

Veekeskkonnale ohtlikud ained – mis need on. Eestis teostatud ohtlike ainete uuringute tulemused

Heli Nõmmsalu, Balti Keskkonnafoorum



Veekeskonnale ohtlik aine

Veeseadus:

ohtlik aine on element või ühend, mis mürgisuse, püsivuse või bioakumulatsiooni tõttu põhjustab või võib põhjustada ohtu inimese tervisele ning kahjustab või võib kahjustada teisi elusorganisme või ökosüsteeme

Rõhk on veekogul kui ökosüsteemil



- **Mõistet „ohtlik” kasutatakse tavaliselt kemikaaliga seotud “probleemidele” osutamiseks**
 - **Kemikaaliseadus: ohtlik on kemikaal, mis oma omaduste tõttu võib kahjustada tervist, keskkonda või vara**
 - **Ohtlikkus võib olla tingitud aine füüsikalis-keemilistest omadustest või toksilisusest inimese tervisele ja keskkonnale (vee- või mullaorganismidele, mesilastele, floorale, faunale, võime tõttu lagundada osoonikihti või avaldada pikaajalist toimet keskkonnale jne)**
- **Keskkonnale ohtlikud ained on peamiselt pikaajalise kahjuliku mõjuga - ohustavad kogu mikroorganismide, taimede või loomade populatsiooni (nõrgestades immuunsüsteemi, takistades paljunemist, pärssides fotosünteesi)**

- Eriti ohtlikud on sellised ained, mis püsivad ja võivad bioakumuleeruda ning on ühtlasi toksilised (PBT või vPvB ained)
 - Neid aineid ei lagundata, nende kontsentratsioon keskkonnas aja jooksul suureneb, nad ladestuvad loomade rasvkoes ning võivad siseneda inimese toiduahelasse, kutsudes esile pöördumatuid muutusi ning kahjustades seejuures järglasi
- Keskkonnale ega inimestele ei avalda pöördumatut mõju isegi kantserogeensed või mutageensed või reproduktiivtoksilised ained (KMR ained), kui nad ei ole püsivad ega bioakumuleeruvad ning lagunevad või lahjenevad enne nendeni jõudmist

VEEKESKKONNALE OHTLIKUD AINED

- **p**üsivad, **b**ioakumuleeruvad ja **t**oksilised ained (**PBT**)
- **v**äga **p**üsivad ja **v**äga **b**ioakumuleeruvad ained (**vPvB**)
- **samaväärseid ohte põhjustavad ained** (sisesekretsioonisüsteemi kahjustajad, ohtlikeks aineteks lagunevad ained, sünergilise või neurotoksilise toimega ained jms)
- KMR – kui need on püsivad ja bioakumuleeruvad



Bioakumuleeruvad ained

- akumuleeruvad vetikates ja mikrofüütides
- akumuleeruvad veeloomade (näiteks kalade, karpide) rasvkudedesse ning saastavad seetõttu inimese toitu
- neid on leitud rinnapiimast



Püsivad ained

- säilivad keskkonnas pikka aega
- nende kontsentratsioon keskkonnas aja jooksul suureneb
- kanduvad heiteallikast väga kaugele

Toksilised vetikatele, loomhõljumile (*daphnia*), kaladele, imetajatele, inimesele

- võivad olla surmavad
- võivad põhjustada vähkkasvajaid
- võivad kahjustada loodet
- võivad kahjustada viljakust
- võivad põhjustada geneetilisi kahjustusi
- võivad kahjustada närvisüsteemi
- võivad kahjustada siseorganite tööd
- võivad põhjustada arenguhäireid

Sisesekretsioonisüsteemi kahjustajad

- võivad põhjustada eluslooduses feminisatsiooni või maskulinisatsiooni
- võivad kahjustada inimese immuunsüsteemi



NEED AINED EI OLE OHUTUD ÜHESKI KONTSENTRATSIOONIS!

Mida need kriteeriumid tähendavad – püsivus?

- **Biolagundatavus** tähendab seda, et organismid, näiteks mullas ja pinnavees elavad bakterid, saavad ainet lagundada.
 - kergesti biolagundatav aine: teatud mikroorganismidega kokkupuutel biolagundatakse 28 päevaga üle 60% ainest; lahustunud orgaanilise süsiniku kadumise mõõtmisandmed näitavad, et lagundatakse üle 70%. Eeldatakse, et piisava hapnikusisaldusega veekeskkonnas lagundatakse need ained kiiresti (mineralisatsioon).
 - loomupärane biolagundatavus: aine biolagundatakse 28 päevaga üle 20% ja alla 70%.
- **Poolestusaeg ($t_{0,5}$)** on aeg, mis kulub aine kontsentratsiooni vähendamiseks algtasemest poole võrra

Mida need kriteeriumid tähendavad - bioakumulatsioon?

- BCF – biokontsentratsiooni teguri abil kirjeldatakse kemikaalide ladestumist organismides, peamiselt saastatud keskkonnas elavates veeorganismides. BCF on organismis ja seda ümbritsevas vees lahustunud kemikaali kontsentratsioonide suhe:
 - $BCF = \textit{kontsentratsioon organismis} / \textit{kontsentratsioon keskkonnas}$
- Jaotustegur (oktanool/vesi, K_{ow}) on oktanoolis ja vees lahustunud kemikaali kontsentratsioonide suhe:
 - $K_{ow} = \textit{kontsentratsioon oktanooli faasis} / \textit{kontsentratsioon vee faasis}$
 - K_{ow} näitab kemikaali soodumust (eelistust) jaotumisel orgaanilise faasi (näiteks kala, muld) ja veefaasi vahel; K_{ow} väärtused jäävad vahemikku 3-107, kasutatakse ka $\log K_{ow}$
 - Madala K_{ow} väärtusega (näiteks alla 10) kemikaalid: hea lahustuvus vees ning madalad adsorptsiooni- (pinnases/setetes) ja biokontsentratsioonitegurite (veeorganismides) väärtused
 - Kõrge K_{ow} väärtusega (näiteks üle 100) kemikaalid: vähene vees lahustuvus, kõrged adsorptsiooni- (pinnases/setetes) ja biokontsentratsiooniteguri väärtused



