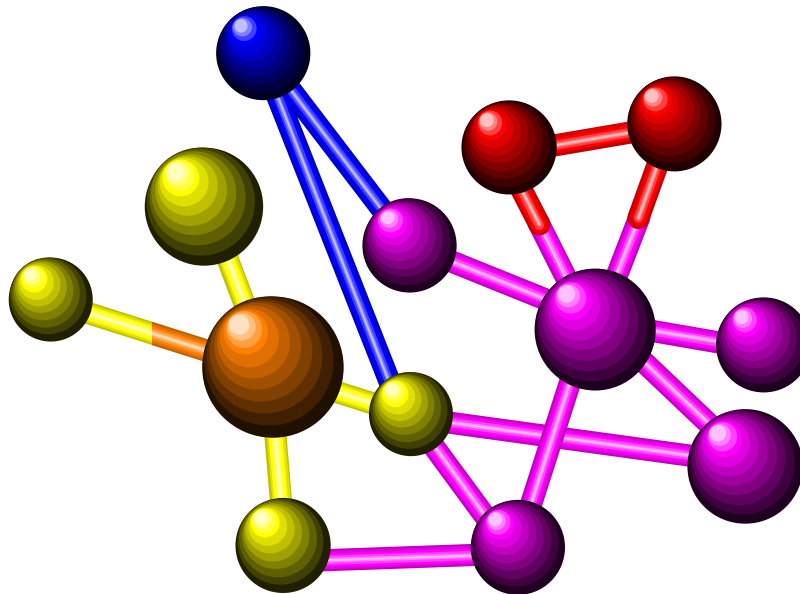




Nordic Envicon Oy

HELSINGIN YLIOPISTON
KEHITYSPALVELUT OY-
RYHMÄ

”Millenium-pöly” pääkaupunkiseudun ilmassa



Heikki Tervahattu

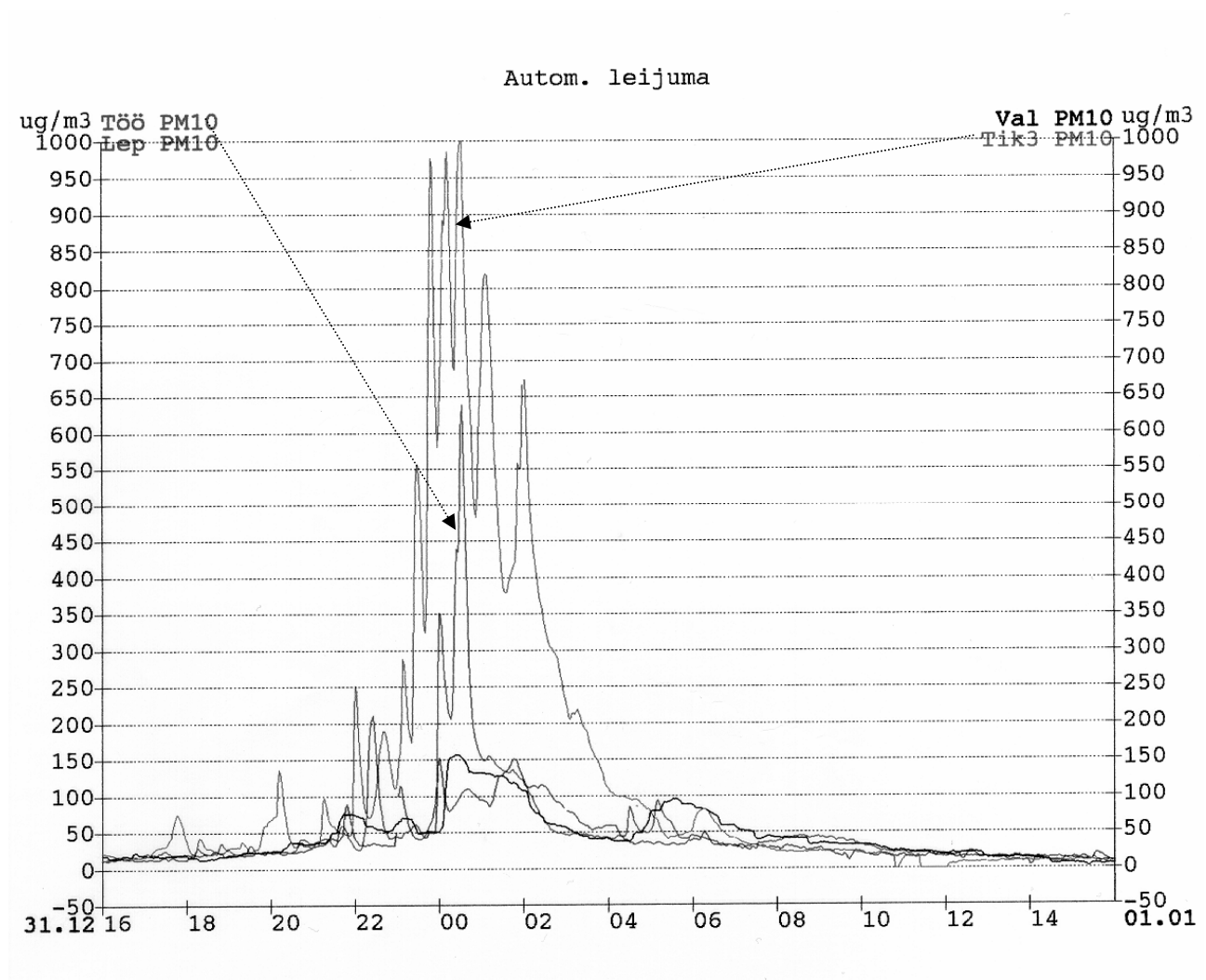
Helsinki 9.3.2000

Nordic Envicon Oy, Koetilantie 3, 00710 Helsinki
Tel. +358 9 191 58614 Fax +358 9 191 58705 Email heikki.haapala@helsinki.fi

”Millenium-pöly” pääkaupunkiseudun ilmassa

Johdanto

Uudenvuoden yönä kohosivat pääkaupunkiseudun ulkoilman hiukkaspitoisuudet erittäin korkeiksi. Tikkurilassa PM₁₀-hiukkaspitoisuus nousi jopa lukemaan 1000 µg/m³, mikä ylittää monikymmenkertaisesti normaalisti vallitsevan tason (kuva 1). Suuria pitoisuuksia mitattiin kaikilla muillakin asemilla Leppävaarassa (lähes 650 µg/m³), Töölössä, Vallilassa ja Kalliossa. YTV:n hiukkaskeräinten tiedot kertoivat myös, että kyseessä olivat hyvin pienet hiukkaset, läpimitaltaan alle 2,5 µm. Näitä pienhiukkasia pidetään ihmisen terveyden kannalta haitallisimpina, koska ne kulkeutuvat keuhkorakkuloihin saakka. Hiukkasten vahingollisuus riippuu myös niiden laadusta, sillä ne saattavat sisältää elimistölle myrkyllisiä aineita.



Kuva 1. PM₁₀-hiukkasten pitoisuudet ilmassa 31.12.1999 klo 16 ja 1.1.2000 klo 16 välisenä aikana Tikkurilan, Leppävaaran, Töölön ja Vallilan mittauspisteissä.

Koska korkeimmat arvot esiintyivät keskiyön aikoihin, suurten hiukkasmäärien arveltiin olevan peräisin ilotulitteista. Niihin käytettävät materiaalit sisältävät jonkin verran raskasmetalleja. Suomen Ilotulitus Oy:n tuoteselosteiden mukaan (liite 1, ei mukana tässä PDF-raportissa) niissä on mm. kuparia ja strontiumia. Myös rikkiä käytetään ruutimateriaaleissa.

