha, Rantakokko, Sainio & Wellig 2011, 34). PAH-yhdisteitä sisältävien aineiden haittavaikutukset ovat herättäneet mielenkiintoa jo vuodesta 1775, kun englantilainen Percival Pott havaitsi noen ja nuohoojilla esiintyneen syövän välillä selkeän yhtäläisyyden (Brown & Thorton 1957, 69. Usean PAH-yhdisteitä sisältävän kemikaalin, kuten kreosootin, on todettu olevan sekä ympäristölle, vesieliöille että ihmisille haitallinen aine muun muassa sen ärsyttävien, karsinogeenisten ja perimämuutoksia aiheuttavien vaikutustensa vuoksi (OVA-ohje: Kreosootti 2015).

3.1 PAH-yhdisteiden rakenne

PAH-yhdisteet ovat tasomaisesti asettautuneita, kahdesta tai useammasta aromaattisesta bentseenirenkaasta koostuvia yhdisteitä (liite 1). PAH-yhdisteitä syntyy yleensä epätäydellisen palamisen yhteydessä, kuten polttoaineiden palamisessa, metallien sulatuksessa, metsäpaloissa ja polttotahtumissa yleensä. (Mannio ym. 2011, 34; Priha, Taxell (os. Anttila), Ahonen, Elovaara, Mäkelä, Vainiotalo, Zitting & Santonen 2012, 4.)

3.2 PAH-yhdisteiden ominaisuudet

Erilaisia PAH-yhdisteitä on olemassa lähes lukematon määrä, joten Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto (EPA) on priorisoinut niistä 16 yleisintä. Taulukossa 1 on esiteltynä EPA:n priorisoimat 16 PAH-yhdistettä sekä niiden fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia.

TAULUKKO 1. EPA:n priorisoimat 16 PAH-yhdistettä sekä niiden fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia (Priha ym. 2012, 4)

Yhdiste	Molekyyli- kaava	Mooli- massa (g/mol)	Sulamis- piste (°C)	Kiehumis- piste (°C)	Höyryn- paine 25 °C (Pa)	logKow
Naftaleeni	C ₁₀ H ₈	128	81	218	10	3,4
Asenaftyleeni	C ₁₂ H ₈	152	92	-	0,89	4
Asenafteeni	C ₁₂ H ₁₀	154	95	279	0,29	3,9
Fluoreeni	C ₁₃ H ₁₀	166	115	295	0,08	4,2
Fenantreeni	C ₁₄ H ₁₀	178	101	340	0,016	4,6
Antraseeni	C ₁₄ H ₁₀	178	216	342	8,0 · 10 ⁻⁴	4,5
Fluoranteeni	C ₁₆ H ₁₀	202	109	375	1,3 · 10 ⁻³	5,2
Pyreeni	C ₁₆ H ₁₀	202	150	393	6,0 · 10 ⁻⁴	5,2
Bentso(a)antraseeni	C ₁₈ H ₁₂	228	161	400	2,8 · 10 ⁻⁵	5,6
Kryseeni	C ₁₈ H ₁₂	228	253	448	8,4 · 10 ⁻⁵	5,9
Bentso(b)fluoranteeni	C ₂₀ H ₁₂	252	168	481	7,6 · 10 ⁻⁵	6,1
Bentso(k)fluoranteeni	C ₂₀ H ₁₂	252	215	480	1,3 · 10 ⁻⁸	6,8
Bentso(a)pyreeni	C ₂₀ H ₁₂	252	178	496	7,3 · 10 ⁻⁷	6,5
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	C ₂₂ H ₁₂	276	164	536	1,3 · 10 ⁻⁸	6,9
Dibentso(a,h)antraseeni	C ₂₂ H ₁₄	278	267	524	1,3 · 10 ⁻⁸	6,5
Bentso(g,h,i)peryleeni	C ₂₂ H ₁₂	276	278	545	1,4 · 10 ⁻⁸	7,1

Useiden PAH-yhdisteiden on havaittu osoittavan karsinogeenista ja muta-geenistä aktiivisuutta (Mannio ym. 2011, 34). Suurimmalla osalla EPA:n priorisoimista 16 PAH-yhdisteistä oktanoli/vesi-jakautumiskerroin, eli log-Kow-arvo, on suurempi kuin viisi (Priha ym. 2012, 4), mikä viittaa siihen, etteivät kyseiset yhdisteet kulkeudu vedessä, vaan kiinnittyvät tiukasti sedimenttiin, mikä edelleen vähentää niiden biosaatavuutta.

Haihtuvat yhdisteet, kuten pienimolekyyliset naftaleeni ja fluoreeni, hajoavat ilmassa hydroksyyli- ja peroksidiradikaalien vaikutuksesta ja puoliintumisaika on arvioitua yhdestä seitsemään tuntiin. Asenaftyleeni, asenafteeni ja fenantreeni, myöskin pienimolekyyliset PAH-yhdisteet, reagoivat lisäksi nitraattiradikaalien kanssa ja puoliintumisaika on arvioitu olevan neljästä minuutista kolmeen tuntiin. (OVA-ohje: Kreosootti 2015.)

PAH-yhdisteiden ryhmään kuuluu ominaisuuksiltaan laajasti vaihtelevia yhdisteitä. Esimerkiksi raskaammat PAH-yhdisteet, kuten bentso(a)pyreeni ja bentso(a)antraseeni, ovat lähes kulkeutumattomia, mutta erittäin haitallisia yhdisteitä syöpävaarallisuutensa vuoksi. Rakenteeltaan kevyemmät PAH-yhdisteet, kuten naftaleeni, voivat puolestaan kulkeutua maaperässä ja liueta veteen. Ominaisuuksiensa vaihtelun vuoksi PAH-yhdisteitä ja niiden aiheuttamia riskejä maaperässä on vaikea tarkastella yhtenä ryhmänä. Lisäksi PAH-yhdisteet tuottavat hajoamistuotteita maaperässä hajoessaan, joiden ominaisuudet ja myrkyllisyys ovat vielä jokseenkin tuntemattomia. (Reinikainen 2007, 64-65.)

3.3 PAH-yhdisteiden kulkeutuminen ja haitallisuus

PAH-yhdisteiden kulkeutumiseen ja kiertoon vaikuttaa niiden vaihteleva taipumus esiintyä joko kaasufaasissa tai ilman partikkeleihin kiinnittyneinä. Kaasufaasiin ja ilman partikkeleihin jakautuminen riippuu lämpötilasta, kosteudesta sekä atmosfäärin aerosolin ainesoksesta ja runsaudesta. (Mannio ym. 2011, 34.)

Pääasiassa PAH-molekyylin koko vaikuttaa eniten sen jakautumiseen ympäristössä. Pienimmät, kaksi- tai kolmerenkaiset, ovat helposti haihtuvia ja usein kaasufaasissa esiintyviä. Suurempia, viiden tai useamman renkaan sisältäviä, molekyylejä havaitaan pääasiassa hiukkaspartikkeleihin sitoutuneina. Neljärenkaiset PAH-yhdisteet, kuten fluoranteeni, pyreeni, bentso(a)antraseeni ja kryseeni, voivat esiintyä sekä kaasua- että hiukkasfaaseissa. (Mannio ym. 2011, 34.)

Kulkeutuminen on suurinta yhdisteillä, jotka ovat vesiliukoisia tai haihtuvia sekä heikosti maaperään sitoutuvia. PAH-yhdisteiden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien lisäksi yhdisteiden sitoutumiseen maaperän orgaaniseen ainekseen, ja sen myötä kulkeutumiseen, vaikuttavat maaperän happamuus ja rakenne sekä maan kaltevuus. Suurin osa PAH-yhdisteistä on

niukkaliukoisia, tai ne eivät liukene ollenkaan veteen oktanoli-vesijakautumiskertoimen vaihdellessa välillä 3,4–7,1 16 EPA:n priorisoimilla PAH-yhdisteillä (Priha ym. 2012, 4).

Laskennallisen mallin mukaan noin 80 prosenttia ympäristöön päätyvästä naftaleenista haihtuu ilmaan ja noin 10 prosenttia päätyy vesistöön (Mannio ym. 2011, 22). Näin ollen pieni määrä naftaleenia voi sadeveden imeytyessä saastuneen maan läpi päätyä pohjaveteenkin.

Fenantreeni on kolmesta bentseenirenkaasta koostuva niukasti veteen liukeneva yhdiste, mutta on maaperässä raskaampia PAH-yhdisteitä kulkeutuvampi yhdiste ja voi näin päätyä pohjaveteen. Fenantreenin hajoamisen maaperässä on kuitenkin todettu olevan suhteellisen nopeaa suotuisissa olosuhteissa. Fluoranteeni on nelirenkainen, niukasti vesiliukoinen yhdiste, joka ei kulkeudu maaperässä helposti. Sen biologinen hajoaminen maaperässä on hidasta ja pitkäaikaisen altistumisen fluoranteenille on todettu olevan mahdollisesti syöpää aiheuttava. Naftaleeni on kahdesta bentseenirenkaasta koostuva yksinkertainen yhdiste ja PAH-yhdisteistä vesiliukoisin sekä herkimmin haihtuva. Naftaleeni voi kulkeutua maaperässä ja päätyä pohjaveteen. Fenantreenin, fluoranteenin ja naftaleenin ekotoksikologisista vaikutuksista maaperässä on heikosti tietoa saatavilla. Vesieliöille kyseisten yhdisteiden on kuitenkin todettu olevan myrkyllisiä ja naftaleeni on todettu erittäin haitalliseksi vesieliöille. (Reinikainen 2007, 112-114.) Ympäristöön päätyessään naftaleeni kertyy vesieliöihin ja on niille voimakkaasti myrkyllistä (Mannio ym. 2011, 22).

Neljästä aromaattisesta renkaasta koostuva bentso(a)antraseeni on huomosti haihtuva ja niukkaliukoinen sekä erittäin myrkyllinen yhdiste vesieliöille. Lisäksi sen on arvioitu olevan mahdollisesti karsinogeeninen ja bioakertyvä yhdiste. Toksisuus vesieliöille on todettu, mutta tietoa toksisuudesta maaekosysteemin eliöille on olemassa hyvin vähän. Maaperässä sen sitoutuminen orgaaniseen ainekseen on tiukkaa ja täten sen liikkuminen maaperässä on vähäistä ja sen biologinen hajoaminen ympäristössä

on hidasta. (Reinikainen 2007, 109.) Pysyvyytensä ansiosta bentso(a)ant-raseeni kertyy sedimenttiin ja maaperään eikä kulkeudu, joten suurin riski yhdisteelle altistumiselle on kasveilla ja eliöillä, joiden ekologinen lokero sijaitsee lähellä sedimenttiä ja hienoaineksista maaperää.

Bentso(a)pyreeni on erittäin pysyvä viisirenkainen yhdiste, ja se on yleensä tiukasti sitoutuneena hiukkaspartikkeleihin, joten sen liikkuvuus ympäristössä on hyvin vähäistä ja haihtuvuus hyvin heikkoa (Reinikainen 2007, 110; Priha ym. 2012, 2). Bentso(a)pyreenin oktanoli/vesi-jakautumiskertoimen ollessa 6,5 (Priha ym. 2012, 4), on se yhdisteenä veteen liukenematon ja kertyy näin ollen ravintoketjussa. Vesieliöille bentso(a)pyreenin on havaittu olevan erittäin myrkyllistä, mutta toksisuudesta maaeliöille on vähän tietoa saatavilla (Reinikainen 2007, 110). Ihmiselle bentso(a)pyreenin on todettu olevan sekä karsinogeenistä että lisääntymismyrkyllistä (Priha ym. 2012, 20).

3.4 Vaaralausekkeet ja lainsäädäntö

Kemikaalien luokittelua, merkintöjä ja pakkaamista koskeva Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY 1272/2008), eli niin kutsuttu CLP-asetus, sisältää vaaralausekkeet (H-lausekkeet) muun muassa eräille PAH-yhdisteille. H-lausekkeet ovat ohjeita, jotka osoittavat, miten kemikaalia tai jotakin yhdistettä sisältäviä aineita tulisi käsitellä käyttäjälle, muille henkilöille tai ympäristölle koituvien riskien minimoimiseksi. Taulukossa 2 on esitetty naftaleenille ja bentso(a)pyreenille CLP-luokittelussa annetut H-lausekkeet.

TAULUKKO 2. Naftaleenin ja bentso(a)pyreenin H-lausekkeet (Veijalainen 2014)

H-lauseke	Naftaleeni	Bentso(a)pyreeni
H302 (haitallista nieltynä)	X	
H317 (voi aiheuttaa allergisen ihoreaktion)		X
H340 (saattaa aiheuttaa perimävaurioita)		X
H350 (saattaa aiheuttaa syöpää)		X
H351 (epäillään aiheuttavan syöpää)	X	
H360 (saattaa heikentää hedelmällisyyttä tai vaurioittaa sikiötä)		X
H400 (erittäin myrkyllistä vesieliöille)	X	X
H410 (erittäin myrkyllistä vesieliöille, pitkäaikaisia seurauksia)	X	X

Bentso(a)pyreeni on PAH-yhdisteistä tutkituin ja oletettavasti haitallisin, eikä kaikille PAH-yhdisteille ole laadittu ympäristölaatu normeja (EQS), joten vesipuitteidirektiivissä (EU 39/2013, liite II) on asetettu bentso(a)pyreenin toimivan indikaattoriaineena syöpää aiheuttaville PAH-yhdisteille.

