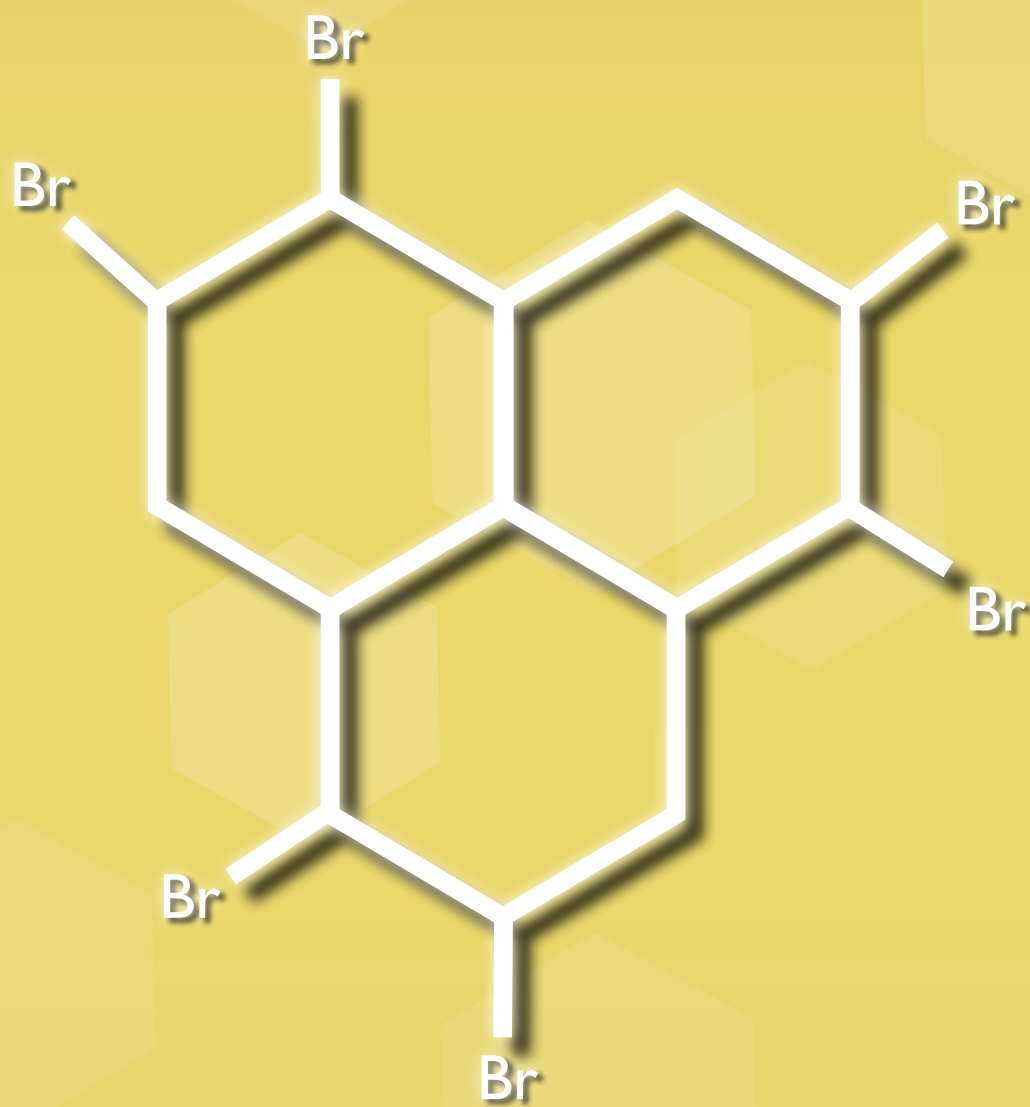


# **PALOSUOJA-AINE HBCD RAKENNUSERISTEISSÄ JA PAKKAUSMATERIAALEISSA – ESIINTYMINEN, TUNNISTAMINEN JA TURVALLINEN KÄSITTELY**



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

**PALOSUOJA-AINE HBCD  
RAKENNUSERISTEISSÄ JA PAKKAUSMATERIAALEISSA –  
ESIINTYMINEN, TUNNISTAMINEN  
JA TURVALLINEN KÄSITTELY**

*Eeva-Liisa Viskari  
Hannu Kauranen  
Mika Nieminen  
Eero Nippala  
Eeva-Leena Tuominen  
Inka Honkala*



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

**Tampereen ammattikorkeakoulu**  
**Rakentaminen ja ympäristöteknologia -yksikkö**

© Tekijät ja Tampereen ammattikorkeakoulu

Visuaalinen suunnittelu ja taitto: Minna Nissilä

Tampereen ammattikorkeakoulun julkaisuja.

Sarja B. Raportteja I I I.

ISSN 1456-002X

ISBN 978-952-7266-30-4(PDF)

Tampere, 2018

# Sisällys

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Esipuhe.....                                                                              | 6         |
| Tiivistelmä.....                                                                          | 8         |
| <b>I. JOHDANTO.....</b>                                                                   | <b>10</b> |
| 1.1. Mitä on HBCD?.....                                                                   | 11        |
| 1.2. Hankkeen tarkoitus ja tavoite.....                                                   | 13        |
| <b>2. HBCD:N POTENTIAALINEN ESIINTYMINEN SUOMEN<br/>    RAKENNUSKANNASSA.....</b>         | <b>14</b> |
| 2.1. HBCD:n käyttö rakennuskannassa Suomessa – yhteenveto.....                            | 20        |
| <b>3. HBCD:N JÄLJITTÄMINEN JA TUNNISTAMINEN PURKU- JA<br/>    SANEERAUSTYÖMAILLA.....</b> | <b>22</b> |
| 3.1. Haitta-ainetutkimuksen vaiheet.....                                                  | 24        |
| 3.2. Tyypilliset palosuojattujen eristeiden käyttökohteet<br>rakennuksissa.....           | 25        |
| <b>4. HBCD:N TUNNISTAMINEN JA ANALYSOINTI.....</b>                                        | <b>28</b> |
| 4.1. Näytteenotto.....                                                                    | 29        |
| 4.2. XRF-analyysaattori.....                                                              | 30        |
| 4.3. Bromin määrittäminen EPS- ja XPS-näytteistä.....                                     | 33        |
| 4.3.1. Mittausten toteutus.....                                                           | 34        |
| 4.3.2. Näytteiden käsittely ja analysointi.....                                           | 35        |
| 4.3.3. XRF-mittausten tulokset.....                                                       | 37        |
| 4.3.4. HBCD:N TUNNISTAMINEN EPS- JA XPS-NÄYTTEISTÄ<br>ASETONIUUTOLLA.....                 | 40        |

|                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4 HBCD:n analysointi kaasukromatografisesti laboratoriossa.....                     | 43        |
| 4.4.1 HBCD:n analyysimenetelmän kehittäminen.....                                     | 43        |
| 4.4.2. HBCD:n analyysin suoritusohje.....                                             | 50        |
| 4.4.3. Kaasukromatografisten mittausten tulokset ja<br>menetelmän arviointi.....      | 52        |
| 4.5. HBCD ja bromianalyysit eri materiaaleista –<br>määritysmenetelmien vertailu..... | 54        |
| <b>5 YHTEENVETO JA SUOSITUKSET JATKOTOIMENPITEIKSI.....</b>                           | <b>57</b> |
| 5.1. HBCD rakennus- ja saneerauskohteissa.....                                        | 57        |
| 5.2. HBCD pakkausmateriaaleissa.....                                                  | 58        |
| 5.3. HBCD:n tunnistaminen ja analysointi.....                                         | 59        |
| Lähdeluettelo.....                                                                    | 60        |
| Liitteet.....                                                                         | 63        |

# Esipuhe

**T**ÄMÄ TUTKIMUSRAPORTTI perustuu Tampereen ammattikorkeakoulun (TAMK) hankkeeseen HBCD purku- ja pakkausmateriaaleista – ohjeistusta tarvitaan. HBCD eli heksabromisyklododekaani, on ympäristölle vahingollinen pysyvä orgaaninen yhdiste (nk. POP-yhdiste), jonka käyttö kiellettiin vuonna 2013 maailmanlaajuisesti. Sitä on kuitenkin vuosikymmenten käytön jäljiltä rakennusten palosuojausta vaativien rakenteiden EPS ja XPS-eristeissä. Lisäksi sitä on käytetty mm. muovien, pakkauspehmusteiden ja tekstiilien palosuojaukseen. HBCD:a ei pysty eristeestä tai materiaalista tunnistamaan pelkästään ulkoasun perusteella, vaan tarvitaan muita keinoja, joiden testaukseen ja kehittämiseen on tässä raportissa esitetyssä hankkeessa paneuduttu. Tarve HBCD:n kartoittamiseen rakennus- ja muista materiaaleista on vielä niin uusi, että vakiintuneita käytänteitä tai ohjeistusta ei vielä ole, mihin tarpeeseen tämä tutkimus on tehty. Lisäksi raportissa otetaan kantaa HBCD:a sisältävien materiaalien erotteluun ja käsittelyyn POP-asetuksen mukaisesti.

Tätä hanketta on rahoittanut Fortum Waste Solutions Oy (aiemmin nimeltään Ekokem Oy:n säätiö) ja se on toteutettu yhteistyössä Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) kanssa. Tämä raportti on tietääksemme ensimmäinen Suomessa tehty kartoitus HBCD:n esiintymisestä ja mahdollisista kartoitus- ja mittausmenetelmistä. Raportti sisältää tilastanalyysin HBCD:n mahdollisesta esiintymisestä Suomen rakennuskannassa, käsikäyttöisen XRF-kenttäanalyysaattorin testaamisen HBCD:n esiintymisen kartoittamisessa, HBCD:n kaasukromatografisen analyysimenetelmän testaamisen ja validoinnin sekä alustavan ohjeistuksen HBCD:n kartoittamiseksi rakennustyömailla.

Kiitämme lämpimästi Suomen ympäristökeskuksen ylitarkastaja Timo Seppälää osallistumisesta hanketyöryhmän työskentelyyn, sekä kirjallisuusmateriaaleista ja neuvoista hankkeen aikana. Hankkeen aineisto on kerätty pääosin TAMKin laboratoriotekniikan, rakennustekniikan ja ympäristötekniikan opiskelijoiden opinäytetöiden kautta. Tämä yhteenvetoraportti ja alustava ohjeistus on tehty opinnäytetöiden tulosten ja kirjallisuuden perusteella. Haluamme kiittää opinnäytetöiden tekijöitä Olli Sandqvistia, Jani Ekmania, Lauri Hämäläistä ja Inka Honkalaa heidän arvokkaasta työpanoksestaan aineiston keräämisessä ja analysoinnissa sekä laboratorioinsinööri Anni-Kaisa Kurria avusta laboratoriossa HBCD-analyysin kehittämisessä.

*Tampereella 5.11.2018*

*Tekijät*

# Tiivistelmä

**T**IETYISSÄ RAKENTEISSA on käytetty Suomessa palonestoaineella käsiteltyjä eristeitä. HBCD (tai HBCDD) eli 1,2,5,6,9,10-heksabromisyklododekaani on bromattu palosuoja-aine, jota on käytetty laajasti Suomessa sekä muualla Euroopassa EPS- ja XPS-eristeiden sekä pakkausmateriaalien, tiettyjen muovien ja tekstiilien palosuojaukseen. HBCD on pysyvä, haitallinen orgaaninen yhdiste eli POP-yhdiste ja sen on todettu olevan monin tavoin haitallinen ihmisille ja ympäristölle. Siitä syystä Tukholman sopimuksen osapuolikokous päätti palonestoaine HBCD:n kieltämisestä maailmanlaajuisesti vuonna 2013. HBCD tuotiin markkinoille 1960-luvun loppupuolella. Suomessa sitä aloitettiin tiettävästi käyttämään 1980-luvulla ja käyttö jatkui vuosiin 2015–2016 asti.

Suomen rakennuskannan tilastollisen analyysin perusteella palosuojausta on käytetty merkittäviä määriä erityisesti liike-, teollisuus, varasto- ja logistiikkakeskusten ym. tilojen yläpohjien ja ulkoseinien EPS ja XPS -eristeissä. Lisäksi palosuojausta on käytetty asuinkerrostalojen, toimistotilojen, sairaaloiden, kokoontumistilojen ja oppilaitosten yläpohjien ja ulkoseinien rakenteissa. Vuoden 1960 jälkeen ja ennen vuotta 2016 käytetyissä eristemateriaaleissa on käytetty yleisesti HBCD:a palosuojauksessa, joten on varmaa, että sitä löytyy saneeraus- ja purkukohteiden rakenteista. HBCD:a ei pysty silmämääräisesti tunnistamaan materiaalista, eikä sen kartoittamiseen ole olemassa yhtenäistä ohjeistusta tai standardoituja menetelmiä. HBCD:a sisältävät materiaalit voidaan hävittää polttamalla, mutta se täytyy ensin tunnistaa ja pystyä erottamaan muun rakennusjätteen joukosta. Erottelun tarkoituksena on maksimoida kierrätettävän materiaalin määrä ja varmistaa POP-jätteen asianmukainen käsittely niin, että jätteen POP-sisältö tuhoutuu

tai muuttuu haitattomaksi. Saneeraus- ja purkukohteiden suunnittelussa HBCD-kartoitus tulisikin jatkossa sisällyttää kohteen haitta-ainekartoitukseen. Purku- tai saneeraustyömaan taustatutkimuksen perusteella voidaan määrittää ns. riskikohteet, joista tarvittaessa voidaan ottaa eristenäytteet ja analysoida ne HBCD:n esiintymisen poissulkemiseksi tai varmistamiseksi.

Tässä tutkimuksessa tehtyjen alustavien mittausten perusteella HBCD:a sisältäviä materiaaleja liikkuu rakennusjätteiden jätevirrassa. Mittauksilla ei pyritty vielä kvantitatiiviseen tai tilastolliseen arvioon HBCD:a sisältävien rakennusjätteiden määrästä. Jätevirrasta ei myöskään voida tunnistaa, mistä kohteista materiaalit olivat peräisin. HBCD voidaan XPS ja EPS-eristeistä määrittää riittävän tarkasti ja luotettavasti yksinkertaisella kaasukromatografisella menetelmällä. Menetelmällä voidaan varmentaa, onko näytteessä HBCD:a ja onko sitä niin paljon ( $> 1000 \text{ mg/kg}$ ), että se on varmuudella peräisin itse materiaalista, ei esim. ulkoisesta kontaminaatiosta. Kenttäolosuhteissa HBCD:n esiintyminen on mahdollista määrittää poissulkevasti ja epäsuorasti mittaamalla bromin esiintymistä näytteessä röntgenfluoresenssi-analysaattorilla (XRF). Mikäli bromia esiintyy, voidaan varmentaa asetoniuuttoprosessilla, onko se peräisin nimenomaan HBCD:sta vai korvaavasta, polymeeripohjaisesta palosuoja-aineesta. Tätä varten on mahdollista kehittää mittauskitti, jota voitaisiin käyttää kenttäkartoitukseen haitta-ainekartoituksen tukena ja työkaluna. Lisäksi HBCD voidaan tunnistaa ja sen pitoisuus näytteessä analysoida laboratoriossa kaasukromatografisesti.

Tämän työn tuloksia voidaan käyttää pohjana ohjeistuksen tekemiseksi HBCD:n kartoituksessa rakennusten saneeraus- ja purkutöillä ja jatkaa työtä kustannustehokkaiden tunnistus- ja analyysimenetelmien kehittämiseksi ja HBCD:a sisältävien materiaalien käsittelemiseksi.

# 1. Johdanto

**S**UOMEN RAKENNUSKANTA on pinta-alaltaan noin 470 miljoonaa neliömetriä. Tästä reilu puolet on asuinrakennuksia ja vajaa puolet toimitiloja (Tilastokeskus, 2015). Vaikka rakentamisen materiaalien käytön turvallisuutta valvotaan tarkasti, aina ei etukäteen tiedetä niiden mahdollisia terveydellisiä pitkäaikaisvaikutuksia eikä myöskään kaikkia lyhytaikaisia vaikutuksia. Tyypillinen esimerkki tästä on asbesti, jonka vaaroista ei tiedetty silloin, kun asbestia käytettiin yleisesti rakennusmateriaalina. Samoin oli laita PCB:n kohdalla. Vaikka nämä aineet on kielletty uudisrakentamisessa kauan aikaa sitten, vanhassa rakennuskannassa niitä on vielä jäljellä.