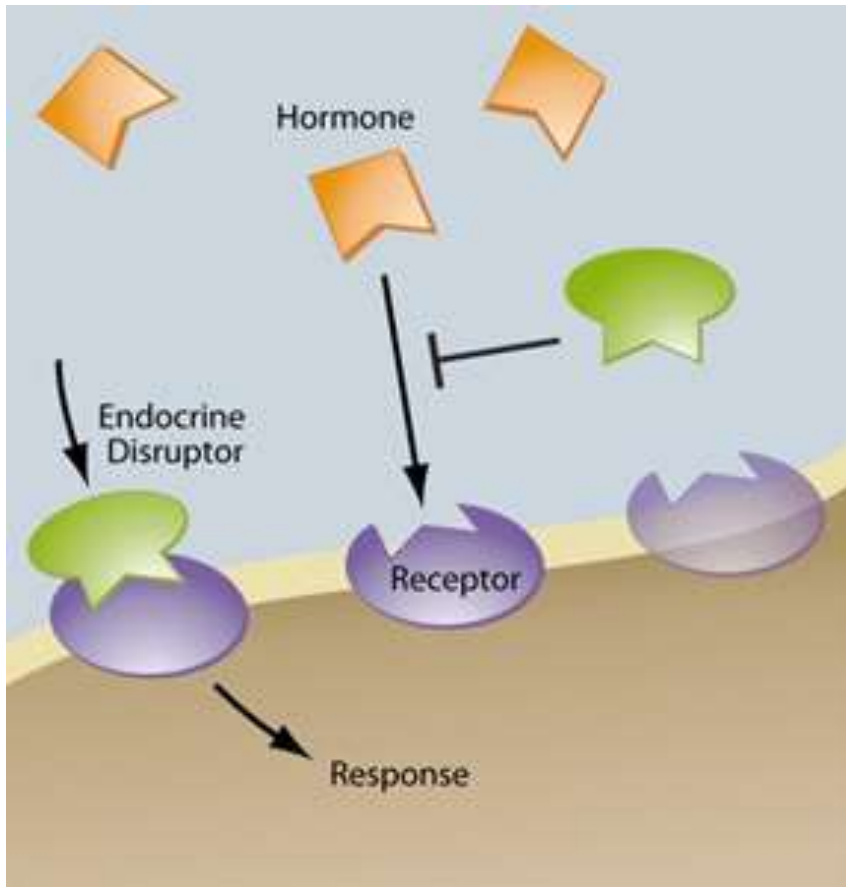
Mida need kriteeriumid tähendavad - toksiline?

- **NOEC** – täheldatavat toimet mitteavaldav kontsentratsioon on suurim kontsentratsioon, mille puhul ainega kokkupuutuvates organismides ei täheldata mingeid statistiliselt olulisi toimeid (muutusi funktsioneerimisvõimes, kasvus, arengus ega elueas) võrreldes samade liikide ja tüvedega samades tingimustes, kus toimub kokkupuude
- **L(E)C₅₀** – surmava (toime) kontsentratsiooni korral 50% katseorganismidest sureb või saab mõnel muul viisil tõsiselt kahjustada
 - Seda suurust kasutatakse enamasti juhul, kui loom puutub kemikaaliga kokku sissehingamisel. Kui kokkupuude tuleneb allaneelamisest, kokkupuutest nahaga või süstimisest, kasutatakse üldiselt suurust LD50 (surmav doos)

Näiteid ainete ohtlikkusest

Aine nimetus Kriteeriumid	Kloroalkaanid C ₁₀₋₁₃	4-nonüülfenool	Fenool
BCF	7273 l/kg (mageveekalad)	1213 l/kg (arvutuslik)	17,5 l/kg
Log K _{ow}	~ 6 (4,4–8,7)	4,48	1,47
Lahustuvus vees	< 0,5 mg/l	~ 6 mg/l (+20 °C)	84 g/l (+20 °C)
NOEC	10–60 µg/l kala 5 µg/l <i>Daphnia</i>	3,9 µg/l	Andmed puuduvad
LC50 (mg/l)	0,04 – 10 000 kala 0,01–10 <i>Daphnia</i>	0,128 kala toime sisesekretsiooni- süsteemile 0,085 <i>Daphnia</i> (madalaimad väärtused)	5–50 kala 4,3–20 <i>Daphnia</i>
Kergesti biolagundatav	Ei	Ei	Jah
Loomupärane biolagundatavus	Ei (16%)	Tõenäoliselt	– (ei ole asjakohane)
Polestusaeg (või DT50)	~ 1630 vees, 450 meresetetes	150 vees (k = 0,0023 p ⁻¹) 300 pinnases	k _{bio} vees 0,05 p ⁻¹ k _{bio} setetes 0,01 p ⁻¹ k _{bio} pinnases 0,1 p ⁻¹
Klassifikatsioon	N: R50–53 Xn: 3. kat. kantserogeen; R40	Xn: R22 C: R34 N: R50–53 (sisesekretsioonisüsteem i kahjustaja)	T: R23/24/25 C: R34 Xn: 48/20/21/22 3. kat. mutageen; R68

Endokriinsüsteemi kahjustavad kemikaalid (Endocrine Disrupting Chemicals, EDC)



- EDCd on kemikaalid, mis häirivad hormoonsüsteemi, käitudes nagu endogeensed hormoonid
- See võib kahjustada inimeste ja loomade tervist:
 - madal sünnikaal
 - sünnidefektid
 - mõju intellektuaalsele arengule
 - sigivusvõime kahjustamine (sperma kvaliteedi langus)



EDCd: kust me neid leida võime

Keemiline aine	Kasutamine toodetes
Bisfenool A (BPA)	Tooted, mis on tehtud plastist (lutipudelid, lutid, närimisrõngad, toidupakendid); toidupurkide sisemine vooderdus; mikrolaineahju nõud; arvutid, mobiiltelefonid; CDd; termopaber; taastoodetud paberist köögi- ja WC-paber; meditsiiniseadmed; hambaploomid; silmaläätsed; liimid, lakid
Ftalaadid (DEHP , BBP, DBP, DINP, DIDP, DIBP, DEP, DHP, DCHP, DNOP)	Polüvinüülkloriid (PVC) plast; autoosad; ehitusmaterjalid; vinüülist põrandakattematerjalid; mööbel; kastmisvoolikud; kosmeetika, parfüümid ja küünelakid; jalanõud, välis- ja vihmariided; täispuhutavad tooted; meditsiineseadmed; printimistindid; spordivahendid; mänguasjad; traadid ja kaablid
Nonüülfenoolid (nonüülfenool, p-nonüülfenool, 4-nonüülfenool, hargahelaga)	Leidub tekstiilides ja rõivastes tootmisprotsesside jääkide/saasteainetena; toidupakendid; mänguasjad; põrandakattematerjalid; desinfitseerivad ained; läbipaistev PVC kile; pestitsiidid; seinavärvid
Oktüülfenoolid (4-oktüülfenool, 4-tert-oktüülfenool)	Laboritooded; tekstiilid; rehvid; elektrilised isoleermaterjalid; lakid; printimistindid; vee baasil värvid; tekstiilitarvikud
Parabeenid (propüülparabeen; butüülparabeen)	Hügieenitooded; kosmeetika; ravimid; toit; tubakas; kingaviks
Bensofenoon-3 (oksübensoon); 3-bensülideen kamper ; 4-metüülbensülideen kamper ; 4,4-dihüdoksübensofenoon; etüülheksüülmetoksütsinnaamat	Päikesekaitsetooded, ihupiimad, kreemid, õlid (UV-filtrid)
Broomitud leegiaeglustid (bromodifenüüleetrid: penta-, okta- ja deka-BDEd)	Elektroonikaseadmed; telerite plastkatted, vaibad; padjad; polstrid; köögiseadmed; tekstiilid