3.5 Bitumi

Bitumi on maaöljyn tislauksessa syntyvä pohjatuote ja sen edelleenjalostus esimerkiksi oksidoimalla tai lisäämällä massan joukkoon polymeeriä vaikuttaa sen ominaisuuksiin ja näin saadaan eri bitumituotteita. Bitumi on sellaisenaan haihtumaton yhdiste, ja sitä käytetään sideaineena asfalttimassan valmistuksessa sekä vedeneristeenä. Bitumin käytön etuna on sen reagoimattomuus muiden aineiden kanssa eli kemiallinen inerttisyys (Väänänen 2008, 6). Bitumin väri vaihtelee ruskeasta jopa täysin mustaan ja normaalissa huoneenlämpötilassa se on olomuodoltaan erittäin viskooisia ja lähes kiinteää. Bitumi koostuu monimutkaisesta seoksesta molekyylipainoltaan suuria hiilivetyjä ja voi sisältää myös pieniä määriä rikkiä, happea sekä typpeä ja yleensä se sisältää myös pieniä pitoisuuksia metalleja,

kuten nikkeliä tai rautaa. Bitumin hiilivetyrakenne on seos suoraketjuisia ja haarautuneita alkaaneja sekä tyydyttyneitä ja aromaattisia renkaita, mutta sen tarkkaa rakennetta ei tunneta. (Nynas 2012, 1.2.) PAH-pitoisuus bitumissa vaihtelee pääsääntöisesti välillä 10–25 milligrammaa kilogrammassa (Väänänen 2008, 6). Yhdysvaltalainen työturvallisuuden ja -terveyden tutkimuslaitos (NIOSH) luokittelee bitumin mahdolliseksi työperäiseksi karsinogeeniksi (Väänänen 2008, 7).

3.5.1 Puhallettu bitumi

Puhallettu bitumi on bitumilaatu, jota valmistetaan puhaltamalla kuumaa ilmaa tislattun bitumin läpi (Liikennevirasto 2011, 32). Puhallusmenetelmä aikaansaa tuotteelle korkeamman pehmenemispisteen suhteessa tunkeumaan sekä pienemmän lämpötilaherkkyuden. Lopputuotteen ominaisuudet riippuvat paljolti puhalluksen määrästä sekä prosessiolosuhteista. Kevyellä puhalluksella säädellään lähinnä tavallisen bitumin ominaisuuksia. Muokattaessa bitumia voimakkaalla puhalluksella voidaan käyttää raaka-aineen pehmentämisessä apuna puhallusöljyä tai katalyyttinä fosforihappoa tai rautakloridia nopeuttamaan prosessia. Puhallettuja bitumeja käytetään lähinnä kateainemateriaaleina ja vesieristeinä sekä muina rakennusmateriaaleina. (Nynas 2012, 1.3.)

Kansainvälinen syöväntutkimuslaitos (IARC) on arvioinut puhalletusta bitumista emittoituvien savupäästöjen sisältävän ihmiselle todennäköisesti syöpävaarallisia yhdisteitä. Arviointi perustui muun muassa amerikkalaisiin eläinkoetesteihin, kun käyttölämpötilat vaihtelivat välillä 199–316 celsiusastetta. (Brandt Hansen 2015, 5.)

3.5.2 Modifioidut bitumit

Modifioidut bitumit koostuvat bitumiraaka-aineesta sekä polymeeristä, kuten elastomeeristä, tai vahoista, jotka muuttavat bitumin virtaamiseen vaikuttavia ominaisuuksia. Kumibitumi on modifioitu bitumi, joka koostuu ku-

mipolymeeristä, usein SBS-polymeeristä, sekä tislatus bitumista (Liikennevirasto 2011, 12). Vahamodifioitujen bitumien etuna on alhaisempi viskositeetti korkeassa lämpötilassa, joka mahdollistaa sekoituslämpötilan alentamisen tai paremman työstettävyyden sekä pidemmän työajan normaalilämpötilassa. Kumibitumin etuna on sen venytettävyyden sekä taivutettavuus alhaisissa työstölämpötiloissa (Liikennevirasto 2011, 32). Modifioitujen bitumien käyttökohteita ovat yleensä tiepäällysteet, katemateriaalit sekä vesieristeet. (Nynas 2012, 1.4.)

3.5.3 Bitumiemulsiot ja -liuokset

Bitumiemulsiot ovat nimensä mukaisesti emulsioita, jotka koostuvat bitumien ja modifioitujen bitumien hienojakoisista dispersioista, eli hajaantumista, vesifaasissa. Tuotteen bitumipitoisuus vaihtelee 40–80 prosentin välillä. Bitumiemulsion etuna on sen työstettävyyden kohtalaisen matalalla käyttölämpötilalla, joka vaihtelee normaalista ulkolämpötilasta 90 celsiusasteeseen. Mitä korkeampi on emulsion bitumipitoisuus, sitä korkeamman työstölämpötilan tuote vaatii. (Nynas 2012, 1.4.)

Bitumiliuokset ovat seoksia, joissa pohjabitumiin lisätty haihtuva maaöljyohenne tekee lopputuotteesta juoksevampaa. Tuotteen ominaisuudet muuttuvat käytetyn liuottimen vaikutuksesta ja voivat palautua osittain tai jopa kokonaan tavallisen bitumin ominaisuuksien tasolle käytetyn liuottimen haihtuessa. Bitumiliuoksia käytetään lähinnä sirotepintauksissa sekä asfalttikerrosten liimaukseen. (Nynas 2012, 1.4.)

3.6 Bitumikatteet

Bitumikate koostuu pääasiassa lasikuitu- ja selluloosapohjaisesta huovasta, bitumista sekä mineraaliaineksesta. Bitumikatteiden koostumukset vaihtelevat esimerkiksi valmistajasta riippuen, mutta tutkimusten mukaan bitumikatteiden on todettu koostuvan 60–70 prosenttisesti sideaineksesta

eli bitumimassasta ja loppumassan olevan sekoitus vettä, kalkkia, mineraaliainesta sekä muuta ainesta, kuten paperia, kartonkia ja kumia. (Tuppurainen ym. 2014, 4.)

3.6.1 Kreosootti bitumikatteissa

Kreosootti, joka on tunnettu myös nimillä kivihiihipiki sekä kreosoottipiki, on kivihiihitervan tislauksjäännös, jota on käytetty esimerkiksi asuin- ja teollisuusrakennusten katto- ja lattiarakenteissa kosteuden ja veden eristeenä vuosina 1890–1960. Se sisältää satoja orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä, joista merkittävän suuri määrä koostuu yksinomaan PAH-yhdisteistä. (Anttila, Heikkilä, Mäkelä, Schlüssen, & Priha 2008; Ratu-ohjekortti 82-0381 2011; Työterveyslaitos 2015.) Kreosootin käyttöä rakenteiden vesieristeenä on korvattu 1960-luvun alusta lähtien vaihtoehtoisilla eristeillä, kuten öljypohjaisilla bitumeilla ja niiden seoksilla, jotka sisältävät kreosootieristeitä vähemmän PAH-yhdisteitä (Rajala, Mäkelä & Tuomi 2010, 3). Lisäksi vuonna 2006 kreosootin käyttöä rajoitettiin REACH-asetuksella (EY 1907/2006, liite XVII). Huolletun kattuhuovan käyttöikä on noin 30–40 vuotta, ja huolto lisää käyttöikää noin 10–15 vuodella (Icopal 2016), joten voidaan olettaa, etteivät tänä päivänä purettavat katot sisällä enää runsaasti PAH-yhdisteitä sisältävää kreosoottia. Kivihiihitervapohjaisilla bitumikatteilla on todettu olevan haitallinen vaikutus asfalttihöyryn sisältämiin PAH-pitoisuuksiin (Tuppurainen ym. 2014, 30), mutta bitumikatteiden käyttöikä huomioiden, ei pitäisi olla vaaraa, että nykypäivänä purettavat bitumikatteet sisältäisivät suuria PAH-pitoisuuksia.

4 BITUMIKATTEEN NYKYTILANNE SUOMESSA

Bitumikatejätteen uusiokäyttö on Suomessa toistaiseksi vielä vähäistä, ja suuri osa siitä on aiemmin sijoitettu kaatopaikoille tai jalostettu kierrätyspolttoaineen joukkoon. Uusiokäytössä bitumikatejätteiden hyödyntäminen on painottunut asfalttimassan valmistukseen. Sillä korvataan osa asfalttiteollisuuden tarvitsemasta neitseellisestä bitumista, joka on asfalttimassan suurin kustannustekijä. Pieniä määriä bitumijätteitä käytetään myös uuden kattuhuovan raaka-aineena. Bitumikate on mahdollista kierrättää lähes 100-prosenttisesti, ja sen hyödyntäminen neitseellisen raaka-aineen sijasta vähentäisi raakaöljyn tuontitarvetta sekä asfalttimassan ja bitumikatteiden elinkaaren aikaisia hiilidioksidipäästöjä. (Tuppurainen ym. 2014, 4.)

Toistaiseksi pienestä bitumikatteiden hyötykäytöstä huolimatta sen uusiokäyttö voidaan nähdä kannattavana. Suomessa syntyy vuosittain arvioiden mukaan noin 13 000–18 000 tonnia kattuhuopajätettä, josta noin puolet on bitumia. Bitumikatteiden bitumipitoisuuden on todettu olevan 5–10 kertainen päällystealfasttijätteen bitumipitoisuuteen verrattuna. Suomessa asfaltin valmistukseen kuuluu vuosittain noin 200 000 tonnia bitumia, josta vain noin 10 000 tonnia saadaan suoraan kierrätetystä asfalttipäällystejätteestä. (Tuppurainen ym. 2014, 4.) Näin ollen Suomessa vuosittain tarvittavasta neitseellisestä bitumimäärästä noin 3–5 prosenttia voidaan korvata bitumikatteista saatavalla kierrätetyllä bitumilla. Neitseellisten raaka-aineiden säästymisen lisäksi bitumikatejätteen hyödyntäminen asfaltin sideaineena tuo asfalttiteollisuuden yrityksille kustannushyödyn olettaen, että kattuhuovasta saatavan kierrätysbitumin hinta on neitseellistä bitumia edullisempaa. (Tuppurainen ym. 2014, 6).

Asfaltti koostuu 95 prosenttisesti mineraaliaineksesta loppuosan koostuessa sideaineesta sekä täyteaineesta, kuten kalkista ja tuhkasta, ja muista lisäaineista, kuten selluloosakuidusta (Väänänen 2008, 6). Suomessa asfalttimassan tekniset vaatimukset määritetään keskenään vuorovaikutuksessa olevissa asfalttinormeissa, standardeissa sekä CE-merkinnöissä. Asfalttinormeissa esitettyjen standardien mukaan asfaltin sideaineen tulee

täyttää vaatimukset esimerkiksi tunkeumasta, pehmenemispisteestä, leimahduspisteestä ja viskositeetistä. Kyseiset vaatimukset koskevat myös uusioraaka-aineen ominaisuuksia. (Tuppurainen ym. 2014, 31.)

Ramboll Finland Oy on tehnyt kattohuopajätteestä soveltuvuus selvityksen koskien End of Waste (EoW) -mekanismia LADEC Oy:n toimeksiannosta. End of Waste -mekanismin mukaisessa menettelyssä tietyille aineelle tai materiaalille luodaan kriteerit sen jätestatuksen poistamiseksi. EoW-prosessin osia ovat alustavien tietojen keruu, täydentävien tietojen keruu, asiantuntijaryhmän arvio, EoW-kriteerien laatiminen, EoW-kriteerien vaikutusarvio sekä asiantuntija-arvio ja kriteerien hyväksyntä. Lisäksi tuotteella pitää olla kysyntää markkinoilla, jotta jätestatus voidaan poistaa. Tuomisen (2016) mukaan PAH-yhdisteistä ja bitumikatteista kerättyjen tietojen perusteella voidaan olettaa, ettei PAH-pitoisuus tulisi olemaan ongelma EoW-statuksen saamisessa. Tämän myötä TRF on jättänyt EoW-hakemuksen Etelä-Suomen aluehallintovirastoon kesällä 2015. (Tupparainen ym. 2014, 1, 17; Tuominen 2016.) Etelä-Suomen aluehallintoviraston päätös (ESAVI 82/2016/1) EoW-hakemukseen julkaistiin huhtikuussa 2016. Päätöksessä todettiin, ettei BitumenMix ole jätettä jos se valmistetaan hakemuksessa esitetyn laadunvalvonnan ja tarkkailun mukaisesti ja niin kauan, kuin se on käyttökelpoista asfaltin valmistuksessa. Päätös myös sisälsi ohjeita laadunhallintaan, kuten ohjeita näytteenottotiheyteen ja näytteistä määritettävään haitta-aineisiin sekä rajoituksia kattohuopajätteen varastointiin. Päätöksen myötä myös ympäristölupavelvoite BitumenMix-rouheen hyödyntämisestä poistuu.

4.1 Lainsäädäntö Suomessa

Suomen lainsäädännössä ei ole purettavien bitumi- tai kreosoottieristämateriaalien PAH-pitoisuuksille säädetyjä ohjeraja-arvoja. Suojautumiseen on kuitenkin suosituksia, ja nämä suositukset ovat perustuneet Rakennusteollisuuden Keskusliiton julkaisemaan ohjeeseen kivihiilipikeä sisältävien rakenteiden purkamisesta. Ohjeen mukaan materiaali on luokiteltava ongelmäjätteeksi, kun sen PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus ylittää arvon

200 milligrammaa kilogrammassa. Rakennusteollisuuden Keskusliiton julkaiseman ohjeen mukainen PAH-yhdisteiden ohjearvo perustuu Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa -hankkeen tuloksiin. (Rajala ym. 2010, 3-4; Ratu-ohjekortti 82-0381 2011.) Suomen lainsäädännössä ei myöskään ole bitumikatejätteen laadunvarmistukseen tai -hallintaan standardimenetelmää. Nykylainsäädännön mukaan bitumikatejätteen käyttö edellyttää asfalttiasemalta ympäristölupamenettelyä. (Tuppurainen ym. 2014, 35.)