Rakentamisessa ja vanhojen rakennusten ja infrastruktuurin (kadut, tiet) purkamisessa syntyvä jäte on yksi EU:n alueen raskaimpia ja tilavuudeltaan suurimpia jätejakeita. Kaikkiaan EU:ssa syntyy n. 500 miljoonaa tonnia rakennus- ja purkujätettä ja siitä määrästä on arvioitu, että vajaa puolet kierrätetään (Peuranen & Hakaste, 2013). Kaikesta EU:n alueella syntyvästä jätteestä noin 25–30 % on rakentamisesta ja purkamisesta syntyvää jätettä. Rakennusjäte sisältää mm. betonia, tiiliä, kipsilevyä, puuta, lasia, metallia erilaisia muoveja, liuottimia, asbestia, eristysmateriaaleja ja maata, joista useimmat voidaan kohtuullisen helposti kierrättää ja uusiokäyttää. Näin ollen rakennusjätteen kierrättämisen lisäämisessä on merkittävä kierrätyspotentiaali. Toisaalta purkujätteessä on myös haitta-aineita, jotka ovat ympäristölle vaarallisia ja joita ei sen vuoksi voida kierrättää. Jos rakennuksissa tehdään korjaus-, muutos- tai purkutöitä tulisi mahdollisten haitta-aineiden esiintyminen arvioida ja mitata (RT 18-11244, 2016). Pohjoisen sijaintinsa vuoksi suomalainen rakennuskanta on hyvin lämmöneristetty niin ylä-, alapohjien kuin ulkoseinien osalta. Suomessa on käytet-

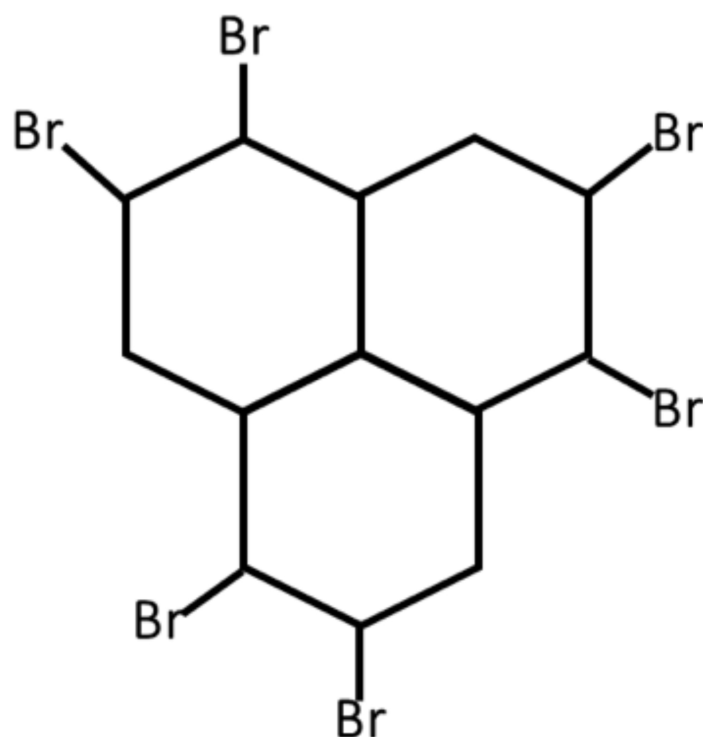
ty lämmöneristeenä vuosikymmenien varrella useita erilaisia materiaaleja, kuten sahanpuru, olki, sammal, puu, tiili, kipsi, kevytsora, lasivilla, mineraalivilla, EPS, XPS, PUR, Neopor, puukuitu, Siporex ja puhallusvilla.

## I.1. MITÄ ON HBCD?

Tietyissä rakenteissa on käytetty palonestoaineella käsiteltyjä eristeitä, kuten HBCD:a. HBCD (tai HBCDD) eli 1,2,5,6,9,10-heksabromisyklododekaani (Kuva 1-1) on bromattu palosuoja-aine, jota on käytetty laajasti Suomessa sekä muualla Euroopassa EPS- ja XPS-eristeiden sekä pakkausmateriaalien, tiettyjen muovien (HIPS) ja tekstiilien palosuoja-aineena. Sen molekyylikaava on  $C_{12}H_{18}Br_6$  ja molekyylimassa 641,73 g/mol. HBCD sellaisenaan on valkoista jauhetta, mutta sekoitettuna lisäaineena polystyreenihartsiin sitä ei voi erottaa värin tai hajun perusteella, vaan ainoastaan kemiallisen analyysin avulla, esimerkiksi kaasukromatografisesti. HBCD:n käyttöä ei pysty siis ulkonäön tai minkään muun näkyvän seikan perusteella päättelemään. Käyttökohteen, rakennuksen iän, rakentajan tai tarviketoimittajan tietojen perusteella voidaan saada viitteitä siitä, voiko kohteessa olla HBCD:ta sisältäviä materiaaleja (SYKE, 2015).

HBCD tuotiin markkinoille 1960-luvun loppupuolella. Suomessa tuotetta aloitettiin tiettävästi käyttämään 1980-luvulla ja käyttö jatkui vuosiin 2015–2016 asti (Erkiö & Saarnio, 1974; Ympäristöhallinto, 2018). Palosuojattuja solumuovieristeitä on puolestaan käytetty rakennuksissa lähinnä seinissä, katossa, välipohjissa ja ryömintätiloissa (SYKE, 2015). Routaeristeet eivät ole palosuojattuja.

HBCD on pysyvä, haitallinen orgaaninen yhdiste eli POP-yhdiste (Persistent Organic Pollutant) ja sen on todettu olevan haitallinen esimerkiksi kilpirauhasen ja maksan toiminnalle sekä toimivan ns.



Kuva 1-1. 1,2,5,6,9,10-heksabromisyklododekaani, HBCD.

hormonihäiritsijänä (Papasparydes & Kiliaris, 2014). Edellä mainituista syistä johtuen, pysyviä orgaanisia yhdisteitä rajoittavan Tukholman sopimuksen osapuolikokous päätti palonestoaine HBCD:n kieltämisestä maailmanlaajuisesti vuonna 2013. POP-yhdisteet ovat kaikkein haitallisimpia ympäristömyrkkyjä, koska ne voivat kulkeutua kauas päästölähteistä (Wania & Mackay, 1995) ja voivat olla haitallisia pieninäkin pitoisuuksina. Yhdisteet säilyvät ympäristössä pitkään ja rikastuvat rasvaliukoisuuden vuoksi erityisesti ravintoketjun huipulla (Ympäristöhallinto, 2018). Kaukokulkeutuvan HBCD:n käyttökiellolla voidaan vähentää aineen haittoja ympäristölle sekä terveydelle erityisesti arktisella alueella. Rajoitus EU:ssa tuli voimaan vuonna 2016, kuitenkin niin että käyttö rakennusten EPS-eristeissä sallittiin REACH-kemikaaliasetuksen luvalla 21.8.2017 saakka. Muussa käytössä se on jo aiemmin korvattu toisella bromatulla polymeeripohjaisella palosuoja-aineella (PolyFR). Suomalainen teollisuus on oman ilmoituksensa mukaan siirtynyt korvaavan palosuoja-aineen käyttöön jo vuonna 2015.

EU:n tasolla on arvioitu, että HBCD-jätettä syntyisi vuoteen 2017 mennessä n. 23 miljoonaa tonnia, ja ne tulisi käsitellä pop-jätteenä (SYKE, 2015). Suomen ympäristökeskuksen arvion mukaan noin 10 % käytetyistä EPS-eristeistä rakennuksissa olisi käsitelty palosuoja-aineilla (Seppälä, 2016). HBCD:tä sisältäviä materiaaleja ei saa POP-asetuksen 850/2004 (EU asetus, 2004) nojalla kierrättää tai sijoittaa kaatopaikalle, vaan ne pitää käsitellä POP-jätteenä. Lisäksi HBCD:tä sisältäviä osia voi olla mm. sisustus- ja pakkausmateriaaleissa, ja niitä koskee sama kiello (SYKE, 2015). Esimerkiksi palosuoja-aineilla käsiteltyjen huonekalujen pinta- ja pehmustemateriaalien on todettu levittävän ympäristöönsä palosuoja-aineita pölyn välityksellä (Dodson, ym., 2017).

## I.2. HANKKEEN TARKOITUS JA TAVOITE

HBCD voidaan hävittää polttamalla, mutta se täytyy ensin tunnistaa ja pystyä erottamaan muun rakennusjätteen joukosta. Erottelun tarkoituksena on maksimoida kierrätettävän materiaalin määrä ja varmistaa POP-jätteen asianmukainen käsittely niin, että jätteen POP-sisältö tuhoutuu tai muuttuu peruuttamattomasti niin, ettei sillä ole enää POP-yhdisteen ominaisuuksia. Tällä hetkellä ei ole olemassa ohjeistusta tai menetelmää, kuinka nämä toimet voidaan tehdä kohtuullisin kustannuksin ja turvallisesti. Näihin kohtiin pyritään tällä hankkeella vastaamaan ja aloittamaan työ ohjeistuksen tekemiseksi rakentajille, saneeraajille ja jätteiden käsittelijöille.

EPS- ja XPS-eristeet voidaan kierrättää, mikäli ne eivät sisällä HBCD:tä, mutta mikäli materiaali sisältää HBCD:tä, ainoa mahdollisuus sen hävittämiseen on polttaminen hyväksytyssä jätteenpolttolaitoksessa riittävän korkeassa lämpötilassa (Plastics Europe, 2014). Koska HBCD:a ei pysty silmämääräisesti tunnistamaan materiaalista, on käytettävä muita keinoja, joita tässä tutkimuksessa oli tavoitteena testata ja kehittää.

## 2. HBCD:n potentiaalinen esiintyminen Suomen rakennuskannassa

**H**BCD:N ESIINTYMINEN rakennuskannassa on arvioitu sekä haastattelujen että rakennuskohtaisen otostutkimuksen perusteella. Rakennusrekisteri ei sisällä tietoa rakennuksen lämmöneristemateriaalista. Arvio on tehty kahdessa vaiheessa. Ensin on määritetty EPS- ja XPS-lämmöneristeiden osuudet eri talotyypeissä ja ikäluokissa. Tämän jälkeen on arvioitu haastattelun avulla rakennusosien palosuojauksen tarve eri rakennusosissa talotyypeittäin.

Talojen pinta-alatiedot on saatu Tilastokeskuksesta. Talojen yläpohja-, ulkoseinä- ja alapohjatiedot on arvioitu talojen tilavuuden, pinta-alan ja kerroslukumäärän avulla. Otostutkimuksessa on tieto eristepaksuudesta. Eristeiden rakennusosittaisen pinta-alaosuuden sekä eristepaksuuden avulla voidaan laskea eristetilavuus. Palosuoja-ainetta on eristetilavuudesta tietty määrä, jonka avulla voidaan arvioida palosuoja-aineen määrää. Numeerista palosuoja-aineen määrääarviota ei tehty tässä esitutkimuksessa vaan ainoastaan karkea esiintymisarvio eri talotyypeissä ja talojen rakenteissa (Taulukot 2-1 – 2-6).

Ennen vuotta 1980 rakennettua rakennuskantaa ei siis tältä osin tarkastella. Kuvasta 2-1 nähdään, että ennen vuotta 1979 rakennettujen rakennusten pinta-alaosuus koko rakennuskannasta on 47 % vuonna 2016. HBCD palosuojatun rakennuskannan potentiaalinen osuus on siis n. 50 % suuruusluokkaa. Vanhaa kantaa puretaan pois koko ajan ja vuoden 2013 jälkeen uuden rakennuskannan eristeissä ei HBCD:a saa enää käyttää.



Kuva 2-1. Suomen rakennuskanta neliöinä 2016 (Tilastokeskus, 2018).

Taulukon 2-1 polystyreenieristeiden EPS käyttömäärä talotyypeittäin esittää vain eri talotyyppien potentiaalin HBCD käytölle. Tähän tietoon tulee vielä yhdistää palosuoja-  
 jan tarve rakennusosittain, koska esim. alapohjissa käytetään pääsääntöisesti EPS-eristeitä. Maanvaraisissa alapohjissa ei palosuojausta tarvita. Tuulettuvissa alapohjissa palosuojausta käytetään, mutta 1960-luvulta alkaen tuulettuvien alapohjien osuus kaikista uudisrakentamisen alapohjista väheni Suomessa.

Koska XPS-eristeistä on vain vähän tietoa, keskitytään EPS-eristeiden käyttöön. Toisaalta XPS-eristeiden hyvän kantavuuden takia niitä käytetään paljon maarakentamisessa eikä talonrakentaminen ole pääkäyttökohde. Eniten EPS-eristeitä on 1980-luvulla käytetty omakotitaloissa, rivitaloissa, asuinkerrostaloissa sekä teollisuusrakennuksissa. Kaikissa muissa rakennustyypeissä EPS-eristeiden käyttö on vähentynyt tultaessa 2000-luvulle, mutta varastorakennuksissa sen käyttö on kasvanut (Taulukko 2-1).

Taulukko 2-1. EPS-eristeiden määrä rakennuskannassa talotyypeittäin 1980–2016 (\*1000 m<sup>3</sup>) (TAMK haastattelut 2017 ja VTT, 2018). Tiedot on ekstrapoloitu otostietojen perusteella.

|                        | *1000 m <sup>3</sup> |           |           |           |
|------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|
|                        | 1980-luku            | 1990-luku | 2000-luku | 2010-luku |
| Omakotitalot           | 1650                 | 1300      | 1000      | 850       |
| Rivitalot              | 1000                 | 400       | 380       | 240       |
| Asuinkerrostalot       | 400                  | 350       | 200       | 230       |
| Liikerakennukset       | 400                  | 110       | 220       | 200       |
| Toimistorakennukset    | 150                  | 40        | 60        | 40        |
| Hoitoalan rakennukset  | 120                  | 80        | 40        | 60        |
| Kokoontumisrakennukset | 100                  | 90        | 40        | 15        |
| Opetusrakennukset      | 120                  | 90        | 70        | 90        |
| Teollisuusrakennukset  | 400                  | 160       | 150       | 100       |
| Varastorakennukset     | 150                  | 135       | 330       | 240       |

## Alapohjat

Alapohjissa tyypillisesti käytetään EPS, PUR ja XPS:ää. Mikään näistä eristetyypeistä ei tarvitse palosuojausta maanvaraisessa alapohjassa. Tämän takia EPS:n suuri käyttömäärä eri talotyypeissä ei todennäköisesti ole palosuojattua EPS:ää. Tuulettuvien alapohjien rakentaminen on 1960-luvulta alkaen ollut vähäistä Suomessa (Erkiö & Saarnio, 1974; VTT, 2018) (Taulukko 2-2).

Taulukko 2-2. EPS- ja XPS-eristeiden osuudet alapohjissa Suomessa 1980–2010-luvuilla VTT:n rakennuskohtaisten rakennejakaumakyselytutkimusten (2018) ja TAMK:n haastatteluiden perusteella.

|                    | Osuus %   |           |           |           |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                    | 1980-luku | 1990-luku | 2000-luku | 2010-luku |
| Omakotitalot       | 70–80     | 70–80     | 70–80     | 70–80     |
| Rivitalot          | 90–100    | 90–100    | 90–100    | 90–100    |
| Asuinkerrostalot   | 90–100    | 90–100    | 90–100    | 90–100    |
| Liikerakennukset   | 40–50     | 40–50     | 40–50     | 40–50     |
| Varastorakennukset | 20–30     | 20–30     | 40–50     | 40–50     |

Yläpohjissa palosuojattua EPS:ää käytetään tyypillisesti toimitiloissa ja erityisesti kauppa-, teollisuus- ja varastorakennuksissa. Kaupan rakennusten yläpohjia rakennetaan metallipintaisista sandwich elementeistä. Eristeenä käytetään EPS:ää, kivivillaa, lasivillaa ja uretaania. Merkittävä osa palosuoja-aine HBCD:stä on käytetty toimitilojen yläpohjissa sandwich elementeissä (Taulukko 2-3).

