

Polybromatut palonestoaineet

Helsingin yliopisto
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Kemian laitos
Kemian opettajankoulutusyksikkö
Kandidaatintutkielma

Tekijä: Johannes Pernaa
Pvm: 20.01.2007

Ohjaajat:
Tapio Kotiaho
Maija Aksela
Miika Kuivikko

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. KEMIALLISET OMINAISUUDET JA VALMISTUS.....	2
2.1 Polybromatut bifenyylit.....	3
2.2 Polybromatut difenyylieetterit.....	4
2.2.1 Pentabromidifenyylieetteri.....	7
2.2.2 Oktabromidifenyylieetteri.....	7
2.2.3 Dekabromidifenyylieetteri.....	8
2.3 Heksabromisyklododekaani.....	9
2.4 Tetrabromibisfenoli A.....	10
3. ESIINTYMINEN YMPÄRISTÖSSÄ.....	11
3.1 Ilma.....	13
3.2 Vesi.....	14
3.3 Maaperä ja sedimentit.....	15
3.4 Ihminen ja eläinkunta.....	18
4. YHTEENVETO.....	21
LÄHTEET	

LYHENNELUETTELO

DeBDE = Dekabromidifenyylieetteri
HBCD = Heksabromisyklododekaani
HBDE = Heksabromidifenyylieetteri
HpBDE = Heptabromidifenyylieetteri
kp = kiehumispiste
PBB = Polybromatut bifenyylit
PBDE = Polybromatut difenyylieetterit
PeBDE = Pentabromidifenyylieetteri
OBDE = Oktabromidifenyylieetteri
NBDE = Nonabromidifenyylieetteri
sp = sulamispiste
TBBPA = Tetrabromibisfenoli A

1. JOHDANTO

Tulipalot vaativat vuosittain tuhansien ihmisten hengen, useimmat loukkaantuvat ja aineelliset vahingot ovat mittavat. Viimeisen 25 vuoden aikana tulipaloihin liittyvien onnettomuuksien määrät ovat laskeneet. Yksi syy lukumäärien pienemiseen on palonestoaineiden lisääminen kulutustuotteisiin. (Birnbaum ym., 2004)

Palamisreaktioon tarvitaan riittävän korkea lämpötila, palavaa ainetta ja happea. Luonteeltaan palamisreaktio on jatkuva ketjureaktio. Palonestoaineiden tehoaminen perustuu palamisreaktion katkaisemiseen tai sen luonteen muuttamiseen. Palonestoaineilla pystytään vaikuttamaan palamisreaktioon viidellä eri tavalla:

1. heikosti palavien välituotteiden muodostuminen
2. palamisen hidastaminen radikaalireaktioiden
3. palavien yhdisteiden muodostumisen vähentäminen
4. täyteaineilla palon leviämisen hillitseminen
5. reaktiossa syntyvän energia sitominen, mikä laskee reaktion lämpötilaa (Kallio ym., 2001)

Bromattujen palonestoaineiden teho perustuu palamisreaktion hidastamiseen. (Kallio ym., 2001) Ne jaetaan reagoiviin ja reagoimattomiin palonestoaineisiin (WHO, 1997). Reagoivat palonestoaineet sitoutuvat suojattavan aineen polymeeriketjuihin kovalenttisin sidoksin. Reagoivia palonestoaineita kutsutaan myös reaktiivisiksi palonestoaineiksi. Reagoimaton palonestoaine taas lisätään suojattavaan materiaaliin liuottamalla tai sekoittamalla, niitä kutsutaan valmistustapansa vuoksi myös lisättäviksi palonestoaineiksi. Bromattujen palonestoaineiden käyttö lisääntyy maailmassa koko ajan. Käytön kasvamisen syynä on niiden pysyvyys suojatussa materiaalissa, edulliset kustannukset ja tehokkuus. (Fraktman 2002) Bromattujen palonestoaineiden tuotantoon ja käyttöön liittyen eri maanosilla on erilaisia lainsäädöksiä, mikä selittää suuria eroja maanosien tuotannoissa (Taulukot 1 ja 2). (BSEF)

Bromatut palonestoaineet jaetaan rakenteensa mukaan kolmeen ryhmään: alifaattisiin (ei sisällä aromaattisia rakenteita), sykloalifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin. Käytetyimpiä bromattuja palonestoaineita ovat polybromatut difenyylietterit (BPDE), heksabromisyklododekaani (HBCD) ja tetrabromibisfenoli A (TBPPA). (BSEF) PBDE:tä käytetään reagoimattomana esimerkiksi monitorien ja televisioiden maskeissa, huonekalu vaahtomuoveissa, sisustustekstiileissä, suojavaatteissa, maaleissa, lakoissa ja useissa polymeereissä. HBCD:tä lisätään tekstiileihin, useisiin polymeereihin, kaapeleihin, latekseihin, eristeisiin ja rakennusmateriaaleihin. TBBPA:lla suojataan esimerkiksi polyolefiineja, polyestereitä, laminaatteja, piirilevyjä ja ABS-muovia. Myös polybromatut bifenyyliet ovat olleet laajasti käytössä, mutta niiden käyttöä on vähennetty 1970-luvun alun jälkeen yhdisteiden haitallisuuden vuoksi. (BSEF)

Bromattujen palonestoaineiden tutkimukseen, käyttöön ja käsittelyyn on alettu kiinnittää entistä enemmän huomiota niiden ympäristössä esiintyvien pitoisuuksien kasvamisen, pysyvyyden, biokertyvyyden ja elimistölle haitallisten vaikutusten vuoksi. Ympäristötutkimukset keskittyvät valtaosin Japanin, Pohjois-Amerikan ja Euroopan alueille. (BSEF)

2. VALMISTUS JA KEMIALLISET OMINAISUUDET

Vuonna 1997 bromattujen palonestoaineiden valmistus oli keskittynyt pääosin neljään maahan: Yhdysvaltoihin (53%), Israeliin (29%), Kiinaan (7%), Iso-Britanniaan (6%) ja loput 5% muihin maihin. Bromaukseen käytettävä bromi saadaan pääosin merivedestä. Bromatuista palonestoaineista TBBPA:ta valmistetaan eniten ja toiseksi eniten dekabromidifenyylietteriä (DeBDE:tä) (Taulukot 1 ja 2). (BSEF)

Taulukko 1. Bromattujen palonestoaineiden tuotanto tonneissa mitattuna vuonna 2001. (BSEF)

Tonnia	Amerikat	Eurooppa	Asia	Loppu maailma	Yhteensä
TBBPA	18	11,6	89,4	0,6	119,6
HBCD	2,8	9,5	3,9	0,5	16,7
DeBDE	24,5	7,6	23	1,05	56,15
OBDE	1,5	0,61	1,5	0,18	3,79
PeBDE	7,1	0,15	0,15	0,1	7,5
Yhteensä	53,9	29,46	117,95	2,43	203,74

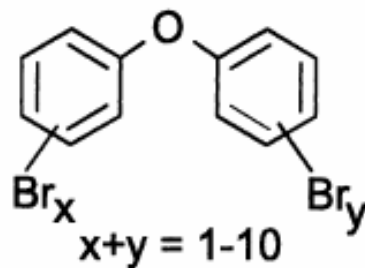
Taulukko 2. Yleisimpien palonestoaineiden tuotanto tonneissa vuosina 2002 ja 2003. (BSEF)

Tonnia	2002	2003
DeBDE	65,677	56,418
TBBPA	150,603	145,113
HBCD	21,447	21,951
Yhteensä	237,727	223,482

2.1 POLYBROMATUT BIFENYYLIT

Polybromattujen bifenyyliden (PBB) ryhmään kuuluu 209 yhdistettä (Kuva 1). Niistä on syntetisoitu vain pieni osa. PBB:t ovat valkoisia tai beigenvärisiä kiinteitä yhdisteitä. PBB:iden bromausasteella on vaikutusta niiden kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Esimerkiksi PBB:iden oktanoli/vesi-jakautumis-kertoimet ($\log K_{OW}$), jotka ovat välillä 4,59-8,58, nousee yhdisteiden sisältämien bromiatomien määrän kasvaessa. (WHO 1994a)