4.2 Lainsäädäntö muualla Euroopassa

Hollannissa pääosa bitumikatejätteestä päätyy jätteenpolttolaitoksiin ja hyödynnetään näin energiana, sillä bitumikatteen kaatopaikkasijoitus on maassa kielletty. Vain noin viisi prosenttia bitumikatejätteestä Hollannissa päätyy kierrätettynä uuden bitumikatteen tuotantoon. Hollannissa on kuitenkin tekeillä uusi lakimuutos, jonka myötä vaatimus bitumikatejätteen hyödyntämisestä kasvaisi. Hyödynnettäessä PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuuden tulisi olla alle 75 milligrammaa kilogrammassa, mutta suuremmatkin pitoisuudet sallitaan, jos yhdisteiden ympäristöön leviäminen todetaan estyneeksi. (Tuppurainen ym. 2014, 23.)

Tanskassa, Ruotsissa sekä Norjassa osa bitumikatejätteestä hyödynnetään jätteenpolttolaitoksissa energiana, osan päätyessä kaatopaikoille. Tanskassa ei ole määritetty kierrätysmateriaalille PAH-pitoisuusrajoituksia. On myös arvioitu Tanskassa syntyvän bitumikatemateriaalin voivan korvata peräti 5-10 % tierakentamiseen tarvitusta neitseellisestä bitumimasasta. Ruotsissa sekä Norjassa bitumikatejätteen hyödyntäminen edellyttää ympäristölupamenettelyä. Ruotsissa Tukholmassa, Göteborgissa ja Malmössä PAH-yhdisteiden ohjearvona on 70 milligrammaa kilogrammassa, jonka ylittyessä bitumikatejätteen uusiokäyttökohteille on asetettu rajoituksia. Norjassa bitumikatejätteen keräämisestä ja kierrättämisestä on ollut kokeiluja, mutta varsinaista järjestelmää bitumikatejätteen käsittelyyn ei ole syntynyt. Norjassa hyödyntäminen edellyttää ympäristöraporttia

sekä PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuuden määrittelyä, jos purettavan rakennuksen katto on pinta-alaltaan yli 10 neliometriä, tai jos jätettä syntyy yli 10 tonnia. Vaarallisen jätteen PAH-pitoisuusrajana maassa pidetään 2500 milligrammaa kilogrammassa (Tuppurainen ym. 2014, 20-21, 32.)

5 TUTKIMUKSEN TOTEUTTAMINEN

Bitumikatteiden kierrätyksen aiheuttamien ekologisten riskien arvioimiseksi tuli tutkia TRF:lle saapuneiden satunnaisesti valittujen jätekuormien PAH-pitoisuuksia. Tulosten avulla voitiin arvioida lopulliseen maahan levitettävään asfalttimassaan päätyvän hyötykäytettävän bitumikatteen PAH-pitoisuuksia.

5.1 Näytteenottosuunnitelman laatiminen ja näytteenotto

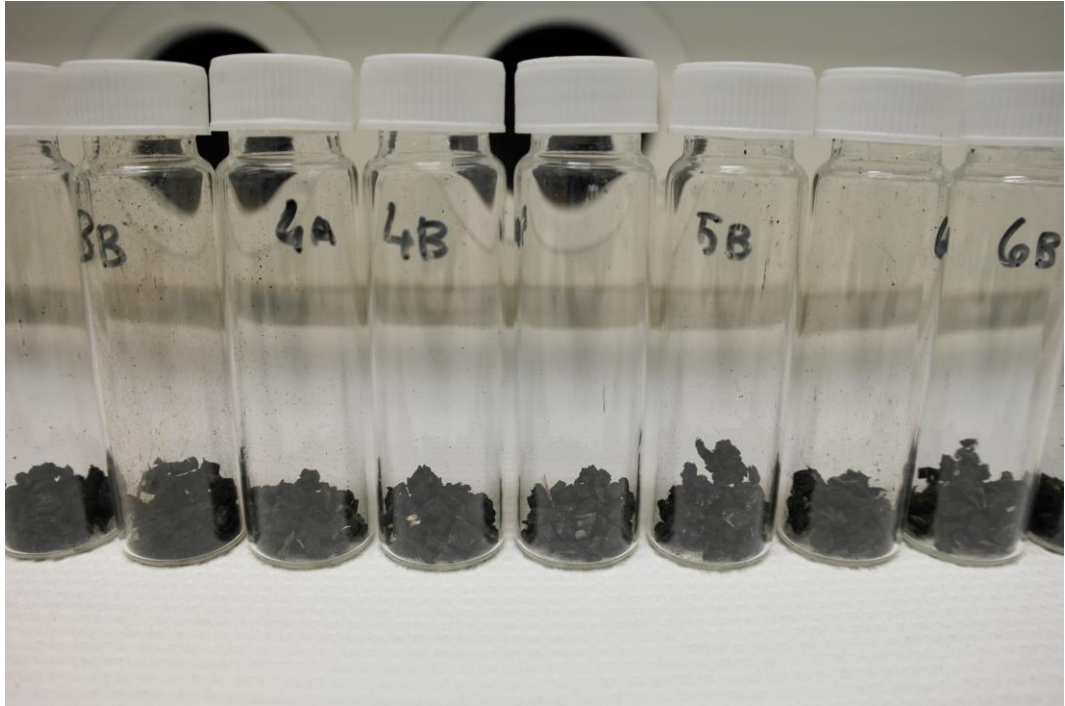
Työn tutkimusosio aloitettiin näytteenottosuunnitelman laatimisesta (liite 2). Tutkimukseen päädyttiin ottamaan kymmenen peräkkäisen purku-urakoitsijan jätekuorman otanta yhdessä työn toimeksiantajan kanssa. Kuormista tuli olla mahdollista selvittää tarkka alkuperä. Suunnitelmassa päädyttiin ottamaan jokaisesta kuormasta kaksi erillistä kokoomanäytettä A ja B, jotka molemmat koostuivat kahdeksasta erillisestä osanäytteestä. Yksi osanäyte oli noin viiden gramman painoinen pala. Osanäytteet tuli ottaa kuorman eri osioista ja mahdollisimman monesta eri kerroksesta näytteenoton edustavuutta lisäten. Edustavan kokooman osanäytteiden määrä riippuu jätekuorman homogeenisuudesta. Jätekuorma on koostumukseltaan hyvin heterogeenistä ja rekkakuorman koko noin 50 kuutiometriä. Näin olleen 16 osanäytettä kahteen erilliseen kokoomaan koottuna edustaa 40 tonnin jätekuormaa kohtalaisen hyvin. Taulukossa 3 on esitettyä suositeltu kokoomanäytteiden ja osanäytteiden lukumäärä tutkittavan maa-ainemäärän mukaan (Lepistö, Westerholm, Schultz, Uljas & Björklöf 2014, 35).

TAULUKKO 3. Kokoomanäytteiden ja osanäytteiden lukumäärä tutkittavan maa-ainesmäärän mukaan (Lepistö ym. 2014, 35)

Maa-ainesten määrä, m ³	Kokoomanäytteiden lkm	Edustavien osanäytteiden lkm / kokoomanäyte
< 50	1	10 - 20
50 - 100	2	10 - 20
100 - 150	3	10 - 20
150 - 200	4	10 - 20

5.2 Näytteiden esikäsittely

Ensin jokaisesta kahdeksasta osanäytteestä hienonnettiin saksilla puoli grammaa näytettä kokoomaan, minkä jälkeen kokooma homogenisoitiin sekoittamalla. Kuvissa 1 ja 2 nähdään hienonnettuja, uutettavia kokoomanäytteitä. Näytteet eivät esikäsiteltäessä eronneet toisistaan, muutoin kuin näytteen 2A yhden osanäytteen vahvalla kreosootin tuoksulla. Kokoomanäytteet esikäsiteltiin SGS Inspection Services Oy:n organisaation sisäisen menetelmän mukaisesti. Homogenisoitua kokoomaa punnittiin noin kaksi grammaa lasiseen EPA-vialiin, joukkoon lisättiin 20 millilitraa tolueenia ja näytettä uutettiin 60 celsiusasteisessa ultraäänihauteessa yhden tunnin ajan. Uutteesta muodostui paksu, ”siirappimainen” ja samea seos, jolloin oli arvioitava näytteen puhdistus- sekä laimennustarve ennen GC-MS-laitteistolla ajamista. Kuvassa 3 on tolueeniin uutettu näyte 3B.



KUVA 1. Hienonnettuja, uutettavia kokoomanäytteitä



KUVA 2. Hienonnettu kokoomanäyte 2A

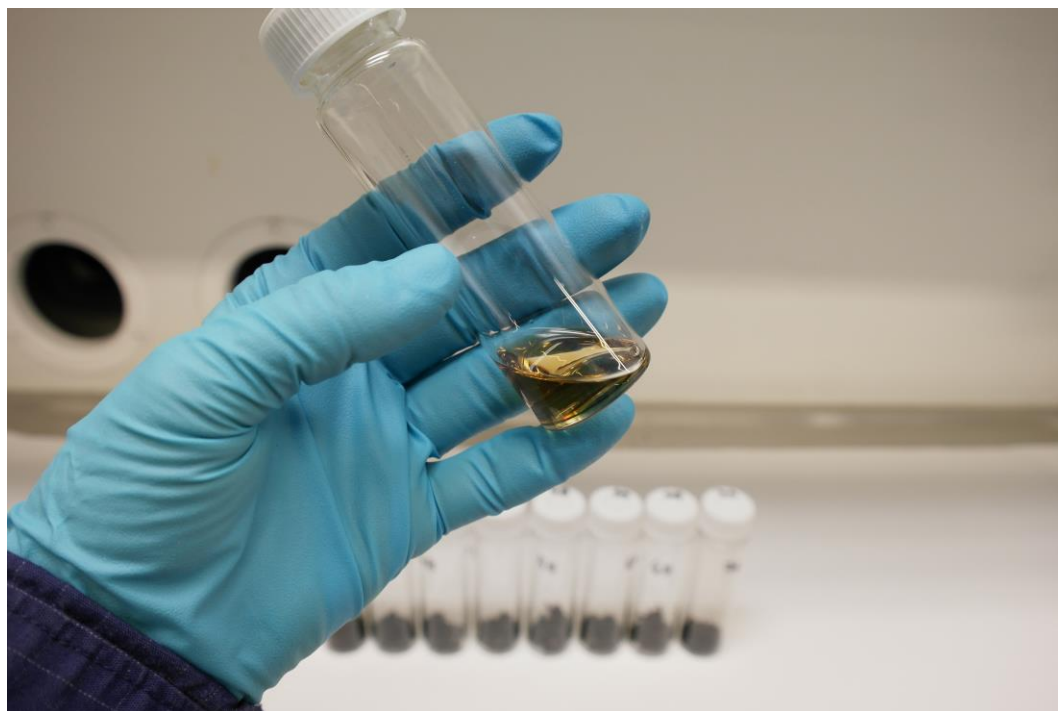


KUVA 3. Näytteen 3B laimentamaton uute

Puhdistusmenetelmäksi arvioitiin yhtenä vaihtoehtona SPE-erotusmenetelmä eli kiinteäfaasiuutto. Tarkoituksena puhdistuksessa olisi ollut poistaa öljyhiilivety-matriisi näytteestä ennen kaasukromatografilla ajoa, jolloin häiritsevä taustakohina (eli signaaliin kuulumaton satunnaisvaihtelu) vähenee, eikä määritysrajan nosto tällöin olisi tarpeen. Lopputulemana kuitenkin todettiin kyseisen puhdistusmenetelmän kelpaamattomuus kyseisille näytteille, sillä sekä PAH-yhdisteet, öljyhiilivedyt että liuottimena käytetty tolueeni ovat kaikki poolittomia. Poolittomat yhdisteet vetävät toisiaan puoleensa, ja tällöin poolittomaan silikageeli-pylvääseen jäävät öljyhiilivety-matriisin lisäksi PAH-yhdisteet, joiden sen sijaan haluttaisiin kulkevan kiinteän faasin läpi.

Näyteuutteista tehtiin 20-kertaiset laimennokset heksaaniin ja suodatettiin ruiskusuodattimilla kiintoaineen poistamiseksi. Kuvassa 4 on 20-kertainen laimennos näyteuutteesta 2A. Suodatinmateriaalina käytettiin membraanisuodattimia, joiden huokoskoko oli 0,2 mikrometriä. Suodatimeen jäi vain hyvin vähän tai ei ollenkaan kiintoainesta. Suodatuksen toimivuutta ja

PAH-yhdisteiden säilymistä testattiin spiikkaamalla yksi näytteistä PAH-käyttöliuoksella, jonka teoreettinen PAH-pitoisuus oli entuudestaan tunnettu. Liuoksen teoreettisen PAH-pitoisuuden tuli olla tunnettu, jotta sitä voitiin verrata suodatettuun GC-MS-laitteistolta saatuun tulokseen suodatuksessa hävinneen PAH-pitoisuuden arvioimiseksi. Spiikatun näytteen tuloksessa ja teoreettisessa PAH-pitoisuudessa ei havaittu merkittävää eroa. Laimentaminen osoittautui riittäväksi menetelmäksi, kun PAH-yhdisteiden pitoisuus määritettiin SIM-tekniikalla, sillä kromatogrammeissa ei esiintynyt häiritsevää taustakohinaa ja PAH-piikit olivat selkeästi erotettavissa.



KUVA 4. 20-kertainen laimennos näyteuutteesta 2A

5.3 Näytteiden analysointi

Kaasukromatografilla ajoa varten näyteuutteiden suodatetuista 20-kertaisista laimennoksista mitattiin automaattipipetillä yksi millilitra GC-vialiin ja joukkoon lisättiin 100 mikrolitraa deuterioitua standardiliuosta. Deuterioitu

standardiliuos sisälsi deuteroidut versiot yhdisteistä naftaleeni, asenafteeni, fenantreeni, kryseeni ja peryleeni. Tämän jälkeen vialit analysoitiin GC-MS-laitteistolla, joka analysoi uutteesta 16 EPA:n ympäristötutkimuksessa priorisoimaa PAH-yhdistettä. PAH-yhdisteet kvatitointiin yksittäisen, kyseessä olevalle yhdisteelle spesifisen ionin avulla eli niin sanotusti SIM-tekniikalla.