Prioriteetne aine

veekeskkonnale ohtlik aine, mille veekeskonda juhtimine on piiratud nende ainete veekeskonda juhtimise vähendamise eesmärgil

Prioriteetne ohtlik aine

veekeskkonnale ohtlik aine, mille veekeskonda juhtimine on keelatud või piiratud nende ainete veekeskonda juhtimise lõpetamise või järkjärgulise kõrvaldamise eesmärgil

Teatavad muud saasteained

veekeskkonnale ohtlik aine, mille veekeskonda juhtimine on piiratud nende ainete veekeskonda juhtimise vähendamise eesmärgil

Vesikonnaspetsiifiline saasteaine

veekeskkonnale ohtlik ja Eesti tööstusele omane aine, mis põhjustab saastatust

33 ainet

(lisanduvad 12 ainet)

13 ainet

(21 ainet)

Täpset globaalsel turul olevate kemikaalide arvu ei ole teada, kuid Euroopa Liidu kemikaalimääruse REACH eelregistreerimise nõude kohaselt on eelregistreeritud 143 835 keemilist ainet. See on arvatav globaalses kaubanduses olevate kemikaalide ligikaudne arv

Prioriteetsed ained ja prioriteetsed ohtlikud ained

Number	CASi number ⁽¹⁾	ELi number ⁽²⁾	Prioriteetse aine nimetus ⁽³⁾	Nimetatud prioriteetseks ohtlikuks aineks
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alakloor	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antratseen	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrasiin	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benseen	
(5)	ei kohaldata	ei kohaldata	bromodifenüüleetrid	X ⁽⁴⁾
(6)	7440-43-9	231-152-8	kaadmium ja selle ühendid	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	kloroalkaanid, C ₁₀₋₁₃	X
(8)	470-90-6	207-432-0	klorofenvinifoss	
(9)	2921-88-2	220-864-4	kloropürifoss (etüülkloropürifoss)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dikloroetaan	
(11)	75-09-2	200-838-9	diklorometaan	
(12)	117-81-7	204-211-0	di(2-etüül-heksüül)ftalaat (DEHP)	X
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuroon	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfaan	X
(15)	206-44-0	205-912-4	fluoranteen	

Prioriteetsed ained ja prioriteetsed ohtlikud ained (jätk)

(16)	118-74-1	204-273-9	heksaklorobenseen	X
(17)	87-68-3	201-765-5	heksaklorobutadieen	X
(18)	608-73-1	210-168-9	heksaklorotsükloheksaan	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturoon	
(20)	7439-92-1	231-100-4	plii ja selle ühendid	
(21)	7439-97-6	231-106-7	elavhõbe ja selle ühendid	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftaleen	
(23)	7440-02-0	231-111-4	nikkel ja selle ühendid	
(24)	ei kohaldata	ei kohaldata	nonüülfenoolid	X ⁽⁵⁾
(25)	ei kohaldata	ei kohaldata	oktüülfenoolid ⁽⁶⁾	
(26)	608-93-5	210-172-0	pentaklorobenseen	X
(27)	87-86-5	201-778-6	pentaklorofenool	
(28)	ei kohaldata	ei kohaldata	polüaromaatsed süsivesinikud (PAH) ⁽⁷⁾	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simasiin	
(30)	ei kohaldata	ei kohaldata	tributüültina ühendid	X ⁽⁸⁾

Prioriteetsed ained ja prioriteetsed ohtlikud ained (jätk)

(31)	12002-48-1	234-413-4	triklorobenseenid	
(32)	67-66-3	200-663-8	triklorometaan (kloroform)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraliin	X
(34)	115-32-2	204-082-0	Dikofool	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	perfluorooktaansulfoonhape ja selle derivaadid (PFOS)	X
(36)	124495-18-7	ei kohaldata	Kinoksüfeen	X
(37)	ei kohaldata	ei kohaldata	dioksiinid ja dioksiinisarnased ühendid	X ⁽⁹⁾
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aklonifeen	
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenoks	
(40)	28159-98-0	248-872-3	Tsübutriin	
(41)	52315-07-8	257-842-9	tsüpermetriin ⁽¹⁰⁾	
(42)	62-73-7	200-547-7	Diklorofoss	
(43)	ei kohaldata	ei kohaldata	heksabromotsükloodekaanid (HBCDD)	X ⁽¹¹⁾
(44)	76-44-8/ 1024-57-3	200-962-3/ 213-831-0	heptakloor ja heptakloorepoksiid	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutriin	

Vesikonnaspetsiifilised saasteained

Nr	Aine nimetus	CAS number ¹
1	Akrüülamiid	79-06-1
2	Arseen ja selle ühendid	7440-38-2
3	Baarium ja selle ühendid	7440-39-3
4	Dimetüülnaftaleen	–
5	Fluoriidid	
6	Kahealuselised fenoolid	–
7	Ksüleenid ²	–
8	Naftasaadused (C ₁₀ –C ₄₀ süsivesinikud)	–
9	Polükloreeritud bifenüülid (PCB)	1336-36-3
10	Tina ja selle ühendid	7440-31-5
11	Tolueen	108-88-3
12	Tsink ja selle ühendid	7440-66-6
13	Tsüaniid (üld)	57-12-5
14	Vask ja selle ühendid	7440-50-8
15	Ühealuselised fenoolid	–
16	Üldkroom	7440-47-3

Teatavad muud saasteained

(ei ole prioriteetsed ained, kuid neile on kehtestatud keskkonna kvaliteedi piirväärtused)

Nr	Aine	CAS number
1	süsiniktetrakloriid	56-23-5
2	tsükloodieenpestitsiidid: aldriin dieltriin endriin isodriin	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6
3	DDT kokku para-para-DDT	Ei kohaldata 50-29-3
4	tetrakloroetüleen	127-18-4
5	trikloroetüleen	79-01-6

Alküülfenoolid

➤ Nonüülfenoolid – prioriteetne ohtlik aine

Nonüülfenool (CASi nr 25154-52-3, ELi nr 246-672-0), sealhulgas isomeerid 4-nonüülfenool (CASi nr 104-40-5, ELi nr 203-199-4) ja 4-nonüülfenool (hargnenud) (CASi nr 84852-15-3, ELi nr 284-325-5)