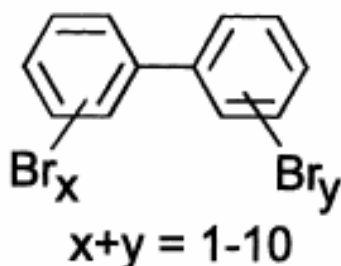
Polybromattuja bifenyylejä valmistetaan esim. bromaamalla bifenyylidibromietaaniliuosta metallihalidikatalyytin läsnäollessa. Kaupalliset tuotteet ovat useiden PBB-yhdisteiden seoksia. Ne koostuvat pääosin heksa-, okta-, nona- ja dekabromibifenyyleistä, mutta heksabromobifenyylillä on käytetyin. Tuotteissa voi lisäksi myös olla mitä tahansa muuta PBB-kongeneeriä. Bifenyyleiden bromipitoisuus on 76-85 painoprosenttia. (WHO 1994a)



Kuva 1. Bromattujen bifenyyliden rakennekaava. (de Wit, 2002)

2.2 POLYBROMATUT DIFENYYLIEETTERIT

Polybromatut difenyylietterit (Kuva 2) ovat bromatuista palonestoaineista tutkituin ryhmä. Polybromattujen difenyyliettereiden ryhmään kuuluu teoriassa 209 kongeneeriä. PDBE-kongeneerien bromiatomien lukumäärä vaihtelee yhdestä kymmeneen. (Thuresson, 2004)

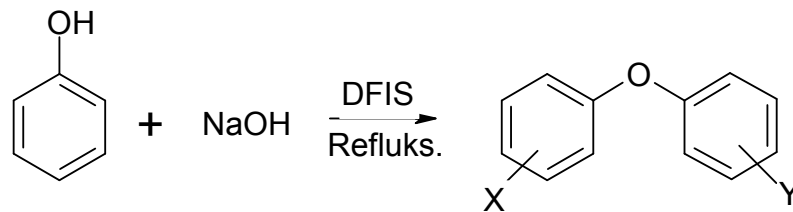


Kuva 2. Bromattujen difenyyliettereiden rakennekaava. (de Wit, 2002)

Polybromattuja difenyyliettereitä syntetisoidaan pääosin kolmella eri menetelmällä: (1) bromaamalla difenyyliettereitä, (2) liittämällä fenolaatti ja bromibentseeni Ullmannin difenyylietteri synteesin mukaisesti tai (3) liittämällä difenyylijodiusuolaa bromifenolaatin kanssa. Synteesissä kolme käytetään neljää erilaista suolayhdistettä: (I) difenyylijodumbromidia, (II) 4,4'-dibromidifenyylijodiumkloridia, (III) 2,2',4,4'-tetrabromidifenyylijodiumkloridia (Taulukko 3) tai (IV) 3,3',4,4'-tetrabromidifenyylijodiumkloridia. (Marsh ym., 1999) Kaupallisten tuotteiden valmistus tapahtuu useimmiten difenyyliettereiden suoralla bromauksella. Tunnetuimmat kaupalliset tuotteet ovat pentaBDE (BDE-99), oktaBDE ja dekaBDE (BDE-209). Seokset ovat nimetty sen kongeneerin mukaan mitä seoksessa on eniten, poislukien oktaBDE. (Thuresson, 2004)

Yleinen syntetisointiohje polybromatuille difenyyliettereille on seuraavanlainen: Fenolin ja natriumhydroksidiliuoksen seokseen lisätään difenyylijodisuolaa. Seos refluksoidaan ja orgaaninen faasi erotetaan dietyylietterillä. Liuos pestään vedellä ja kuivataan vedettömällä natriumsulfaatilla. Seuraavaksi natriumsulfaatti suodatetaan ja liuotin haihdutetaan pyöröhaihduttimella. Lopuksi tuote puhdistetaan silikageelikolonissa käyttäen liuottimena n-heksaania. (Marsh ym., 1999)

PBDE:n valmistuksessa menetelmä kolme (Kuva 3) on erittäin käyttökelpoinen, koska sillä saadaan aikaan vain yksi kongeneeri, mikä helpottaa puhdistusvaihetta. Menetelmillä 1 ja 2 syntyy monimutkaisempia reaktioseoksia, joita on vaikeampi puhdistaa. Kongeneeri #77 valmistettiin bromaamalla kongeneeriä #35 ja kongeneerit #140 ja #154 valmistettiin bromaamalla kongeneeriä #119. Molemmissa tapauksissa bromaukseen käytettiin pelkkää bromia. Bromisubstituenttien määrien kasvaessa synteesien saannot laskevat mikä johtuu sivureaktioiden määrien kasvusta (Taulukko 3). (Marsh ym., 1999)



Kuva 3. PBDE:iden syntetisointi. (Marsh ym., 1999)

Taulukko 3. PDBE kongeneerien rakententeet ja saannot syntetisointi menetelmällä kolme. (Marsh ym., 1999)

PDBE:n numero	Rakenne	Jodiumsuoja ¹	Bromifenoli	Saanto (%)
1	2-	I	2-	44
2	3-	I	3-	35
3	4-	I	4-	18
7	2,4-	I	2,4-	35
8	2,4'-	II	2-	17
10	2,6-	I	2,6-	37
12	3,4-	IV	fenoli	23
13	3,4'-	II	3-	17
15	4,4'-	II	4-	18
17	2,2',4-	III	2-	39
25	2,3',4-	III	3-	58
28	2,4,4'-	II	2,4-	16
30	2,4,6-	I	2,4,6-	25
32	2,4',6-	II	2,6-	23
33	2',3,4-	IV	2-	58
35	3,3',4-	IV	3-	45
37	3,4,4'-	IV	4-	35
47	2,2',4,4'-	III	2,4-	43
49	2,2',4,5'-	III	2,5-	87
51	2,2',4,6'-	III	2,6-	52
66	2,3',4,4'-	IV	2,4-	55
71	2,3',4',6-	IV	2,6-	43
75	2,4,4',6-	II	2,4,6-	23
77	3,3',4,4'-			95
100	2,2',4,4',6-	III	2,4,6-	36
116	2,3,4,5,6-	I	penta	17
119	2,3',4,4',6-	IV	2,4,6-	8
140	2,2',3,4,4',6'-			20
154	2,2',4,4',5,6'-			14
166	2,3,4,4',5,6-	II	penta	10
181	2,2',3,4,4',5,6-	III	penta	11
190	2,3,3',4,4',5,6-	IV	penta	5

¹ (I) difenyylijodumbromidi, (II) 4,4'-dibromidifenyylijodumkloridi, (III) 2,2',4,4'-tetrabromidifenyylijodumkloridi ja (IV) 3,3',4,4'-tetrabromidifenyylijodumkloridi

2.2.1 PENTABROMIDIFENYYLIEETTERI

Pentabromodifenyylietterin (PeBDE) ($C_{12}H_5Br_5O$) moolimassa on 564,75 g/mol. Yhdisteen sulamispiste on välillä -7 ja -3 °C, kiehumispiste (kp) on yli 300 °C ja höyrynpaine on 9,3 mmHg, 22 °C. Yhdiste on käytännössä veteen liukenematon, vesiliukoisuus on $9 \cdot 10^{-7}$ mg/l (20 °C) ja asetoniin 10 g/l (25 °C). PeBDE:n log K_{ow} on välillä 6,64-6,97 (Taulukko 4). (WHO, 1994b)

PeBDE on kirkas viskoosinen seos. Valmis tuote sisältää 50-60 % PeBDE:ä. Markkinoilla olevissa PeBDE tuotteissa esiintyy eniten kongeneerejä #47 ja #99 ja bromipitoisuus on 70,8 painoprosenttia. (WHO, 1994b) PeBDE on tuotteissa lisättävänä palonestoaineena. (Birnbaum ym., 2004)

2.2.2 OKTABROMIDIFENYYLIEETTERI

OBDE:n ($C_{12}H_2Br_8O$) moolimassa on 801.47 g/mol. Yhdisteen sulamispiste (sp) on välillä 167-257 °C ja höyrynpaine on 10^{-7} mmHg, 25 °C. OBDE:n liukenevuus veteen on 1 g/l ja bentseeniin 250 g/l. OBDE on lipofiilinen yhdiste, log K_{ow} on 5,5; 8,35-8,90 (Taulukko 4). (WHO, 1994b).