Deuteroidun standardin lisäyksen avulla oli mahdollista saada näytteille GC-MS-laitteen antamat raakatulokset. Deuteroidut standardit sisältävät deuteroituja yhdisteitä, jotka ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan samankaltaisia kuin tutkittavat analyytit, mutta ne voidaan erottaa analyyteistä massaspektrometrillä niiden suuremman massan perusteella. Jokaiselle yksittäiselle PAH-yhdisteelle ei ole olemassa omaa deuteroitua standardia, mutta ne voidaan kokonsa perusteella ryhmitellä standardiryhmiin. Sisäisen standardin käyttömenetelmän etuna on sen riippumattomuus ajon aikana häviävän näytteen määrästä, sillä standardia häviää suhteessa saman verran.

5.4 Analyysin laadunvarmistus

Näytteenoton laadunvarmistus suoritettiin ottamalla jokaisesta kuormasta kaksi erillistä kahdeksan osanäytteen kokoomaa. Saman kuorman eri kokoomien tulosten samankaltaisuus osoitti näytteenottojen yhteneväisyyden eri kuormien välillä, mikä lisäsi osaltaan kyseisen näytteenottomenetelmän edustavuutta.

Laboratoriossa mahdollisesti tapahtuva kontaminaatoriski eliminoitiin analysoimalla näytteiden ohella nollanäyte, joka osoitti käytettävien reagenssien sekä välineiden puhtauden ja joka käsiteltiin samoin kuin tutkittavat näytteet. Ennen nollanäytettä ja näyteutteita ajettiin GC-MS-laitteella käytössä ollut liuotin, joka osoitti kaasukromatografian puhtauden ja, jonka avulla voitiin havaita käytetyn liuottimen aiheuttama epäpuhtaus. Kaasukromatografian toimivuutta testattiin ajamalla näyteutteiden lisäksi PAH-testiliuos, jonka laskennallinen PAH-pitoisuus oli tunnettu.

5.5 Epävarmuustekijät

Epävarmuustekijöitä työssä aiheutti näytteenotto ja kohtuullisen pieni otanta kuormien määrässä. Purkukohteilta tulevat kuormat olivat verrattain suuria ja heterogeenisiä kokoomien määrään nähden, mikä vähensi näytteenoton edustavuutta. Aistinvaraista tarkastelua tuli hyödyntää näytteenotto paikalla, ja pidempi kokemus kyseisen tyyppisessä näytteenotossa olisi tuonut työlle enemmän edustavuutta.

Näyteuutteen laimentaminen luo lisäksi aina hieman epävarmuutta tulokseen, jos uutteen suorana ajaminen ei ole mahdollista. Ongelmana kuitenkin oli tutkittavan materiaalin hankaluus, sillä tolueeniutossa uutteeseen liukenee PAH-yhdisteiden lisäksi epätoivotut raskaat öljyhiilivedyt, jotka voivat aiheuttaa kromatogrammissa häiritsevää taustakohinaa. Laimentaminen ja suodattaminen olivat siis välttämätöntä, jotta näyteuutteen sakeus saatiin poistettua.

6 TUTKIMUSTULOKSET

Tutkimustulokset koskevat työssä tutkittujen jätekuormien PAH-pitoisuuksia (liite 3). Näytteenotto tapahtui vuoden 2015 loka-marraskuun vaihteessa ja näytteet analysoitiin marraskuun lopussa. Tuloksia käsiteltiin joulukuussa 2015 ja tarkempi tarkastelu tapahtui myöhemmin keväällä 2016.

Käytetyn GC-MS-laitteiston antamat raakatulokset olivat yksikössä mikrogrammaa millilitrassa. Yksikkömuuntelun avulla raakatulokset muutettiin laskentaa varten yksikköön milligrammaa litrassa.

Alla nähtävän yhtälön avulla GC-MS-laitteistolta saatu raakatulos muutettiin hyötykäyttökelpoisuusraja-arvon kanssa vertailukelpoiseen yksikköön.

$$c = \frac{c_R \times V \times D_F}{W}$$

jossa c = (*concentration*) PAH-yhdisteen pitoisuus kokoomanäytteessä, [mg/kg]

c_R = (*readout concentration*) PAH-yhdisteen raakatulos, [mg/l]

V = (*volume*) käytetty liuotinmäärä, [l]

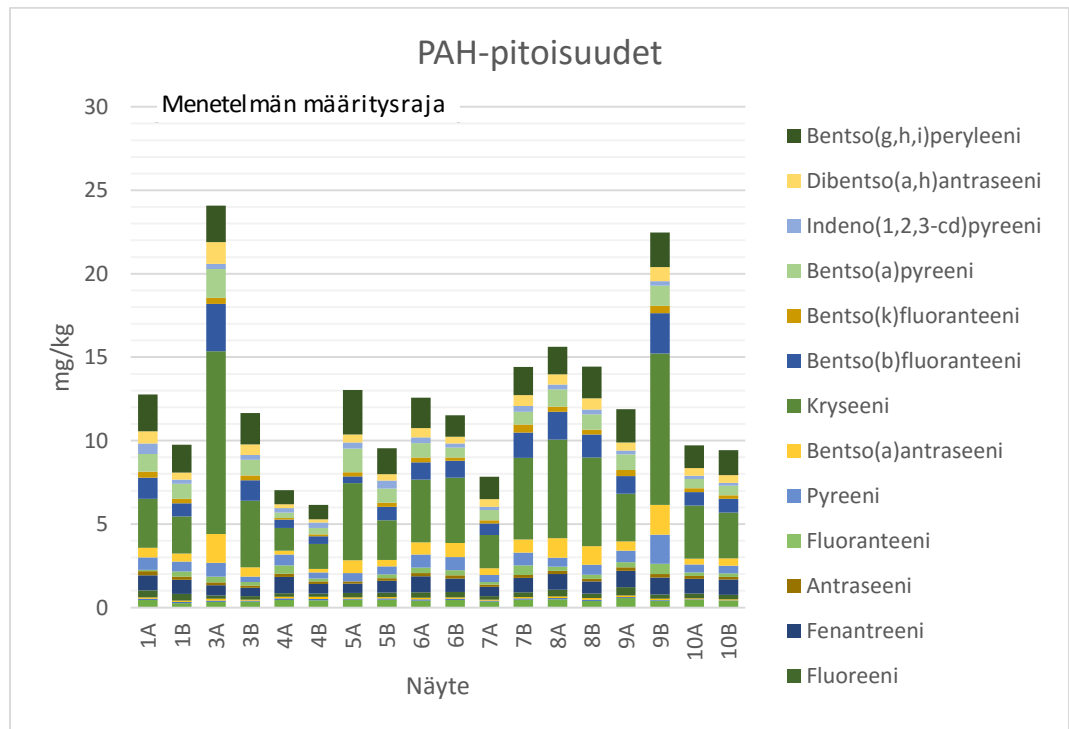
D_F = (*dilution factor*) laimennuskerroin

W = (*weight*) käytetty näytemäärä, [g]

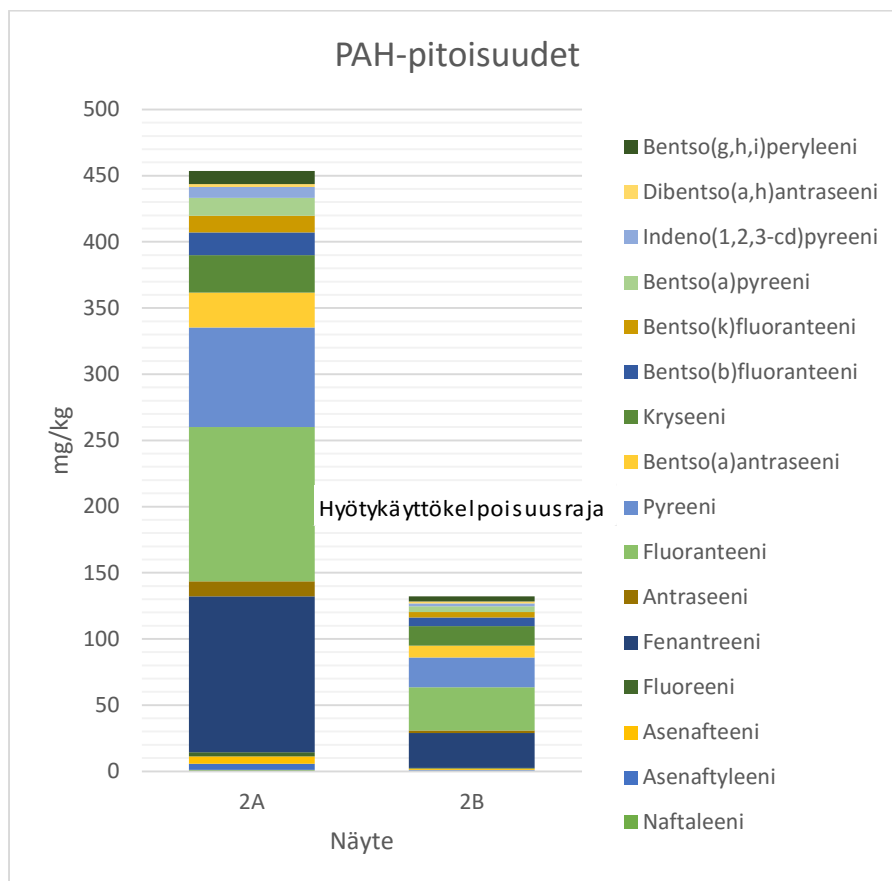
Laimennuskerroin syötettiin raakatulosten käsittelyohjelmaan jo retentioaikojen piikkien pinta-aloja integroitaessa, joten yhtälössä voitiin käyttää laimennuskerrointa yksi.

Kuvion 3 mukaan voitiin havaita näytteiden 1A-1B ja 3A-10B tulosten olevan hyvin pieniä. SGS Inspection Services Oy:n alin GC-MS-laitteen määrittäjäraja yksittäisille PAH-yhdisteille on viisi milligrammaa kilogrammassa, paitsi bentso(a)pyreenin määrittäjäraja on kaksi milligrammaa kilogrammassa. Kokonaispitoisuuden määrittäjäraja PAH-yhdisteille on kyseisessä

menetelmässä 30 milligrammaa kilogrammassa. Lähes kaikkien näytteiden PAH-pitoisuudet olivat alle määritysrajan. Kryseenin määritysrajan ylityksiä ilmeni vain näytteissä 3A, 8A, 8B ja 9B muiden PAH-yhdisteiden pitoisuuksien jäädessä alle analyysin määritysrajan. Kuviossa 4 esitetyt 2A- ja 2B-näytteiden tulokset olivat ainoat, joissa näkyi selkeää PAH-pitoisuutta. Näytteen 2A PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus ylitti hyötykäyttökelpoisuusraja-arvon 200 milligrammaa kilogrammassa. Määritysrajan ylittävien näytteiden, 2A ja 2 B, suurimmat PAH-pitoisuudet aiheutuivat fenantreenista, fluoranteenista sekä pyreenistä. Liitteessä 3 on esitetty näytteiden tulokset.



KUVIO 3. Näytteiden 1A-1B ja 3A-10B PAH-pitoisuudet pylväsdiagrammissa esitettyinä



KUVIO 4. Näytteiden 2A ja 2B PAH-pitoisuudet pylväsdiagrammissa esitettyinä

Kreosootin on todettu sisältävän PAH-yhdisteistä pääasiassa naftaleenia, alkyylinaftaleeneja, asenaftaleenia, fluoreenia, fenantreenia sekä antraseenia (OVA-ohje: Kreosotti 2015). Näytteen 2A suurimmat PAH-piikit koostuivat fenantreenista, fluoranteenista sekä pyreenistä. Lisäksi näytteen analysointitilanteessa havaittiin näytteen 2A erään osanäytteen omaavan vahvasti kreosootille ominaisen, pistävän hajun. Näin ollen voitaisiin päätellä yhden näytteen 2A osanäytteistä ollen mahdollisesti kreosootia. Kreosootin käyttö on lopetettu 1960-luvulta lähtien (Anttila ym. 2008) ja sitä ei pitäisi purkukohteiden kattomateriaaleina enää löytyä. On kuitenkin mahdollista, että pieni osuus kreosootia purkukohdetta aiemmin kunnostettaessa on epähuomiossa jäänyt uuden katon alle. Voidaan kuitenkin to-

deta vain osan bitumikatteista kyseisessä kuormassa sisältäneen kreosoottia, sillä näytteen 2B PAH-pitoisuus eroaa näytteen 2A PAH-pitoisuudesta.

Jälkitarkastelussa osoittautui, että suuren PAH-pitoisuuden bitumikuorma tuli purkukohteesta, joka oli 1950-luvulla rakennettu varastorakennukseksi. Tämä tukee teoriaa siitä, että vähintäänkin osa näytteiden 2A ja 2B osanäytteistä oli kreosoottia, sillä kreosotti oli vielä 1960-luvun alkuun saakka käytössä kosteudeneristeenä (Anttila ym. 2008).

7 RISKINARVIOINTI

Työn tai prosessin riskien arviointi on osa riskien hallintaa ja koostuu työssä esiintyvien vaaratekijöiden, eli tekijöiden, joiden toiminnasta voi aiheutua vaaraa ja haittaa terveydelle, turvallisuudelle tai ympäristölle, tunnistamisesta ja vaaratekijöiden aiheuttamien riskien suuruuden määrittämisestä sekä sen merkittävyyden arvioinnista. Riskinarviointi on keino löytää tehokkaita, korjaavia toimenpiteitä työn turvallisuuden parantamiseksi, vahinkojen ennaltaehkäisemiseksi sekä vahinkokustannusten minimoimiseksi. Riskillä tarkoitetaan vaaratekijän aiheuttamaa haitallista seurausta. Vaaratekijän ja sen aiheuttaman riskin syy-seuraussuhde kuvaa siis riskin suuruutta, joka tarkoittaa vaaran tai haitan aiheuttamien seurausten vakavuuden ja niiden ilmenemisen todennäköisyyden yhdistelmää. (Työturvallisuuskeskus 2016.)