Taulukko 2-3. EPS- ja XPS-eristeiden osuus yläpohjissa Suomessa 1980–2010-luvuilla VTT:n rakennuskohtaisten rakennejakaumakyselyjen (2018) ja TAMK:n haastatteluiden perusteella.

|                    | Osuus %   |           |           |           |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                    | 1980-luku | 1990-luku | 2000-luku | 2010-luku |
| Omakotitalot       | 0–10      | 0–10      | 0–10      | 0–10      |
| Rivitalot          | 0–10      | 0–10      | 0–10      | 0–10      |
| Asuinkerrostalot   | 0–10      | 0–10      | 5–10      | 5–10      |
| Liikerakennukset   | 0–10      | 0–10      | 20–30     | 20–30     |
| Varastorakennukset | 0–10      | 0–10      | 0–10      | 0–10      |

## Ulkoseinät

Suomessa on 1980-luvulta lähtien käytetty toimitilojen seinissä metallilevyjen välissä joko mineraali- tai lasivillaa tai EPS:ää. Esimerkiksi puolalaisessa metallipintaisessa väliseinä- ja ulkoseinäelementissä on palosuojattua styroxia. Myös kotimaisen ThermiSol-seinäelementin luja ja kevyt rakenne saadaan aikaiseksi liimaamalla palosuojattu EPS-ytimen molemmiin puolin väripinoitettu teräslevy tai rst-levy. Vastaava rakenne on ThermiSol kattoelementissä (ThermiSol, 2018). Kingspan (aiemmin Paroc) valmistaa metallipintaisia väliseinä- ja ulkoseinäelementtejä lasivillasta. Kivivilla tai lasivillaulkoseinissä ei tarvita palosuojausta. (Suomala, ym., 1987)

Merkittävä osa palosuoja-aine HBCD:sta on käytetty toimitilojen (erityisesti kauppojen, teollisuus- ja varastorakennusten ulkoseinäelementeissä (Taulukko 2-4).

Taulukko 2-4. EPS- ja XPS-eristeiden osuus ulkoseinissä Suomessa 1980–2010-luvuilla VTT:n rakennuskohtaisten rakennejakaumakyselyjen ja TAMK:n haastatteluiden perusteella.

|                    | Osuus %   |           |           |           |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                    | 1980-luku | 1990-luku | 2000-luku | 2010-luku |
| Omakotitalot       | 0–10      | 0–10      | 5–10      | 5–10      |
| Rivitalot          | 0         | 0         | 0         | 0         |
| Asuinkerrostalot   | 0–10      | 0–10      | 5–10      | 5–10      |
| Liikerakennukset   | 0–10      | 0–10      | 5–10      | 5–10      |
| Varastorakennukset | 0–10      | 0–10      | 5–10      | 5–10      |

Sokkeli

Talojen sokkelieristeissä, joko sokkelin halkaisuna tai sokkelin ulkopuolella, käytetään kaikissa talotyypeissä EPS- tai XPS-eristystä arviolta n. 50–70 % laskettuna sokkelin pinta-alasta. Näiden eristeiden lisäksi sokkelissa käytetään mineraalivillaa, Neoporia ja PUR (polyuretaani) -eristettä. Sokkelieristeen ei tarvitse olla palosuojattu.

Väliseinät

Usein väliseinissä ei ole eristettä lainkaan. Mikäli eristettä käytetään esim. ääneneristyksen takia, talojen väliseinissä käytetään lähes 100 % mineraalivillaa.



## 2.1. HBCD:N KÄYTTÖ RAKENNUSKANNASSA SUOMESSA – YHTEENVETO

Tässä raportissa on esitetty alustava arvio HBCD:n esiintymisestä Suomen vanhassa rakennuskannassa. Vanhan rakennuskannan tulos on tehty koostamalla rakennuskohtaiset kyselytiedot 1980-luvulta 2010-luvulle sekä haastatteleamalla alan asiantuntijoita. Vuoden 2013 jälkeen uudisrakentamisessa HBCD:a ei saa enää käyttää eristeiden palosuojaukseen.

Alustavien tulosten perusteella HBCD:a voisi olla alapohjissa, ulkoseinissä, sokkelissa ja yläpohjissa (Taulukko 2-5). Alapohjissa käytetään paljon solupolystyreeniä (EPS), mutta maanvarainen alapohja ei tarvitse palosuojausta. Esim. omakotitalojen tuulettuva alapohja oli suosittu vielä 1950-luvulla mutta tultaessa 1960-luvulla siirryttiin pääosin maanvaraisiin alapohjiin. Ulkoseinissä EPS:n (ja HBCD:n) yleisin käyttö on toimitilojen metallipintaissa sandwich-elementeissä (n. 5–10 % osuus kaikista toimitilojen ulkoseinistä). Muissa talotyypeissä EPS käyttö ulkoseinissä on ollut vähäistä. Sokkelissa käytetään myös paljon EPS:ää mutta se on tyypillisesti kevytsora tai betoniharkkojen tai betonirakenteen sisässä eikä tarvitse palosuojausta. Yläpohjissa EPS:n (ja HBCD:n) käyttö on yleisintä liikerakennuksissa ja teollisuusrakennuksissa (arvio n 20 % osuus). Routaeristeinä käytetään yleisesti EPS:ää ja XPS:ää mutta palosuojaustarvetta routaeristeissä ei ole.

Taulukko 2-5. Palosuojatun EPS- tai XPS-eristeen käyttö talotyypeittäin ja rakennusosittain Suomessa vuosina 1980–2016.

| Talotyyppi/<br>rakennusosa | Ala-<br>pohja | Väli-<br>seinät | Ylä-<br>pohja | Ulko-<br>seinä | Sokkeli-<br>eriste | Routa-<br>eriste |
|----------------------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|--------------------|------------------|
| Omakotitalot               | 0             | 0               | 0             | 0              | 0                  | 0                |
| Rivitalot                  | 0             | 0               | 0             | 0              | 0                  | 0                |
| Asuinkerrostalot           | 0             | 0               | *             | 0              | 0                  | 0                |
| Liike                      | 0             | -               | ***           | ***            | 0                  | 0                |
| Toimisto                   | 0             | -               | **            | **             | 0                  | 0                |
| Hoitoala                   | 0             | 0               | *             | **             | 0                  | 0                |
| Kokoontumistilat           | 0             | 0               | *             | **             | 0                  | 0                |
| Opetus                     | 0             | 0               | *             | **             | 0                  | 0                |
| Teollisuus                 | 0             | 0               | ***           | ***            | 0                  | 0                |
| Varasto                    | 0             | 0               | ***           | ***            | 0                  | 0                |
| Liikenteen                 | 0             | 0               | ***           | ***            | 0                  | 0                |
| Muut                       | 0             | 0               | 0             | *              | 0                  | 0                |

**merkkien selitys:**

- 0 = ei käytetty
- \* = vähäinen käyttö
- \*\* =käytetään
- \*\*\* =merkittävä käyttö
- =ei tietoa



### 3. HBCD:n jäljittäminen ja tunnistaminen purku- ja saneeraustyömailla

**H**BCD:TÄ SISÄLTÄVÄT rakennus- ja muut materiaalit ovat haitattomia niin kauan, kuin ne ovat käytössä alkuperäisessä tarkoituksessa, esim. eristeinä rakenteissa. Mikäli rakennuksia, joissa on käytetty HBCD:tä sisältäviä eristeitä puretaan tai saneerataan, joudutaan selvittämään mahdollinen HBCD:n esiintyminen eristeissä tai vaihtoehtoisesti toimitaan niin, että mahdolliset riskirakenteet HBCD:n suhteen käsitellään kuin niissä olisi varmuudella HBCD:a.

Haaita-ainearviolla ja -tutkimuksella selvitetään, missä kiinteistön rakennusosissa ja teknisissä järjestelmissä voi olla terveydelle tai ympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita ja rakennustarvikkeita. Tämän tiedon perusteella voidaan suunnitella rakennuksen ja järjestelmien muutos- ja korjaustoimet terveyden kannalta turvallisesti ja rakennusta on turvallista käyttää. Selvityksen perusteella laaditaan raportti. Siinä esitetään kattavasti tiedot haaita-ainepitoisista rakenteista ja järjestelmistä korjaus- ja purkusuunnittelua sekä urakkalaskentaa ja työturvallisuussuunnittelua varten. (RT 18-11245, 2016)

Haaita-ainekartoituksen ja tutkimuksessa selvitettäviä aineita RT-ohjeiden mukaan (RT 18-11245, 2016) ovat

- Asbesti
- PAH-yhdisteet
- PCB-yhdisteet

- VOC-yhdisteet
- Metallit
- Teolliset mineraalikuidut
- Radon
- Ammoniakki
- Formaldehydi

HBCD:n esiintyvyyden selvittäminen painottuu korjaus- ja purkuhankkeisiin. Rakenteissa olevat ja häiriintymättömänä pysyvät HBCD-pitoiset eristeet eivät aiheuta vaaraa tai haittaa rakennuksen käyttäjälle tai ympäristölle. Selvitystyön lähtökohtana onkin HBCD pitoisten jätteiden tunnistaminen ja toimittaminen asianmukaisesti hävitettäväksi polttamalla.

HBCD:n osalta haitta-ainetutkimuksen yhteydessä selvitettäviä kysymyksiä ovat HBCD:a sisältävien materiaalien sijainti ja määrä. Kun tämä on selvitetty, arvioidaan ja suunnitellaan purkumenetelmät sellaisiksi, että eristeet saadaan poistettua rakenteista ja pidettyä jätelakeet erillään muusta rakennusjätteestä. Koska betoni on usein valettu eristelevyä vasten tai eristelevy sijaitsee betonirakenteen sisällä, ei eristeen poistaminen kokonaan rakenteesta ole mikään helppo asia. Tämän vuoksi on selvitettävä, onko purkubetoniin jäänyt eristeen palasia tai onko eristeestä mahdollisesti siirtynyt tai imeytynyt haitta-aineita betonirakenteeseen. Tällä on mahdollisesti vaikutusta mm. betonimurskeen käyttöön maarakentamisessa.

### 3.1. HAITTA-AINETUTKIMUKSEN VAIHEET

**Selvitystyön vaiheita ovat (RT 18-11245, 2016):**

- lähtötietojen hankinta ja käsittely
- haitta-ainearvio, rakennuksen tutkittavien kohtien paikallistaminen ja valitseminen tilaajan antamien lähtötietojen perusteella
- haitta-ainearviossa voidaan ehdottaa haitta-ainetutkimusta
- tilaaja päättää harkintansa mukaan tutkimuksen teettämisen
- tutkimussuunnitelman laatiminen
- tutkiminen, näytteiden otto ja analysointi
- raportointi.

**Haitta-ainetutkimusten olennaisia lähtötietoja ovat:**

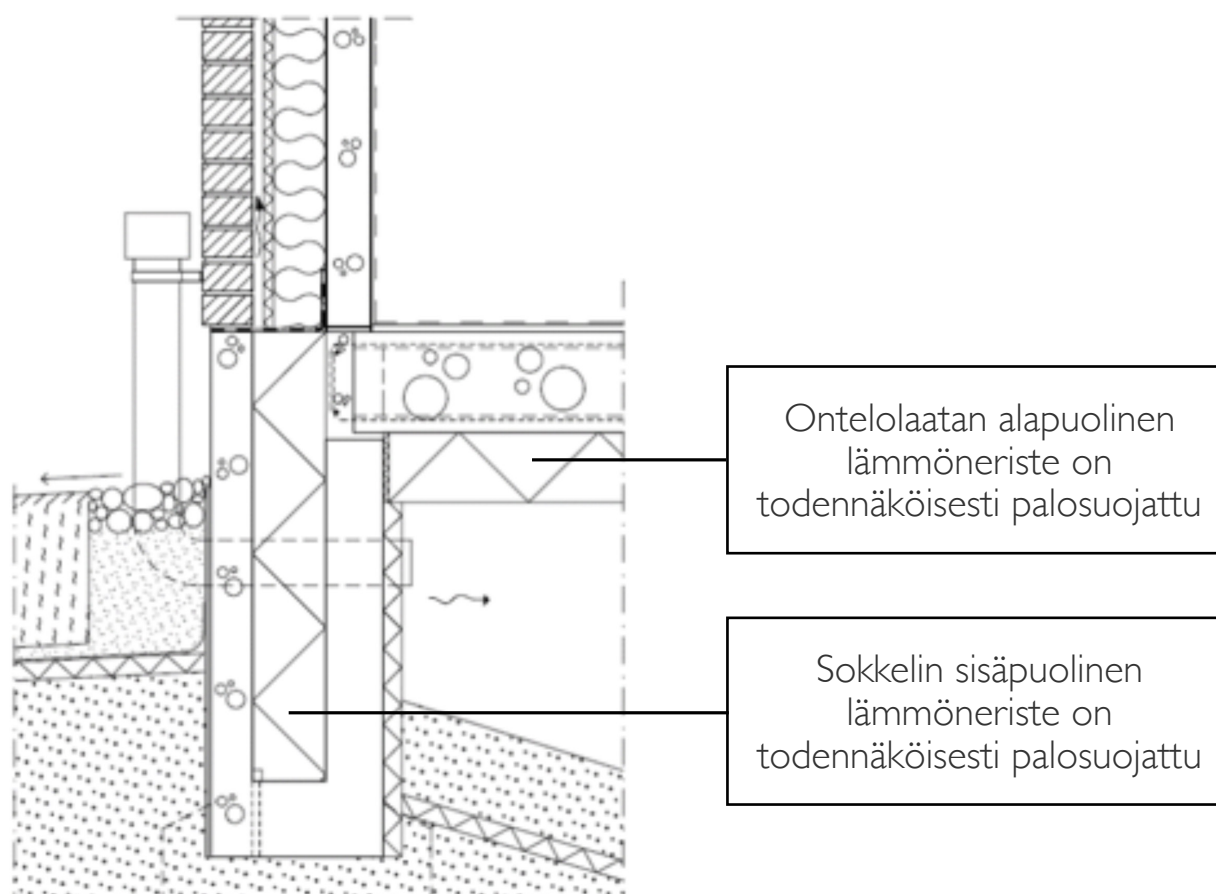
- tieto siitä, mitä kiinteistön tulevaisuudelle suunnitellaan (esimerkiksi korjaus, purku tai käyttötarkoituksen muutos)
- kiinteistön kattava käyttö- ja korjaushistoriaselvitykset
- kulttuurihistoriallisesti merkittävien rakennusten osalta rakennushistoriaselvitys
- suunnitelma-asiakirjat ja arkistolähteet: alkuperäiset ja muutosten jälkeiset rakennussuunnitelmat ja rakenne- ja LVIS-suunnitelmat

Haitta-ainetutkimuksen tekemistä ehdotetaan, mikäli haitta-ainearvion perusteella voidaan rakenteissa olettaa olevan HBCD:tä sisältäviä eristeitä. Toinen vaihtoehto on, että purku suunnitellaan ja toteutetaan siten, kuin eriste sisältäisi haitta-ainetta. Suurin osa eristejätteestä toimitetaan joka tapauksessa hävitettäväksi polttamalla.

### 3.2. TYYPILLISET PALOSUOJATTUJEN ERISTEIDEN KÄYTTÖKOHTEET RAKENNUKSISSA

HBCD:n käyttö muovipohjaisten lämmöneristeiden palosuoja-aineena Suomessa ajoittuu 1960–2010 väliselle ajanjaksolle. EPS- ja XPS-eristeiden yleisin käyttökohde on rakennusten ja rakenteiden routasuojauksissa, joissa ei ole ollut tarvetta palosuojaukselle. Toinen yleinen käyttökohde on maanvastaisen alapohjan lämmöneriste, myöskään tässä tapauksessa ei ole tarvetta palosuojaukselle.

Potentiaalisia palosuojattujen eristeiden käyttökohteita ovat tuuletettujen alapohjien tuuletustilan vastaiset eristeet, kellarin Sandwich-seinäelementtien eristeet, ns. sokkelihalkaisut sekä vesikattojen eristeet. Lisäksi valuharkkorakenteisissa ulkoseinissä löytynee palosuojattua eristettä. Ontelolaattoja on saatavissa myös tehtaalla valmiiksi alapuolelta eristettyinä ontelolaattoina. Eristeenä käytetään itsestään sammuvaa solupolystyreenilevyä.