➤ Oktüülfenoolid – prioriteetne aine

Oktüülfenool (CASi nr 1806-26-4, ELi nr 217-302-5), sealhulgas isomeer 4-(1,1',3,3'-tetrametüül-butüül)-fenool (CASi nr 140-66-9, ELi nr 205-426-2)

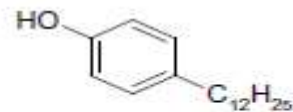
- Sünteetilised kemikaalid, mida kasutatakse põhiliselt alküülfenooletoksülaatide tootmiseks
- Neid on kasutatud üle 50 aasta ning enne Euroopa Liidus kehtestatud piiranguid kasutati nonüülfenooletoksülaate laialdaselt tööstuslikes ja kodumajapidamise puhastusvahendites, tekstiilitööstuses ja naha töötlemisel, värvides, määrdeainetes, pestitsiidides, juuksevärvides, kosmeetika- ja hügieenikaupades, eriti juuksehooldusvahendites
- Alküülfenooletoksülaatide lagunemine reoveepuhastites toodab tunduvalt püsivamaid ja mürgisemaid alküülfenooli nagu nonüülfenoolid ja oktüülfenoolid
- Alküülfenoolid on mõõdukalt püsivad, imenduvad rasvkoesse ja võivad biokontsentreeruda vee-elustikus
- Alküülfenooli ja alküülfenooletoksülaate on leitud reostunud vees elavatest kaladest ja selgrootutest

ALKÜÜLFENOOLID

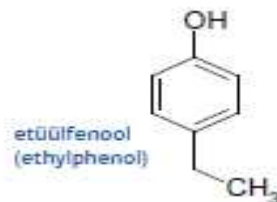
Eestikeelne nimetus: alküülfenoolid

Inglisekeelne nimetus: alkylphenols

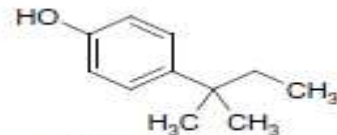
Näited:



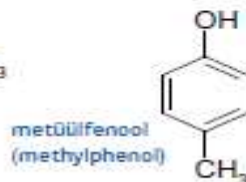
dodeksüülfenool
(dodecylphenol)



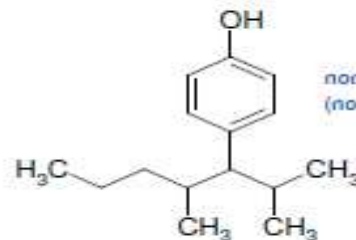
etüülfenool
(ethylphenol)



amüülfenool
(amyphenol)



metüülfenool
(methylphenol)



nonüülfenool
(nonylphenol)

Metüülfenooli nimetatakse ka kresoolideks (cresol) ja etüülfenooli ksüleenoolideks (xylenol).

1) Kus leidub?

Kodumajapidamises pesuainetes ja puhastusvahendites, autopesu- ja autohooldustoodetes, emulsioonides, kosmeetika- ja hügieenitoodetes; tekstiilis, lakkides, värvides, rasvaarastites, pestitsiidides, ravimites. Tselluloosi, plastiku ja metalli tootmis- ja töötlemisprotsessis. Vähemal määral rehvides, kopeerpaberis, kummides.

Kaubanduslikult kõige tähtsamad alküülfenoolitoksülaadid on nonüülfenool-etoksülaadid (NPE), vähem on levinud oktüülfenoolitoksülaadid (OPE).

Üle poole kasutatud nonüülfenoolitoksülaatidest satub kanalisatsiooni kaudu heitvetesse ja heitveepuhastusjaamade äravooludesse, kust edasi jõuab looduslikesse veekogudesse ja seal elavatesse organismidesse. Alküülfenoolitoksülaatide lagunemise tulemusena heitveepuhastusjaamades tekivad püsivamad ja mürgisemad alküülfenoolid nagu nonüülfenoolid (NP) ja oktüülfenoolid (OP).

2) Milleks kasutatakse?

Peamiselt emulsioonide (ravimid, kosmeetika, ihupiimad ja -kreemid; majonees ning mõned teised toiduained) stabiliseerimiseks, pindaktiivsete ainete ja polümeeride tootmisel, lõhnaainetena.

3) Kuidas satub inimese organismi?

Suukaudselt toidu ja joogiveega; läbi naha kosmeetikatoode kasutamisel, kokkupuutel tarbekaupadega.

4) Kuidas mõjutab inimorganismi?

Alküülfenoolid imiteerivad östrogeeni (naissuguhormooni), kahjustades inimese hormonaalset tasakaalu. Ka nonüülfenoolitoksülaatide ja oktüülfenoolitoksülaatide lagusaadused segavad hormoonide talitlust, põhjustades kasvujate (rinna-, munandi-, eesnäärmevähi) teket ning mõjutades närvisüsteemi arengut. Soodustavad varajast puberteedi saabumist, rasvumist, diabeedi väljakujunemist, tekitavad viljatuseprobleeme (vähendavad meeste viljakust ja munandite suurust, halvendavad sperma kvaliteeti).

5) Kuidas mõjutab teisi elusolendeid?

Kuna alküülfenoolid on küllaltki püsivad ja ladestuvad rasvkoes, on nad biokontsentreeruvad ühendid. Neil on kahjulik mõju nii kalade (niisa hulga vähenemine, kala-marja viljastatuse langus, elujõuetud või ebanormaalset looted), kui ka imetajate paljunemisele.

6) Mida saad sina ohtude vältimiseks teha?

Väldi kosmeetikavahendeid ja tekstiilitooteid, mis on toodetud mujal kui EL-i riikides, sest need võivad sisaldada alküülfenooli. Siinkohal tasub tähelepanu pöörata sellele, et paljudel EL-i ettevõtetel asuvad tootmisüksused väljaspool Euroopat. Vali ökomärgisega tekstiilid (EL-i Lilleke või Öko-Tex 1000), sest nendes on alküülfenoolitoksülaatide kasutamine keelatud.

Euroopa Liidus ja reas teistes riikides ei tohi turule tuua või kasutada kosmeetikatoodetes segu, mis sisaldab 0,1% või rohkem nonüülfenooli või nonüülfenoolitoksülaate. Euroopa Liidus on oktüülfenoolitoksülaatide kasutamist piiratud ja nonüülfenoolid taimekaitsevahendites keelatud.