Haitasta aiheutuneiden seurausten vakavuutta voidaan arvioida haitan luonteen, seurausten laajuuden, haitan palautuvuuden ja palautumattomuuden sekä haitallisen vaikutuksen keston perusteella. Haitallisen tapahtuman todennäköisyyttä arvioitaessa taas on hyvä tarkastella haitallisen tapahtuman esiintymistiheyttä, kestoja, mahdollisuuksia ennakoita tapahtuman esiintymiseen sekä mahdollisuuksiin ehkäistä se. (Työturvallisuuskeskus 2016.)

Ekologisten, terveydellisten ja taloudellisten riskien arvioinnin lähtötietoina työssä oli käytössä

- Työterveyslaitoksen tekemät työhygieeniset selvitykset
- kemikaaliluettelot ja käyttöturvallisuustiedotteet
- työprosessien kuvaukset
- aiemmat turvallisuusselvitykset sekä
- työssä suoritetun tutkimuksen tulokset.

7.1 Ekologisten riskien arviointi

Ekologisena vaaratekijänä kyseisessä riskin arvioinnissa oli PAH-yhdisteiden kulkeutuminen ympäristöön, erityisesti vesistöön ja pohjaveteen, bitumikatteiden ja -rouheen välivarastoinnin aikana. Ekologisten riskien arvioinnin perusteena käytettiin työn liitteessä 3 esitettyjä tutkimustuloksia sekä EPA:n priorisoimien 16 PAH-yhdisteen fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia.

Ekologisten riskien kannalta merkittävimpiä haitta-aineita ympäristössä ovat hitaasti hajoavat, biokertyvät ja myrkylliset sekä hormonoimintaa häiritsevät yhdisteet. Hyvin pysyvät orgaaniset yhdisteet, kuten bentso(a)pyreeni ja bentso(a)antraseeni, aiheuttavat jo pienissä maaperän pitoisuuksissa riskin ympäristölle. Kuitenkin myös naftaleenin on todettu olevan esimerkiksi vesieliöille erittäin haitallista, vaikka se ei ole yhdisteenä pysyvä (Reinikainen 2007, 114). Pääasiassa kaikkein haitallisimpia PAH-yhdisteitä ei esiintynyt näytteissä, lukuun ottamatta näytteen 2A hieman muita korkeampaa pitoisuutta bentso(a)antraseeniä.

SVP-arvo eli suurin vaikutukseton pitoisuus on arvo, mikä on yhdisteen toksisuustestien perusteella haitaton 95 prosentille maaperäeliöistä. SHPeko-arvo eli suurin ekologisin perustein hyväksyttävä pitoisuus on arvo, joka on yhdisteen toksisuustestien perusteella haitaton 50 prosentille maaperäeliöistä. (Reinikainen 2007, 17.) Koska PAH-yhdisteiden maaperäeliöstölle aiheuttamista haittavaikutuksista on vain vähän tutkimustietoa saatavilla, on viitearvojen luotettavuus kyseenalainen.

Taulukossa 4 on vertailtu eräiden PAH-yhdisteiden SVP- ja SHPeko-pitoisuuksia näytteiden 1A-10B ja näytteiden 2A ja 2B aiheuttamiin PAH-pitoisuuksiin asfalttimassassa, joka koostuu kaksiprosenttisesti kierrätetystä bitumikatteesta. Case A kuvaa tilannetta, jossa kaikki kymmenen tutkitun kuorman pitoisuudet ovat päätyneet käytettävään asfalttimassaan. Case B kuvaa tilannetta, jossa vain suurempia pitoisuuksia sisältänyt kuorma päätyy asfalttimassaan (*worst case scenario*).

Kaikki kyseiset PAH-pitoisuudet alittavat SHPEko-arvon. Case B:ssä SVP-arvon ylitys tapahtuu antraseenin, bentso(a)antraseenin, bentso(a)pyreenin, fluoranteenin ja kokonaispitoisuuden kohdalla. Case A:n kohdalla ylitys tapahtuu vain bentso(a)antraseenin ja kokonaispitoisuuden kohdalla.

Todellisessa tilanteessa kuitenkin suuren PAH-pitoisuuden jätekuorma joko hylätään tai se sekoittuu muiden jätekuormien kanssa, jolloin lopullisen asfalttimassan todellinen pitoisuus pienenee huomattavasti, kuten case A:ssa. Vaikka kokonaispitoisuus lopullisessa asfalttimassassa ylittäisi SVP-arvon, jää aiheutuvan haitan esiintymisriski pieneksi yhdisteiden ollessa tiukasti bitumiin kiinnittyneinä.

TAULUKKO 4. PAH-yhdisteiden SHPEko- ja SVP-pitoisuuksia verrattuna tutkittujen näytteiden pitoisuuksiin (Reinikainen 2007, 24, 108-114)

Yhdiste	SHPEko (mg/kg)	SVP (mg/kg)	CASE A (mg/kg)	CASE B (mg/kg)
Antraseeni	1,6	0,039	0,017	0,14
Bentso(a)antraseeni	2,5	0,025	0,048	0,35
Bentso(a)pyreeni	7	0,052	0,034	0,18
Bentso(k)fluoranteeni	38	0,38	0,022	0,17
Fenantreeni	31	3,3	0,16	1,4
Fluoranteeni	260	1	0,15	1,5
Naftaleeni	17	0,12	0,0091	0,014
PAH-yhdisteet	14,7	0,19	0,81	5,9

Huom.

CASE A: Bitumikatteen aiheuttama pitoisuus, kun 2 % asfalttimassasta on näytteiden 1A-10B bitumia

CASE B: Bitumikatteen aiheuttama pitoisuus, kun 2 % asfalttimassasta on näytteiden 2A ja 2B bitumia

Kujalan jätekeskuksessa sijaitseva TRF:n jätteiden vastaanottopiste on kokonaan asfaltoitu alue ja bitumikaterouheen välivarastointi tapahtuu kyseisellä asfaltoidulla maaperällä. Asfaltti on pintamateriaalina tiivis, vettäpääsemätön rakenne, jolloin hulevedet kulkeutuvat asfalttia ympäröivään

maaperään tai viemäriin. Suurin osa PAH-yhdisteistä on veteen liukenevattomia tai niukkaliukoisia, joten PAH-yhdisteiden kulkeutuminen pintavalunnan mukana on hyvin vähäistä.

Bitumi on kemiallisesti inertti aine (Väänänen 2008, 6) eikä näin ollen reagoi helposti muiden kemikaalien kanssa. Bitumikatteiden sisältämien PAH-yhdisteiden kulkeutumisen ympäristöön voidaan todeta olevan hyvin vähäistä, sillä PAH-yhdisteet ovat tiukasti bitumiin kiinnittyneinä. Hiilivetyjä sisältävät liuottimet, kuten lakkabensiini, bensiini ja öljyt, kuitenkin aiheuttavat asfalttipintaan päätyessään PAH-yhdisteiden liukenemista bitumista (Lämsä 2005, 16), jolloin riski yhdisteiden kulkeutumiseen ympäristössä on olemassa. Lisäksi näytteissä suurimpina pitoisuuksina esiintyvät yhdisteet, kryseeni, fenantreeni, fluoranteeni sekä pyreeni, ovat hyvin niukkaliukoisia, logKow-arvojen vaihdellessa välillä 4,6-5,9 (Priha ym. 2012, 4).

Saatujen tulosten ja vähäisen kulkeutumisen perusteella bitumikatteiden sisältämien PAH-yhdisteiden aiheuttamat ekologiset riskit voidaan todeta epätodennäköisiksi.

7.2 Terveysriskien arviointi

Bitumikatteiden kierrätyksen aiheuttamien terveysriskien arvioimisessa hyödynnettiin Tarpaper Recycling Finland Oy:n ja Lahden Seudun Kehitys Ladec Oy:n Työterveyslaitoksella teettämiä tutkimuksia sekä niiden tuloksia. Tulosten avulla oli mahdollista arvioida, missä työvaiheissa kierrätettyä bitumikatetta sisältävää asfalttia levitettäessä työntekijä altistuu eniten haitta-aineille, kuten PAH-pitoisille pienhiukkasille sekä huuille, ja näin ollen arvioida, onko altistumisriski tällöin suurempi kuin neitseellisiä raaka-aineita sisältävää asfalttimassaa työstettäessä.

Terveysriskien arvioinnissa vaaratekijöiksi katsottiin haitallisten PAH-yhdistehuurujen sekä -hiukkasten kulkeutuminen asfaltointityöntekijän elimistöön hengityselimien kautta tai ihokosketuksesta. Työssä vaaratekijän aiheuttamana terveysriskinä nähtiin PAH-yhdisteiden aiheuttamat terveydel-

liset haitat, kuten silmien ja hengitysteiden ärsytysoireet, ihon pigmentti-
muutokset, syöpäriskille altistuminen sekä lisääntymisterveyden heikkene-
minen.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa haitallisiksi tunnetuista pitoi-
suuksista (STMA 268/2014, Liite I) säädetään ohjeraja-arvot työntekijän
biologisista altistusindikaattoreista ja työpaikan ilman haitallisiksi tunne-
tuista pitoisuuksista (HTP). HTP-arvoilla tarkoitetaan ministeriön arvioimaa
pienintä ilman haitta-ainepitoisuutta, joka voi aiheuttaa työntekijän turvalli-
suudelle, terveydelle tai lisääntymisterveydelle haittaa tai vaaraa. Taulu-
kossa 5 on esitetty HTP-arvot naftaleenille ja bentso(a)pyreenille 15 mi-
nuutin ja kahdeksan tunnin altistuksissa.

TAULUKKO 5. HTP-arvot ovat naftaleenille ja bentso(a)pyreenille (STMA
268/2014, Liite I)

Yhdiste	HTP15min (mg/m ³)	HTP8h (mg/m ³)
Naftaleeni	10	5
Bentso(a)pyreeni	ei määritetty	0,01

7.2.1 Työhygieeniset selvitykset

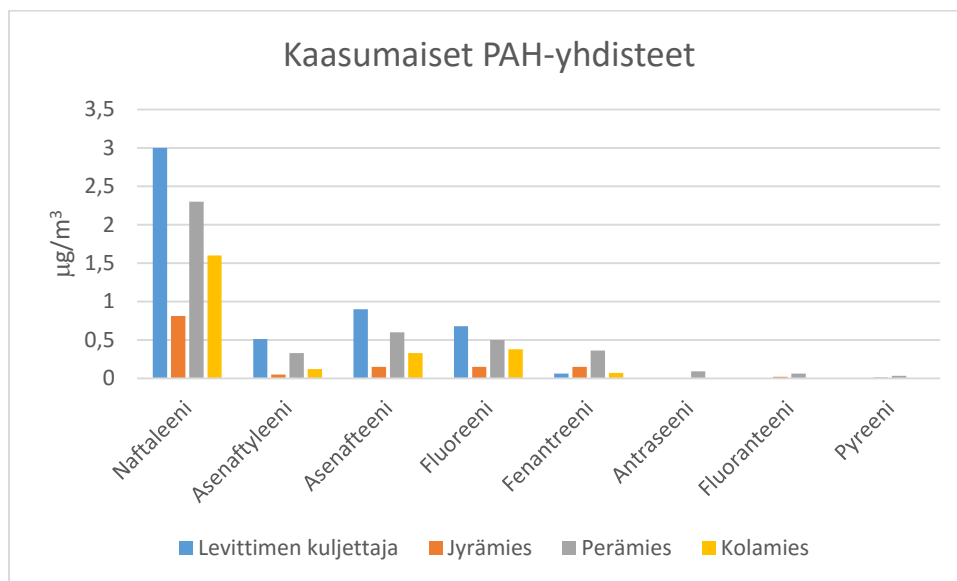
Työhygieeniset selvitykset koostuivat kolmesta eri mittaustilanteesta. En-
sin mittaukset suoritettiin laboratorio-olosuhteissa, joiden huonon yleistet-
tävyuden vuoksi oli suoritettava myös kenttäkokeita. Kenttäkokeet sisälsi-
vät näytteiden keräyksen asfalttityöntekijöiden hengitysvyöhykkeiltä sekä
kiinteistä mittauspisteistä. Näytteistä analysoitiin kaasufaasissa esiintyvät
ja hiukkaspartikkeleihin sitoutuneet PAH-pitoisuudet. Selvityksissä määri-
tettiin neitseellisiä raaka-aineita sisältävän ja kierrätettyä bitumikatemateri-
aalia sisältävän asfalttimassan emittoimien kaasu- ja hiukkaspäästöjen

laadullisia ja määrällisiä eroja sekä mitattiin työntekijöiden altistumista bitumihuuruille ja PAH-yhdisteille. (Veijalainen 2014; Loikala 2015; Ylinen 2015.)