OBDE:ä on 12 isomeeriä. Kaupallinen OBDE on koostumukseltaan puuterimaista vaaleaa jauhetta. OBDE:ssä on bromia 79-81 painoprosenttia. Myynnissä oleva OBDE on seos, joka sisältää useita eri kongeneerejä. Heptabromidifenyylietteriä (HpBDE) on eniten (44%) ja OBDE:ä on 31-35 % (WHO, 1994b). OBDE on tuotteissa lisättävänä palonestoaineena. (Birnbaum ym., 2004)

2.2.3 DEKABROMIDIFENYYLIEETTERI

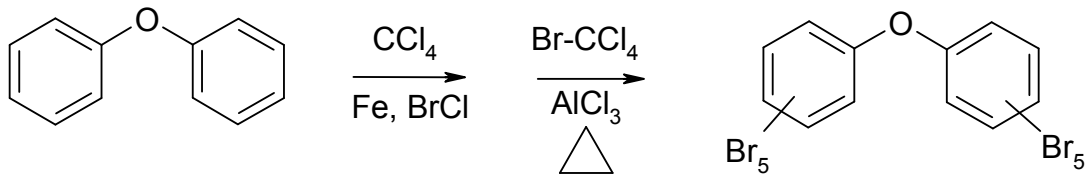
DeBDE:n ($C_{12}Br_{10}O$) moolimassa on 959,22 g/mol. Yhdisteen sulamispiste on 290-306 °C, kiehumispiste on 320-425 °C ja höyrynpaine on 10^{-6} mmHg, 20 °C. (WHO, 1994b) DeBDE:n liukenevuus veteen on $< 0,1 \mu\text{g/l}$ (Hardy, 1999) ja asetoniin 0,5-1,0 g/l. DeBDe on lipofiilinen, $\log K_{ow}$ on 5,24-9,97. (WHO, 1994b)

Kaupallinen DeBDE on hajuton, valkoinen jauhe. DeBDE sisältää 81-83 painoprosenttia bromia. DeBDE:n lisäksi tuote sisältää nonabromidifenyylieetteriä (NBDE) ja OBDE-yhdisteitä. DeBDE on PBDE-yhdisteistä kaupallisesti tärkein. (WHO, 1994b) DeBDE on pysyvää, reagoimatonta ja edullista, minkä vuoksi se on ollut myös pitkään valmistuksessa. (Fraktman, 2002) DeBDE on tuotteissa lisättävänä palonestoaineena. (Birnbaum ym., 2004)

Taulukko 4. PBDE:iden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. (WHO, 1994b ja Hardy, 1999)

Yhdiste	PeDBE	OBDE	DeBDE
Moolimassa g/mol	564,75	801,47	959,22
Sp	(-3°C)-(-7°C)	167-257 °C	290-306 °C
Kp	>300 °C	-	320-425 °C
Vesiliukoisuus	$9 \cdot 10^{-7}$ mg/l	1 g/l	$< 0,1 \mu\text{g/l}$
Log Kow	6,64-6,97	5,5; 8,35-8,90	5,24-9,97
Höyrynpaine	9,3 mmHg	10^{-7} mmHg	10^{-6} mmHg
Bromipitoisuus	70,8 %	79-81 %	81-83 %

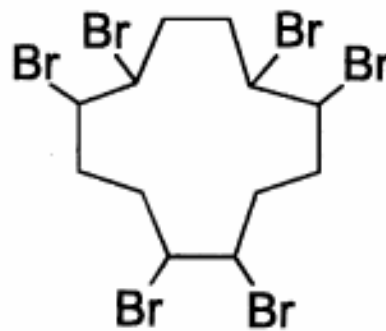
Dekabromidifenyylieetteriä valmistetaan seuraavan valmistusohjeen mukaisesti: Difenyylieetteriin lisätään rautajauhetta, tetrakloorimetaania ja bromikloridia tetrakloorimetaanissa. Liuosta sekoitetaan 50 minuuttia lämpötilan ollessa 15-30 °C. Sen jälkeen lisätään alumiinikloridia sekoitettuna bromikloridi-tetrakloorimetaaniliuokseen. Liuosta lämmitetään neljä tuntia 75 asteessa, samalla sekoittaen. Lopuksi dekabromidifenyylieetteri erotetaan, puhdistetaan ja kuivataan. Synteesin saanto on 93% ja lopputuotteen bromipitoisuus on 83% (Kuva 4). (Sato ym., 1979)



Kuva 4. DeBDE:n synteesi. (Sato ym., 1979)

2.3 HEKSABROMISYKLODODEKAANI

Heksabromisyklododekaani (Kuva 5) ($C_{12}H_{18}Br_6$) on brominoitu alifaattinen sykloalkaani. HBCD on lipofiilinen, $\log K_{ow}$ on 5,6 ja se liukenee huonosti veteen (0,0034 mg/l). HBCD:llä on suuren kokonsa ja halogenoitumisensa takia alhainen höyrynpaine ($4,7 \cdot 10^{-7}$ mm Hg). Tuotteissa HBCD on yleensä lisättävänä palonestoaineena. (Birnbau, ym., 2004)



Kuva 5. HBCD:n rakennekaava. (de Wit, 2002)

HBCD:tä voidaan syntetisoida seuraavanlaisen valmistusohjeen mukaisesti: Reaktioastiaan laitetaan isobutyylialkoholia joka sisältää booritrifluoridi-etyylieetterikompleksia. Seuraavaksi bromia ja 1,5,9-syklododekaania lisätään tipoitain liuokseen, samalla sekoittaen, reaktioseoksen lämpötilan ollessa 20-30 °C. Liuosta sekoitetaan kaksi tuntia, minkä jälkeen se jäädytetään. Liuos neutralisoidaan 20% natriummetoksidi-metanoliseoksella. Seosta lisätään tipoitain niin, että liuoksen Ph on 8-8,5. Saadut kiteet suodatetaan ja pestään kiehuvalle metanolilla. Pesu toistetaan vedettömällä ammoniakilla, pesukertoja lisäämällä saadaan nostettua sulamispistettä, mutta se laskee saantoa, mikä taas nostaa kustannuksia. Kiteet kuivataan 50 °C:n lämmössä, saanto on teoriassa 87%, noin 559 g. Synteesin tavoitteena on lämpöä kestävä väritön jauhe joka ei sisällä sulamispistettä alentavia epäpuhtauksia. Synteesi voidaan myös toteuttaa käyttäen eri katalyyttiä ja eri reaktioliuosta, mutta se vaikuttaa saantoon ja lopputuotteen sulamispisteeseen (Taulukko 5). (Taniuchi ym., 1988)

Taulukko 5. HBCD:n syntetisointi, pg/m³. (Taniuchi ym., 1988)

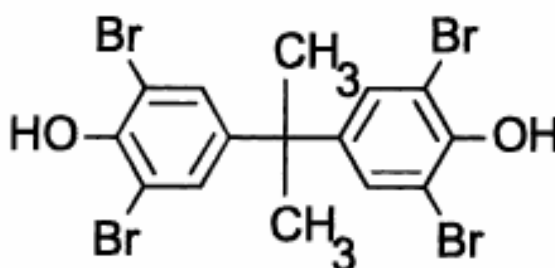
Liuos, g	Katalyytti, g	Neutralisointi liuos	Saanto, g / (% , teoria)	sp, °C
Isobutyyli-alkoholi, 420	BF ₃ /etyylieetteri, 4,2	20% CH ₃ ONa metanolissa	559/87	179
Isoamyyli-alkoholi, 420	BF ₃ /butyylieetteri, 4,2	20% CH ₃ ONa metanolissa	545,7/85	182
Isobutyyli-alkoholi, 450	BF ₃ /etikkahappo, 2,5	20% CH ₃ ONa metanolissa	473,9/74	193

2.4 TETRABROMIBISFENOLI A

TBBPA:n (Kuva 6) (C₁₅H₁₂Br₄O₂) moolimassa on 543,92 g/mol, sulamispiste on 181-182 °C, kiehumispiste on 316 °C ja leimahduspiste on 178 °C. TBBPA:n höyrynpaine on 1 mmHg (20 °C) ja log K_{ow} on 4,5-5,3. TBBPA on erittäin liukeneva asetoniin (2400 mg/l, 25 °C) ja metanoliin (920 g/l, 25 °C), mutta liukenee heikosti veteen (4,16 mg/l, 25 °C) (Taulukko 6). Kaupallinen TBBPA on väritön ja kiteinen. Sen puhtausaste on 98,5 % ja siitä 59 % on bromia. (WHO, 1995) TBBPA:ta käytetään tuotteissa sekä lisättävänä että reaktiivisena palonestoaineena. (Birnbau, ym., 2004)