Ehkä eniten huolta on kuitenkin herättänyt se, että ilotulitteista saattaa syntyä erittäin myrkyllisiä dioksiineja. Niiden muodostuminen liittyy ilotulitteissa oleviin klooripitoisiin hapettimiin, sinistä väriä antaviin kupariyhdisteisiin sekä polyvinyylikloridiin (PVC). Esimerkiksi ”Blue star” (”sininen tähti”) niminen komponentti sisältää 47 % kaliumperkloraaattia, 27 % kuparioksidia, ja 7 % PVC:tä. Vaikka normaalisti ilotulitteen liekin lämpötila on niin korkea, että dioksiinien synty estyy (jopa 2500 °C), liekin ulkoreunalla on siihen riittävän alhainen lämpötila. Fleischer ym. (1999) havaitsivat laboratoriokokeissa, että juuri sinistä väriä tuottavista materiaaleista syntyi dioksiineja toisin kuin muista ilotulitteissa käytetyistä materiaaleista, joista niitä ei todettu muodostuvan. Kupari katalysoi tämän synteesin. Syntyneet tuotteet olivat hepta- ja oktakloorattuja dibenzo-p-dioksiineja (PCDD) ja dibenzofuraaneja (PCDF), jotka eivät kuitenkaan lukeudu kaikkein myrkyllisimpiin dioksiiniyhdisteisiin (Paasivirta 1991). Fleischer ym. mittasivat myös Hannoverissa uudenvuoden päivänä 1996 kadulta kerättyjä ilotulitusjätteitä ja havaitsivat niissä suuria määriä PCDD/F (104 µg/kg) sekä heksaklooribentseeniä (HCB, 1 400 mg/kg). Tällä perusteella he korostavat myös ilotulitusjätteiden keräyksen merkitystä.

Koska ilmassa leijuvista ilotulitteiden hiukkasista ei ole tutkimustietoa Suomessa saatavana, päätettiin YTV:n ympäristötoimistossa tutkituttaa tämä hiukkaskoostumus. Työn suoritti dosentti Heikki Tervahattu Nordic Envicon Oy:stä. Laboratorioanalyysit tehtiin Helsingin yliopiston biotekniikan instituutin bioteknologian laboratoriossa. Työssä ei tutkittu hiukkasissa mahdollisesti olevia orgaanisia yhdisteitä.

Tutkimusaineisto ja menetelmä

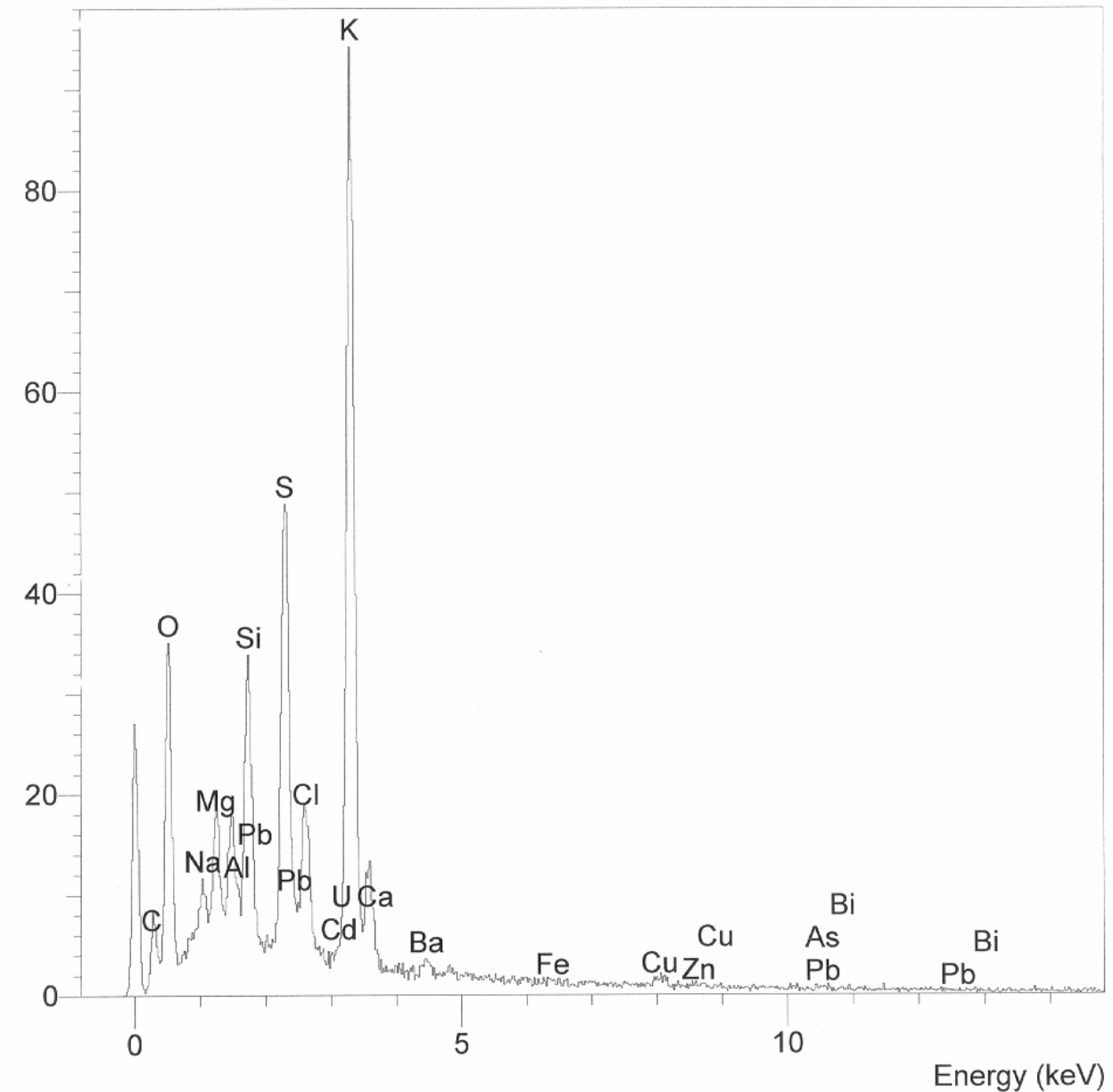
Tutkimuksissa käytettiin HITACHI S-4300 pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM) sekä LINK ISIS energiadispersiivistä röntgenmikroanalysaattoria (EDX) ja ZAF-4 mittausohjelmaa. YTV:n Vallilan hiukkaskeräimestä valmistettiin preparaatti niin, että tutkittavaa hiukkaserää puristettiin alumiinialustalle tehtyä indium-pintaa vasten, jolloin suuri määrä hiukkasia tarttui tälle pinnalle. Kyseinen hiukkaserä oli kerätty 31.12. klo 05 - 1.1. klo 05 välisenä aikana PM_{2.5}-keräimellä.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa valittiin satunnaisella otannalla 50 hiukkasta eri puolilta näytettä. Kyseessä on hyvin pieni otos millenium-yön koko hiukkasmassaa ajatellen, mutta se osoittautui siinä määrin homogeeniseksi ja selväpiirteiseksi, että tämän aineiston perusteella voitiin tehdä luotettavia johtopäätöksiä.