Kuva 3-1. Tyypipiirustus tuulettuvasta alapohjasta (RT 81-10854, 2005)

Yleisimmissä seinärakenteissa, kuten betonisandwichelmenteissa on eristeenä käytetty mineraalivillaa. Seinärakenteissa EPS eristettä on käytetty mm. Isora-elementeissa (nykyisin Thermisol-elementti). Vuoden 1988 Partekin rakennekirjan mukaan näiden elementtien EPS-eriste ei ollut aiemmin palosuojattua, mutta nykyään on.

Vesikatoissa EPS-eristettä käytetään usein ns. käännettyjen kattojen eristeenä. Näissä on mahdollisesti käytetty palosuojattua eristettä.

Haaita-ainetutkimuksen kulku HBCD:n osalta:

- Tutustutaan kohteen suunnitelmiin sekä asiakirjoihin ja paikallistetaan, mistä kohdista EPS -eristeitä löytyy.
- Tutustutaan kohteeseen paikan päällä kenttätutkimuksen yhteydessä. Todetaan, onko rakennus rakennettu suunnitelmien mukaan ja onko käytetty suunnitelman mukaisia materiaaleja.
- Avataan rakenteita ja selvitetään käytettyjen lämmöneristeiden tyypit. Etsitään mahdollisia tuotetunnisteita.
- Tehdään riskipaikoista kenttämittauksia bromin tunnistamiseksi ja HBCD:n poissulkemiseksi.
- Kerätään näytteet laboratorioanalyysia varten
- Suunnitellaan eristeiden erottelu ja erillään pitäminen muusta purkujätteestä sekä selvitetään eristejakeille oikeat vastaanottolaitokset.

Taustatietoja, joita tarvitaan ovat mm. rakennusvuosi, ns. riskirakenteet, missä palosuojattuja materiaaleja on käytetty vaatimusten mukaisesti, mahdolliset saneeraukset, lisärakentaminen ja siihen liittyvät tiedot. Kartoituksen yhteydessä kannattaa myös

miettiä, milloin tarpeen analysoida näytteitä eri rakenteista, vai voidaanko olettaa, että purkujätteet ovat varmempi laittaa suoraan polttoon. Myös työturvallisuus riskirakenteiden tutkimisessa ja näytteiden otossa on muistettava ottaa huomioon, jolloin asianmukaisia suojaimia tulee käyttää.

Mikäli päädytään tarkempaan tutkimukseen, esitetään seuraavassa ehdotus kartoitus- ja analyysiprosessiksi. HB CD:n analyysipalveluita on saatavilla rajatusti ja sen laboratorioanalyysi on toistaiseksi kallis toteuttaa. Vaihtoehtoisesti esimerkiksi kentällä poissulkemisen kautta toteutettava prosessi voisi olla edullinen vaihtoehto HB CD:a sisältävien materiaalien löytämiseksi. Koska rakennusjätteiden kierrätysastetta tulisi kuitenkin nostaa, on tärkeää, että kierrätykseen soveltuvat materiaalit voitaisiin erotella poltettavaksi menevästä materiaalista turvallisesti.

## 4. HBCD:n tunnistaminen ja analysointi

**H**BCD: A EI pysty tunnistamaan näytteestä ulkonäön tai muun ulkoisen tunnisteiden perusteella. Rakenteen tai eristeen taustatietojen perusteella (esimerkiksi rakennus- tai saneerausvuosi, eristeen sijainti rakennuksessa ym.), voidaan kuitenkin kartoittaa todennäköisyyttä sille, onko kohteessa tai näytteessä mahdollisesti HBCD:a ja tarvitaanko siitä tarkempaa analyysiä.

HBCD:n mahdollista esiintymistä näytteessä voidaan kartoittaa analysoimalla siinä esiintyvää bromia, joka saattaa indikoida HBCD:n esiintymistä. Tämä mittaus voidaan kartoittavasti tehdä röntgenfluoresenssimenetelmällä, ns. XRF-mittauksella. Tätä menetelmää on käytetty laajasti mm. ympäristönäytteiden, tekstiilien sekä jätemuovien HBCD-pitoisuuksien mittaamiseen (Kajiwara, ym., 2009). XRF-mittauksen indikaattorina on yhdisteen sisältämä bromin kokonaispitoisuus. Bromin esiintyminen näytteessä ei kuitenkaan aina tarkoita sitä, että näytteessä on nimenomaan HBCD:a. HBCD:n palosuoja-aineena vuoden 2015 jälkeen korvanut polymeeripohjainen aine (PolyFR) sisältää myös bromia, mutta sitä sisältäviä materiaaleja kierrätystä ja jätteenkäsittelyä koskevat rajoitukset eivät koske. Tällöin pelkkään bromin mittaamiseen perustuva analyysi saattaa johtaa virheelliseen tulkintaan. Toisaalta, mikäli näytteessä ei ole bromia lainkaan voidaan varmasti sanoa, että siinä ei myöskään ole HBCD:a. Mikäli näytteessä on XRF-analyysin perusteella bromia, tulee se tutkia tarkemmin. Bromin tunnistamista ja HBCD:n kvantitatiivista pitoisuuden määrittämistä ei siis tule sekoittaa keskenään. HBCD voidaan täydellä varmuu-

della tunnistaa ja kvantitoida näytteestä ainoastaan laboratoriossa tehtävällä analyysillä, mutta HBCD:n poissulkeminen voidaan tehdä määrittämällä näytteestä bromi. XRF-mittauksia on helppo ja nopea toteuttaa paikan päällä, joten se soveltuu hyvin selvitystyöhön (Schlummer, ym., 2015). Bromin kokonaispitoisuutta voidaan mitata myös muilla spektrometrisillä mittauksilla, joten näin ollen XRF-mittauksen toistettavuutta ja soveltuvuutta HBCD:n seurantaan voidaan havainnoida myös yksinkertaisin laboratoriotestein. HBCD:n ja muiden johdannaisyhdisteiden pitoisuudet voidaan määrittää tarkasti kromatografisesti (LC-MS/MS, GC-MS, GC-FID), mutta analyysit ovat kalliita ja aikaa vieviä, joten on tarvetta kehittää helppokäyttöinen ja nopea menetelmä HBCD:n tunnistamiseksi (Schlummer, ym., 2015; Grochowalski & Kuc, 2013).

Seuraavassa käsitellään HBCD:n tunnistamista ja analysointia kenttämittauksin ja laboratoriomenetelmin ja määritellään näiden menetelmien hyödyntäminen HBCD:n esiintymisen kartoittamisessa.

## 4.1. NÄYTTEENOTTO

HBCD:n esiintyminen rakennuksissa tai rakenteissa tulee kartoittaa silloin, kun halutaan varmistaa sisältävätkö materiaalit HBCD:a tai ei. HBCD:n esiintymistä on syytä epäillä silloin, kun rakennus tai kyseessä oleva rakenne on tehty tai saneerattu ennen vuotta 2016 ja kohde on sellainen, että siinä on määräysten mukaan tarvittu palosuojausta. Silloin, kun purku- tai saneeraustyömaan jätemateriaaleja suunnitellaan kierrätettäviksi tai käsiteltäväksi muutoin kuin polttamalla, on syytä selvittää HBCD:n mahdollinen esiintyminen rakenteissa.

Näytteen tulee olla mahdollisimman puhdas ja näytteenoton jälkeen se tulee säilyttää suojattuna esim. muovipussissa. Näytteen tulee olla riittävän iso, vähintään 50 mm\*50 mm\*50 mm kokoinen palanen, mieluummin jopa isompi. Mitä isompi näytepalanen on, sen paremmin ja luotettavammin HBCD-analyysi voidaan tehdä.

## 4.2. XRF-ANALYYSÄATTORI

XRF-analyysäattorilla eli röntgenfluoresenssianalyysäattorilla voidaan tehdä nopeita analyyskejä esim. maaperästä otettujen ympäristönäytteiden metallipitoisuuksien mittaamiseksi. XRF-mittalaitteet kehitettiin alkujaan teollisuuskäyttöön erilaisten metalliseosten metallisuhteiden selvittämiseen, jolloin näytteen metallipitoisuudet ovat suuruusluokaltaan selkeästi isompia kuin maanäytteissä. XRF-mittalaitteisiin on kehitetty sovelluksia erilaisten näytematriisien mittaamiseen, jolloin esimerkiksi ympäristönäytteiden kohdalla puhutaan useimmin alle prosentin pitoisuuksista. XRF-mittalaite voidaan kalibroida myös muille näytematriiseille. Tässä selvityksessä tehdyissä mittauksia käytettiin Tampereen ammattikorkeakoulun omistamaa Niton XL3t GOLDD+ XRF-mittalaitetta (Kuva 4-1). Mittalaite on kalibroitu kuluttajatuotteiden sisältämien metallipitoisuuksien tutkimista varten Holger Hartmann Oy:n toimesta (nk. "toys and consumer goods" kalibrointi). XRF-mittauksen etuna on ettei näyte tuhoudu tai pilaannu mittauksen aikana, vaan se voidaan tarvittaessa käyttää jatkotutkimuksiin, kuten esimerkiksi HBCD-laboratorioanalysiin

XRF-mittalaitteen toiminta perustuu röntgenputkeen. Työturvallisuuden kannalta se on hyvä, sillä laite säteilee ainoastaan silloin kun röntgenputken läpi kulkee jännite. Vanhemmissa XRF-mittalaitteissa käytettiin kiinteitä säteilylähteitä, jolloin laite itsessään säteilee jatkuvasti ja säteilylähteen säteilyn määrä myös muuttuu ajan kuluessa.

Röntgenputkeen perustuvien laitteiden käyttö on tästä syystä turvallisempaa, minkä lisäksi ne ovat myös verrattain pitkäikäisiä.



Kuva 4-1. Bromin mittaamista eristeestä Niton XL3t GOLDD+ XRF-analysaattorilla.

## Mittaus

XRF-mittaus perustuu fluoresenssisäteilyn mittaamiseen, joka syntyy, kun atomiin kohdistetaan röntgensäde ja sen seurauksena atomin sisäkuorelta vapautuu elektroni ja elektroni korvautuu korkeammalta energiatasolta vapautuvalla elektronilla. Atomin tunnistus perustuu jokaiselle aineelle tunnusomaiseen säteilyyn. Näytteessä olevan metallin pitoisuuden mittaus perustuu säteilyn voimakkuuteen.

XRF-mittalaitteen röntgensäde on verrattain pieni ja kapea-alainen keila, mikä käytännössä tarkoittaa sitä, että mitattava osa näytteestä jää pieneksi. Mittaamisessa tämä voidaan ottaa huomioon mittaamalla samasta näytteestä useampi eri kohta ja käyttämällä tulosten keskiarvoa tuloksena. Ympäristönäytteet ovat yleensä heterogeenisempia, jolloin esim. maaperänäytteestä tehtävien mittausten luotettavuutta voidaan parantaa tekemällä useampia mittauksia. Tässä selvityksessä mielenkiinnon kohteena oli erityisesti bromi, jonka esiintymistä mitattiin eristemateriaaleissa. Eristemateriaalien kohdalla näytematriisi on selkeästi homogeenisempää, koska mahdollinen HBCD on sekoitettu eristemateriaalin raaka-aineeseen valmistusvaiheen alussa. Vaikka eristemateriaalit ovat koostumukseltaan homogeenisempia kuin monet muut ympäristönäytteet, päädyttiin selvityksessä tekemään useampi mittaus jokaisesta näytteestä, jotta mahdolliset muut, esim. mittalaitteesta itsestään johtuvat virhelähteet tulevat paremmin esille. Useamman mittauksen tekeminen parantaa myös mittauksen toistettavuutta.

## Työturvallisuus

Työturvallisuudesta on huolehdittava asianmukaisella tavalla ja XRF-mittalaitteen käyttäjällä on oltava riittävä perehdytys laitteen käyttämisen lisäksi säteilyturvallisuuteen liittyvään lainsäädäntöön. Röntgensäteily on syöpävaarallista ja XRF-mittalaitetta käytettäessä on aina noudatettava valmistajan ohjeita.

### 4.3. BROMIN MÄÄRITTÄMINEN EPS- JA XPS-NÄYTTEISTÄ

Eristenäytteestä voidaan tunnistaa HBCD:n esiintyminen suhteellisen nopeasti ja luotettavasti käyttäen indikaattorina HBCD:ssa olevaa bromia (Br). Kartoitus perustuu röntgenfluoresenssin menetelmään (XRF) perustuvaan kenttämittaukseen ja tarvittaessa näytteen uuttamiseen ja uutoksen analyysiin. Tällöin voidaan selvittää vaiheittain

- a) onko näytteessä bromia vai ei (tunnistaminen)
- b) bromin pitoisuuden suuruusluokka (ppm)
- c) varmistetaan asetoniuutolla ja jatkomittauksella, onko kyse HBCD:n sisältämästä bromista vai polymeeripohjaisen palosuoja-aineen sisältämästä bromista (PolyFR) (Liitteet 1 ja 2)

Tällä prosessilla voidaan joko sulkea pois HBCD:n esiintyminen, varmistaa tarve tarkempaan HBCD analyysiin laboratoriossa tai todeta näyte siinä määrin riskimateriaaliksi, että sen käsittelymenetelmä on polttaminen.

### 4.3.1. Mittausten toteutus

Tässä tutkimuksessa selvitettiin bromin esiintymistä erilaisissa EPS- ja XPS-näytteissä. Näytteitä kerättiin saneerattavasta kerrostalokohteesta XPS-eristeistä, kodinkoneiden pakkausmateriaaleista ja rakennusjätteiden jätevirrasta. Tavoitteena oli testata XRF-laitteen (Niton XL3t GOLDD+) ja käytetyn kalibroinnin ("toys and consumer goods") toimivuutta bromin mittaamisessa näytteistä ja samalla kartoittaa bromin esiintymistä eri kohteista otetuissa EPS- ja XPS -näytteissä ja siten HBCD:n potentiaalista esiintymistä materiaaleissa. Niistä näytteistä, joissa bromia esiintyi runsaasti, analysoitiin laboratoriossa HBCD-pitoisuus. Vertailun vuoksi tarkempaan laboratorioanalyysiin otettiin myös niitä näytteitä, missä korkeita bromipitoisuuksia ei havaittu. HBCD -analyysistä laboratoriossa on kirjoitettu tarkemmin kohdassa 4.3.

Näytteitä kerättiin kolmesta eri kategoriasta:

- A. Rakennusjätteiden virta jätteenkäsittelylaitokselta
- B. Satunnainen valikoima erilaisia pakkausmateriaaleja kodinkoneista ja huonekaluista
- C. Kerrostalokiinteistön saneerauskohde Tampereella – eristeiden ja kodinkoneiden pakkausmateriaaleja

#### Näytekattegoria A

Ensimmäinen näytevalikoima kerättiin rakennusjätteen käsittelylaitoksen jätevirrasta. Jätevirran rakennusjätteistä osa oli peräisin purkutyömailta, osa uudisrakennuskohteista. Näiden jätteiden seassa oletettavasti on kuitenkin voinut olla materiaalia ajanjaksolta, jolloin HBCD:a on käytetty palosuoja-aineena. Haasteena näytteiden keräämisessä oli, että ei tiedetty tarkemmin, mistä kohteista

tai kohdasta rakennusta rakenteista jätteet olivat peräisin. Siten ei voitu esimerkiksi varmentaa, olivatko näytteet rakennuksessa kohteista, missä palosuojausta on tarvittu. Tässä kategoriassa esitettiin niitä näytteitä, joissa kartoitusmittauksen mukaan oli korkeita bromipitoisuuksia (useita tuhansia ppm) eli joissa epäiltiin olevan siten HBCD:a.

### Näytekattegoria B

Toinen näytevalikoima käsitti erilaisia kodinkoneiden, viihde-elektroniikan ja huonekalujen pakkauspehmusteita, joko levyinä tai lastuina. Näillä näytteillä haluttiin kartoittaa mahdollista HBCD:n esiintymistä tuontitavaroiden pakkauspehmusteissa.