Taulukko 6. TBBPA:n kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. (WHO, 1995)

Yhdiste	Moolimassa g/mol	Sp.	Kp.	Vesiliukoisuus	Log Kow	Höyrynpaine
TBBPA	543,92	181-182 °C	316 °C	4,16 mg/l	4,5-5,3	1 mmHg



Kuva 6. TBBPA:n rakennekaava vapaassa muodossa. (de Wit, 2002)

TBBPA:ta voidaan syntetisoida seuraavan valmistusohjeen mukaisesti: kolviin laitetaan bisfenoli A:ta ja hiilitetrakloridia. NaBr ja natriumlauryylisulfaattia liuotetaan veteen ja liuos lisätään kolviin samalla sekoittaen. Seuraavaksi kolviin lisätään suolahappoa ja jäähdytetään 10 celsius asteeseen. Jäähdytyksen aikana natriumboraatin vesiliuosta lisätään reaktioseokseen sekoittaen. Sekoituksen jälkeen orgaaninen faasi laskeutuu pohjalle sisältäen värittömät TBBPA-kiteet. Lopputuote suodatetaan, pestään denisoidulla vedellä ja kuivataan 100 °C uunissa. Synteesin teoreettinen saanto on 92,28%. Kuvatun syntetisointitavan hyötypuolia ovat turvallisuus, kierrätettävyys, sivutuotteiden (vetybromidi) syntymättömyys, bromaukseen käytettävä bromi ei ole nestemuodossa, valmistukseen käytettävät reagenssit ovat ekoystävällisiä ja synteesi on helppo sekä nopea toteuttaa. (Ramachandraiah ym., 2002)

3. ESIINTYMINEN YMPÄRISTÖSSÄ

Aluksi uskottiin, että bromatut palonestoaineet ovat hajoamattomia, eivätkä vapautuisi ympäristöön niiden alhaisen höyrynpaineen ja rasvaliukoisuuden vuoksi. (Hale ym., 2006) Myöhemmin on todettu, että bromattuja palonestoaineita vapautuu ympäristöön niiden elinkaaren jokaisessa vaiheessa, joita ovat valmistus, käyttö ja jätteenkäsittely. Bromattuja palonestoaineita on löydetty melkein kaikkialta elinympäristöstä: sisä- ja ulkoilmasta, vedestä, sedimenteistä jätevesilietteestä ja eliöistä. Lisättävät palonestoaineet eivät ole tuotteissa yhtä pysyviä kuin reagoivat. (Fraktman, 2002)

PBDE:t ovat bromatuista palonestoaineista tutkituimpia. PBDE-yhdisteiden päästöistä suurimman osan on todettu muodostuvan sitä sisältävien tuotteiden murustumisessa ja kulumisessa. Yhdisteitä voi myös haihtua suoraan niitä sisältävistä tuotteista. Päästöt ovat pääasiassa hajapäästöjä. Käytön jälkeen PBDE:tä sisältävät tuotteet hävitetään polttamalla, sijoitetaan kaatopaikalle tai kierrätetään. (Koskinen ym., 2005) Hävitysvaiheessa jätteidenpolttouunien kautta ei nykyään juurikaan vapaudu PBDE:ä ympäristöön, koska ne tarkasti valvottuja ja toimivia. PBB:n pääasiallisena päästölähteenä ovat teollisuuden kaatopaikat, joista yhdisteet kulkeutuvat suotovesien ja likaantuneen maan eroosion mukana ympäristöön (WHO, 1994). Euroopan Unionin alueella bromattuja palonestoaineita sisältävien sähkölaitteiden kierrätystä säätelee WEE-direktiivi. (BSEF)

Ympäristössä aiheuttaa huolta bromattujen palonestoaineiden pysyvyys, biokertyvyys sekä korkeammin bromattujen palonestoaineiden hajoaminen matalemmän bromausasteen yhdisteiksi. (Fraktman, 2002) TBBPA on biokertyvä ja sen on todettu hajoavan luonnossa ensin anaerobisesti debrominaatiossa bisfenoli-a:ksi, joka voi aerobisissa olosuhteissa mineralisoitua gram-negatiivisien bakteerien toimesta. (Ronen, ym., 2000) TBBPA hajoaa myös fotolyttisesti UV-valon vaikutuksesta. Biokertyvyyskokeiden perusteella yhdisteen puoliintumisaika maaperässä on noin kaksi kuukautta ja vedessä 6,6-80,7 päivää riippuen vuodenajasta. Tiedot TBBPA:n esiintymisestä ympäristössä ovat heikot. HBCD on biokertyvä yhdiste, sen puolintumisaika vedessä 2-25 päivää ja ilmassa 3 päivää. PBDE:t myös debrominoituvat fotolyttisesti UV-valon vaikutuksesta, DeBDE debrominoituu nona- ja heksadifenylieettereiksi, puoliintumisaika on maaperässä noin 15-200 tuntia. Hajoamisaikaan vaikuttaa bromausaste ja maaperän laatu. Matalammin bromatut yhdisteet hajoavat hitaammin, puoliintumisaika on noin yksi päivä, kun taas DeBDE:n puoliintumisaika on noin 5 tuntia 30 minuuttia. (Birnbaum ym., 2004)

3.1 ILMA

Ruotsissa Ammarnäsista pohjoisen vuorilla ja Hoburgenista Gotlannissa kerättiin näytteitä vuosina 1990-1991. Molempien paikkojen näytteistä löydettiin määritettävissä olevia pitoisuuksia BDE kongeneereistä 47, 99 ja 100 sekä HBCD:stä. PBDE-pitoisuudet vaihtelivat välillä 1,1-8,3 pg/m³ ja HBCD-pitoisuudet asettuivat välille 5,3-6,1 pg/m³. DeBDE:tä ei havaittu, mutta havainnointi taso oli DeBDE:lle korkeampi kuin vähemmän bromatuille difenylieettereille (Taulukko 7). (de Wit, 2000)

Eteläisessä Englannissa (Stoke Ferry) maalailsmaisesta ja Luoteis-Englannissa (Hazelrigg) puoliksi maalailsmaisesta ympäristöstä kerätyistä näytteistä vuonna 1997 löydettiin havaittavissa olevia määriä tri- ja heptabromidifenyyliettereitä. Kongeneerien 47, 99 ja 100 summa oli välillä 7-69 pg/m³ Hazelriggissä ja välillä 6-58 pg/m³ Stoke Ferryssä (Taulukko 7). (de Wit, 2002)

PBDE-pitoisuuksia on löydetty myös arktisissa oloissa tehdyissä mittauksissa (Alert, Kanada ja Dunain saari, itäinen Siberia). Aikavälillä tammikuu 1994 ja tammikuu 1995. Alertissa PBDE-kongeneerien #47, #99 ja #100 konsentraatioiden summa pysyi välillä 1-4 pg/m³ melkein koko vuoden, mutta nousi heinäkuussa lukemaan 28 pg/m³. Dunain ilmanäytteistä mitatut pitoisuudet olivat matalampia kuin Alertin näytteistä, mutta sielläkin korkeimmat lukemat 7-8 pg/m³ mitattiin kesällä. (Taulukko 7) (Alaee ym., 1999)

Yhdysvalloissa maaseudulta, suurten järvien alueiden syrjäseuduilta ja urbaanista ympäristöstä kerättyjä näytteitä analysoitaessa löytyi suuria määriä kongeneerejä #47, #99, #100, #153 sekä #154. Suurimmat pitoisuudet löytyivät kongeneereistä #47 ja #99. Korkein konsentraatio löytyi Chigagon kaupungin läheisyydestä urbaanista ympäristöstä. PBDE-pitoisuuksien kokonaissumma vaihteli välillä 6,9-77 pg/m³ (Taulukko 7). (Dodder ym., 2000)

Sisäilmanäytteistä mitatut pitoisuudet vaihtelevat huoneissa olevien palonestoaineita sisältävien huonekalujen tiheyden mukaan, mutta yleensä ne ovat korkeampia kuin ulkoilmassa. Sisäilmassa kongeneerien pitoisuudet suurimmasta pienempään ovat BDE-99 > BDE-47 > BDE-100 järjestyksessä, kun ulkoilmassa niiden järjestys on BDE-47 > BDE-99 > BDE-100. (Hale ym., 2006)

Taulukko 7. Kongeneerien #47, #99, #100, #209 ja HBCD:n pitoisuuksia ilmassa, pg/m³.