Tulokset

Hiukkaset olivat kooltaan hyvin samankaltaisia, melkein kaikki noin 1 µm halkaisijaltaan. Myös hiukkasten kemiallinen koostumus oli varsin yhtenäinen ja täysin poikkeava Vallilan ilmassa yleensä tavattavista hiukkasista (Haapala 1999). Näille hiukkasille tunnusomaista oli **kaliumin** erittäin suuri määrä. Sen jälkeen tulivat useimmiten seuraavassa runsausjärjestyksessä: **rikki, happi, pii, magnesium, kloori, alumiini, hiili, natrium, barium, kupari** (kuva 2). Nämä ovat ilotulitteiden yleisimmät alkuaineet (liite 1, ei mukana tässä PDF-raportissa), joten niiden esiintyminen tutkitussa hiukkasmassassa vahvisti hiukkasten olevan peräisin ilotulitteista. Merkkejä muidenkin alkuaineiden esiintymisestä saatiin, mutta kyseessä olivat hyvin pienet pitoisuudet.

Operator : Tervahattu
 Client : none
 Job : Tervanattu3
 milmassa (28.1.2000 15:23)



Kuva 2. SEM/EDX-spektri uudenvuodenyön hiukkasmassasta. (kuvassa esiintyy useiden sellaisten alkuaineiden merkkejä, joita ei ollut hiukkasmassassa).

Alkuaineiden keskinäisen korrelaation (taulukko 1) sekä pääkomponenttianalyysin (taulukko 2) perusteella voitiin tehdä tarkempia johtopäätöksiä hiukkasten kokoonpanosta. Kaliumilla ja rikillä oli hyvin selvä korrelaatio ($r=0.77$). Nämä alkuaineet esiintyvät yhdessä varsinkin ilotulitteiden

ruutimateriaaleissa. Ne saivat molemmat myös ensimmäisessä pääkomponentissa (23.3 %) korkeat arvot (K -0.46 ja S -0.48).