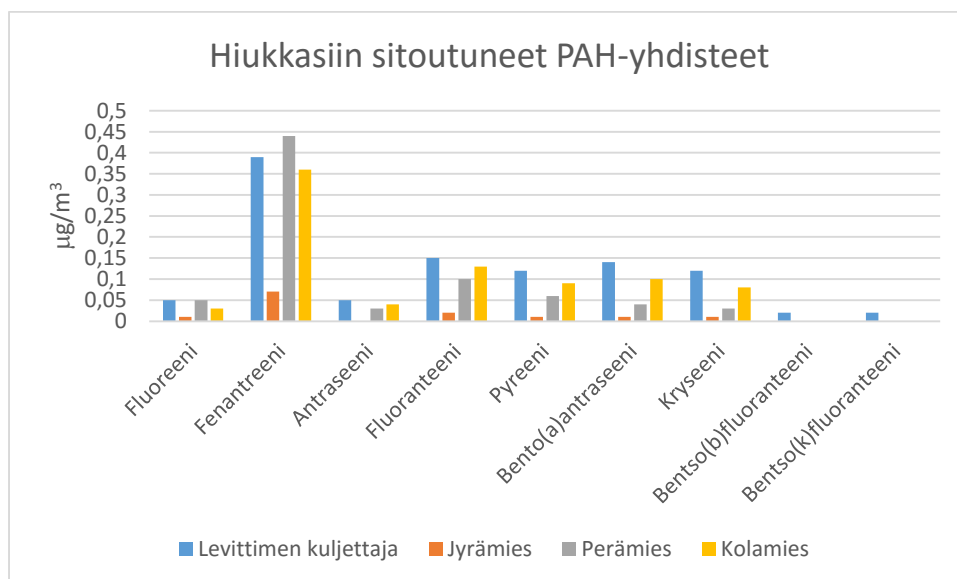
Näytteiden käsittelylämpötilat selvitysten aikana olivat raporttien mukaan laboratorio-olosuhteissa 175-celsiusastetta ja sekoitustyössä 190-celsiusastetta, josta se levitystyön aloitukseen mennessä laski noin 160–170-celsiusasteeseen (Veijalainen 2014; Loikala 2015; Ylinen 2015). Tutkittu asfalttimassa koostui 94,5 prosenttisesti kiviaineksesta, 3,5 prosenttisesti bitumista, ja noin 2 prosenttia massasta oli kierrätettyä bitumikatetta (Loikala 2015).

Laboratoriotutkimuksissa kierrätysmateriaalia sisältävä näyte emittoi suhteessa enemmän bitumihuuruja ja PAH-yhdisteitä, mutta näytteet eivät kuitenkaan sisältäneet syöpä- ja perimävaarallisia PAH-yhdisteitä. Näytteistä vapautuneet PAH-pitoisuudet olivat suhteellisen pieniä ja emissiot muodostuivat lähinnä ärsyttävistä bitumihuuruista. (Ylinen 2015.)

Asfalttimassan levitystyön aikana asfalttityöntekijöiden hengitysvyöhykkeillä esiintyi pieniä pitoisuuksia PAH-yhdisteitä sekä kaasufaasista että hiukkasiin sitoutuneina. Kaasumaisista PAH-yhdisteistä naftaleeni esiintyi ryhmän haihtuvimpana. (Veijalainen 2014.) Kuvioissa 5 ja 6 on esitetty asfalttityöntekijöiden hengitysvyöhykkeillä esiintyvien PAH-yhdisteiden pitoisuudet asfaltin levitystyössä. Kuvioissa 5 ja 6 ei ole huomioitu analyysilaitteen määritysrajan alittavia pitoisuuksia. Havaitut naftaleeni- ja bentso(a)pyreenipitoisuudet jäivät huomattavasti alle HTP15min- ja jopa HTP8h-arvojen. Hiukkasiin sitoutuneista PAH-yhdisteistä suurin osa jäi alle analyysilaitteen määritysrajan. Suurin, vaikkakin epätodennäköinen, riski altistua kaasufaasissa esiintyvälle PAH-yhdisteille on asfalttimassan levittimen kuljettajalla ja perämiehellä. Levittimen kuljettaja, perämies ja kolamies altistuvat jyrämiestä enemmän hiukkasiin sitoutuneisiin PAH-yhdisteisiin. Altistuspitoisuudet levitystyön aikana ovat kuitenkin erittäin pieniä.

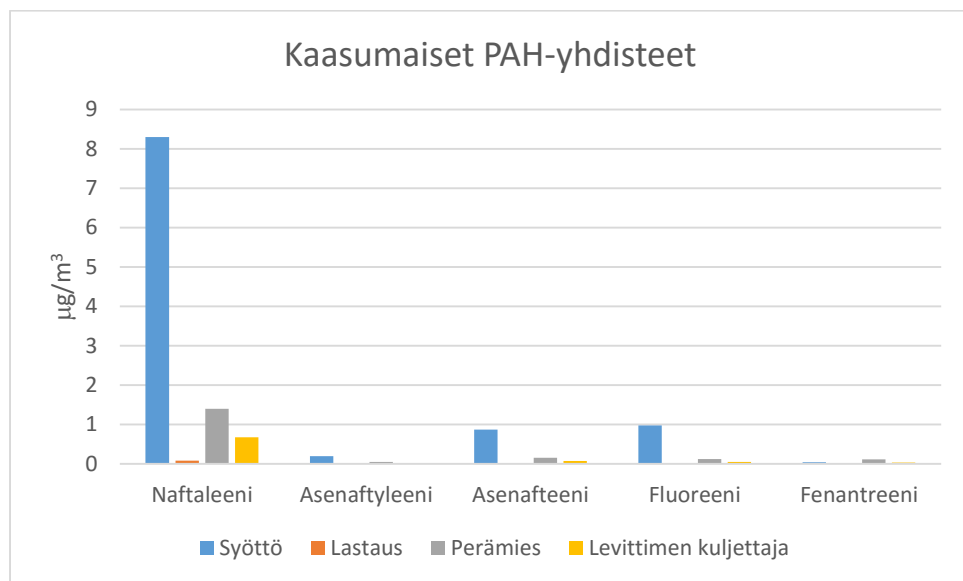


KUVIO 5. Kaasumaisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet hengitysvyöhykkeillä levitystyössä (Veijalainen 2014)

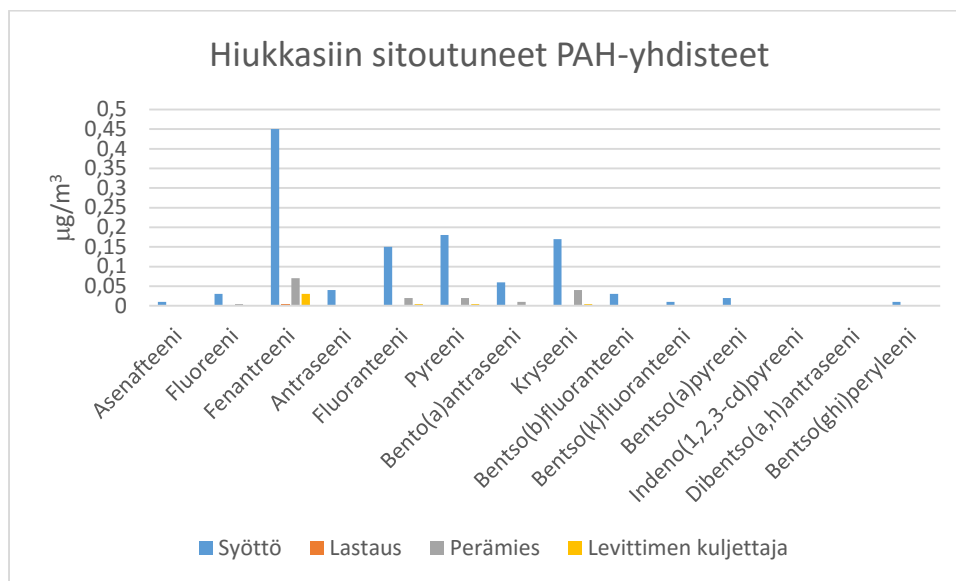


KUVIO 6. Hiukkaspartikkeleihin sitoutuneiden PAH-yhdisteiden pitoisuudet hengitysvyöhykkeillä levitystyössä (Veijalainen 2014)

Kuvioissa 7 ja 8 on esitetty kiinteässä syöttöpisteessä sekä asfalttityöntekijöiden hengitysvyöhykkeillä esiintyvien PAH-yhdisteiden pitoisuudet asfaltin levitys- ja sekoitustyössä. Kuvioissa 7 ja 8 ei ole huomioitu analyysilaitteen määritysrajan alittavia pitoisuuksia. Kiinteässä bitumikatteen syöttöpisteessä emittoitui suurimmat pitoisuudet PAH-yhdisteitä. Naftaleenia emittoitui kaasufaasissa esiintyvistä PAH-yhdisteistä eniten, mutta suurinkin pitoisuus oli vain 8,3 mikrogrammaa kuutiometrissä, joka on alle 0,2 prosenttia naftaleenin HTP8h-arvosta. Bentso(a)pyreeniä esiintyi hiukkasiin sitoutuneena syötön yläpuolisessa kiinteässä mittauspisteessä 0,02 mikrogrammaa kuutiometrissä, joka on vain 0,2 prosenttia bentso(a)pyreenin HTP8h-arvosta. Muissa mittauspisteissä bentso(a)pyreenin ja usean muun PAH-yhdisteen pitoisuus alitti analyysin määritysrajan. (Loikala 2015.)



KUVIO 7. Kaasumaisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet hengitysvyöhykkeillä levitys- ja sekoitustyössä (Loikala 2015)



KUVIO 8. Hiukkaspartikkeleihin sitoutuneiden PAH-yhdisteiden pitoisuudet hengitysvyöhykkeillä levitys- ja sekoitustyössä (Loikala 2015)

Työhygieenisten selvitysten perusteella voidaan todeta PAH-yhdisteille altistumisesta aiheutuvien haittavaikutusten esiintymisen olevan epätodennäköistä. Suuri osa työhygieenisissä selvityksissä määritetyistä PAH-pitoisuuksista jäi alle määritysrajan eikä mikään pitoisuuksista ylittänyt HTP15min- tai HTP8h-arvoja. On kuitenkin mahdollista, että haittavaikutuksia, kuten silmien tai hengitysteiden ärsytys, esiintyy HTP-arvoja pienemmissäkin pitoisuuksissa.

7.3 Taloudellisten riskien arviointi

Taloudelliseksi vaaratekijäksi työssä nähtiin hyötykäyttökelpoisuusrajan ylittävä PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus, joka johtaa riskiin, joka on tuotantoerän hyötykäytön estyminen ja sitä mukaan sen hylkääminen. Tuotantoerän hylkäämisen myötä se muuttuu uusioraaka-aineesta jälleen jätteeksi ja vaatii näin ollen asianmukaisen jätteenhävityksen tai loppusijoituksen, mikä synnyttää jätteen tuottajalle lisäkustannuksia.

8 RISKIENHALLINTA

Vuoden 2016 alussa voimaan astunut Valtioneuvoston asetus asbestityön turvallisuudesta (VNA 798/2015, 7 §) edellyttää ennen vuotta 1994 rakennettuja rakennuksia tai rakennuksen osia purettaessa tekemään asbestikartoituksen ennen purkutöiden aloittamista. Asbestikartoituksen ohessa tehdään useimmiten myös haitta-ainekartoitus, jossa määritetään lisäksi esimerkiksi lyijy ja PAH-pitoisuudet (Delete 2016). Lain myötä suuria PAH-pitoisuuksia sisältävät purettavat bitumikaterakenteet huomataan jo ennen muuhun bitumikatemassaan sekoittumista, jolloin suurien PAH-pitoisuuksien esiintymisriski on hyvin pieni. Osana TRF:n omaa riskienhallintaa sen tulee vaatia todistus haitta-ainekartoituksesta ennen saapuvan kuorman sekoittumista muuhun bitumikatteeseen varastointialueella. Lisäksi on syytä kiinnittää erityishuomiota purkukohteisiin, jotka on rakennettu ennen 1960-lukua ja määritettävä kyseisten kuormien PAH-pitoisuus ennen muuhun varastoituun bitumikatteeseen sekoittumista.

Nykyisten TRF:n laadunvalvontamenetelmien mukaan suuria PAH-pitoisuuksia mahdollisesti sisältävistä bitumijätekuormista tulee ottaa näyte ja analyysitodistus tulee toimittaa TRF:lle. (TRF 2016b.) Kyseinen laadunhallintamenetelmä on tarpeen pitää ennallaan. Lisäksi lopputuotteen laadunvalvonta pitää sisällään näytteiden oton vähintään 200 tonnin jäte-erän välein, jolloin määritetään asbesti ja sideainepitoisuus (TRF 2016a). Kyseisistä näytteistä olisi syytä määrittää myös PAH-pitoisuudet. Toiminnan alkuvaiheilla on näytteenottotiheyttä kannattavaa pitää suurena, jolloin saadaan edustavampaa tilastotietoa jätekuormien PAH-pitoisuuksista.

Terveysteen haitallisesti vaikuttava altistumisriski hallitaan suositusten mukaista suojaruostusta ja hengityssuojamia käyttämällä sekä henkilökohtaisesta hygieniasta huolehtimalla. Lisäksi asfalttimassan työstölämpötilalla on todettu olevan suuri merkitys asfalttimassan emittoimien päästöjen määrään ja haitallisuuteen (Väänänen 2008, 8). Näin ollen asfalttimassan työstölämpötilan pitäminen annetussa ohjeavossa, 190 celsiusasteessa, on oleellinen osa altistusriskin hallintaa.

Pitkäaikaisen fluoranteenille altistumisen on todettu voivan olevan muun muassa syöpää aiheuttava (Reinikainen 2007, 113), jolloin suojarustuksen ja hengityssuojainten käyttö asfaltin työstö- ja levitystyön aikana korostuu. Lisäksi asfalttimassan syötön läheisyydessä työskentelyä on syytä pitää vähäisenä.

Valtioneuvoston rakennustyön turvallisuudesta säätävän asetuksen (VNA 205/2009, 7§) mukaan työhygieenisiä seurantamittauksia on jatkossa suoritettava tietyin väliajoin. Mitä lähempänä tulokset ovat raja-arvoja, kuten HTP-arvoja, sitä useammin mittauksia tulee suorittaa.

Osana riskienhallintaa on riskeistä ja uusista toimenpiteistä tiedottaminen sekä työntekijöiden kouluttaminen. Terveysriskeistä tulee tiedottaa asianomaisia ja suosittaa käyttämään asianmukaisia suojarusteita ja hengityssuojaimia, erityisesti asfalttimassan työstövaiheessa syötön yläpuolella työskennellessä.

9 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli kierrätettävien bitumikatteiden sisältämien PAH-yhdisteiden aiheuttamien ekologisten, terveydellisten ja taloudellisten riskien arviointi sekä suositusten laatiminen laadunvalvontatoimenpiteisiin.