Näytteenotto- paikka	#47	#99	#100	PBDE summa	#209	HBCD	Lähde
Ammarnäs	6,3	1,6	0,4	8,3	ei	6,1	Bergander ym., 1995, de Wit, 2000
Hoburgen	0,7	0,35	0,07	1,1	ei	5,3	Bergander ym., 1995, de Wit, 2000
Stoke Ferry, UK	4,7-50	5,5-13	1,1-3,9	6,7-58			Peters ym., 1999b
Hazellrigg, UK	3,2-61	3,1-22	0,62-5,4	4,1-69			Peters ym., 1999b
Alert, Kanada				1-28			Alaee ym., 1999
Dunai saari, Venäjä				1-8*			Alaee ym., 1999
urbaani, US	48	25	3,0	77*			Dodder ym., 2000
syrjäseutu, US	3,7	2,6	0,33	6,9*			Dodder ym., 2000
maaseutu, US	6,2-9,2	4,3-5,0	0,6-0,9	2-4,8*			Dodder ym., 2000

PBDE summa koostuu kongeneereistä #47, #99 ja #100. Mukana on muitakin kongeneerejä, jos luvun perässä on merkki *.

3.2 VESI

Vesinäytteissä bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet ovat pieniä, yleensä 0-15 pg/l. Eniten näytteissä esiintyy pienemmän bromausasteen yhdisteit, koska ne ovat vesiliukoisempia. 1980-luvulla Japanissa suoritetuissa mittauksissa ei löytynyt pitoisuuksia juurikaan (Taulukko 8). Yhdysvalloissa Ontarijärven pintavesistä mitattiin 4-13 pg/l PBDE:ä vuonna 1999, näytteet sisälvät 90% kongeneerejä 47 ja 99. Hollannin rantavesistä löydettiin vuonna 1999 pitoisuuksia kongeneereistä 47, 99 ja 153, pitoisuudet vaihtelivat välillä 0,1-1 pg/l. Samoista vesistä löydetty BDE-209 pitoisuudet vaihtelivat välillä 0,1-4 pg/l. PBB-yhdisteit löytyy vesistöistä erittäin vähän. (Watanabe ym. 2003) TBBPA:n jälkiä ei vesinäytteissä yleensä esiinny. (Birnbaum ym., 2004) Vesinäytteissä bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet ovat suurimmillaan palonestoaineita käsittelevien tehtaiden jätevesissä. Pitoisuudet nousevat korkeimmillaan µg/l tasolle, mutta pienentyvät rajusti välimatkan kasvaessa päästölähteeseen. (Hale ym., 2006)

Taulukko 8. Bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksia vesistöissä Japanissa. Pitoisuudet on ilmoitettu yksikössä µg/l ja suluissa oleva luku on pitoisuuksien toteamisraja. (Watanabe ym., 2003)

Yhdiste	µg/l	Vuosi
OBDE	0/75 (< 0,1)	1987
	0/147 (< 0,07)	1988
DeBDE	0/75 (< 0,1)	1987
	0/141 (< 0,06)	1988
	0/33 (< 0,2)	1996
TBBPA	1/75 (< 0,03-0,05)	1987
	0/150 (< 0,04)	1988
HBCD	0/75 (< 0,2)	1987
PBB (heksa)	0/63 (< 0,05)	1989

3.3 MAAPERÄ JA SEDIMENTIT

Bromattuja palonestoaineita vapautuu maaperään suurimmaksi osaksi pisteohteista, esimerkiksi kaatopaikoista ja tehtaista jätevesien mukana. Bromattujen palonestoaineiden pysyvyyden, suuren molekyyllipainon ja hydrofobisuuden vuoksi pitoisuudet ovat korkeimmillaan maaperässä. Maa-alueet, joiden läpi virtaa viemäreiden jätevesiä pitoisuudet ovat korkeimmillaan. Suotovesien tutkimisella saadaan nopeasti tietoa bromattujen palonestoaineiden määristä ympäristössä, koska noin 95% ympäristöön vapautuvista palonestoaineista liikkuvat suotovesien välityksellä ja poistuvat ympäristöstä suotovesien kautta. (Hale ym., 2006)

Jäteveden käsittelylaitoksista otettuja jätevesiliete näytteitä on tutkittu Ruotsissa ja Saksassa. Vuonna 1988 Ruotsissa Gothenburgissa jätevesilaitokselta otettujen lietenäytteiden PBDE-pitoisuudet olivat alle 20 ng/g (Taulukko 9). (Nylund ym., 1992) Samansuuruisia tuloksia mitattiin vuonna 1992 jäteveden käsittelylaitoksista Saksasta. Jätevesilietteiden HBCD-pitoisuuksia on mitattu Tukholmassa, pitoisuudet vaihtelivat välillä 11-120 ng/g. (de Wit, 2002) Vuonna 1988 TBBPA- sekä PBDE-pitoisuuksia mitattiin Ruotsissa Klippanin ja Rimbon jätevesilaitoksissa. TBBPA lukemat olivat 56 ja 31 ng/g, PBDE lukemat olivat 45, 4 ng/g ja 119 ng/g (Taulukko 9). (Sellström ym., 1999)

Taulukko 9. Jätevesilietteiden PBDE- ja TBBPA-pitoisuuksia, ng/g. (Nylund ym., 1992 ja Sellström ym., 1999)

Näytteenotto- paikka	BDE-47	BDE-99	BDE-100	PBDE summa	TBBPA
Gothenburg	15	19	3,5	38	
Klippan	22	18	5,4	45,4	56
Rimbo	53	53	13	119	31

Sedimenttinäyteissä on esiintynyt maailmanlaajuisesti PBB, TBBPA, HBCD ja PBDE yhdisteitä. Kartoitusta on tehty Japanissa, eri puolilla Eurooppaa ja Pohjois-Amerikassa. Tulosten perusteella PBDE-kongeneerejä on alkanut päästä ympäristöön jo 1960-luvun alkupuolella, poikkeuksena BDE-209. Sitä löytyy vasta 1970-luvulla muodostuneista sedimenttikerroksista otetuista näytteistä. (Fraktman, 2002) Pitoisuudet ovat korkeampia tiheämmin asutuilla alueilla, jokien suistoalueilla kuin syrjäseuduilla ja avovesistöissä. Korkeimmat pitoisuudet myös sedimenteistä on mitattu palonestoaineita valmistavien tehtaiden lähietäisyydeltä. Pitoisuudet ovat ng/g kuiva-ainetta luokkaa. (Watanabe ym., 2003)

Japanissa jokien sedimenteistä löydetty HBCD-pitoisuudet vaihtelivat välillä 20-90 ng/g, TBBPA-pitoisuudet välillä 0,5-150 ng/g, PBB-pitoisuudet olivat alle 8 ng/g, PBDE-kongeneerien #47, #99 ja #100 pitoisuuksien summa vaihteli välillä 21-59 ng/g ja kongeneerin #209 pitoisuudet välillä 25-11600 ng/g. (Watanabe ym., 1986, 1987 ja 1995) Itämeren sedimenteistä on tutkittu kongeneerien #47, #99 ja #100 pitoisuuksia 1990-luvun alkupuolella, pitoisuudet asettuivat välille 0-5,4 ng/g. Ruotsissa Viskan-joen varrella olevan muovitehtaan lähietäisyydeltä on tutkittu HBCD-, PBDE- ja TBBPA-pitoisuuksia, mittauksia suoritettiin sekä ylä- että alajuoksulla. Pitoisuudet ovat korkeampia siirryttäessä yläjuoksulta alajuoksulle. Tulosten mukaan tehdas olisi syy pitoisuuksien rajulle kasvulle (Taulukko 10). BDE-47, BDE-99 ja BDE-209 pitoisuuksia on määritetty myös 22 Eurooppalaisen joen ja seitsemän Iso-britannialaisen joen sedimenteistä. (Taulukko 10). (de Wit, 2002)