### Näytekattegoria C

Kolmas näytekattegoria käsitti tamperelaisen kerrostalon rakennus- ja saneeraustyömaan eristemateriaaleista otettuja näytteitä sekä sinne sijoitettujen kodinkoneiden pakkausmateriaalien pehmusteista otettuja näytteitä.

## 4.3.2. Näytteiden käsittely ja analysointi

Kenttämittauksissa, jotka toteutettiin rakennusjätteen käsittelylaitoksella (näytteet A), sekä pakkauspehmusteiden (B) näytteiden mittauksissa käytettiin XRF:n nopeaa 30 sekunnin mittausta (3\*10 s/suodatin), koska kartoitustyön piti tapahtua nopeasti. Jätevirrasta otettiin tarkempaan analyysiin sellaiset näytteet, joista nopealla mittauksella löytyi bromia. Ainoastaan muutamia näytteitä, joissa bromia ei esiintynyt, otettiin tarkempaan analyysiin vertailun vuoksi (Taulukko 4-1).

TAMKin säteilylaboratoriossa näytteet mitattiin uudelleen käyttäen XRF:n mittaustelinettä ja pidemmällä 90 sekunnin mittausajalla (3\*30 s) ja kolmesta eri kohtaa näytettä, jotta saatiin varmistettua kentällä havaittu bromipitoisuus tarkemmin ja selvitettyä onko eri kohdissa näytettä vaihtelua bromipitoisuudessa. Kun näytepala oli tarpeeksi iso, se leikattiin kahtia ja mittaus tehtiin puhtaasta leikkauskohdasta (Kuva 4-2), jotta ulkoinen kontaminaatio ei vaikuttaisi tulokseen. Näytekategorian C näytteet mitattiin ainoastaan laboratoriossa pidemmällä mittausajalla.



Kuva 4-2. XPS-näyte rakennusjätteen jätevirrasta (A9). Näytteessä todettiin korkeita bromipitoisuuksia, jotka laboratorioanalyysissä osoittautuivat olevan HBCD:a.

XRF:llä mitattavan näytteen ei tarvitse olla kovin suuri, pienimmillään riittää noin 50\*50 mm palanen. Sen tulee kuitenkin olla kohteesta hyvin edustava ja pinnaltaan mahdollisimman puhdas. Mitä suurempi näytepalanen on, sen luotettavampia mittauksia

voidaan tehdä, koska suurempi näytepala mahdollistaa bromin mittaamisen useammasta kohdasta näytettä. Lisäksi suuremmasta näytteestä on helpompi tehdä rinnakkaismittauksia, mikäli tarvitaan analysoida HBCD laboratoriossa kaasukromatografisesti, sillä siinä näytteen esikäsittelyssä näyte tuhoutuu.

Näytteen otossa on huolehdittava henkilökohtaisesta suojautumisesta (käsineet, hengityssuojain tarvittaessa, jos näytteet ovat pölyisiä). Lisäksi on varottava mahdollista kontaminaatiota, sillä hankauksen ja pölyämisen seurauksena HBCD:tä voi löytyä pieniä määriä muistakin materiaaleista, joissa niitä ei alun perin ole ollut.

#### 4.3.3. XRF-mittausten tulokset

XRF-mittaus näyttää varsin luotettavasti osoittavan bromin esiintymisen näytteessä jo lyhyelläkin mittausajalla. XRF-mittauksia tehdessä on muistettava, että menetelmä on tarkoitettu käytettäväksi lähinnä esiselvitysten tekemiseen ja suuruusluokan määrittämiseen kentällä. Pidemmällä mittausajalla ja rinnakkaismittauksilla varmennettujen näytteiden bromipitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin lyhyemmällä mittausajalla mitattujen. Näin ollen juuri kenttätyössä, jolloin tulos pitäisi saada nopeasti, voidaan hyvin käyttää lyhyttä mittausaikaa kartoittamaan bromipitoisuutta. Bromin mittaaminen näytteestä HBCD-kartoituksen yhteydessä on kuitenkin vasta todentamisen ensimmäinen vaihe ja tulosta voidaan tulkita lähinnä poissulkevasti. **Lisäksi käytetyn XRF-laitteiston ja sen kalibroinnin tulee olla mitattavalle näyttemateriaalille soveltuvat.** Mikäli näytteessä ei XRF-mittauksen tuloksena ole bromia, siinä ei ole silloin HBCD:a ja materiaali voidaan tarvittaessa kierrättää uudelleen käyttöön. (Taulukko 4-1)

Taulukko 4-1. Eriste- ja pakkausmateriaalien bromipitoisuudet XRF-analyysillä kahdella eri mittausajalla ja vastaava HBCD-pitoisuus mitattuna kaasukromatografisesti. Näytekoodit: A: rakennusjätteiden jätevirta, B=pakkausmateriaalit, C=saneeraus- ja uudisrakennuskohteesta.

| NÄYTE | Kuvaus                                         | Kenttä-<br>mittaus<br>ppm Br 30 s | Laboratorio-<br>mittaus<br>ppm Br 90 s,<br>N=3 | Laboratorio-<br>mittaus<br>Br 90 s , SE,<br>N=3 | Laboratorio-<br>analyysi<br>ppm HBCD |
|-------|------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------|
| A1    | Valkoinen EPS                                  | 194                               | 670                                            | 59                                              | ei havaittu                          |
| A2    | Kova vaaleanpunainen eristys-<br>vaahto        | 2261                              | 2627                                           | 110                                             | 3200.0                               |
| A3    | Harmaa EPS                                     | 7197                              | 6266                                           | 322                                             | ei havaittu                          |
| A4    | Harmaa EPS                                     | 5759                              | 6682                                           | 299                                             | ei havaittu                          |
| A5    | Harmaa EPS, pieni raekoko                      | 6513                              | 7415                                           | 173                                             | ei havaittu                          |
| A6    | Harmaa EPS                                     | 0                                 | 0                                              | 31                                              | ei havaittu                          |
| A7    | Harmaa EPS                                     | 724                               | 302                                            | 43                                              | ei havaittu                          |
| A8    | Harmaa EPS, pieni raekoko                      | 7020                              | 6699                                           | 279                                             | –                                    |
| A9    | Vaaleansininen XPS                             | 10900                             | 9456                                           | 298                                             | 15000                                |
| B1    | Kiinalaisen koriste-esineen<br>pakkauspehmuste | 0                                 | 0                                              | 66                                              | ei havaittu                          |
| B2    | Sohvan rakenteiden<br>pakkauspehmuste          | 3467                              | 3265                                           | 164                                             | –                                    |
| B3    | Kelloradion pakkauspehmuste                    | 0                                 | 0                                              | 22                                              | –                                    |
| B4    | Pakkauslastu, tiivis                           | 77                                | 401                                            | 75                                              | –                                    |
| B5    | Pakkauslastu, huokoinen                        | 0                                 | 0                                              | 33                                              | –                                    |
| B6    | Pakkauslastu, keltainen                        | 89                                | 440                                            | 77                                              | –                                    |
| B7    | Television<br>pakkauspehmuste                  | 0                                 | 0                                              | 42                                              | ei havaittu                          |
| C1    | Keltainen XPS                                  | ei mitattu                        | 0                                              | 16                                              | ei havaittu                          |
| C2    | Astianpesukoneen<br>pakkauspehmuste            | ei mitattu                        | 179                                            | 26                                              | –                                    |
| C3    | Jääkaapin<br>pakkauspehmuste                   | ei mitattu                        | 0                                              | 69                                              | –                                    |

| NÄYTE | Kuvaus                                         | Kenttä-<br>mittaus<br>ppm Br 30 s | Laboratorio-<br>mittaus<br>ppm Br 90 s,<br>N=3 | Laboratorio-<br>mittaus<br>Br 90 s , SE,<br>N=3 | Laboratorio-<br>analyysi<br>ppm HBCD |
|-------|------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------|
| C4    | Lieden<br>pakkauspehmuste                      | ei mitattu                        | 33                                             | 25                                              | —                                    |
| C5    | Astianpesukoneen<br>pakkauspehmuste            | ei mitattu                        | 0                                              | 29                                              | —                                    |
| C6    | Jääkaapin pakkauspehmuste,<br>(Unkari)         | ei mitattu                        | 0                                              | 32                                              | —                                    |
| C7    | Mikroaaltouunin<br>pakkauspehmuste, (UK)       | ei mitattu                        | 0                                              | 29                                              | —                                    |
| C8    | Lieden pakkauspehmuste,<br>(Saksa)             | ei mitattu                        | 0                                              | 32                                              | —                                    |
| C9    | Induktiolieden pakkauspehmuste<br>(Saksa)      | ei mitattu                        | 0                                              | 57                                              | —                                    |
| C10   | Jääkaapin pakkauspehmuste                      | ei mitattu                        | 0                                              | 72                                              | —                                    |
| C11   | Pyykinpesukoneen<br>pakkauspehmuste            | ei mitattu                        | 0                                              | 32                                              | —                                    |
| C12   | Induktiolieden pakkauspehmuste<br>(Saksa)      | ei mitattu                        | 0                                              | 31                                              | —                                    |
| C13   | Eriste                                         | ei mitattu                        | 261                                            | 42                                              | ei havaittu                          |
| C14   | Alapohjaeriste, harmaa                         | ei mitattu                        | 50                                             | 16                                              | ei havaittu                          |
| C15   | Alapohjaeriste, uusi<br>rakennustyömaa, harmaa | ei mitattu                        | 7845                                           | 290                                             | ei havaittu                          |
| C16   | Television pakkauspehmuste<br>(Unkari)         | ei mitattu                        | 0                                              | 122                                             | —                                    |
| C17   | Alapohjaeriste, uusi<br>rakennustyömaa, harmaa | ei mitattu                        | 7372                                           | 308                                             | ei havaittu                          |
| C18   | Sokkeli, EPS, uusi<br>rakennustyömaa           | ei mitattu                        | 3215                                           | 171                                             | ei havaittu                          |
| C19   | Alapohjaeriste, harmaa                         | ei mitattu                        | 7178                                           | 279                                             | 150-300                              |
| C20   | Alapohjaeriste, sokkeli                        | ei mitattu                        | 5902                                           | 246                                             | —                                    |

#### 4.3.4. HBCD:n tunnistaminen EPS- ja XPS-näytteistä asetoniuutolla

Mikäli näytteessä on XRF-mittauksen tuloksena bromia merkittäviä määriä, silloin on perusteltu epäily olemassa, että se voi sisältää HBCD:a. Tämä voidaan varmistaa ja haluttaessa tutkia tarkemmin uuttamalla näytepalanen asetoniin ja mittaamalla bromi asetoniliuoksesta. Mikäli näytteessä on HBCD:a, se uuttuu asetoniliuokseen ja bromi voidaan mitata silloin liuoksesta XRF:lla tarkoitukseen soveltuvan koeputken läpi. Koska HBCD ei ole kemiallisesti sidoksissa eristemateriaalin kanssa, se liukenee asetoniin uuton yhteydessä, mutta uudet, HBCD:n korvaavat palonestoaineet eivät. Kun bromin määrä mitataan asetoniuuton jälkeen supernatantista, on mahdollista arvioida, voiko näytteen sisältämä bromi olla peräisin HBCD:sta. Mikäli näytteessä oleva palosuoja-aine on polymeeripohjainen (PolyFR), se saostuu asetonista erilleen, eikä bromia tällöin havaita supernatantissa (asetoniuutoksessa). Tarkemmat ohjeet, ja prosessikaavio analyysin tekemiseen on esitetty liitteissä 1 ja 2. Tämäkin menetelmä toimii siis poissulkevasti. Mikäli tämän menetelmän perusteella epäillään näytteessä olevan HBCD:a, sen esiintyminen voidaan vielä varmentaa ja kvantitoida HBCD-analyysillä laboratoriossa esimerkiksi kohdassa 4.3.2 kerrotulla tavalla. On muistettava, että XRF-mittaus on menetelmänä kartoittava ja näin ollen sen mittaustulosten virhemarginaali on iso. Lisäksi tehtyjen mittausten perusteella näyttää siltä, että mikäli näytteen bromipitoisuus XRF-analyysin perusteella on suuruusluokassa enintään satoja miljoonasosia (ppm), kyse mahdollisesti on ristikontaminaatiosta, eikä bromi välttämättä ole peräisin itse näytteestä. Mikäli mitattu bromipitoisuus on suuruusluokkana useita tuhansia miljoonasosia (ppm), on perusteltua varmistaa laboratorioanalyysillä, onko kyseessä nimenomaan HBCD.

HBCD:n luovuttaminen markkinoille on kielletty, mikäli sen pitoisuus materiaalissa ylittää 100 mg/kg (EU Komissio, 2016), joten periaatteessa sen tunnistaminen ja pitoisuuden suuruusluokan määrittäminen riittävät päätöksentekoon siitä, miten materiaali tulisi jatkokäsitellä. Suoralla XRF-mittauksella voidaan katsoa kierrätyskelpoisiksi sellaiset näytteet, joissa ei esiinny lainkaan bromia – tällöin ne eivät voi sisältää HBCD:akaan. Jos puolestaan on havaittu näytekappaleen sisältävän bromia, voidaan vielä tehdä asetoniuutto bromin lähteen arvioimiseksi ennen tarkempia laboratorioanalyysyjä.

Asetoniuutto tehdään liuottamalla 2 g eristemateriaalia noin 6 ml:aan (n. 5 g) asetonia asetoninkestävässä polypropyleeniastiassa (esimerkiksi pakastusrasia tai muovipurkki, tilavuudeltaan esim. 200–300 ml). Eristemateriaali sulaa tiheäksi geelimäiseksi massaksi astian pohjalle, minkä jälkeen asetoni kaadetaan korkilliseen 10 ml:n polypropyleeniputkeen. XRF-mittaus tehdään putken seinämän läpi. Koska mittaus tehdään näytteen sijaan uutoksesta ja PP-seinämän läpi, mitattu tulos ei ole luettavissa sellaisenaan. Uutossa käytetty asetoni laimentaa näytteen pitoisuutta kertoimella 3,5. Myös muoviputken ominaisuudet vaikuttavat mittaustulokseen taulukon 4-2 tietojen perusteella määritetyn kertoimen mukaisesti. Vertailun vuoksi todettakoon, että Schlummer ym. (2015) tekemien mittausten kerroin oli sama, kuin Taulukossa 4-2 eli 0,64. On kuitenkin muistettava, että kertoimen suuruus riippuu käytetyn mittausputken laadusta ja paksuudesta. Näin ollen kerroin olisi hyvä määrittää tarvittaessa tapauskohtaisesti. Menetelmä sinällään on todettu erittäin luotettavaksi ja tarkaksi kartoituskeinoksi määrittää HBCD:n esiintyminen EPS- tai XPS-näytteistä (Schlummer ym., 2015).

Supernatantista tehdyn XRF-mittauksen perusteella on siis mahdollista alustavasti arvioida HBCD:n määrää näytteessä ottamalla huomioon bromin osuus HBCD:sta, asetonin lisäämisestä johtuva laimentuminen, sekä muoviputkelle mitattu kerroin. Tuloksen tarkkuus ei vastaa kaasukromatografisten mittausten tuloksia, mutta antaa käsityksen siitä, kannattaako mitattua eristysmateriaalia lähettää tarkempihin analyysihin ja miten näytemateriaalia tulisi jatkokäsitellä.