Ftalaadid

➤ **Di(2-etüül-heksüül)ftalaat (DEHP) –
prioriteetne ohtlik aine**

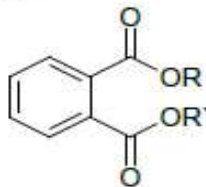


- Ftalaadid on sünteetilised naftast valmistatud kemikaalid, mis on kõige levinumad plastifikaatorid maailmas.
- kasutatakse polüvinüülkloriidi (PVC) pehmeks ja painduvaks muutmiseks
- ftalaadid on kasutusel olnud juba ligikaudu 50 aastat
- neid leidub mänguasjades, toidupakendites, pöranda- ja seinakattematerjalides, määrdeainetes, liimides, puhastusvahendites, küüne- ja juukselakkides, šampoonides jne.
- Ftalaadid on tuntud kui hormonaalsüsteemi talitust kahjustavad ained, nad võivad põhjustada sünnidefekte

FTALAADID

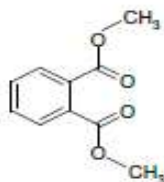
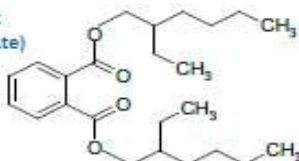
Eestikeelne nimetus: ftalaadid
Inglisekeelne nimetus: phtalates

Ftalaatide üldstruktuur



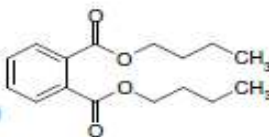
Näited:

di(2-etuülheksüül)ftalaat
(bis(2-ethylhexyl)phthalate)



dimetüülftalaat
(dimethyl phthalate)

dibutüülftalaat
(dibutyl phthalate)



1) Kus leidub?

Kosmeetikatoodetes – kreemides, ihupiimades, šampoonides, juukselakkides ja -geelides, deodorantides, parfüümides, küünelakkides;

pehmetes mänguasjades, plast- ja plastifitseeritud toodetes (plastpakendid, joogipudelid, kiled, plastiliin, vannikardinad, reisikohvrid, jalatsitallad, spordimatid, mapid ja kaustad, kunstnahk, raamatukaaned ja -köited; PVC-põrandad, -aknad, -uksed, -katused; juhtmed, torustikud); detergentides, kodukeemias, autohooldusvahendites; puiduviimistlusmaterjalides (värvides, lakkides), liimides. Ftalaadid ei ole plastidega kuigi tihedalt seotud ja võivad toote elutsükli jooksul kergesti keskkonda eralduda.

2) Milleks kasutatakse?

Plastifikaatoritena, pindaktiivsete ja sideainetena, emulgaatoritena. Peamine kasutusala on, et muuta PVC (polüvinüülkloriid) plastid pehmeks ja painduvamaks. Painduvas plastis on ftalate kokku ~30%.

3) Kuidas satub inimese organismi?

Naha ja toidu kaudu. Väikelastel ka närivismänguasjade kaudu.

4) Kuidas mõjutab inimorganismi?

Häirivad, kahjustavad endokriinsüsteemi, ägeastavad nahapõletikke. Võimalikud ülekaalulisuse ja rinnavähi tekitajad. Põhjustavad spermatoosoidide vähesust, suurendavad munandivähi teket. Looteas mõjuvad kahjulikult poisslaste suguelundite arengule ja muudavad suhuormoonide taset. Võivad põhjustada enneaegset sünnitust, hiljem aga beebide ja isegi puberteedialiste närvisüsteemi arengu häireid.

5) Kuidas mõjutab teisi elusolendeid?

Kõrgemates organismides on ftalaadid biokumuleeruvad ühendid. Imetajatele, veeloomadele ja taimedele toksiline, lühendades nende eluiga ja vähendades paljunemivõimet. Võib muuta loomade käitumist.

Võivad olla toksilised ka mikroorganismidele, kui üldiselt suudavad mikroorganismid ftalate lagundada.

Ftalaatide väga kõrgeid sisaldusi on leitud reoveepuhastite reoveesetetes, samuti reoveepuhastite heitvees ja jõgede pinnaveest, veekogude põhjasetetest.

Ftalaadid lagunevad õhus 1-2 päevaga, pinnases ja vees - 1 kuu jooksul.

6) Mida saad sina ohtude vältimiseks teha?

Väljdi PVC-tooteid maja ehitamisel või rekonstrueerimisel. Ftalaatidele kui plastifikaatoritele ja PVC-st mänguasjadele, mis sisaldavad ftalate, on olemas palju asendajaid ja alternatiive – ära eelista tervistkahjustavat tootet.

Kasuta plaste taastöötamise koodidega (2), (4) või (5), sest PVC-plastis taastöötamise koodiga (3) kasutatakse tihti ftalate. Need koodid on tavaliselt märgitud plastpakendi põhjale. Eelista plastideludele puidust ja riidest mänguasju. Loe märgiseid ja piira ihuhooldustoodete, kosmeetika ja lõhnaõlide kasutamist, seega ftalaatide manustamist naha kaudu. Ole tähelepanelik sellise termini suhtes nagu „fragrance“ – need tooted võivad sisaldada ftalate. Puhasta kodu regulaarselt HEPA filtriga tolmuimejaga (või kasuta niisket lappi), et vähendada kokkupuudet ftalaatidega tolmu kaudu. HEPA filter suudab kinni pidada suure hulga väga väikesi osakesi, mille teised tolmuimejad lihtsalt laevad sinu kodu õhku tagasi. Ftalaadid on juba keelustatud alla 5-aastaste laste plastideludes. 2015. aastast keelustatakse ftalaadid Euroopa Liidus enamikus toodetes. Eelista siis ostmisel EL-is toodetud asju.

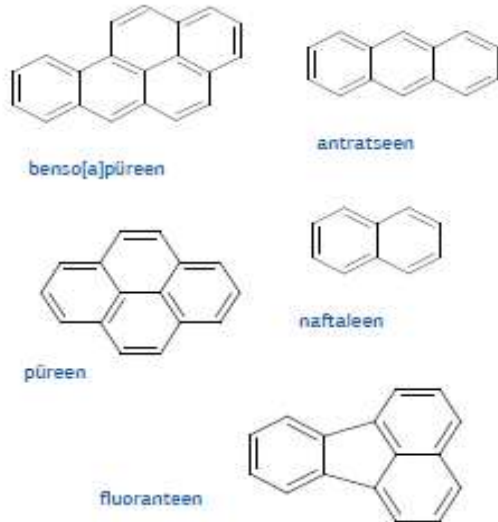


Polüaromaatsed süsivesinikud (PAH)

- benzo(a)püreen (CASi nr 50–32-8, ELi nr 200–028-5), benzo(b)-fluoranteen (CASi nr 205–99-2, ELi nr 205–911-9), benzo(g,h,i)perüleen (CASi nr 191–24-2, ELi nr 205–883-8), benzo(k)fluoranteen (CASi nr 207–08-9, ELi nr 205–916-6), indeno(1,2,3-cd)püreen (CASi nr 193–39-5, ELi nr 205–893-2), antratseen, fluoranteen ja naftaleen - prioriteetsed ohtlikud ained
- PAH ühendeid nagu püreen, benzo(a)püreen ja naftaleen, leidub mittetäielikult põlenud puidu, bensiini, kivisöe ja õli jääkproduktides; seetõttu on polüaromaatseid süsivesinikke sagedasti leitud tööstuspiirkondade pinnastes
- PAH ühendeid sisaldub puu ja kivisöe tõrvas ning puidukaitsevahendites
- omadustelt on polüaromaatsed süsivesinikud vees küllaltki halvasti lahustuvad, väikese reageerimisvõimega, vähelenduvad
- Põhjustavad vähkkasvajaid

POLÜAROMAATSED SÜSIVESINIKUD

Eestikeelne nimetus: polüaromaatsed süsivesinikud
Inglisekeelne nimetus: polycyclic aromatic hydrocarbons
Lühend: PAH
Näited:



1) Kus leidub?