Työ sisälsi tutkimusosion, jossa määritettiin kymmenen eri bitumikatejätekuorman PAH-pitoisuudet. Näiden tulosten ja PAH-yhdisteiden fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien perusteella arvioitiin bitumikatteen kierrätyksen aiheuttamat ekologiset riskit PAH-yhdisteiden osalta. Tutkimustulosten perusteella bitumikatteen kierrätyksen aiheuttamat ekologiset riskit arvioitiin epätodennäköisiksi.

Kryseeni erottui monessa tutkitussa näytteessä analyysin määrittämissä ylittävänä pitoisuutena, muiden PAH-yhdisteiden jääden suurimmalta osin alle analyysin määrittämissä. Jatkotutkimuksissa olisi syytä selvittää johtuvatko kohonneet kryseenipitoisuudet siitä, että se on tolueeniin muita PAH-yhdisteitä paremmin uuttuva yhdiste vai sisältääkö bitumi kryseeniä jo ennestään muita PAH-yhdisteitä enemmän.

Epävarmuustekijöinä ekologisten riskien arvioinnissa on suurelta osin lähtötietojen vähyys. Vesieliöille aiheutuneita haittavaikutuksia on tutkittu monen eri PAH-yhdisteen osalta, mutta maaperäeliöstölle aiheutuneista vaikutuksista on vain vähän tutkimustietoa (Reinikainen 2007, 108-114). Tämän lisäksi yksittäisten PAH-yhdisteiden ominaisuudet ja seokset sekä niiden pitoisuudet vaihtelevat keskenään, eikä kaikkien seosten yhteisvaikutuksia tunneta. Myös PAH-yhdisteiden hajoamistuotteiden haittavaikutukset maaperässä ovat toistaiseksi melko tuntemattomia. Tutkimusten mukaan hajoamistuotteiden on todettu olevan lähtöaineitaan vesiliukoisempia ja maaperässä kulkeutuvampia. (Reinikainen 2007, 78.)

Työterveyslaitoksen tekemien työhygieenisten selvitysten mukaan asfalttimassan sekoitus- ja levitystyön aikana vapautuvat PAH-pitoisuudet osoittautuivat vähäisiksi suuren osan pitoisuuksista jäädessä alle analyysimenetelmän määrittämissä. Asfalttimassan työstössä emittoituvat naftaleeni-

ja bentso(a)pyreenipitoisuudet alittivat Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa (STMA 268/2014, Liite I) esitetyt haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Näin ollen kierrätettyä bitumikatetta sisältävän asfalttimassan aiheuttamat haittavaikutukset arvioitiin epätodennäköisiksi.

Terveysriskejä arvioitaessa ongelmana on, että HTP-arvoja on määritetty PAH-yhdisteistä vain naftaleenille ja bentso(a)pyreenille. Kuitenkin esimerkiksi pitkäaikaisen fluoranteenille altistumisen on todettu voivan olevan muun muassa syöpää aiheuttava yhdiste (Reinikainen 2007, 113), mutta HTP-arvoja ei silti ole määritetty. Myös esimerkiksi bentso(a)antraseenin on arvioitu olevan mahdollisesti karsinogeeninen ja biokertyvä ja erittäin myrkyllinen vesieliölle (Reinikainen 2007, 109) eikä sillekään ole määritetty HTP-arvoja.

PAH-yhdisteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet vaihtelevat laajasti ryhmän sisällä. Useimmat raskaamman molekyyli­massan PAH-yhdisteet, kuten bentso(a)pyreeni ja bentso(a)antraseeni, ovat lähes kulkeutumattomia, mutta erittäin haitallisia yhdisteitä karsinogeenisuutensa vuoksi. Kun taas kevyemmät PAH-yhdisteet, kuten naftaleeni, voivat puolestaan kulkeutua maaperässä ja liueta veteen, mutta ovat silti haitallisia yhdisteitä. Vaihtelevien ominaisuuksien vuoksi PAH-yhdisteitä ja niiden aiheuttamia riskejä ei voida yksiselitteisesti käsitellä yhtenä ryhmänä. (Reinikainen 2007, 64-65.)

Työn tutkimustulosten perusteella voidaan todeta TRF:n jo olemassa olevien laadunhallintamenetelmien olevan riittäviä. BitumenMix-rouheen käytön osana asfalttimassaa ei todettu lisäävän todennäköisyyttä aiheuttaa haittaa asfalttityöntekijöiden terveydelle tai ympäristön tilalle. Työssä osoitettuja laadunhallintamenetelmiä on kuitenkin noudatettava, jotta käytön aiheuttaman haitan esiintymistodennäköisyys pysyy pienenä.

LÄHTEET

Anttila, P., Heikkilä, P., Mäkelä, M., Schlüssen, V. & Priha, E. 2008. Retrospective Exposure Assessment for Carcinogenic Agents in Bitumen Waterproofing Industry in Finland and Denmark. The Annals of Occupational Hygiene. Oxford: Oxford University Press [viitattu 8.5.2016]. Saatavissa: <http://annhyg.oxfordjournals.org/content/53/2/139.full.pdf+html>.

Brandt Hansen, S. 2015. Käyttöturvallisuustiedote: Bitumimix. Tanska: Tarpaper Recycling ApS.

Brown, J.R. & Thorton, J.L. 1957. Percival Pott (1714-1788) and Chimney Sweepers' Cancer of the Scrotum. British Journal of Industrial Medicine 4/1957 [viitattu 9.2.2016]. Saatavissa: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1037746/pdf/brjindmed00217-0074.pdf>.

Burgman, M. 2005. Risks and Decisions for Conservation and Environmental Management. Cambridge: Cambridge University Press.

Delete. 2016. Asbesti- ja haitta-ainekartoitus [viitattu 13.3.2016]. Saatavissa: <http://www.delete.fi/kiinteistoille/tutkimukset/asbestikartoitus-ja-haitta-ainekartoitus/>.

ESAVI 82/2016/1. Etelä-Suomen aluehallintoviraston päätös.

EU 39/2013. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi. Direktiivien 2000/60/EY ja 2008/105/EY muuttamisesta vesipolitiikan alan prioriteettiaineiden osalta [viitattu 23.2.2016]. Saatavissa: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=FI>.

EY 98/2008. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi. Jätteistä ja tiettyjen direktiivien kumoamisesta [viitattu 9.2.2016]. Saatavissa: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=FI>.

EY 1907/2006. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus. Kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH),

Euroopan kemikaaliviraston perustamisesta, direktiivin 1999/45/EY muuttamisesta sekä neuvoston asetuksen (ETY) N:o 793/93, komission asetuksen (EY) N:o 1488/94, neuvoston direktiivin 76/69/ETY ja komission direktiivien 91/155/ETY, 93/105/EY ja 2000/21/EY kumoamisesta [viitattu 19.2.2016]. Saatavissa: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1907&from=FI>.

Icopal. 2016. Kattohuolto [viitattu 9.2.2016]. Saatavissa: <http://www.icopal.fi/Huolto.aspx>.

Lepistö, J., Westerholm, H., Schultz, E., Uljas, J. & Björklöf, K. 2014. Hyvät käytännöt pilaantuneiden maiden kenttätutkimuksessa. Ympäristöopas 2014. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Liikennevirasto. 2011. Siltojen korjaus 1.801. Kannen pintarakenteet, vedeneristykset – Yleisohje. Helsinki: Edita Prima Oy [viitattu 24.2.2016]. Saatavissa: <http://alk.tiehallinto.fi/sillat/silko/kansio1/silko1801.pdf>.

Loikala, M. 2015. Työhygieeninen selvitys kierrätysmateriaalia sisältävän asfaltin sekoitus- ja levitystyössä 4.9.2015. Lausunto. Työterveyslaitos.

Lundstedt, S. 2003. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Umeå: Department of Chemistry, Umeå University.

Lämsä, V.P. 2005. Asfaltin uusiokäyttö tierakentamisessa. Tiehallinnon sisäisiä julkaisuja 27/2005. Helsinki: Edita Prima Oy [viitattu 24.2.2016]. Saatavissa: <http://alk.tiehallinto.fi/julkaisut/pdf/4000464-vasfaltinuu-siokaytto.pdf>.

Mannio, J., Mehtonen, J., Londesborough, S., Grönroos, M., Paloheimo, A., Köngäs, P., Kalevi, K., Erkomaa, K., Huhtala, S., Kiviranta, H., Mäntykoski, K., Nuutinen, J., Paukku, R., Piha, H., Rantakokko, P., Sainio, P. & Wellig, L. 2011. Vesiympäristölle haitallisten teollisuus- ja kuluttaja-aineiden kartoitus (VESKA 1). Suomen ympäristö 3/2007. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

MARA 591/2006. Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa [viitattu 9.2.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20060591>.

Nynas. 2012. Bitumin turvallinen käsittely. Käyttöopas [viitattu 23.2.2016]. Saatavissa: <http://www.nynas.com/Global/Bitumen%20for%20paving%20applications/Finland/Nynas%20Safety%20Book%20fin.pdf>.

OVA-ohje: Kreosootti. 2015. Työterveyslaitos [viitattu 10.2.2016]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/kreosootti.html>.

Priha, E., Taxell (os. Anttila), P., Ahonen, I., Elovaara, E., Mäkelä, M., Vainiotalo, S., Zitting, A. & Santonen, T. 2012. PAH-yhdisteiden tavoitetasoperustelumuiotio. Työterveyslaitos [viitattu 10.3.2016]. Saatavissa: http://www.ttl.fi/fi/tyoturvallisuus_ja_riskien_hallinta/riskien_hallinta/ohjearvot_tavoitetasot_haittatekij%C3%B6ille/tavoitetasot/Documents/PAH_tavoitetasotFINAL_25052012.pdf.

Rajala, J., Mäkelä, M. & Tuomi, T. 2010. Altistuminen ja suojautuminen PAH-yhdisteitä sisältävien vesieristeiden purkutyössä. Loppuraportti. Työterveyslaitos [viitattu 23.2.2016]. Saatavissa: https://www.tsr.fi/c/document_library/get_file?folderId=13109&name=DLFE-4501.pdf.

Ratu-ohjekortti 82-0381. 2011. Kivihiilipikeä sisältävien rakenteiden purku. Rakennustieto.

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäysperusteet. Suomen ympäristö 23/2007. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

STMA 268/2014. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus haitallisiksi tunnetuista pitoisuuksista [viitattu 15.2.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140268>.

TRF. 2016a. Erilliskerätyn purkubitumin ja kattohuoparouheen, BitumenMixerin, laadunvalvontaohjeet.

TRF. 2016b. Lajitteluohjeet.

TRF. 2016c. Vaatimustenmukaisuusilmoitus BitumenMix.

TRF. 2016d. Yrityksen omat kotisivut [viitattu 17.2.2016]. Saatavissa: <http://www.tarpaper.fi/Home.364.aspx>.

Tuominen, K. 2016. [sähköpostiviesti]. Vastaanottaja Ahokas, P. Lähetetty 16.3.2016.

Tuppurainen, A., Suvanto, S., Mutikainen, M., Gaasenbeek, N. & Parkkola, E. 2014. End of Waste: Kipsilevy- ja kattuhuopajäte. Ramboll.

Työterveyslaitos. 2015. Kivihiilipiki [viitattu 10.2.2016]. Saatavissa: http://www.ttl.fi/fi/toimialat/rakennus/turvapakki/vaaralliset_aineet/eristeaineet/kivihiilipiki/sivut/default.aspx.

Työturvallisuuskeskus. 2016. Vaaratekijöiden tunnistaminen ja riskien arviointi [viitattu 9.2.2016]. Saatavissa: <http://www.ttk.fi/riskienarviointi>.

Uusiouutiset. 2014. Kipsilevyn ja kattuhuovan kierrätysidea eteni pilotiksi [viitattu 3.3.2016]. Saatavissa: <http://www.uusiouutiset.fi/kipsilevyn-ja-kattohuovan-kierratysidea-eteni-pilotiksi/>.

Veijalainen, H. 2014. Työhygieeninen selvitys kierrätysmateriaalia sisältävän asfaltin levitystyössä 3.12.2014. Lausunto. Työterveyslaitos.

VNA 179/2012. Valtioneuvoston asetus jätteistä [viitattu 9.2.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2012/20120179>.

VNA 205/2009. Valtioneuvoston asetus rakennustyön turvallisuudesta [viitattu 13.3.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2009/20090205#Pidp4143824>.

VNA 331/2013. Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista [viitattu 23.2.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130331>.

VNA 798/2015. Valtioneuvoston asetus asbestityön turvallisuudesta [viitattu 23.2.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20150798>.

Väänänen, V. 2008. Toksikologian väitöskirja: Tienpäällystäjien työperäinen altistuminen kierrätysmateriaalia sisältävän asfaltin emissioille – Occupational Exposure in Paving with Asphalt Modified with Recycled Materials. Toksikologi 1/2009.

Ylinen, K. 2015. Asfalttimassasta vapautuvat emissiot laboratorio-olosuhteissa. Mittausraportti. Työterveyslaitos.

YSL 527/2014. Ympäristönsuojelulaki [viitattu 9.2.2016]. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140527>.