Taulukko 4-2. Bromin mittaus XRF:llä asetoniin uutetusta HBCD:sta PP-putkessa. Mittaukset on tehty Niton XL3t GOLDD+ XRF-analysaattorilla.

| Standardit:<br>bromin määrä<br>HBCD:ssa,<br>ppm | Mittaus 1 | Mittaus 2 | Mittaus 3 | ± N=3 | Kolmen<br>mittauksen<br>keskiarvo | Muovi-<br>putkelle<br>laskettu<br>kerroin |
|-------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
| 100                                             | 52        | 50        | 49        | 3     | 50,3                              | 0,50                                      |
| 200                                             | 135       | 151       | 136       | 4     | 140,7                             | 0,70                                      |
| 500                                             | 312       | 303       | 313       | 6     | 309,3                             | 0,62                                      |
| 800                                             | 566       | 537       | 568       | 8     | 557,0                             | 0,70                                      |
| 1000                                            | 680       | 682       | 711       | 9     | 691,0                             | 0,69                                      |
|                                                 |           |           |           |       |                                   | 0,64                                      |

Näytteen HBCD-pitoisuus voidaan laskea kertomalla asetoniuuton supernatantin bromipitoisuus näytteen ja asetonin kokonaismassalla ja jakamalla tulos näytteen massalla ja bromin molekyylimassan osuudella HBCD:n molekyylimassasta (Kaava 1). Laskennallisen HBCD-pitoisuuden on todettu olevan varsin lähellä mitattua HBCD-pitoisuutta, joten se tulos antaa myös hyvin perusteita näytteen HBCD:n esiintymisestä ja pitoisuudesta (Schlummer ym., 2015).



$$C_{\text{HBCDD, näyte}} = C_{\text{Br,s}} * m_{\text{T}} / (0,75 * M_{\text{näyte}}) \quad (1)$$

$C_{\text{HBCDD, näyte}}$  = HBCD:n pitoisuus näytteessä

$C_{\text{Br,s}}$  = bromin pitoisuus supernatantissa (asetoni)

$m_{\text{T}}$  = näytteen ja asetonin kokonaismassa (g) (tässä 7 g)

$m_{\text{näyte}}$  = näytteen massa (2 g)

0,75 = M(Br) / M(HBCD) – bromin ja HBCD:n molekyylimassojen suhde

Jäljempänä kappaleessa 4.4. HBCD ja bromianalyysit eri materiaaleista – määritysmenetelmien vertailu on esitetään materiaalien analyyseistä eri tavoin ja pohditaan niiden luotettavuutta ja merkitystä HBCD analyysissä.

## 4.4 HBCD:N ANALYSOINTI KAASUKROMATOGRAFISESTI LABORATORIOSSA

Tässä hankkeessa testattiin ja osittain validoitiin HBCD:n analyysi laboratoriossa käyttäen kaasukromatografia liekki-ionisaatiodektektorilla (GC-FID). Laboratorioanalyysin kehittämisen ja testaamisen tavoitteena oli riittävän tarkka analyysimenetelmä HBCD:n todentamiseen, sillä esimerkiksi rakennusjätteen osalta riittävä tieto on, onko näytteessä HBCD:a ja että kyse on nimenomaan näytteen sisältämästä HBCD:sta – ei ulkoisesta kontaminaatiosta.

### 4.4.1 HBCD:n analyysimenetelmän kehittäminen

Analyysilaitteeksi valittiin kaasukromatografi liekki-ionisaatiodektektorilla, GC-FID. Menetelmän kehityksessä etsittiin HBCD:n analysointiin sopiva GC-kapillaarikolonne, selvitettiin sopivat lai-

teparametrit ja kehitettiin näytteenkäsittelyä näytteiden saattamiseksi analysoitavaan muotoon. Analyysimenetelmä kehitettiin kaasukromatografille, joka soveltuu HBCD:n kvantitatiiviseen määrittelyyn EPS- ja XPS-polystyreenijätteelle. Kaasukromatografi soveltuu hajoamatta höyrystyvien yhdisteiden analytiikkaan (Jaarinen & Niiranen, 2005). HBCD:tä analysoitaessa, isomeerit alkavat muuttua toisikseen ja hajota jo ennen sen kiehumispistettä. Isomeerejä ei myöskään voida tämän vuoksi erottaa toisistaan. (Köppen, ym., 2008)

HBCD:n eri diastereomeerit vaikeuttavat aineen analysointia, sillä ne ovat fysiokemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisia. Kun lämpötila nousee yli 150 °C, alkavat eri diastereomeerit ja niiden enantiomeerit muuttua toisikseen niin kutsutun termisen isomeraation kautta. Tästä syystä kaasukromatografilla eri isomeerejä ei voida erottaa toisistaan, vaan siihen tarvitaan korkean erotuskyvyn nestekromatografi. Kun lämpötila nousee yli 200 °C, alkaa HBCD-molekyyli hajota. (Köppen, ym., 2008)

Tarkoituksena on HBCD:n kokonaispitoisuuden määrittäminen, jolloin eri isomeerejä ei tarvitse erottaa toisistaan. Kaasukromatografi-liekki-ionisaatiodetektor (GC-FID) on verrattain vaivaton analyysityökalu, ja tutkittavat pitoisuudet korkeita, tehtiin analyysimenetelmän kehitys tälle laitteelle. GC-FID:n soveltuvuudesta HBCD:n analysointiin polystyreenistä löytyi ohje, jonka pohjalta analyysimenetelmää kehitettiin (Cefic & Plastics Europe, 2015).

Kaasukromatografiassa näytteet kulkevat höyrystyneinä liikuvan faasin eli kantajakaasun mukana kapillaareissa, joiden sisäpinnalla on ohut nestemäinen pysyvä faasi. Aineiden erottuminen perustuu niiden höyrynpaineisiin sekä liukoisuuteen pysyvään

faasiin. Analyysissä näyte syötetään kaasutiiviin septumin läpi injektoriin, jossa näyte höyrystyy. Injektorista näyte menee kantajakaasun mukana kolonniin ja sen läpi detektorille. Kolonnin lämpötilaa voidaan säädellä ajon aikana, mikä on oleellista erottumisen kannalta. (Jaarinen & Niiranen, 2005)

Liekki-ionisaatiodetektorissa (FID) näyte palaa vety-ilmaseoksessa muodostaen elektroneja. Elektronit aikaansaavat sähkövirran, joka muutetaan signaaliksi. FID on yleisdetektori, joka on lineaarinen laajalla alueella ja herkkä useimmille hiilivedyille. (Harris, 2010)

HBCD on syklinen halogenoitu hiilivety, mikä tekee siitä hyvin poolittoman. Poolittomien yhdisteiden erottumiseen sopivat polydimetyylisiloksaanikolonnit, jotka erottavat yhdisteet kiehumispisteiden mukaan. Polydimetyylisiloksaanifaasia voidaan muunnella korvaamalla osa metyyliryhmistä esimerkiksi fenyyli- tai vinyyliryhmillä, jolloin lähes saman kiehumispisteen omaavien yhdisteiden erottaminen paranee. (Jaarinen & Niiranen, 2005)

## Mittauslaitteisto

Työssä käytetty GC-FID-laitteisto oli Agilent Technologies 7820A. Kantajakaasuna käytettiin heliumia. FID-asetukset pidettiin työn ajan laboratorion ohjeistuksen mukaisina, lämpötila 300 °C, virtaus 30 ml/min heliumille ja vedylle sekä 400 ml/min ilmalle. Käytetty laitteisto on kuvassa 4-3.





Kuva 4-3. GC-FID Agilent Technologies 7820A.

HBCD:n määrittämiseen käytettiin sisäisen standardin menetelmää, missä tutkittavan analyytin (HBCD) ja sisäiseksi standardiksi lisätyn toisen aineen (heksadekaani) kromatogrammin piikkien pinta-ala esitetään mitattavan aineen pitoisuuden funktiona.

## Reagenssit ja liuokset

Työssä käytetyt liuottimet löytyivät laboratoriosta, mutta HBCD-standardeihin tarvittava puhdas HBCD tilattiin Sigma-Alrich:lta. Kun otettiin huomioon työn tarkoitus ja mahdollinen runsas kulutus, päätettiin tilata 95 % puhdasta HBCD:tä, joka oli selvästi standardipuhdasta edullisempaa. Käytetyt reagenssit ja liuottimet ovat taulukossa 4-3.

Taulukko 4-3. HBCD analyysissä käytetyt liuottimet ja reagenssit

| Aine            | Valmistaja    | Puhtausaste (%) | Käyttö             |
|-----------------|---------------|-----------------|--------------------|
| dikloorimetaani | Merck         | 99,8            | liuotin            |
| kloroformi      | Merck         | 99,8            | liuotin            |
| HBCD            | Sigma-Aldrich | 95              | standardi          |
| heksadekaani    | Fluka         | 98              | sisäinen standardi |
| Isopropanoli    | Merck         | 99,5            | saostus            |

## HBCD-standardiliuosten valmistus

Standardiliuoksia ja näytteitä varten valmistettiin sisäisen standardin (ISTD, internal standard) sisältävä liuos. Tätä varten valmistettiin ensin noin 8000 mg/l ISTD-kantaliuos punnitsemalla heksadekaania noin 200 mg suoraan mittalasiin ja laimennettiin 25 ml:ksi dikloorimetaanilla. Tästä kantaliuoksesta laimennettiin noin 80 mg/l ISTD-liuos. Tähän pitoisuuteen päädyttiin vertaamalla analysoitujen standardien heksadekaanipiikkien pinta-aloja HBCD-piikkien pinta-aloihin. Heksadekaani antoi huomattavasti suuremmat piikkien pinta-alat kuin HBCD vastaavalla pitoisuu-

della. ISTD-piikki haluttiin kuitenkin pitää riittävän korkeana, jotteivat sen kanssa samoihin aikoihin detektorille tulevat epäpuhtaudet vaikuttaneet liikaa piikin alaan.

Standardeja varten valmistettiin 1000 mg/l HBCD-käyttöliuos liuottamalla 100 mg kiinteää HBCD-jauhetta 100 ml ISTD-liuosta. HBCD liukeni dikloorimetaaniin ja kloroformiin hyvin mutta hitaasti. Näistä dikloorimetaania päätettiin käyttää jatkossa sen vähäisempien terveyshaittojen vuoksi. HBCD-käyttöliuoksesta valmistettiin taulukon 4-4 mukaisesti viisi standardia. Kaikki laimennokset tehtiin ISTD-liuoksella, jolloin heksadekaanipitoisuus pysyi aina vakiona. Standardit valmistettiin 25 ml mittapulloihin haitallisen dikloorimetaanijätteen minimoimiseksi.

Taulukko 4-4. HBCD analyysin menetelmänkehityksessä käytetyt standardiliuokset

| Standardi | c<br>(mg/l) | V<br>(ml) |
|-----------|-------------|-----------|
| St 1      | 20          | 25        |
| St 2      | 40          | 25        |
| St 3      | 100         | 25        |
| St 4      | 200         | 25        |
| St 5      | 400         | 25        |

## Näytteet ja näytteenkäsittelyprosessi

Käytettävissä oli kiinteitä EPS- ja XPS-näytteitä, jotka oli kerätty rakennustyömailta sekä teollisuuden jätevirrasta. Lisäksi näytteiksi kerättiin elektroniikan sekä kemikaalilähetysten pakkausmateriaaleja laboratoriosta ja sen lähiympäristöstä. Kuvassa 4-2 on esimerkki HBCD:tä sisältävästä XPS-näytteestä.

Analyysinäytteet valmistettiin leikkaamalla EPS- tai XPS-näytteestä pieniä palasia välttämällä hiekan ja muiden epäpuhtauksien mukaan pääsemistä. Palasia punnittiin 500 mg suoraan korkilliseen Erlenmeyer-kolviin. Kolviin laitettiin magneettisekoitus, ja lisättiin 5 ml ISTD-liuosta pitäen korkkia mahdollisimman vähän aikaa auki haihtumisen vähentämiseksi. Kiinteän näytteen annettiin liueta noin 5–10 minuuttia, jonka jälkeen kolviin lisättiin hitaasti 10 ml isopropanolia. Isopropanoli saosti pois polystyreenin, joka kerääntyi isopropanolia lisätessä hiljalleen palloksi. Sekoitus lopetettiin ja näytteen annettiin seistä muutama minuutti, jonka jälkeen pinnalta pipetoitiin analysoitava näyte kromatografian näytepulloon.

Isopropanolin lisääminen kasvatti näyteliuoksen kokonaispitoisuutta teoriassa kolminkertaiseksi. Käytännössä isopropanolin ja dikloorimetaanin seos tuskin käyttäytyy ideaalisesti ja lopputuloksena oli vähemmän kuin 15 ml. Lisättiinpä liuokseen mikä tahansa määrä isopropanolia, säilyi HBCD:n ja ISTD:n pitoisuuksien suhde samana. Koska määritykset tehtiin suhteellisten vasteiden perusteella, voitiin tilavuuden muuttuminen jättää huomiotta kiinteän näytteen pitoisuutta laskiessa.

Kokeissa havaittiin, että näytteiden altistuessa pidempiä aikoja valolle ja lämmölle HBCD-pitoisuudet laskivat suhteessa ISTD-pitoisuuteen. Pääteltiin HBCD:n alkaneen hajota, saostua tai absorboitua näytepullon lasipintaan. Asiaa ei lähdetty tutkimaan tässä tutkimuksessa tarkemmin. Pääteltiin, että HBCD-näytteiden vaativan kylmäsäilytyksen ja mahdollisimman nopean analyysin valmistamisen jälkeen.

Taulukko 4-5. Kuuden näytteen saostamiseen käytetty isopropanolimäärä VIPA, niitä vastaavat HBCD- ja ISTD-piikkien alat sekä näiden suhteet.

| Näyte  | VIPA (ml) | AHBCD | AISTD  | AHBCD/AISTD |
|--------|-----------|-------|--------|-------------|
| N1     | 10        | 180,5 | 1609,4 | 0,112       |
| N2     | 15        | 137,6 | 1191,3 | 0,116       |
| N3     | 20        | 92,3  | 930,1  | 0,099       |
| A9 1*) | 5         | 636,3 | 2281,8 | 0,279       |
| A9 2*) | 10        | 481,8 | 1482,1 | 0,325       |
| A9 3*) | 15        | 456,2 | 1127,7 | 0,405       |

\*) Taulukko 4-1. Näyte A9

#### 4.4.2. HBCD:N ANALYYSIN SUORITUSOHJE

Heksabromisyklododekaanin (HBCD) määrittäminen EPS- ja XPS-materiaaleista GC-FID-laitteella (Taulukko 4-6).

Työssä käytettävien aineiden käyttöturvatiedotteet on syytä lukea ennen aloittamista. Liuosten valmistus ja säilytys tehdään vetokaapissa. Reagenssien sekä liuosten käsittelyssä on käytettävä asianmukaisia suojavarusteita ja jätteet on kerättävä niitä varten oleviin suljettaviin jäteastioihin.

Valmistele kaasukromatografi paahtamalla ja säätämällä asetukset taulukon 14 mukaisiksi. Kolonniksi käyvät HP-1, HP-5 tai vastaava jonka pituus on 30 m, sisähalkaisija 0,32 mm ja pysyvän faasin paksuus 0,25 µm.

Taulukko 4-6. Kaasukromatografian (GC-FID) asetukset HBCD analyysissä.

| Parametri           | Asetusarvo                                                                                                       |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| lämpötila, injektor | 225 °C                                                                                                           |
| lämpötila, uuni     | alku: 100 °C,<br>10 °C/min → 190 °C<br>20 °C/min → 250 °C<br>5 °C/min → 280 °C<br>60 °C/min → 320 °C, pito 1 min |
| lämpötila, FID      | 300 °C                                                                                                           |
| injektio            | 1 µl, splitless                                                                                                  |
| kantajakaasu        | He, vakiovirtaus 6 ml/min                                                                                        |

1. Valmista ISTD-kantaliuos heksadekaanista punnitsemalla noin 200 mg ja laimentamalla 25 ml dikloorimetaania. Laimenna tästä 50–100 mg/l käyttöliuos ja laske tarkka pitoisuus.
2. Valmista kiinteästä HBCD:stä 20, 40, 100, 200 ja 400 mg/l standardit ISTD-käyttöliuokseen.
3. Valmista näyte punnitsemalla noin 0,5 g EPS- tai XPS-muovia ja liuota se 5 ml ISTD-käyttöliuosta varovasti sekoittaen käsin tai magneettisekoittajalla.
4. Kun näyte on liuennut noin 10 minuuttia, lisää hiljalleen samalla sekoittaen 10 ml isopropanolia.
5. Siirrä ruiskulla teflonsuodattimen läpi näyte kromatografian näytepulloon.
6. Analysoi standardit laimeimmasta väkevimpään ja sen jälkeen näytteet ajomenetelmän mukaisesti.

7. Käytä standardisuoran piirtämisessä sisäisen standardin menetelmää. Sisäisenä standardina toimii heksadekaani.
8. Splitless-injektion vuoksi on suositeltavaa suorittaa analyysisarjojen välissä pesuajo liuottimella, esimerkiksi heksaanilla.