Värvides, lakkides, autohooldusvahendites, puidukaitselahendites, mineraalõli sisalduvates kosmeetikatoodetes. Mittetäielikult põlenud puidu, bensiini, kivisöe ja õli jääproduktides, puu ja kivisöe tõrvas; asfaldis. Mootorsõidukite heitgaaside, küttekollete, tubaka- ja viirukisuitsus, autokummide ja immutatud puidu põletamisel nende suitsus ja tahmas.

Suitsutatud, grillitud või röstitud toidus (peamiselt rasvases lihas). Mõnedes toiduõlides ja -rasvades. Kuna PAH-d on lipofiilsed ühendid, siis nad akumulerevad hästi taime- ja loomade rasvkoes ega kogune kudedesse, milles on suur veesisaldus (mistõttu mullast juurviljadesse ülekandumine on vähene).

2) Milleks kasutatakse?

Otseselt PAH-e ei kasutata ega toodeta tööstuslikult, kuid PAH-d tekivad kuumutamiseprotsessides või põletamise käigus, saastades nii lõpp-produkti.

3) Kuidas satub inimese organismi?

Toidu (peamiselt rasvase liha) söömisel, mis on suitsutatud, grillitud või röstitud.

Taimetoidust leidub kõige rohkem PAH-sid aedviljade vahases pealispinnas (koores, lehtedes) pindmise adsorptsiooni tõttu.

PAH-d satuvad organismi ka saastunud õhu sissehingamisel ja PAH-e sisaldavate toodetega kokkupuutumisel.

4) Kuidas mõjutab inimorganismi?

Mitte kõik PAH-d pole kartsero-, muta- ja teratogeenid – väiksema aromaatsete tuumade arvuga PAH-d on vähem ohtlikud.

Nahale sattudes võivad PAH-d põhjustada punetust, ville ja/või ketendust, pikaajalisel kokkupuutel nahavähki, sissehingamisel kopsuvähki ning saastunud toidu söömisel maksa- ja/või maovähki.

Kui raseduse ajal on PAH-de kontsentratsioon organismis kõrge põhjustavad PAH-d enneaegset sünnitust, beebidel väikest sünnikaalu ja südamete väärarenguid, lapseas madalamat IQ-taset, käitumisraskusi ja astmat.

5) Kuidas mõjutab teisi elusolendeid?

Kuna PAH-d lahustuvad halvasti vees, on nende mõju ülejäänud elusorganismidele vähene. Looduses lagunevad PAH-d fotoooksüdatsiooni teel mõne päeva või kuu jooksul. Kõrge PAH-de sisaldus pinnases häirib selgrootute paljunemist ja arengut ning võib põhjustada vähkkasvatavate teket. Veekeskkonnas mõjuvad PAH-d toksiliselt vee pindmistes kihtides elutsevatele loomadele (sh veelindudele).

6) Mida saad sina ohtude vältimiseks teha?

PAH-dega toidu saastumise vähendamiseks: grilli lahjemat liha ja kala (PAH-d biokumuleeruvad peamiselt rasvkudedesse) ja väldi kontakti lahtise tulega (kuumutusallikas peaks asuma üleval, mitte all, et rasv ei nõrguks lahtisele tulele); valmista toitu madalamal temperatuuril ja pikema aja jooksul. Ära lase toidul kõrbed!

Ära viibi suitsetajatega samas ruumis ja ära ka ise suitseta. Eelistada mineraalõlivedava kosmeetikat ja šampoone; veebaasil tehtud seina- ja laevärve.

Tule tegemisel eelistada lehtpuud ja veendu, et tulekolle saaks piisavalt õhku. Ära põleta naftasaadusi!

Tinaorgaanilised ühendid

- **tributüültina ühendid, sealhulgas tributüültina-katioon (CASi nr 36643-28-4) - prioriteetne ohtlik aine**
 - **sünteetilised kemikaalid, mis põhinevad tinaga kombineeritud süsivesinike struktuuril**
 - **kasutatakse laialdaselt polüvinüülkloriidi (PVC) stabilisaatorina, kattumisvastase biotsiidina, biotsiidina põllumajanduses ning katalüsaatorina polüuretaanide ja silikoonide tootmisel**
 - **kõige tuntum tinaorgaaniline ühend on tributüültina (TBT), mis on ka kõige mürgisem**
 - **varasemalt on kasutatud biotsiidsete omaduste poolest tuntud tributüültina laevakerede katmiseks mõeldud värvides, et takistada organismide kasvu laeva kerel ja vältida kütusekulu suurenemist. Laialdane kasutamine veesõidukite kerevärvides viis selleni, et tributüültina (ning selle lagusaadused mono- ja dibutüültina) on globaalselt levinud mere- ja mageveekeskkonnas – vees, setetes ja elusorganismides**

TINAORGAANILISED ÜHENDID

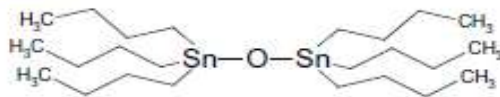
Eestikeelne nimetus: tinaorgaanilised ühendid

Inglisekeelne nimetus: organotin compounds

Näited: tributüültinaoksiid – puidu säilitusaine.

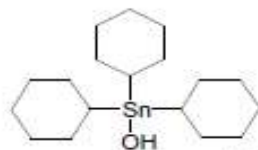
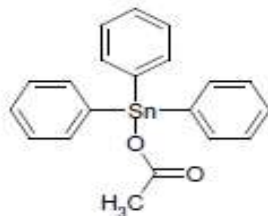
trifenüültinaatsetaat – insektitsiid, fungitsiid.

tritsükloheksüültinahüdroksiid – pestitsiid (tapab lestadid, puuke).



tributüültinaoksiid
(tributytylin oxide)

trifenüültinaatsetaat
(triphenylytin acetate)



tritsükloheksüültinahüdroksiid
(tricyclohexylytin hydroxide)

1) Kus leidub?