LIITTEET

- LIITE 1. Vaatimustenmukaisuustodistus
- LIITE 2. 16 tutkitun PAH-yhdisteen rakennekaavat
- LIITE 3. Näytteenottosuunnitelma
- LIITE 4. Tutkittujen näytteiden PAH-yhdisteiden pitoisuudet

LIITE 1. BitumenMixin vaatimustenmukaisuusilmoitus (TRF 2016c)

VAATIMUSTENMUKAISUUSILMOITUS BITUMENMIX

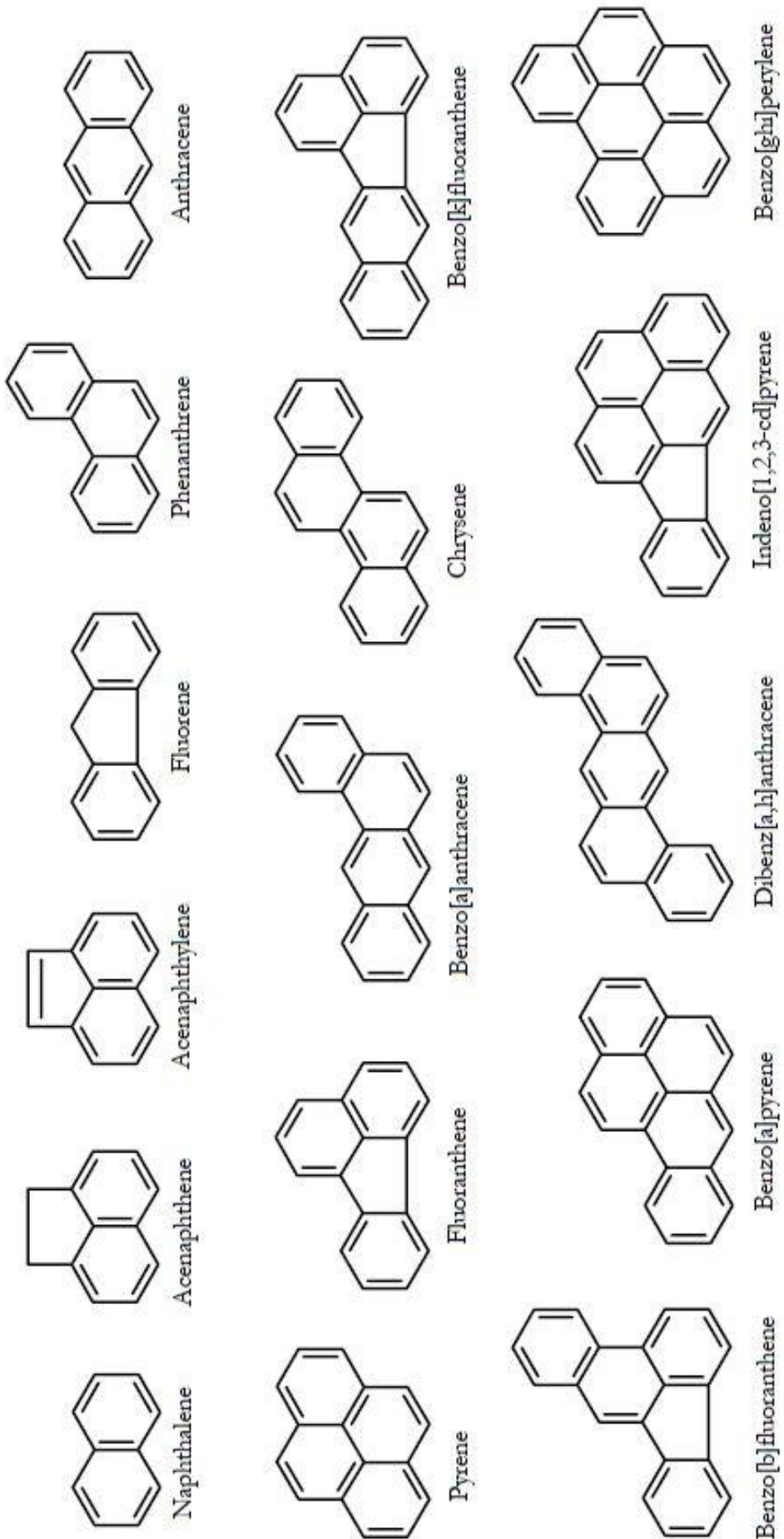


Laskutusosoite		Asiakasnumero	BitumenMix tuottaja/haltija		
			Tarpaper Recycling Finland Oy Kujalan jätekeskus Sapelliäkatu 7, 15100 LAHTI Yhteyshenkilö: Puhelinnumero 0400 494 301		
Laskuviite			Tiedot BitumenMix'in vastaanottajasta		
Tiedot kuljettajasta					
Kuljetusliikkeen nimi					
Osoite					
Postinumero ja -toimipaikka					
Puhelinnumero		Rek. nro			
Yhteyshenkilö					
Tiedot BitumenMixistä		Tuotteen koodi	Arvioitu määrä	Todennettu määrä	Valmistuserän numero
BitumenMix		3010			
KOOSTUMUS (paino-%)		OMINAISUUDET			
Bitumipitoisuus	50-60	Sideaineen tunkeuma	15-25 (1/10 mm+25°C)		
Mineraalitäyteaine	25-45	Rakeisuus	0-12 mm		
Kuitu (paperi, kartonki, villa)	0-10	Hienoainespitoisuus			
Muut materiaalit	alle 2	runkoaineksesta	45-55%		
Ei sisällä asbestia		Tiheys	700± 100kg/m³		
<p>Käyttöohje</p> <p>BitumenMixiä käytetään tiepäällysteisiin lisäaineena asfalttibetoniin, kantavan kerroksen asfalttibetoniin, tiiviiseen asfalttibetoniin ja valuasfalttiin korvaamaan osittain tiebitumia ja erikseen lisättävää kalkkifill eritäytejuuhetta. BitumenMix lisätään pieninä määrinä (2-4 painoprosenttia kokonaismassasta) asfalttiasemalla lisäaineena aivan kautta kylmänä. BitumenMixin suositeltava sekoituslämpötila on 170 °C - 190 °C. Tuotetta käytettäessä suositellaan pitempää sekoitusaikaa ja kiviaineksen korkeampaa lämpötilaa jotta tuote sekoittuu ja sulaa taalsesti asfalttiasemalla sekoitusprosessin aikana. Suositeltu massan valmistus- ja käyttölämpötila käytettäessä BitumenMixiä max. 190 °C. BitumenMixin vastaanottaminen ja käyttö asfalttiasemalla ei edellytä vastaanottajalta ympäristö lupaa koska BitumenMix ei ole luokiteltu jätteenkäsittelyn 646/2011 5 § 4 momentin kriteerien täyttymisen perusteella.</p>					

BitumenMixin tuottajan allekirjoitus / vakuutus tietojen oikeellisuudesta		Kuljettajan allekirjoitus
Pvm ja kellonaika		Pvm ja kellonaika
Allekirjoitus		Allekirjoitus
Nimenselvitys		Nimenselvitys

1. Valkoinen: BitumenMixin tuottaja
2. Punainen: PHU vaaka
3. Keltainen: Kuljetusliike
4. Sininen: BitumenMixin vastaanottaja

LIITE 2. 16 tutkitun PAH-yhdisteen rakennekaavat (Lundstedt 2003, 3)



LIITE 3. Näytteenottosuunnitelma

Ajanjakso:	2-4 vkoa
Näytteenottopaikka:	Kujalan jätekeskus, Tarpaper Recycling Finland Oy
Tutkittavat kuormat:	10 kpl
Kokoomien lkm / kuorma:	2 kpl
Osanäytteiden lkm / kokooma:	8 osanäytettä
Osanäytteiden lkm / kuorma:	16 osanäytettä
Yhden osanäytteen massa:	~ 5 g
Hienonnetun kokooman massa:	$0,5 \text{ g} \cdot 8 = 4 \text{ g}$
Analysoitava näytemäärä:	~ 2 g

Näytteenoton kohteena ovat purku-urakoitsijoilta sekä bitumikatteita valmistavilta yrityksiltä vastaanotetut bitumikattekuormat. Tutkimuksen tavoitteena on selvittää kierrätettävien bitumikatteiden sisältämien PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet.

Näytteenottopaikkana toimii Kujalan jätekeskuksessa sijaitseva Tarpaper Recycling Finland Oy:n jätteen vastaanottopiste. Näytteenottojen ajankohdat sijoittuvat aikavälille 26.10.–26.11.2015.

Näytteenotto tapahtuu valikoimalla epähomogeenisestä kuormasta aistinvaraisesti arvioimalla erilaisia ja koko kuormaa mahdollisimman hyvin edustavia bitumikatepalloja, joista kerätään yhteensä 16 osanäytettä. Osanäytteistä kootaan kaksi kahdeksan eri osanäytteen kokoomaa. Noin viiden gramman osanäytepalat leikataan kuorman eri osista sivuleikkureilla, jotka tulee puhdistaa teknisellä asetonilla eri kokoomien bitumikatepalojen leikkausten välillä. Nitriilikäsineitä tulee käyttää näytteenoton joka osiossa ja ne tulee myös vaihtaa eri kokoomien välillä.

Yksittäiset osanäytteet peitetään foliolla, pakataan kokoomittain omiin MiniGrip-pusseihin ja säilytetään kylmässä ja viileässä esikäsittelyyn sekä analysointiin asti. Näytteiden kuljetus tapahtuu kylmäpatruunoilla varustetun kylmälaukun sisällä.

Näytteet käsitellään SGS Inspection Services Oy:n organisaation sisäisen standardin mukaisesti rakennusmateriaalinäytteenä ja analysoidaan GC-MS-laitteistolla.

Laadunvarmistuksena näytteenotto suoritetaan ottamalla jokaisesta kuormasta kaksi erillistä kahdeksan osanäytteen kokoomaa. Saman jätekuorman eri kokoomien analyysitulosten samankaltaisuus osoittaa näytteenottojen yhteneväisyyden eri kuormien välillä sekä osoittaa kyseisen näytteenottomenetelmän edustavuuden. Laboratoriossa mahdollisesti tapahtuva kontaminaatoriski eliminoidaan analysoimalla näytteiden ohella nollanäyte, joka osoittaa käytettävien reagenssien sekä välineiden puhtauden ja, joka käsitellään samoin kuin tutkittavat näytteet. Analyysin toimivuus ja PAH-yhdisteiden säilyminen analyysin joka osiossa varmistetaan spikkaamalla yksi näytteistä PAH-käyttöliuoksella, jonka PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus entuudetaan tunnetaan.

LIITE 4. Tutkittujen näytteiden PAH-yhdisteiden pitoisuudet

	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B	5A	5B
Naftaleeni	0,45	0,27	0,99	0,43	0,34	0,36	0,46	0,44	0,47	0,48
Asenaftyleeni	0,07	0,06	4,75	0,78	0,08	0,06	0,08	0,07	0,06	0,07
Asenafteeni	0,09	0,09	5,45	0,81	0,1	0,05	0,11	0,13	0,08	0,08
Fluoreeni	0,41	0,39	3,17	0,48	0,21	0,22	0,21	0,2	0,27	0,27
Fenantreeni	0,91	0,86	117,72	26,29	0,61	0,5	0,98	0,57	0,55	0,7
Antraseeni	0,24	0,18	11,49	2,17	0,17	0,13	0,18	0,15	0,13	0,15
Fluoranteeni	0,09	0,31	116,63	32,58	0,35	0,2	0,51	0,18	0	0,23
Pyreeni	0,75	0,6	75,15	22,48	0,82	0,34	0,65	0,36	0,51	0,48
Bentso(a)antraseeni	0,57	0,47	26,24	8,96	1,73	0,55	0,22	0,22	0,76	0,39
Kryseeni	2,94	2,23	28,42	14,67	10,95	3,99	1,37	1,49	4,63	2,37
Bentso(b)fluoranteeni	1,26	0,79	17,03	6,49	2,84	1,22	0,49	0,46	0,39	0,82
Bentso(k)fluoranteeni	0,36	0,26	12,57	4,07	0,36	0,3	0,11	0,12	0,26	0,25
Bentso(a)pyreeni	1,05	0,9	13,56	4,36	1,73	0,93	0,32	0,37	1,42	0,84
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	0,65	0,26	8,42	2,21	0,29	0,29	0,26	0,33	0,36	0,47
Dibentso(a,h)antraseeni	0,71	0,42	2,08	1,4	1,31	0,64	0,23	0,2	0,47	0,39
Bentso(g,h,i)peryleeni	2,21	1,67	9,8	3,92	2,19	1,88	0,85	0,86	2,68	1,56
Summa-arvo	12,7	9,7	453,5	132,1	24,1	11,7	7	6,2	13	9,5

	6A	6B	7A	7B	8A	8B	9A	9B	10A	10B
Naftaleeni	0,41	0,45	0,35	0,48	0,49	0,4	0,57	0,41	0,46	0,41
Asenaftyleeni	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08	0,08	0,06	0,05	0,04	0,03
Asenafteeni	0,09	0,07	0,06	0,07	0,09	0,08	0,1	0,07	0,05	0,05
Fluoreeni	0,34	0,33	0,21	0,29	0,41	0,28	0,49	0,24	0,29	0,26
Fenantreeni	0,95	0,81	0,55	0,86	0,93	0,72	0,97	1,02	0,88	0,93
Antraseeni	0,2	0,19	0,13	0,17	0,19	0,15	0,21	0,21	0,18	0,15
Fluoranteeni	0,31	0,3	0,16	0,58	0,26	0,26	0,31	0,62	0,21	0,22
Pyreeni	0,79	0,79	0,41	0,78	0,54	0,6	0,69	1,75	0,47	0,45
Bentso(a)antraseeni	0,74	0,85	0,41	0,78	1,16	1,1	0,56	1,78	0,34	0,45
Kryseeni	3,75	3,91	2	4,89	5,91	5,32	2,86	9,07	3,19	2,74
Bentso(b)fluoranteeni	1,04	1,01	0,68	1,52	1,67	1,38	1,05	2,42	0,81	0,83
Bentso(k)fluoranteeni	0,28	0,19	0,2	0,47	0,3	0,28	0,37	0,43	0,22	0,21
Bentso(a)pyreeni	0,87	0,61	0,61	0,76	1,05	0,93	0,93	1,22	0,56	0,56
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	0,34	0,24	0,2	0,35	0,28	0,29	0,23	0,26	0,19	0,19
Dibentso(a,h)antraseeni	0,56	0,4	0,45	0,65	0,61	0,66	0,48	0,84	0,46	0,46
Bentso(g,h,i)peryleeni	1,83	1,28	1,35	1,7	1,65	1,91	2,01	2,07	1,36	1,49
Summa-arvo	12,6	11,5	7,8	14,4	15,6	14,4	11,9	22,5	9,7	9,4