Näytteen HBCD-pitoisuus  $C_{\text{HBCD}}$  voidaan laskea kaavan 2 mukaisesti.

$$C_{\text{HBCD}} = (c_{\text{näyte}} * V_{\text{näyte}}) / m_{\text{näyte}} \quad (2)$$

$c_{\text{näyte}}$  = näyteliuoksen mitattu HBCD-pitoisuus (mg/l)

$V_{\text{näyte}}$  = liuottamiseen käytetyn ISTD-liuoksen tilavuus (l)

$m_{\text{näyte}}$  = liuotetun näytemateriaalin massa (kg).

#### 4.4.3. Kaasukromatografisten mittausten tulokset ja menetelmän arviointi

Kehitetty kaasukromatografinen HBCD-analyysimenetelmä todettiin osittaisen validoinnin perusteella toimivaksi vaaditulla tarkkuudella. Kemiallisen mittaussuomenetelmän validointi on menettely, jolla osoitetaan analyyttisen menetelmän sopivuus aiotuun käyttötarkoitukseen (Edher, 2005). Täydellistä validointia ei voitu tehdä, sillä vertailumateriaalia tai -menetelmää ei ollut saatavilla. Ongelmia tuotti myös se, että valtavasta rakennuksilta ja jätevirrasta kerätystä näytemäärästä löytyi hyvin vähän HBCD:tä sisältäviä näytteitä, jolloin näytteenkäsittelyä ei voitu tutkia riittävän perusteellisesti. Kun sopiva näytemateriaali loppui, jäljiteltiin näytteitä itsevalmistetulla näyteliuoksella, jossa puhtaaksi todettua polystyreeniä liuotettiin ISTD-liuoksen sijaan standardiliuokseen, joka sisälsi tunnetun määrän HBCD:tä ja ISTD:tä. Näytteiden HBCD saattoi olla isomeerikoostumukseltaan erilaista kuin standardireagenssi, jolloin isomeerien erilaiset vasteet suhteessa pitoisuuteen aiheuttavat epävarmuutta tuloksiin.

Työtä varten valittiin analyysilaitteeksi GC-FID, vaikkei se lähteiden mukaan ollut paras mahdollinen valinta HBCD:n määrittämiseen, koska eri stereoisomeerien erottaminen ei onnistu. Tarkoituksena oli kuitenkin selvittää, sisältääkö EPS- ja XPS-eristejäte HBCD:tä yli 1000 mg/kg, jolloin eri isomeerejä ei haluttu erottaa toisistaan, eikä korkeimpaan mahdolliseen tarkkuuteen pyrkiminen ollut tarpeellista.

Työn tuloksena kehitettiin menetelmä, joka oli verrattain yksinkertainen standardien, näytteenkäsittelyn sekä mittausprosessin suhteen. HBCD:n GC-FID:ltä saatu vaste pitoisuuden funktiona oli lineaarinen suurimpaan kokeiltuun pitoisuuteen ja mittausalue oli laaja. Menetelmälle arvioitiin määritysrajaksi 200 mg/kg ja virherajaksi 13 %. Analysoidut näytteet oli kerätty eri rakennustyömailta ja teollisuuden jätevirrasta. Näistä vain kahdesta löytyi 1000 mg/kg raja-arvon ylittävät pitoisuudet ja yhdessä HBCD:a oli alle määritysrajan.

Keskeinen haaste oli näytteen riittävyys. Näytteen tulee olla riittävän iso, jotta analyysi voidaan tehdä luotettavasti. Lisäksi menetelmän validointia ei voitu tässä yhteydessä tehdä kunnolla, koska käytössä ei ollut tunnettua näytettä, jonka HBCD-pitoisuus olisi tiedossa. Validointia varten tarvitaan vertailumateriaalia, missä HBCD-pitoisuus on tunnettu. Tämän vuoksi kaikkia haluttuja testejä menetelmän tarkastelun yhteydessä ei voitu suorittaa. Näytteenkäsittely polystyreenin sähköisyyden ja pienen liuotustilavuuden vuoksi aiheutti myös ongelmia.

Saatujen tulosten pohjalta tiedetään, että kaasukromatografialla voidaan analysoida suhteellisen vaivattomasti polystyreenin HBCD-pitoisuus kohtuullisella tarkkuudella. Tarkkuus on myös riittävä HBCD:n osoittamiseksi näytteestä silloin kun absoluuttiseen pitoisuuden oikeellisuuteen ei ole tarvetta, vaan riittää että

tiedetään, onko näytteessä HBCD:a vai ei. Näytteenkäsittelyn eri mahdollisuuksia ja HBCD-liuosten säilyvyyttä olisi myös voitu tutkia tarkemmin. Lisäselvitykset ovat tarpeen tulosten pätevyyden osoittamiseksi, sillä saannon, tarkkuuden ja mittausepävarmuuden tarkempi määrittäminen vaativat kokeita vertailunäytteillä, joiden tarkat pitoisuudet tunnetaan.

#### 4.5. HBCD JA BROMIANALYYSIT ERI MATERIAALEISTA – MÄÄRITYSMENETELMIEN VERTAILU

Edellisissä kappaleissa analysoituja näytteitä, sekä muutamia muita ennakkotietojemme mukaan varmuudella HBCD:a sisältäviä EPS ja XPS -näytteitä vertailtiin eri mittausmenetelmillä. Näytteistä mitattiin bromi suoraan XRF-analysaattorilla. Lisäksi tehtiin asetoniuutto ja mitattiin bromi, sekä uutoksesta, että saostuneesta geelimäisestä eristeestä (myöhemmin geeli). Asetoniuutoksesta mitatun bromin määrän perusteella laskettiin odotettu HBCD-pitoisuus Schlummer ym. (2015) esitetyllä tavalla. Lisäksi näytteistä analysoitiin HBCD joko kaasukromatografisesti (Sandqvist, 2018) ja neljästä näytteestä tehtiin lisäksi vertaileva analyysi palvelututkimuksena GC-MS-MS -menetelmällä (Eurofins Testing Finland Oy). Taulukossa 4-7 on esitetty vertailumittausten tulokset.

Tulokset vahvistavat aiemmat johtopäätökset siitä, että menetelmänä bromin mittaaminen asetoniin uutetun näytteen supernatantista korreloi hyvin näytteen HBCD-pitoisuuden kanssa. Tämä voisi toimia hyvin myös kenttäolosuhteissa vastaavalla tavalla, kuin tällä hetkellä tehdään esimerkiksi pilaantuneiden maiden kokonaishiilivetymittausten osalta kunnostustyömailla. Schlummer ym. (2015) tutkimuksen mukaan asetoniin liuenneen HBCD:n bromipitoisuudesta voidaan suuntaa antavasti laskea HBCD:n määrä eristemateriaalissa, mikäli bromipitoisuuden jakautumis-

kerroin supernatantin ja geelin välillä on noin 1, ja mikäli kaikki liuennut bromi on peräisin HBCD:sta. Jakautumiskerroin kuvastaa sitä, kuinka suuri osuus mitattavasta aineesta on liuotettavissa ennen kuin seos saavuttaa tasapainotilan. Osa näytteen HBCD:sta liukenee asetoniin, osa jää polymeerigeeliin.

Kerroin  $K_{s,geeli}$  lasketaan kaavan 3 mukaisesti.

$$K_{s,geeli} = c_{Br,s} / c_{Br,geeli} \quad (3) \text{ jossa}$$

$K_{s,geeli}$  = bromin jakautumiskerroin supernatantin ja geelin välillä

$c_{Br,s}$  = XRF:llä mitattu bromin määrä supernatantissa, kun asetonin laimennusvaikutus (3,5) ja polypropyleeniputken vaimennusvaikutus (tässä 0,64) on huomioitu (Taulukko 4-2).

$c_{Br,geeli}$  = XRF:llä mitattu bromin määrä polymeerigeelissä

Taulukossa 4-7 on esitetty  $K_{s,geeli}$  -kerroin laskettuna esimerkinäytteistä. Tässä tutkimuksessa kerroin oli yli yhden silloin, kun kyse oli HBCD:a sisältävästä näytteestä. Poikkeuksena tästä olivat rakennuseriste ja säkkituolin pehmuste -näytteet, joissa kuitenkin varmuudella tiedettiin olevan HBCD:a. Tässä tutkimuksessa kerroin oli pääsääntöisesti suurempi kuin Schlummerin ym. (2015) tutkimuksessa, mikä voi johtua esimerkiksi siitä, että käytety XRF-analysaattorit ja kalibroinnit, mittausputket tai uuttoprosessin olosuhteet olivat erilaisia. Joka tapauksessa, mikäli kerroin on selvästi pienempi, lähellä nollaa, kyse ei ole HBCD:a sisältävästä näytteestä. Tämä vahvistettiin HBCD-analyysillä sekä GC-FID menetelmällä, että GC-MS-MS -menetelmällä. Niissä näytteissä, missä ei asetoniuuton tai  $K_{s,geeli}$  -kertoimen perusteella oletettu olevan HBCD:a, sitä ei myöskään löytynyt laboratorioanalyysissä. Vastaavasti näytteissä, missä bromin mittaukset XRF:lla asetoniuutosta osoittivat näytteen sisältävän HBCD:a, sitä löytyi myös HBCD-analyysissä molemmilla menetelmillä (harmaa EPS, muotti, Taulukko 4-7).

Taulukko 4-7. EPS- ja XPS-näytteiden bromi- ja HBCD-pitoisuudet eri menetelmillä määritettynä (Schlummer ym., 2015).

| Näytteen kuvaus                                                      | Br ppm, XRF näytteestä suoraan | Br ppm, XRF supernatantti (asetoniuutto) | Br ppm, XRF, geeli | Br jakautumiskerroin, K s,geeli*) | HBCD laskettu ppm **) | HBCD ppm, GC-FID | HBCD ppm GC-MS-MS | Johtopäätös        |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| Vaaleanpunainen XPS jätevirrasta<br>Vaaleanpunainen XPS jätevirrasta | 2627 ± 110                     | 588 ± 7                                  | 2122 ± 39          | 1,5                               | 4290 ± 51             | ei mitattu       | ei mitattu        | Näytteessä on HBCD |
| Vaaleansininen XPS jätevirrasta                                      | 9456 ± 298                     | 2262 ± 17                                | 9460 ± 128         | 1,3                               | 16494 ± 126           | 15000-25000      | ei mitattu        | Näytteessä on HBCD |
| Harmaa EPS alapohjaeriste, purkukohde                                | 7178 ± 279                     | 6 ± 1                                    | 7847 ± 104         | 0                                 | 41 ± 7                | 150-300          | < 30              | Näytteessä on HBCD |
| Harmaa EPS alapohjaeriste, uudisrakennustyömaa                       | 7845 ± 290                     | 19 ± 2                                   | 7796 ± 102         | 0                                 | 139 ± 15              | 0                | < 30              | Näytteessä on HBCD |
| Valkoinen EPS                                                        | 4713 ± 206                     | 1119 ± 11                                | 3365 ± 64          | 1,8                               | 8157 ± 80             | ei mitattu       | ei mitattu        | Näytteessä on HBCD |
| Valkoinen EPS                                                        | 0 ± 25                         | 3 ± 1                                    | 0                  | 0                                 | 22 ± 7                | ei mitattu       | ei mitattu        | Näytteessä on HBCD |
| Säkkituolin pehmuste                                                 | 4304 ± 293                     | 1090 ± 11                                | 3250 ± 66          | 1,8                               | 7948 ± 80             | ei mitattu       | ei mitattu        | Näytteessä on HBCD |
| Harmaa EPS, muotti                                                   | 7548 ± 147                     | 1529 ± 14                                | 6281 ± 113         | 1,3                               | 11149 ± 102           | 4250             | 12000             | Näytteessä on HBCD |
| Harmaa EPS, muotti                                                   | 7524 ± 140                     | 1743 ± 15                                | 5770 ± 82          | 1,7                               | 12709 ± 109           | 4180             | 9900              | Näytteessä on HBCD |
| Valkoinen EPS, purkutyömaa                                           | 3018 ± 73                      | 4 ± 1                                    | 4951 ± 74          | 0                                 | 32 ± 7                | ei mitattu       | ei mitattu        | Näytteessä on HBCD |

\*) Bromin jakautuminen supernatantin ja geelin kesken XRF-mittauksessa, kun asetonin laimenemiskerroin (3,5) ja PP-putken vaimennuskерroin (=0,64) otetaan huomioon supernatantin mittaustuloksessa

\*\*) Kaava 2

# 5 Yhteenveto ja suositukset jatkotoimenpiteiksi

## 5.1. HBCD RAKENNUS- JA SANEERAUSKOHTEISSA

**S**UOMEN RAKENNUSKANNAN tilastollisen analyysin perusteella palosuojausta on käytetty merkittäviä määriä erityisesti liike-, teollisuus, varasto- ja logistiikkakeskusten ym. tilojen yläpohjien ja ulkoseinien eristeissä. Lisäksi palosuojausta on käytetty asuinkerrostalojen, toimistotilojen, sairaaloiden, kokoontumistilojen ja oppilaitosten yläpohjien ja ulkoseinien rakenteissa. Vuoden 1960 jälkeen ja ennen vuotta 2016 käytetyissä eristemateriaaleissa on käytetty yleisesti HBCD:a palosuojauksessa, joten on varmaa, että sitä löytyy saneeraus- ja purkukohteiden rakenteista. Tässä tutkimuksessa tehtyjen alustavien mittausten perusteella HBCD:a sisältäviä materiaaleja liikkuu rakennusjätteiden jätevirrassa. Mittaukset olivat alustavia ja kartoittavia, eikä niillä pyritty vielä kvantitatiiviseen tai tilastolliseen arvioon HBCD:a sisältävien rakennusjätteiden määrästä. Näin ollen ei voida sanoa, kuinka suuri osa rakennusjätteiden jätevirrasta sisältää HBCD:lla palosuojattuja materiaaleja eikä myöskään sitä, millaisista kohteista materiaalit olivat peräisin. Tämä vaatisi tarkempaa seuranta ja jäljitystä.

Saneeraus- ja purkukohteiden suunnittelussa tulisi ottaa huomioon HBCD:n esiintyminen palosuojausta vaativissa rakenteissa ja HBCD:n esiintymisen arviointi tulee jatkossa sisällyttää kohteen haitta-ainekartoitukseen. HBCD:a sisältävät eristemateriaalit tulee erotella muista rakennusjätteistä ja toimittaa suoraan poltettavaksi hyväksyttyyn polttolaitokseen. Purku- tai saneeraustyömaan

riskikohteiden osalta rakennusjätteet voidaan myös suoraan toimittaa polttoon, mikäli se kokonaisuuden ja ympäristön kannalta on järkevintä. Tarvittaessa riskikohteista voi ottaa eristenäytteet ja analysoida ne HBCD:n esiintymisen poissulkemiseksi tai varmistamiseksi. Haasteena käsittelylle ja erottelulle tulevat olemaan ns. sandwich -rakenteet, missä HBCD:a mahdollisesti sisältävä eriste on kiinni betonissa.

## 5.2. HBCD PAKKAUSMATERIAALEISSA

Tämän alustavan tutkimuksen perusteella HBCD:a ei näyttäisi esiintyvän pakkausmateriaalien ja -pehmusteiden palosuoja-aineena. Näyttäisi jopa siltä, että pakkausmateriaaleja ei juurikaan ole palosuojattu myöskään polymeeripohjaisella palosuoja-aineella. Pakkausmateriaaleista ei löytynyt bromia kuin yhdestä, sohvan kuljetuspehmusteena käytetystä EPS-materiaalista ja se ilmeisesti oli HBCD:n korvaava aine, koska laboratorioanalyysin perusteella siinä ei ollut HBCD:a. lainkaan. Toisaalta otos tässä tutkimuksessa oli pieni, joten tarvittaessa lisämittauksia ja tutkimuksia voi tehdä suuremmalla otoksella, jotta tuloksille saadaan tilastollista merkitystä.

On muistettava, että tämän työn ulkopuolelle jää vielä paljon sellaisia materiaaleja ja kohteita, missä HBCD:a voi löytyä. Näitä ovat esimerkiksi sisustus- ja verhoilutekstiilit ja huonekalujen pehmusteet. Ne muodostavat täysin oman ryhmänsä kuluttajatuotteita, joiden määrien kartoittaminen ja kierrätyskelpoisuus tulisi tapauskohtaisesti myös selvittää.