Taulukko 1. *Hiukkasmassan yleisten alkuaineiden korrelaatioita (Pearson). N=50.*

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$

	Al	Ba	Cl	K	Mg	O	S
Ba	-0.1126						
Cl	0.3886**	0.1150					
K	0.0977	-0.3505*	-0.0837				
Mg	0.7194***	-0.0004	0.2933*	-0.2478			
O	0.2310	-0.0807	0.2104	0.2430	0.0543		
S	-0.0219	-0.2172	-0.1635	0.7718***	-0.3010*	0.4550***	
SI	-0.0632	0.0342	-0.1981	0.2141	-0.1549	0.0766	0.2463

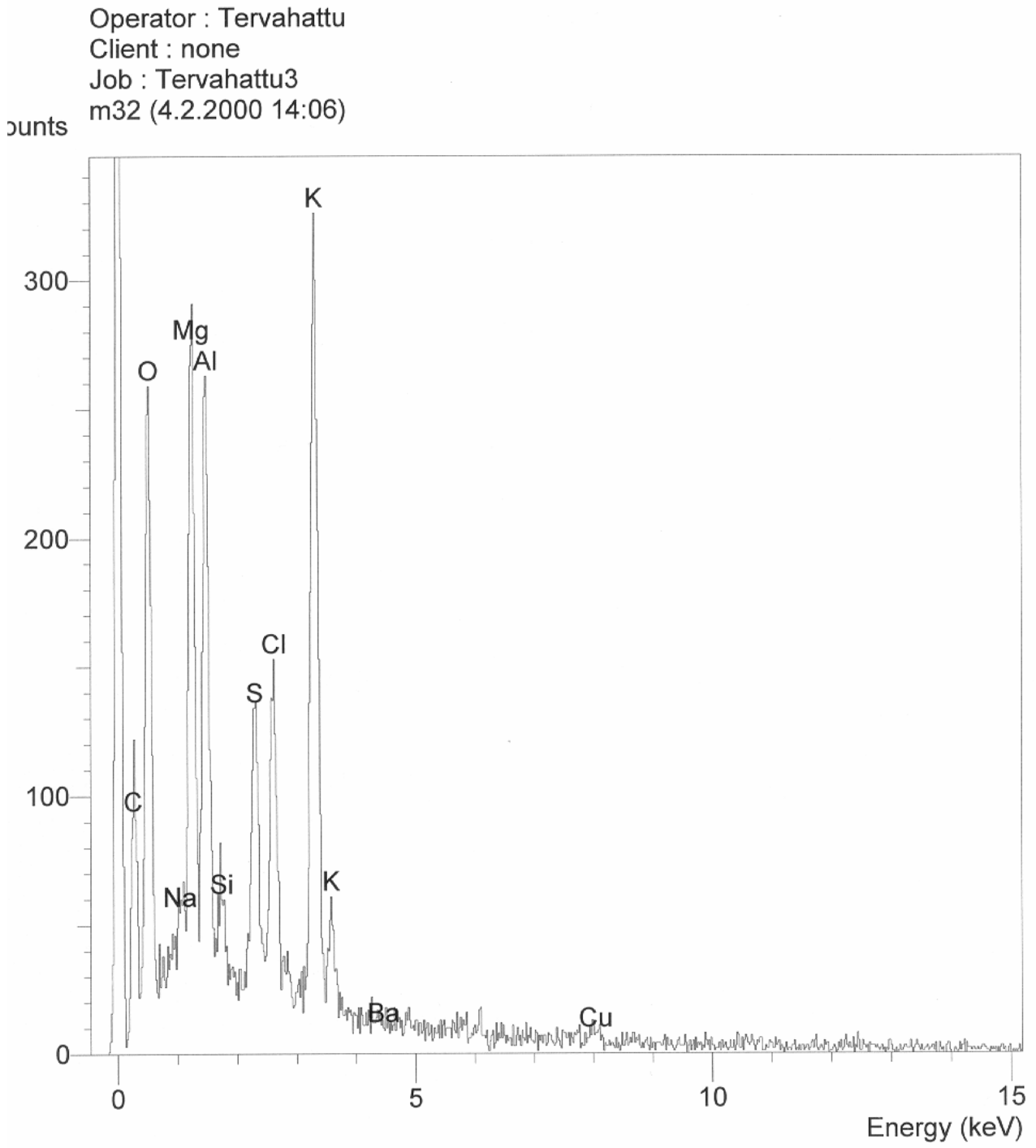
Taulukko 2. *Hiukkasmassan alkuaineiden pääkomponenttianalyysi. Kolme ensimmäistä pääkomponenttia (sulkeissa selitysasteet); tekstissä käsitellyt samanaikaiset korkeat muuttujakertoimet lihavoitu.*