Euroopan ja Japanin sedimenttien PBDE-pitoisuudet olivat huipussaan 1990-luvun alusta puoliväliin. PeBDE huippu oli vuonna 1997. Euroopassa PeBDE:n käyttö kiellettiin vuonna 2004, jolloin sen tuotanto kasvoi Yhdysvalloissa, mikä tarkoittaa siellä PeBDE-pitoisuuksien kasvua sedimenteissä. PBDE:n määrät pysyvät sedimenteissä korkealla useita vuosia, koska ne hajoavat sedimenteissä hyvin hitaasti. Laboratorio kokeiden mukaan BDE-209 on resistentti aerobisissa oloissa tapahtuvalle mikrobiologiselle hajoamiselle, mutta TBBPA debrominoituu sedimenteissä. (Hale ym., 2006)

Taulukko 10. Bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksia sedimenteissä. (de Wit, 2002)

Näytteenottoaika	#47	#99	#100	PBDE summa	#209	HBCD	TBBPA
Itämeri (ng/g)	0-3,4	0-2,4	0-1,3	0-5,4			
Ruotsi, muovitehdas, joen yläjuoksu (ng/g)	3,7	8,8	1,6	14,1			50
Ruotsi, muovitehdas, joen alajuoksu (ng/g)	780	1200	270	2250			430
Viskan-joki, ylä- ja alajuoksu (ng/g)	<2-50	<1-53	<0,4-19	0-120	0-1600	0-7600	
22 Eurooppalalaista jokisuuta (ng/g)	<0,17-6,2	<0,19-7,0			<0,5-1800		
Seitsemän jokea, UK (ng/g)	<0,3-368	<0,6-898			<0,6-3190		

PBDE summa tarkoittaa kongeneerien #47, #99 ja #100 summaa.

3.4 IHMINEN JA ELÄINKUNTA

Bromatuille palonestoaineille ihminen altistuu ensisijaisesti ruokavalion kautta. Erityisesti PBDE-pitoisuudet ovat kaloissa korkealla. Tutkimusten mukaan paljon kalaa ruokavalioonsa sisällyttävien ihmisten elimistöjenn PBDE-pitoisuudet ovat korkeampia kuin ihmisten jotka eivät syö kalaa suuria määriä. (Sjodin ym., 1999a) Toinen altistumisreitti on pölyn mukana hengitysilman kautta. Suuria PBDE-pitoisuuksia on myös mitattu ihmisistä jotka tekevät paljon töitä tietokoneiden kanssa tai ovat siivousalalla verrattuna muuhun väestöön (Taulukko 11). (Bergman ym., 1999) Elollisessa luonnossa eniten esiintyy kongeneerejä #47, #99, #100, #153, #154, #183 ja #209. #47 kongeneerin pitoisuudet ovat suurimmat. Esiintyvät määrät vastaavat kaupallisen tuotteen Bromkal 70-5DE kongeneeriprofiilia. Kongeneerien puoliintumisajat ovat elimistössä lyhyempiä kuin muualla ympäristössä. (Watanabe ym., 2003)

Maailmanlaajuisesti ihmisen verestä, rasvakudoksesta ja äidinmaidosta on löydetty bromattuja difenyyliettereitä ja TBBPA:ta. Äidinmaidon PBDE-pitoisuuksia on tutkittu eniten Ruotsissa, Japanissa ja Pohjois-Amerikassa. Japanissa tutkituista verinäytteistä on löydetty PBDE:ä 1,2-18 ng/g lw ja TBBPA:a keskimäärin 1,0 ng/g lw. Japanissa äidinmaidosta löytyneet PBDE määrät vaihtelivat välillä 0,56-3,97 ng/g lw. (Hori ym., 2002) Ruotsissa otettujen näytteiden PBDE-pitoisuudet ovat samaa suuruusluokkaa kuin Japanissa. (Watanabe ym., 2003) Pohjois-Amerikassa äidinmaidon PBDE-pitoisuudet olivat paljon suurempia, korkeimmat lukemat olivat noin 200 ng/g lw ja rinnan rasvakudoksen keskimääräinen PBDE lukema on 86 ng/g lw. (Betts, 2002)

Linnuista on tutkittu vain BPDE-pitoisuuksia. Ruotsissa kottaraisista on löydetty kongeneerejä #47, #99 ja #100. Pitoisuudet vaihtelivat välillä 5,7-13 ng/g lw. (Sellström ym., 1993) Merikotkista Itämeren alueella on mitattu 1980-luvulla bromattuja difenyyliettereitä jopa 350 ng/g lw (Taulukko 11). (Jansson ym., 1987) Korkeimmillaan kaloja syövien petolintujen rasvakudoksesta on löytynyt jopa 2100 ng kongeneerejä #47, #99 ja #100/g lw. (Sellström ym., 1993a)

Nisäkkäistä etenkin hylkeistä ja valaista Euroopassa sekä delfiineistä Yhdysvalloissa on määritetty PBDE-pitoisuuksia. Kaikissa tutkimuksissa dominoivana kongeneerina on BDE-47. Nisäkkäillä pitoisuudet nousevat iän lisääntyessä. (de Wit, 2002) Vuosina 1979-1985 Itämeren harmaahylje naaraista mitattiin kongeneerien #47, #99 ja #100 keskiarvoksi 730 g PBDE:itä / g lw. Grönlanninhylje naaraista vuonna 1981 otettujen näytteiden PBDE-pitoisuudet asetuivat välille 40-51 ng/g lw. (Sellström ym., 1993a) Pohjois-Kanadassa Grönlanninhylje naaraista on mitattu PBDE-pitoisuudeksi noin 25,8 ng/g lw ja uroksista noin 50 ng/g rasvakudosta (Taulukko 11). (Alaee ym., 1999) Itämeren aluella Itämerennorpasta on mitattu PBDE-pitoisuudeksi noin 90 ng/g lw, kun taas Pohjanmerellä PBDE-pitoisuus on vain 10 ng/g lw. (Jansson ym., 1987)

Makean veden ja meriveden äyriäisten PBDE-pitoisuuksia on tutkittu monessa kohteessa Hollannissa, simpukoista tutkittin kongeneerien #47, #99, #153 ja #209 pitoisuudet. Makean veden simpukoiden PBDE-pitoisuuksien keskiarvot: BDE-47 1,8 ng/g, BDE-99 1,4 ng/g, BDE-153 <0,9 ng/g ja BDE-209 <23 ng/g kuiva-ainetta. Merivedessä elävien simpukoiden PBDE-pitoisuuksien keskiarvot: #47 1,2 ng/g, #99 0,5 ng/g, #153 <0,1 ng/g ja #209 <4 ng/g kuiva-ainetta. (de Boer ym., 2000b)

Makean veden ekosysteemissä Ruotsissa on määritetty vuosina 1986 ja 1988 PBDE-pitoisuuksia syrjäisen vuoristojärven siikakannasta ja tiuhaan asutun Vätternjärven nieriäkannasta. Siikakannan PBDE-pitoisuuksien keskiarvo oli 26 ng/g rasvakudosta, kun taas nieriöiden keskimääräinen PBDE-pitoisuus oli 520 ng/g rasvakudosta. BDE-47 esiintyi molemmissa kannoissa eniten (Taulukko 11). (Sellström ym., 1993a) Viskanjoen varrella haukikantojen PBDE- ja HBCD-pitoisuuksia on määritetty vuonna 1995. BDE-209 pitoisuuksia löytyi muutamasta kalasta, BDE-47, BDE-99 ja BDE-100 kongeneerien summa vaihteli välillä 0-4600 ng/g rasvakudosta ja HBCD-pitoisuudet vaihtelivat välillä 0-8000 ng/g rasvakudosta. Pitoisuudet kasvoivat siirryttäessä yläjuoksulta alajuoksulle, alajuoksun korkeisiin pitoisuuksiin vaikuttaa joen varrella oleva muovitehdas (Taulukko 11). Kongeneeriä #47 oli näytteissä difenyyliettereistä eniten. (Sellström ym., 1998b)

Meriekosysteemissä silakkakantojen PBDE-pitoisuuksia on tutkittu Ruotsin rannikolla. Dominoivana kongeneerinä oli BDE-47 ja pitoisuudet vaihtelivat välillä 17-62 ng/g rasvakudosta. (Sellström ym., 1993a) Itämerellä elävien silakkojen PBDE-pitoisuudet vaihtelivat välillä 3,2-32 ng/g rasvakudosta (Taulukko 11). Silakoissa pitoisuudet kasvoivat iän lisääntyessä, alimmat pitoisuudet olivat kaksivuotiailla silakoilla ja korkeimmat viisivuotisilla. Dominoivana kongeneerinä oli niin ikään BDE-47. (Haglund ym., 1997)

Taulukko 11. Bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksia ihmisissä ja eläimissä, ng/g.