Biotsiidides (elusolendeid surmavad kemikaalid), polüuretaanides (polümeer), silikoonides, PVC-des (polüvinüülkloriidid), värvides, klaasi (sh klaaspudelite) pindadel; vaipades, tekstiilis.

2) Milleks kasutatakse?

Katalüsaatoritena polüuretaani ja silikoonide tootmisel, PVC toodete lagunemise vältimiseks, klaasi katmiseks mikromõrde vastu; mürkainena laevakerede kattevärvides takistamaks nuivähkide kinnitumist laeva kerele, et vältida laevakere takistuse suurenemist ja seega kütu-sekulu; fungitsiidina vaipades, tekstiilis, puidus; pestitsiidina tsitruseliste, viinamarjade jt puuviljade, kartuli, suhkrupeedi, pekaani-pähklite, samuti köögiviljade ja väljastpoolt Euroopa Liitu (EU) tuleva humala kaitsmiseks.

3) Kuidas satub inimese organismi?

Saastunud toidu ja veega, läbi naha (nt imikute mähkmetest) ja hingamiteede kaudu. On biokumuleeruvad ühendid.

4) Kuidas mõjutab inimorganismi?

Enamus tinaorgaanilisi ühendeid kahjustab maksa, närvi-rakke ja immuunsüsteemi ning mõjub halvasti paljunemisevõimele. Põhjustavad peavalu, pearinglust, mälukao-tust, ülierutuvust ja krampe. Ägeda mürgistuse korral tekib tõsine nahaärritus ning neerufunktsioonihäired. Tina anorgaaniline vorm on üldiselt mittemürgine, kuid selle orgaanilised ühendid on mürgised. Tinaorgaaniliste ühendite bioloogiline mõju sõltub eelkõige tina aatomiga seotud orgaaniliste ühendite hulga-st ja liigist. Alküülrühmade arvu vähenedes ja alküülahela pikenedes tinaühendite mürgisus väheneb (st. kõige mürgisemad on kolme alküülrühmaga tinaühendid, millel on lühike-sed ahelad; trioktüültinaühendeid peetakse juba ohututeks). Tuntuimad ja mürgisemad tinaorgaanilised ühendid on trimetüül-, trietüül- ja tributüültina (TBT).

5) Kuidas mõjutab teisi elusolendeid?

Tinaorgaaniliste ühendite laialdane kasutamine veesõidukite kerevärvide koostises on tekitanud globaalse probleemi mitte ainult mere- vaid ka magevetes. Need ühendid on püsivad ja jäävad põhjasettesse väga pikaks ajaks. Imetajatel põhjustavad maksanekroosi (maksarakkude kärbumist) ja hemolüüsi (haigus, mille puhul punalib-lesid laguneb rohkem, kui neid organism suudab luuüdis toota). Pisiimetajatel ja kaladel kahjustavad paljunemisevõimet (nt seemnerakkudel ei kujune välja saba või kahjustub nende liikuvus). Võivad põhjustada emaste kalade muutust isasteks. Mõnedele mereorganismidele (nt tõrikodalastele) on äärmiselt mürgised, kahjustades nende paljunemisevõimet ja arengut isegi kontsentratsioonil 1 nanogramm liitris. Nuivähkidele on väikesed kontsentratsioonid samuti tapvad, mis väldibki nende loomade kinnitumist tinaorgaaniliste ühenditega töödeldud laevakeredele.

6) Mida saad sina ohtude vältimiseks teha?

Välgi kodus PVC-d sisaldavaid tooteid (põrandakatted, jalatsite tallad, vihmariided, vinüültapeet; PVC-trükiga T-särgid, kotid, rannapallid, jalgrattapüksid, vannikardinad, kõrvatropid) – see aitab vähendada tinaorgaaniliste ühendite kogust kodu õhus ja tolmus. Välgi „seente vastu“ töödeldud riideid ja jalatseid ning nn allergiavabasid patju. Eelista ökomärgistatud (nt Põhjamaade Luige ökomärk, Saksamaa Öko Test) mähkmeid ja naiste hügieenitooteid. Hangi teavet tootjate ning nende keskkonna- ja tervisepoliitika kohta. Tinaorgaaniliste ühendite keelustamisega rahvusvahelisel tasandil vähendatakse järk-järgult nendest põhjustatud keskkonnamõju. EU-s keelustati tinaorgaaniliste ühendite kasutamine laevavärvides 2003. aastal. EU-s ei ole pärast 1. juulit 2010 lubatud kasutada tributüültina ja trifenüültina ühendeid toodetes tina kontsentratsiooniga enam kui 0,1% massiprotsenti.

Aastatel 2010 – 2012 Eestis tehtud uuringud

Projektid:

- **BaltActHaz (Balti riikide tegevused ohtlike ainete reostuse vähendamisel Läänemeres),** <http://baltacthaz.bef.ee/>
- **Veekeskkonnale ohtlike ainete sõeluuringu tulemused Eestis, 2011 (veekeskkonnale ohtlike ainete esinemine 8 reoveepuhasti väljalaskudes)**
- **Veekeskkonnale ohtlike ainete allikate analüüs**
- **COHIBA (Ohtlike ainete ohjamine Läänemere regioonis),** <http://www.cohiba-project.net/>
- **Report of the Estonian results of COHIBA WP3 study, 2011 (veekeskkonnale ohtlike ainete esinemine 5 reoveepuhasti väljalaskudes)**



OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus uuringud

- **Direktiivi 2008/105/EÜ nõuete täitmiseks uuringu korraldamine prioriteetsete ainete sisalduse määramiseks vees, vee elustikus ning põhjasetetes, 2011**
- **Euroopa Liidu prioriteetsete ainete nimekirja potentsiaalsete uute ainete esinemise uuring Eesti pinnaveekogudes II. Lõpparuanne, 2012.**



Proovivõtukohad, maatriksid, laborid

Reoveepuhastid:

COHIBA projektis: 4 (Järve Biopuhastus, Narva, Keila, Loksa)

BaltActHaz projektis: 8 (Tallinn, Järve Biopuhastus, Narva, Pärnu, Kuressaare, Haapsalu, Keila, Tartu)

Proovid võeti: heitvesi, heitveesete

Ajakava:

COHIBA – iga kahe kuu tagant mai 2009 – august 2010 (setet võeti ainult 2-st)

BaltActHaz - kaks korda kõigist reoveepuhastitest (20.04 – 03.05.2010 & 13.09 -14.09. 2010)

Laborid:

COHIBA- kasutati projekti partnerite laboreid (SYKE jne)

BaltActHaz - kasutati välismaa akrediteeritud laborit:

GALAB Laboratories GmbH, Saksamaa

Eesti Keskkonnauuringute Keskuse labor: määras raskmetalle, VOCid, osa fenooli, benseeni, endosulfaani