	Pääkomponentit		
	I (29.2 %)	II (24.8 %)	III (14.2 %)
Al	0.04	-0.58	0.05
Ba	-0.11	0.05	-0.63
Cl	-0.02	-0.33	-0.46
Cu	-0.50	0.14	0.30
K	0.50	-0.01	0.26
Mg	-0.17	-0.53	0.03
Na	0.04	0.44	-0.37
O	0.35	-0.18	-0.28
S	0.54	0.05	0.11
Si	0.22	0.15	-0.02

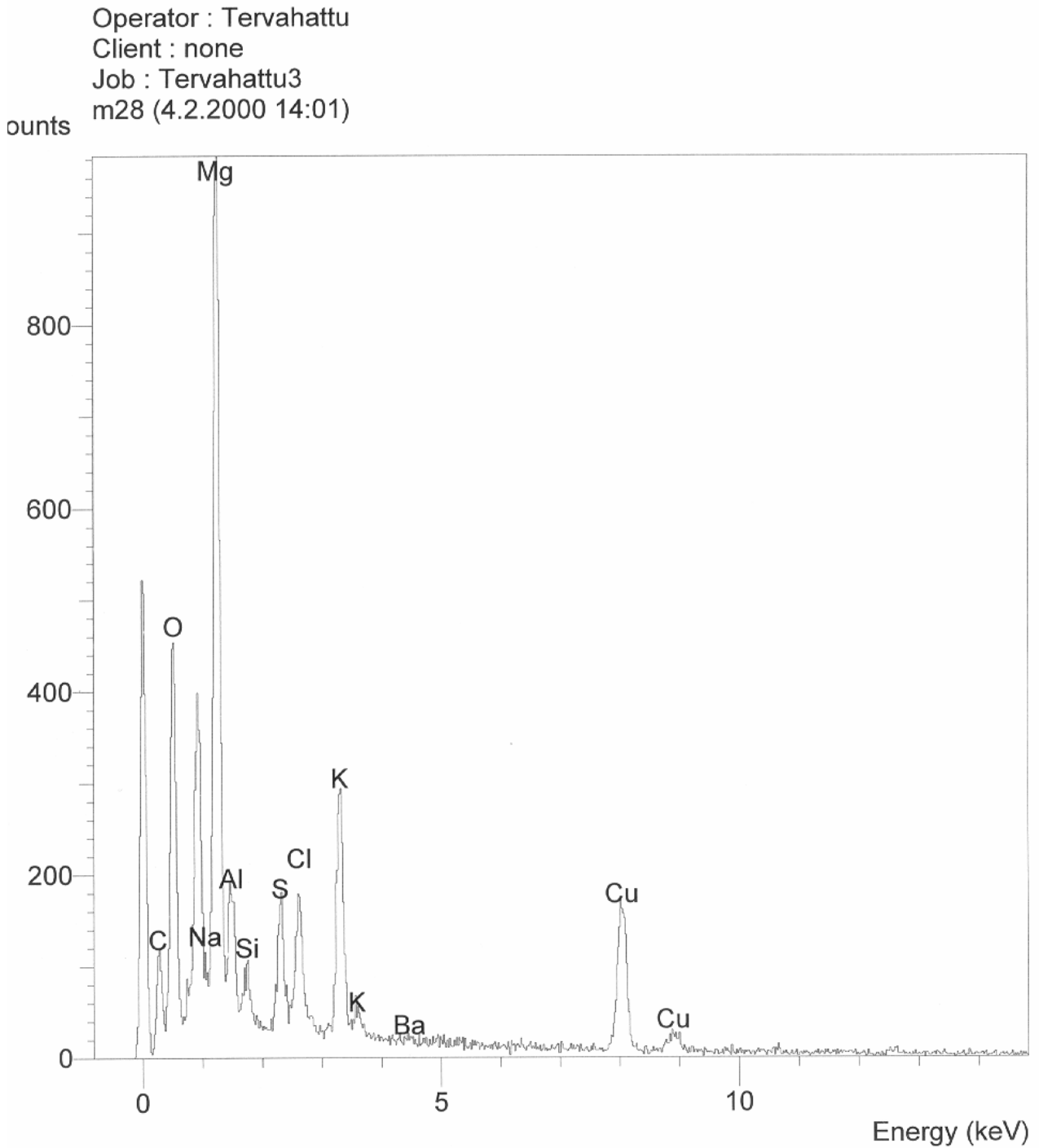
Samankaltainen yhteisesiintyminen näyttää olevan alumiinilla ja magnesiumilla (kuva 3), joiden korrelaatio hiukkasaineistossa oli 0.72. Niillä oli korkeat arvot toisessa pääkomponentissa (Al -0.53 ja Mg -0.45). Niitä käytetään ilotulitteissa metalliseoksena antamaan hopeista väriä.