Näyte- tyyppi	Näytteenotto- paikka	#47	PBDE summa	#209	HBCD	TBBPA	Lähde
Ihmisen verinäyte	Ruotsi, tietokonetyö	2,9	26	4,8		läsnä	Sjödín ym., 1999a
Ihmisen verinäyte	Ruotsi, sivoustyö	1,5- 1,6	3,3-4,1	<0,7			Sjödín ym., 1999a
Ihmisen verinäyte	Ruotsi, muu väestö		2,1			läsnä	Sjödín ym., 1999a
Ihmisen verinäyte	Ruotsi, paljon kalaa	2,1					Bergman ym., 1999
Ihmisen verinäyte	Ruotsi, vähän kalaa	0,40					Bergman ym., 1999
Rasvaku- dos (Ihm.)	Ruotsi	8,8	11,7				Haglund ym., 1997
Merikotka	Itämeri		350				Jansson ym., 1987
Harmaa- hylje	Itämeri	650	730				Sellström ym., 1993a
Grönlan- nin hylje	Svalbard	47	51				Sellström ym., 1993a
Grönlan- nin hylje	Kanada		25,8-50				Alaee ym., 1999
Siika	Ruotsi, Vuoristojärvi	15	26				Sellström ym., 1993a
Nieriä	Ruotsi, Vättern	400	520				Sellström ym., 1993a
Hauki	Ruotsi, Viskan-joki,	<46- 2000	<130- 4600	läsnä	<50- 8000		Sellström ym., 1998b
Silakka	Itämeri	3,2- 27	3,2-32				Haglund ym., 1997

PBDE summa tarkoittaa kongeneerien #47, #99 ja #100 summaa.

4. YHTEENVETO

Bromatut palonestoaineet ovat yksi suurimmista palonestoineryhmistä. Ne ovat laajasti käytettyjä, koska niitä on edullista valmistaa ja ne ovat tehokkaita. Bromatut palonestoaineet jaetaan rakenteensa mukaan kolmeen ryhmään: alifaattisiin, sykloalifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin. Yleisimpiä bromattuja palonestoaineita ovat PBDE:t, HBCD, TBBPA ja PBB:t. PBB:iden käyttö on lopetettu niiden haitallisuuden takia. TBBPA:ta käytetään eniten ja PBDE-yhdisteet ovat toiseksi käytetyimpiä, heksabromosyklododekaania käytetään vähemmän, mutta valmistusmäärä on kasvanut viime vuosina. Bromattujen palonestoaineiden tuotannosta yli puolet tapahtuu Aasiassa.

PBB:t ovat valkoisia tai beigen värisiä kiinteitä aineita. Niitä valmistetaan bromaamalla bifenyylidibromietaaniliuosta metallihalidikatalyytin läsnäollessa. PBB:n ryhmään kuuluu teoriassa 209 yhdistettä. Yhdisteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet muuttuvat bromausasteen mukaan. PBB-yhdisteitä löytyy ympäristöstä sedimenttikerroksista ja erittäin vähän vesistöistä. PBB:n pääasiallisena päästölähteenä ovat teollisuuden kaatopaikat, joista yhdisteet kulkeutuvat suotovesien ja likaantuneen maan eroosion mukana ympäristöön Bromattujen bifenyyliden ympäristöpitoisuuksissa huolettavat niiden rakenteellinen samankaltaisuus PCB-yhdisteiden kanssa, jotka ovat myrkyllisiä.

PBDE:t ovat lipofiilisiä ja biokertyviä. PBDE:itä valmistetaan useimmiten kolmella tavalla: (1) bromaamalla difenyylieettereitä, (2) liittämällä fenolaatti ja bromibentseeni Ullmannin difenyylieetteri synteesin mukaisesti tai (3) liittämällä difenyyljodiuksuaalia bromifenolaatin kanssa. Bromattuja difenyylieetterit ovat bromatuista palonestoaineista tutkituimpia ja niitä esiintyy kaikkialla ympäristössä. Luonnossa huolta aiheuttaa korkeammin bromattujen difenyylieettereiden hajoaminen vähemmän bromatuiksi difenyylieettereiksi. Ne kertyvät ihmisten rasvakudoksiin ja muuttuvat elimistössä hydroksimetabolaateiksi, jotka saattavat olla terveydelle haitallisia. PBDE:n suurimpia käyttökohteita ovat huonekalut, tekstiilit ja muovit.

HBCD on valkoinen jauhe, jonka bromipitoisuus on 75 painoprosenttia. HBCD on biokertyvä ja erittäin rasvaliukoinen yhdiste. HBCD:tä syntetisoidaan korkealla saannolla bromaamalla syklo-dodekaania C₄-C₈ saturoidussa alifaattisessa alkoholissa booritrifluoridin ollessa katalyyttina, reaktioseos neutralisoidaan vedettömällä ammoniakilla. Sen jälkeen kiteet suodatetaan, pestään ja kuivataan. HBCD on tuotteissa yleensä lisättävänä ja sitä käytetään pääosin rakennusmateriaaleissa ja eristeissä.

TBBPA on väritön, kiteinen, jauhemainen kiinteä yhdiste, joka sisältää 59 % bromia. TBBPA on biokertyvä ja erittäin rasvaliukoinen yhdiste. TBBPA:ta syntetisoidaan bisfenoli A:ta bromaamalla. TBBPA on tuotteissa sekä reaktiivisena että lisättävänä. TBBPA:n esiintymisestä ympäristössä on vähän tietoa sen nopean puoliintumisajan vuoksi. TBBPA hajoaa luonnossa anaerobisessa debrominaatiossa bisfenoli-A:ksi, joka taas mineralisoituu aerobisissa oloissa bakteerien toimesta.

Polybromattuja palonestoaineita vapautuu ympäristöön tuotteen elinkaaren jokaisessa vaiheessa. Lisättävät palonestoaineet eivät ole tuotteissa yhtä pysyviä kuin reagoivat, sillä reagoivat ovat sitoutuneet kovalenttisesti tuotteen polymeerirakenteisiin, ja ne eivät siten vapaudu tuotteesta yhtä helposti kuin lisättävät. Pitoisuudet ovat korkeimmillaan bromattuja palonestoaineita käsittelevien ja valmistavien tehtaiden lähistöillä, joista palonestoaineita kulkeutuu jätevesien ja ilman mukana ympäristöön. Bromatut palonestoaineet ovat ympäristössä ongelmallisia, koska ne ovat erittäin pysyviä ja saattavat kulkeutua ympäristössä laajalle alueelle.

PBDE kongeneerien höyrynpaine on alhaisempi mitä enemmän yhdisteessä on bromiatomeja. Siksi kongeneerejä #47 ja #99 on ilmassa eniten ja korkeammin bromattua dekabromidifenyylieetteriä vähemmän. BDE-209 pitoisuudet ovat korkeimmillaan päästölähteen läheisyydessä, kun taas vähemmän bromatut kongeneerit voivat liikkua ilmassa pitkiäkin matkoja. Ilmassa yleisesti ottaen pitoisuudet ovat pieniä. Vesistöissä bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet ovat yleensä alle 1 pg/l. Maaperässä bromatut palonestoaineet pysyvät kaikista pisimpään ja pitoisuudet ovat korkeimmillaan suuren molekyylipainon, hajoamattomuuden ja hydrofobisuuden vuoksi. Yleensä pitoisuudet ovat ng/g kuiva-ainetta luokkaa, mutta onnettomuuden, esimerkiksi tulipalon, sattuessa alueen pitoisuudet saattavat kohota jopa 1mg/kg tasolle.

Ihmisistä bromattuja palonestoaineita (PBDE, TBBPA ja HBCD) on löydetty esimerkiksi rinnan rasvakudoksesta, verestä ja äidinmaidosta. Tutkimusten mukaan ihmisillä, jotka syövät paljon kalaa, on elimistössä korkeammat PBDE- ja TBBPA-pitoisuudet. Pitoisuudet ovat myös korkeampia ihmisillä, jotka työskentelevät intensiivisesti tietokoneiden kanssa tai ovat siivousalalla. Bromatuille palonestoaineille ihminen altistuu ensisijaisesti ruokavalionsa kautta, mutta altistumista tapahtuu myös hengitysteiden kautta. Pitoisuudet ihmisissä ovat kasvaneet viimeisten vuosikymmenten aikana. Erityisesti huolta aiheuttaa bromattujen palonestoaineiden hajoaminen elimistössä ja hajoamistuotteiden potentiaalinen toksisuus, mutta vaikutuksista elimistössä kaivataan lisää tutkimustietoa.