### 5.3. HBCD:N TUNNISTAMINEN JA ANALYSOINTI

Kenttäolosuhteissa, tai tarvittaessa myös laboratoriossa, HBCD:n esiintyminen on mahdollista määrittää poissulkevasti siten, että röntgenfluoresenssianalysaattorilla (XRF) mitataan näytteeseen sopivaa kalibrointia käyttäen bromin esiintymistä näytteessä. Mikäli bromia esiintyy runsaasti, voidaan varmentaa, onko se peräisin nimenomaan HBCD:sta tai korvaavasta, vaarattomammasta palosuoja-aineesta (PolyFR). Tämä tehdään uuttamalla näyte asetoniin ja mittaamalla bromi supernatantista (asetonista), johon HBCD liukenee, mutta polymeeripohjainen korvaaja (PolyFR) ei. Menetelmä on osoittautunut varsin luotettavaksi HBCD:n tunnistamiseen. Menetelmän kenttäkäyttöä varten on mahdollista kehittää mittauskitti, jolla kartoitusta voitaisiin tehdä nopeasti ja edullisesti työmailla (Honkala, 2018) haitta-ainekartoituksen tukena ja työkaluna. Tämän menetelmän kehittäminen ja testaaminen jatkuvat vielä. Lisäksi on tärkeää ottaa huomioon taustatiedot rakennuksesta, missä XPS- ja EPS-eristeitä on käytetty, kuten kohde (alapohja, yläpohja, seinäeriste jne.), rakennusvuosi, mahdollinen saneerausvuosi ja mikäli mahdollista rakenteen ja / tai eristemateriaalin valmistaja. Näillä tiedoilla voidaan päätellä HBCD:n esiintymisen todennäköisyyttä.

XPS- ja EPS-eristeistä HBCD voidaan määrittää sen tunnistamiseksi ja pitoisuuden suuruusluokan osoittamiseksi riittävän tarkasti ja luotettavasti yksinkertaisella kaasukromatografisella menetelmällä liekki-ionisaatiota käyttäen (GC-FID). Menetelmällä voidaan varmentaa, onko näytteessä HBCD:ä ja onko sitä niin paljon ( $> 1000 \text{ mg/kg}$ ), että se on varmuudella peräisin näytteestä, eikä ulkoisesta kontaminaatiosta tai aiheudu analyysimenetelmän epävarmuudesta.

## LÄHDELUETTELO

Cefic & Plastics Europe, 2015. Determination of HBCD in Polystyrene Foams with the GC-FID Technique. [Online] Saatavissa: <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/Guidance/AdditionalGuidance/NIPsGuidance/CommentsonDecisionSC710/tabid/5545/ctl/Download/mid/16672/Default.aspx?id=2&ObjID=23306>, [Luettu: 27 4 2018].

Dodson, R., Rodgers, K. & Carey, G. 2017. Flame retardant chemicals in college dormitories: flammability standards influence dust concentrations. Environmental Science & Technology, Volume 51, pp. 4860–4869.

Edher, T. 2005. MIKES: Kemian metrologian opas, Helsinki: Metrologian neuvottelukunta.

Ekotehokas rakentaja, 2014. <http://www.ekotehokasrakentaja.fi>. [Online].

Erkiö, E. & Saarnio, P. 1974. Asuinrakennuskanta rakennuskannan inventointiotoksen mukaan. 124 s. ed. Helsinki: VTT.

EU asetus, 2004. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 850/2004 pysyvistä orgaanisista yhdisteistä sekä direktiivin 79/117/ETY muuttamisesta. [Online] Saatavissa: <https://publications.europa.eu/fi/publication-detail/-/publication/5f438849-fa00-48eb-af83-ad86d3fcdd54/language-fi> [Luettu: 14 8 2018].

EU Komissio, 2016. Komission asetus (EU) 2016/293, annettu 1 päivänä maaliskuuta 2016, pysyvistä orgaanisista yhdisteistä annetun Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 850/2004 liitteen I muuttamisesta. [Online] Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32016R0293> [Luettu: 14 8 2018].

European Commission, 2014. Environment. Construction and Demolition Waste (CDW). [Online] Saatavissa: [http://ec.europa.eu/environment/waste/construction\\_demolition.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/construction_demolition.htm)

Grochowalski, A. & Kuc, J. 2013. Determination of hexabromocyclododecane in polystyrene foams and food samples by GC and LC methods. Organohalogen Compounds, Volume 75, pp. 9–12.

- Harris, D. 2010. Quantitative Chemical Analysis. 8th Edition. ed. USA: W.H. Freeman and Company.
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5 ed. Helsinki: Edita.
- Kajiwara, N., Sueoka, M., Ohiwa, T. & Takigami, H., 2009. Determination of flame retardant hexabromocyclododecane diastereomers in textiles. Chemosphere, Volume 74, pp. 1485–1489.
- Köppen, R., Becker, R., Jung, C. & Nehls, I., 2008. On the Thermally Induced Isomerisation of Hexabromocyclododecane Stereoisomers. Chemosphere, Volume 71, pp. 656–662.
- Papaspyrides, D. & Kiliaris, P., 2014. Polymer Green Flame Retardants. 1st ed. ed. Amsterdam: Elsevier.
- Peuranen, E. & Hakaste, H. (toim.), 2013. Rakentamisen materiaalitehokkuuden edistämishjelma RAMATE-työryhmän loppuraportti, Helsinki: Ympäristöministeriö.
- Plastics Europe, 2014. End-of-life treatment of HBCD-containing polystyrene insulation foams. [Online]
- Saatavissa: <http://www.ba-sel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW-SUBM-REL-GUID-EndLifeTreatmentOfHBCDContainingPolystyreneFoams.English.pdf> [Luettu: 9 4 2018].
- Pulkkinen, K., 2016. Purkumateriaalit – Kiertotalouden pommi?. Kemia, Issue 6, pp. 6–12.
- RT 18-11244, 2016. Haitta-ainetutkimus. Tilaajan ohje. RT 18-11244, Helsinki: Rakennustieto.
- RT 18-11245, 2016. Haitta-ainetutkimus. Rakennustuotteet ja rakenteet. RT 18-11245, Helsinki: Rakennustieto.
- RT 81-10854, 2005. Pientalon perustukset ja alapohjien liittymät, Helsinki: Rakennustieto.
- Schlummer, M. ym., 2015. Rapid identification of PS foam wastes containing HBCDD or its alternative PolyFR by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). Waste Management and Research, 33(7), pp. 662–670.
- Seppälä, T., 2016. BDE and HBCD Waste Management in Finland. PP-esitys. Suomen ympäristökeskus. 2016.
- Suomala, J., Solarmo, H. & Kihlman, M., 1987. Rakennekirja 1988. 3. uud. painos ed. Jyväskylä: Oy Partek Ab.

SYKE, 2015. Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP).  
Heksabromisyklododekaani (HBCD). [Online] Saatavissa: [www.ymparisto.fi/pop](http://www.ymparisto.fi/pop)

ThermiSol, 2018. ThermiSol - Elementit. [Online] Saatavissa: <http://www.thermisol.fi/elementit.html> [Luettu: 14 8 2018].

Tilastokeskus, 2015. Rakennuskanta 2015. [Online] Saatavissa: [http://www.stat.fi/til/rakke/2015/rakke\\_2015\\_2016-05-26\\_kat\\_002\\_fi.html](http://www.stat.fi/til/rakke/2015/rakke_2015_2016-05-26_kat_002_fi.html)

Tilastokeskus, 2018. Suomen Rakennuskanta 2016. [Online] Saatavissa: [https://www.stat.fi/til/rakke/2016/rakke\\_2016\\_2017-05-24\\_kat\\_002\\_fi.html](https://www.stat.fi/til/rakke/2016/rakke_2016_2017-05-24_kat_002_fi.html) [Luettu: 2018].

Wania, F. & Mackay, D., 1995. A Global Distribution Model for Persistent Organic Chemicals. Science of the Total Environment, Volume 160/161, pp. 211–232.

VTI, 2018. Rakennuskohtaiset rakennusten rakennejakaumakyselyt. Tampere. 1984, 1988, 1995, 2005, 2011. Haastattelu 2018.

Ympäristöhallinto, 2018. Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP).  
Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu ymparisto.fi 26.2.2018.  
[Online] Saatavissa: [www.ymparisto.fi/pop](http://www.ymparisto.fi/pop) [Luettu: 9 4 2018].

### **Raportti pohjautuu lähdeluettelossa mainitun kirjallisuuden lisäksi seuraaviin AMK-opinnäytetöihin:**

Ekman, Jani. 2017. HBCD:n vaikutus purkuhankkeen suunnitteluun ja toteutukseen. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. Syyskuu 2017. Rakennusalan työnjohdon koulutus.

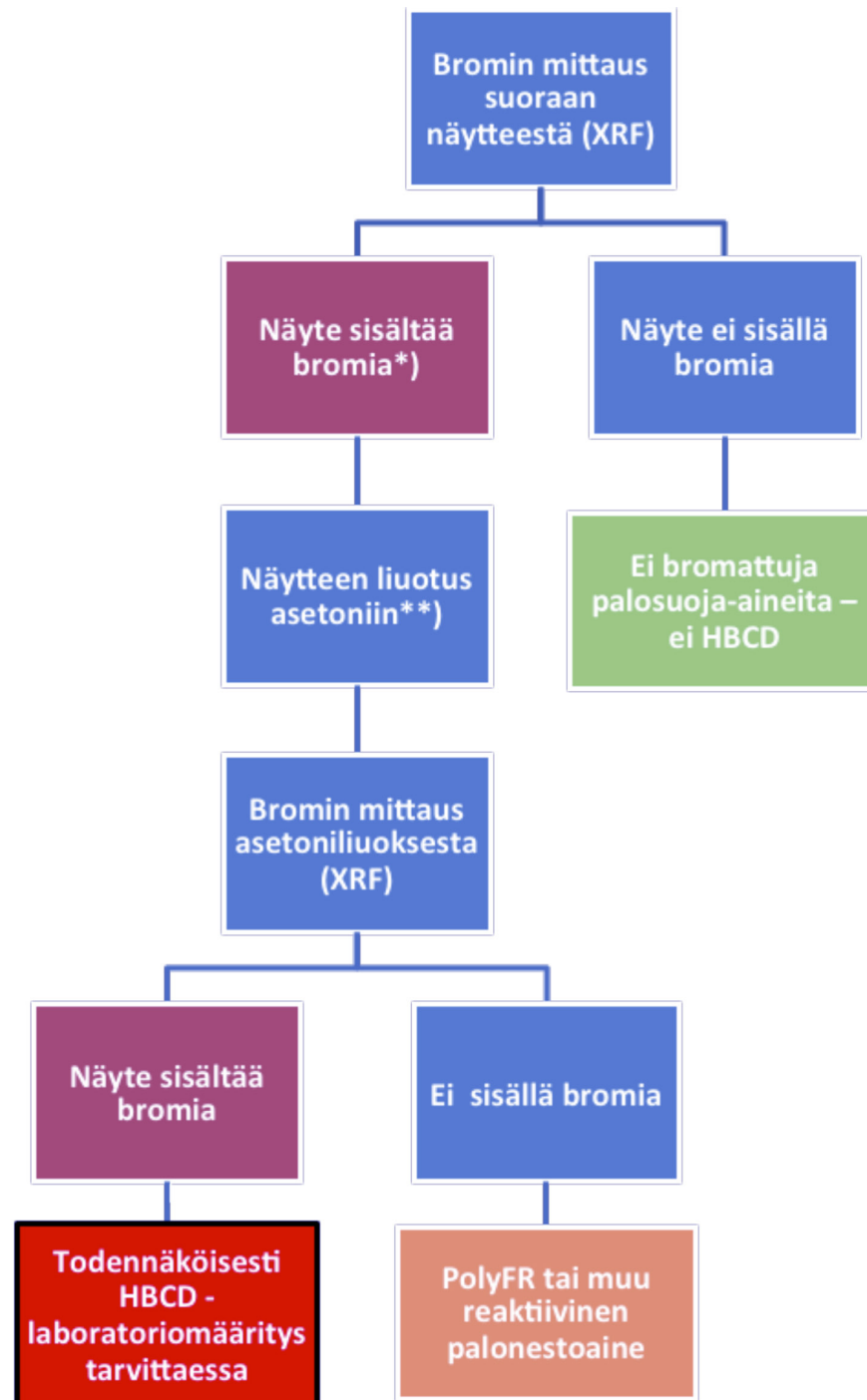
Hämäläinen, Lauri. 2017. HBCD:n kartoitus Suomen rakennuskannassa. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. Joulukuu 2017. Rakennusalan työnjohdon koulutus

Honkala, Inka. 2018. HBCD in Insulation Materials – XRF in Preliminary Detection. Bachelor's thesis May 2018. Degree Programme in Environmental Engineering.

Sandqvist, Olli. 2018. Heksabromisyklododekaanin määrittäminen EPS- ja XPS-eristeistä - Menetelmän kehitys. Opinnäytetyö. Toukokuu 2018. Energia- ja ympäristötekniikka. Laboratoriotekniikka.

Opinnäytetyöt ovat saatavissa kokonaisuudessaan ammattikorkeakoulujen opinnäytetöiden ja julkaisujen tietokannasta: [www.theseus.fi](http://www.theseus.fi)

## Liite I. HBCD:n tunnistaminen XPS tai EPS -eristenäytteestä XRF:n avulla (Honkala, 2018)



\*) Jos näyte on rakennuseristeenä käytetystä palosuojatusta materiaalista, joka on valmistettu ennen vuotta 2016, se sisältää HBCD:a

\*\*) Erillinen ohje näytteen käsittelystä ja asetoniuutosta liitteessä 2.

## Liite 2. Bromin määrittäminen XRF-analyysatorilla asetoniuuttoa käyttäen

### HBCD:n tunnistaminen PS -materiaaleista (XPS, EPS) Schlummerin ym. (2015) mukaan

1. Punnitse 2 g näytettä 200–300 ml astiaan (asetonin kestävä astia, polypropyleeni PP). 2 g EPS-eristettä on noin 50\*50\*50 mm kokoinen pala (kokoon vaikuttaa näytepalan tiheys).
2. Lisää 5 g asetonia ( $V \approx n$ , 6 ml), johon kiinteä näyte sulaa nopeasti.
3. Anna saostus- ja uutosreaktio tapahtua noin viiden minuutin ajan ja peitä astia kannella tiiviisti asetonin haihtumisen estämiseksi. Tuloksena pohjalle saostuu polymeerigeeli, josta erottuu noin 3 g kirkas supernatantti, mihin HBCD on näytteestä uuttunut.
4. Kaada supernatantti (uutos) puhtaisiin PP -putkiin ja sulje PP-korkilla (asetonin kestävä)
5. Mittaa supernatantin (uutoksen) bromipitoisuus astian läpi sopivalla kalibroinnilla ja mittausajalla ottaen huomioon astian paksuus.
6. Mikäli supernatantissa on bromia selkeästi mitattavia määriä, se on peräisin HBCD:stä

Mikäli on tarpeen kvantitoida näytteen HBCD-pitoisuus, se voidaan tehdä analysoimalla HBCD-tarkemmin supernatantista esimerkiksi kaasukromatografisesti (GC-FID) (Sandqvist, 2018, luku 4.3.2 tässä raportissa), kaasukromatografi-massaspektrometrisesti (GC-MS) tai laskemalla HBCD-pitoisuuden arvio bromipitoisuuden perusteella (Schlummer, ym., 2015).

## LÄHDE

Schlummer, M. ym., 2015. Rapid identification of PS foam wastes containing HBCDD or its alternative PolyFR by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). Waste Management and Research. 33(7), pp. 662–670. doi:10.1177/0734242X15589783



*Eeva-Liisa Viskari  
Hannu Kauranen  
Mika Nieminen  
Eero Nippala  
Eeva-Leena Tuominen  
Inka Honkala*

Tampereen ammattikorkeakoulun julkaisuja.

Sarja B. Raportteja III.

ISSN 1456-002X

ISBN 978-952-7266-30-4(PDF)

Tampere, 2018