Kuitenkaan kaikkien alkuaineiden keskinäisiä korkeita korrelaatioarvoja ei välttämättä esiinny, vaikka alkuaineita esiintyisi samoissa ilotulitemateriaaleissa. Tämä johtuu joko siitä, että kaksi alkuainetta saattaa olla sekä samoissa että eri materiaaleissa, jolloin ne joutuvat jälkimmäisessä tapauksessa eri hiukkasiin. Myös palamisprosessissa saattavat samankin materiaalin eri alkuaineet joutua eri hiukkasiin.

Raskasmetalleista ainoastaan kuparia esiintyi merkittävässä määrin. Oheisessa kuvassa (kuva 4) samassa hiukkasessa on runsaasti magnesiumia ja lisäksi kaliumia, alumiinia, klooria ja rikkiä. Ilotulitemateriaaleista kuparia (27 %) on ”crackling star”-nimisessä rätinää aiheuttavassa aineessa, jossa on lisäksi Al-Mg-seosta (4 %), kaliumperkloraattia (47 %) ja rikkiä (15 %), sekä ”blue star”-nimisessä sinistä väriä aiheuttavassa aineessa, jossa on 52 % kuparioksidia ja 48 % Al-Mg-seosta.



Kuva 3. SEM/EDX-spektri runsaasti alumiinia ja magnesiumia sisältävästä hiukkasesta.



Kuva 4. SEM/EDX-spektri runsaasti kuparia sisältävästä hiukkasesta. Huomaa myös suuri magnesiumin pitoisuus. (Na-merkin kohdalla oleva piikki on myös kuparia).

Johtopäätökset

1. Uudenvuodenyönä esiintyneet erittäin korkeat ulkoilman hiukkaspitoisuudet olivat peräisin ilotulitteiden palamisesta.
2. Hiukkaset olivat kooltaan erittäin pieniä (halkaisijaltaan noin 1 μm), joten ne kulkeutuvat hengitysilmassa keuhkorakkuloihin saakka ja voivat siten olla ihmisen terveyden kannalta haitallisia.
3. Hiukkasissa todettiin samoja alkuaineita, joita käytetään ilotulitteiden valmistukseen, tavallisin seuraavassa runsausjärjestyksessä: K, S, O, Si, Mg, Cl, Al, C, Na, Ba, Cu. Monet alkuaineet esiintyivät yhdessä samalla tavalla kuin ilotulitteiden materiaaleissa.
4. Raskasmetalleista kuparilla olivat suurimmat pitoisuudet. Tämän tutkimuksen perusteella ei ole mahdollista tehdä johtopäätöksiä ilotulitteiden raskasmetallien haitallisuudesta.
5. Koska ilotulitepäästöissä ja -jätteissä on todettu dioksiinien ja furaanien jäämiä, olisi tarpeen tutkia, edistävätkö Suomen kylmät olosuhteet niiden muodostumista ilotulitteista.

Lähteet

- Fleischer, O., Wichmann, H., Lorenz, W., 1999: Release of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by setting off fireworks. – *Chemosphere* 39(6), 925-932.
- Haapala, H., 1999: Millaista pölyä hengitämme. Leijuma-analysaattoreiden hiukkasnäytteiden tutkiminen. – Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 1999:18. YTV, Helsinki, 37 s.
- Paasivirta, J., 1991: Ympäristökemian perusteet. – *Kemia XVIII*, Jyväskylän yliopiston kemian laitos, 108 s.