Bromattujen palonestoaineiden esiintymisestä eläinkunnassa kattavimmat on PBDE:istä. HBCD:tä on löydetty Ruotsista Viskan-joen kaloista muovitehtaan vaikutusalueen läheisyydestä. Pitoisuudet nousivat rajusti siirryttäessä tehtaan ohi kohti alajuoksua, mikä todistaa tehtaan merkittävän päästökapasiteetin. TBBPA- ja PBB-pitoisuuksia on eläinkunnasta löydetty hyvin vähän. Tutkimuksia on tehty eniten Japanissa, Ruotsissa ja Pohjois-Amerikassa, mutta myös hieman muissa Pohjoismaissa ja Keski-Euroopassa. Pitoisuudet ovat korkeimmillaan merellä elävien nisäkkäiden ja lintujen elimistössä jotka ovat korkealla ravintoketjussa, esimerkiksi hylkeet ja petolinnut, biokertyvyyden vuoksi pitoisuudet nousevat eläimillä iän lisääntyessä. Makean veden eläimillä mitatut PBDE-pitoisuudet ovat korkeampia kuin merivedessä elävien eläinten pitoisuudet. Pitoisuusero johtuu tutkimuskohteen sijainnista päästölähteeseen, pitoisuudet laskevat mitä kauemmaksi päästölähteestä siirrytään. Kongeneeriprofiilit viittaavat kaupallisiin tuotteisiin, dominoivana kongeneerinä kudoksenäytteissä esiintyy kongeneeri #47.

LÄHTEET

- Alaee, M., Luross, J., Sergeant, D.B., Muir, D.C.G., Whittle, D.M. ja Solomon, K. 1999. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in the Canadian environment. *Organohalogen Compounds* 40, 347–350.
- Bergman, Å., Athanasiadou, M., Klasson Wehler, E. ja Sjödin, A. 1999. Polybrominated environmental pollutants: human and wildlife exposures. *Organohalogen Compounds* 43, 89–92.
- Betts, K.S. 2002. Rapidly rising PBDE levels in North America. *Environmental Science and Technology* 36, 50A– 2A.
- Birnbaum, L.S. ja Staskal, D.F. 2004. Brominated flame retardants: Cause for concern? *Environmental health perspectives* 112 (1), 9-17.
- BSEF - Bromine Science and Environment Forum.<<http://bsef-site.com/>>, viitattu 10.7.2006.
- de Boer, J., van der Horst, A. ja Wester, P.G. 2000b. PBDEs and PBBs in suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant in- and effluents and biota from the Netherlands. *Organohalogen Compounds* 47, 85–88.
- de Boer, J., Wester, P.G., van der Horst, A. ja Leonards, P.E.G. 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution* 122 (1), 63–74.
- de Wit, C. Brominated flame retardants. Report 5065, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden, 2002.
- de Wit, C.A. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583-624.

Dodder, N.G., Strandberg, B. ja Hites, R.A. 2000. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in fish and air from the northeastern United States. *Organohalogen compounds* 47, 69-72.

Fraktman, L. Bromatut palonestoaineet ympäristössä. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisu 2/2002. <http://www.hel2.fi/Ymk/julkaisut/julkaisut2002/Julkaisu02_02.pdf>, viitattu 7.7.2006.

Haglund, P., Zook, D.R., Buser, H.-R. ja Hu, J. 1997. Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenylethers in Baltic biota. *Environmental Science Technoogy* 31, 3281–3287.

Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E., Gaylor, M.O. ja Mainor M.O. 2006. Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere* 64 (2), 181-186.

Hardy M. L. 1999. Regulatory status and environmental properties of brominated flame retardants undergoing risk assessment in the EU: DBDPO, OBDPO, PeBDPO and HBCD. *Polymer Degradation and Stability* 64 (3), 545-556.

Hori, S., Akutsu, K., Oda, H., Nakazawa, H., Matsuki, Y. ja Makino, T. 2002. Development of an analysis method for polybrominated diphenyl ethers and their levels in Japanese human mother's milk. *Organohalogen Compounds* 58, 245–8.

Jansson, B., Asplund, L. ja Olsson, M. 1987. Brominated flame retardants – ubiquitous environmental pollutants? *Chemosphere* 16, 2343–2349.

Kallio, M., Nurmi, V-P., Kolari, Mika. ja Säskilahti, V-M. Sähkölaitteiden palonestoaineet. TUKES-julkaisu, 2/2001. <http://www.tukes.fi/julkaisut/julkaisu_2_2001.pdf#search=%22Kallio%20et%20al%20C%20TUKES-julkaisu%202%2F2001%22>, viitattu 13.9.2006.

Koskinen, P., Silvo, K., Mehtonen, J., Ruoppa, M., Hyytiä, H., Silander, S. ja Sokka, L. Esiselvitys tiettyjen haitallisten orgaanisten aineiden päästöistä. YMPÄRISTÖNSUOJELU, 2005.

<<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=174100&lan=FI>>, viitattu 8.7.2006.

Marsh, G., Hu, J., Jakobsson, E., Rahm, S. ja Bergman Å. 1999. Synthesis and characterization of 32 polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science & Technology* 33 (17), 3033-3037.

Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzen, K. ja Sellström, U. 1992. Analysis for some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 24 (12), 1721-30.

Ramachandraiah, G., Ghosh, P.K., Mehta, A. S., Pandya, R.P., Jethva, A.D., Vaghela, S.S. ja Misra, S.N. U.S.Pat. 6,365,786 (2002)

Ronen, Z ja Abeliovich, A. Anaerobic-aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A. 2000. *Applied and Environmental Microbiology* 66 (6), 2372-2377.

Sato, K., Goto, I. ja Ikemura, M. JP. Pat. 77-107952 19770909 (1979)

Sellström, U., Jansson, B., Kierkegaard, A., de Wit, C., Odsjö, T. ja Olsson, M. 1993a. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment. *Chemosphere* 26, 1703–1718.

Sellström, U., Kierkegaard, A., de Wit, C. ja Jansson, B. 1998b. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river. *Environmental Toxicology Chemistry* 17, 1065–1072.

Sellström, U., Kierkegaard, A., Alsberg, T., Jonsson, P., Wahlberg, C. ja de Wit, C. 1999. Brominated flame retardants in sediments from European estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge. *Organohalogen Compounds* 40, 383–386.

Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E. ja Bergman, Å. 1999a. Flame retardant exposure – polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in blood from Swedish workers. *Environmental Health Perspectives* 107, 643–648.

Taniuchi, A., Nakano, T. ja Nishibori, S. U.S. Pat. 4,783,563 (1988)

Thuresson, K. *Occupational exposure to brominated flame retardants with emphasis on polybrominated diphenyl ethers*, väitöskirja, Tukholman yliopisto, Tukholma, 2004.

Watanabe, I., Kashimoto, T. ja Tatsukawa, R. 1986. Confirmation of the presence of the flame retardant decabromobiphenylether in river sediment from Osaka, Japan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 36, 839–842.

Watanabe, I., Kashimoto, T. ja Tatsukawa, R. 1987. Polybrominated biphenylethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan. *Chemosphere* 16, 2389-2396.

Watanabe, I., Kawano, M. ja Tatsukawa, R. 1995. Polybrominated and mixed poly-bromo/chlorinated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in the Japanese environment. *Organohalogen Compounds* 24, 337–340.

Watanabe, I. ja Sakai, S. 2003. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International* 29 (6), 665-682.

WHO. 1994a. Polybrominated biphenyls. *Environmental health criteria* 152, Geneva, World health Organization.

WHO. 1994b. Brominated Diphenyl Ethers. *Environmental health criteria* 162, Geneva, World health Organization.

WHO. 1995. Tetrabromobisphenol A and Derivates. *Environmental health criteria* 172, Geneva, World health Organization.

WHO. 1997. Flame retardants: A general introduction. *Environmental health criteria* 192, Geneva, World health Organization.