Tulemused: heitvesi - reoveepuhastid

➔ Reoveepuhastite väljalasud (proovivõtt 2010 a): sisaldasid kõrgetes kogustes raskmetalle, ühealuselisi fenoolide, alküülfenoolide ja nende etoksülaate, tinaorgaanikaid ja ftalaate

- Tallinna, Keila, Kohtla-Järve RP - kõrged **As, Pb, Ni, Cr, Cu, Zn** sisaldused
- Kohtla-Järve, Keila, Tallinna, Narva RP - kõrged **1-alusel. fenoolide** sisaldused
- Keila RP - väga saastunud **selliste alküülfenoolide ja nende etoksülaatidega** nagu 4-tert-oktüülfenool, 4-tert-butüülfenool, iso-nonüülfenool-monoetoksülaad, 4-t-oktüülfenoolmonoetoksülaad ja 4-t-oktüülfenool-dietüületoksülaad
- Tallinna ja Kuresaare RP: 4-tert-oktüülfenool, 4-tert-butüülfenool
- Keila RP - **monobutüültina** 8,3 ng/l
- Haapsalu ja Keila RP - diisobutüül**ftalaat** 0,70 µg/l, di(2-etüülheksüül)-ftalaat – 0,22 µg/l ; Narva, Kuressaare ja Tartu reoveepuhastite heitvesi – diisobutüülftalaat – 0,14 µg/l, **di(2-etüülheksüül)ftalaat** – 0,32 µg/l, diisononüülftalaat – 1,10 µg/l



Tulemused: reoveesete (reoveepuhastid)



Reoveesetetest (proovivõtt 2010 a) leiti väga kõrgeid raskmetallide, tinaorgaaniliste ühendite, ühe- ja kahealuseliste fenoolide, alküülfenoolide ja nende etoksülaatide ning ftalaatide sisaldusi

- kõrge **kroomi** kontsentratsioon Keila ja Narva RP reoveesetetes
- enamiku RP reoveesetetest leiti **kõrgeid tributüültina, dibutüültina, monobutüültina, monooktüültina ja dioktüültina** koguseid
- Tallinna RP: kõrgetes kogustes **iso-nonüülfenooli, iso-nonüülfenool-monoetoksülaati, 4-tert-oktüülfenooli**
- Kohtla-Järve ja Keila RP: kõrge **ühe- ja kahealuseliste fenoolide** kontsentr.
- Keila ja Narva RP reoveesetted - kõrge **pentaklorofenooli** sisaldus
- Ftalaatidest oli kõige kõrgem **di(2-etüülheksüül)ftalaadi** sisaldus, mida leiti kõikide RP reoveesetetest kõrgetes kontsentratsioonides
- Reoveesetetest leiti ka polübroomitud difenüüleetreid (**PBDE-209**) ja **tetrabromobisfenool A-d**

➔ Reoveepuhastite väljalasud sisaldasid lisaks BaltActHaz projektis leitud ainetele veel:

Heitvesi

Bisfenool A: kuni 5,79 µg/l

Perfluoroühendid: PFOA: 1,03 – 13,6 ng/l

Heksabromotsükloodekaan (HBCDD): kuni 2,51 ng/l

Reoveesete

Kloroalkaanid:

C14-17 kloroalkaanid, MCCP: kuni 606 µg/kg k.a.

Heksabromotsükloodekaan (HBCDD): kuni 10.4 µg/kg

Eesti Keskkonnauuringute Keskus uuringud - 2011

Vee- ja põhjasette proove võeti kahel korral augustis ja oktoobris järgmistest suublatest: Järve Biopuhastus suubla piirkonnas, Tartu reoveepuhasti suubla piirkonnas, Haapsalu reoveepuhasti suubla piirkonnas, Pärnu reoveepuhasti suubla piirkonnas, Kuressaare reoveepuhasti suubla piirkonnas, Tallinna reoveepuhasti suubla piirkonnas

ning ühel korral järgmistest suublatest: Keila jõest Keila linnas (allpool reoveepuhasti väljalasku), Narva jõest reoveepuhasti suubla piirkonnas

Suubla piirkondade pinnavesi sisaldas:

PBDEd - Tartu ja Kuressaare RVP suubla (üle keskkonna kvaliteedi piirväärtuste)

DEHP – Keila, Järve Biopuhastus, Haapsalu, Pärnu, Tallinna RVP

Raskmetallid – enamike RVPde puhul

Suubla piirkondade põhjasetted sisaldasid:

PAHid – enamike RVPde puhul

PBDEd – Keila, Tartu RVP

DEHP - Keila, Tartu, Kuressaare RVP

Triklorobenseenid – Narva, Järve Biopuhastus, Tartu, Haapsalu, Pärnu, Kuressaare

Tributüültina - enamike RVPde puhul

Raskmetallid – enamike RVPde puhul

Eesti Keskkonnauuringute Keskus uuringud - 2012

Vee- ja põhjasette proove võeti samade (2011 a uuring) RVPde suublatest

Suubla piirkondade pinnavesi sisaldas:

Ühealuselised fenoolid – enamike RVPde puhul

Diklofenak – Tartu RVP

Raskmetallid – enamike RVPde puhul

PBDEd – Tartu, Narva RVP

Suubla piirkondade põhjasetted sisaldasid:

Ibuprofeen – Keila, Narva, Tallinna, Pärnu, Tartu RVP

Ühealuselised fenoolid – enamike RVPde puhul

Nonüülfenool – Keila RVP

Tinaorgaanilised ühendid – Narva, Haapsalu, Pärnu, Tartu RVP

DEHP – Pärnu RVP

PAHid – enamike RVPde puhul

Raskmetallid – enamike RVPde puhul

Kokkuvõtteks - uuringute tulemused: enamlevinud ohtlikud ained

Reoveepuhastite heitvesi:

- Raskmetallide kõrged kontsentratsioonid
- Ühealuselised fenoolid
- Alküülfenoolid ja nende etoksülaadid
- Tinaorgaanilised ühendid

Reoveepuhastite reoveesete:

- Raskmetallide kõrged kontsentratsioonid
- Kõrged ühe- ja kahealuseliste fenoolide kontsentratsioonid (fenool, p- ja m-kresool, 2,5-dimetüülresortsiin)
- Alküülfenoolid ja nende etoksülaadid (4-tert-oktüülfenool, 4-tert-butüülfenool)
- Tinaorgaanilised ühendid
- Kõrged ftalaatide sisaldused (DEHP, diisononüülftalaat, dibutüülftalaat)

Täna tähelepanu eest !

Balti Keskkonnafoorum

Tel: +372 6 597 028

Fax: + 372 6 597 027

E-mail: heli.nommsalu@bef.ee

www.bef.ee

