

Hanni Hilden

# PFAS-YHDISTEIDEN KÄYTTÖKIELTO JA SEN VAIKUTUKSET KEMIANTEOLLISUU- TEEN

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Diplomityö  
Tarkastaja: Prof. Essi Sarlin  
Tarkastaja: DI Kalle Malinen  
Syyskuu 2024

# TIIVISTELMÄ

Hanni Hilden: PFAS-yhdisteiden käyttökielto ja sen vaikutukset kemianteollisuuteen  
Diplomityö  
Tampereen yliopisto  
Materiaalitekniikan DI-ohjelma  
Syyskuu 2024

---

PFAS-yhdisteisiin kuuluu tuhansia erilaisia kemikaaleja, jotka sisältävät vahvan hiili-fluorisidoksen. Sidusrakenne tekee materiaaleista öljyä, likaa ja vettä hylkiviä sekä aikaansaa matalan kitkakertoimen. PFAS-yhdisteitä sisältävien materiaalien kemikaalinkesto on hyvä. PFAS-yhdisteitä käytetään niin teollisuudessa kuin kuluttajakäytössäkin, esimerkiksi fluorimuovituotteissa, pinnoitteissa ja jäähdytysaineina.

PFAS-yhdisteet ovat sidusrakenteensa vuoksi pysyviä ympäristössä. Pysyvyys aiheuttaa yhdisteiden kertymistä ympäristöön ja eliöihin sekä mahdollistaa yhdisteiden kulkeutumisen kauas päästölähteistä. Yhdisteiden suuren määrän vuoksi vain muutaman yksittäisen yhdisteen toksisuusvaikutuksia on tähän mennessä tutkittu. Toksisuustutkimuksissa on voitu osoittaa, että näiden yhdisteiden pitoisuudet ihmisen veressä voivat altistaa vasta-ainevasteen vähenemiselle rokotuksen jälkeen, kolesterolin nousulle sekä veren alaniiniaminotransferaasin pitoisuuden kasvulle.

Euroopassa on päädytty ajamaan per- ja polyfluorattujen alkyylilyhdisteiden eli PFAS:ien käytön lopettamista yhdisteisiin liitettyjen haitallisten terveys- ja ympäristövaikutusten vuoksi. Tammiukuussa 2023 on aloitettu käyttökiellon valmistelu, jolla pyritään asteittain kieltämään yhdisteiden valmistus, markkinoille saattaminen ja käyttö REACH-lainsäädännön puitteissa. Tässä diplomityössä selvitetään PFAS-käyttökieltoehdotuksen tila sekä arvioidaan sen toteutumista ja vaikutuksia kemianteollisuuteen.

PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotuksen ensisijainen peruste on yhdisteiden pysyvyys ympäristössä. Käyttökieltoehdotuksessa on viitattu lukuisiin tutkimuksiin yhdisteiden haitallisista vaikutuksista ja niitä on analysoitu laajalla otannalla. Riskinarviokomitean lausunnon perusteella voidaan kuitenkin odottaa, että käyttökieltoehdotus ei alkuperäisessä muodossaan tule hyväksytyksi, sillä siinä on tulkittavissa joitakin ristiriitaisuuksia ja epätarkkoja määritelmiä. Syyskuussa 2024 käyttökieltoehdotus on edelleen komiteoiden käsittelyssä.

Kemianteollisuudessa käytetään PFAS-yhdisteitä sisältäviä materiaaleja pääasiassa fluorimuovien muodossa. Fluorimuoveja käytetään niiden erinomaisen kemikaalinkeston sekä alhaisen kitkakertoimen vuoksi useissa käyttökohteissa. Vaihtoehtoisia materiaaleja fluorimuoveille ovat tavanomaiset muovit, lujitemuovit sekä metallit. Kemikaalinkestoltaan eri käyttökohteisiin soveltuvia materiaaleja on olemassa ja niiden käyttöönottoa varten tulisi tehdä testauksia prosessiolosuhteissa sekä kustannusvertailuja.

Vaikka käyttökieltoa ei sellaisenaan hyväksyttäisikään, on todennäköistä, että PFAS-yhdisteiden käyttöä tullaan tulevaisuudessa rajoittamaan jollakin tavoin. Näin ollen kemianteollisuudessa olisi syytä varautua tähän kartoittamalla saatavilla olevia vaihtoehtoisia materiaaleja sekä tekemällä materiaalivalintaa. Käyttökieltoehdotuksen käsittelyprosessia on syytä seurata, sillä päätöksen jälkeen käyttökielto astuu voimaan 18 kuukauden siirtymäajan jälkeen, jos käyttökohde ei sisällä poikkeusehtoja.

Avainsanat: PFAS-yhdisteet, fluorimuovit, käyttökieltoehdotus, kemianteollisuus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

# ABSTRACT

Hanni Hilden: The Effects of the PFAS Ban on the Chemical Industry  
Master's Thesis in Technology  
Tampere University  
Master's Programme in Materials Engineering  
September 2024

---

Per- and polyfluoroalkyl substances, i.e. PFASs, include thousands of different chemicals that all contain a strong carbon-fluorine bond. The bonding structure makes the materials resistant to oil, dirt and water whilst also providing a low coefficient of friction. The chemical resistance of PFAS containing materials is good. PFASs are used both in industry and consumer use, for example in fluoroplastic products, coatings and as coolants.

Due to their bond structure, PFASs are persistent in the environment. Persistence causes the accumulation of compounds in the environment and the long-distance migration of compounds far from emission sources. Due to the large number of compounds, the toxicity effect of only a few substances has been studied so far. In toxicity studies, it has been determined that the concentrations of these compounds in human blood can decrease the antibody response after vaccination, cause an increase in cholesterol and increase the concentration of alanine aminotransferase in the blood.

In Europe, it has been decided to ban the use of PFASs due to the harmful and environmental effects associated with the compounds. In January 2023 began the preparation of the restriction which aims to gradually ban the manufacture, distribution and use of PFASs in accordance with the REACH regulations. This thesis examines the status of the PFAS restriction proposal and analyses the implementation and impact it would have on the chemical industry

The primary justification for the restriction is the persistence of PFASs in the environment. The restriction proposal refers to numerous studies on the harmful effects of the compounds. Based on the statement made by the risk assessment committee, it can be expected that the restriction proposal will not be accepted in its original form, as it contains some contradicting statements and imprecise definitions. In September 2024, the restriction proposal is still being considered by the committees.

In the chemical industry, materials containing PFASs are used mainly in the form of fluoroplastics. Due to their excellent chemical resistance and low coefficient of friction, fluoroplastics are used in many applications. Alternative materials for fluoroplastics are conventional plastics, reinforced plastic composites and metals. Materials that are suitable for different uses in terms of chemical resistance do exist and in order to introduce them, testing should be done under process conditions and cost comparisons should be made.

Even if the ban is not accepted as such, it is likely that the use of PFAS compounds will be restricted in some way in the future. Consequently, the chemical industry should be prepared for this by screening the available alternative materials and by making a material selection. It is worth following the processing of the restriction proposal. After the decision is made, the ban will take effect after a transition period of 18 months if derogations do not apply.

Keywords: PFASs, fluoroplastics, restriction proposal, chemical industry

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin Originality Check service.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on kirjoitettu toimeksiantona Kemira Chemicals Oy:lle. Kiitos Kemira Chemicals Oy:lle luottamuksesta ja joustavuudesta aikataulun ja työn kirjoittamisen suhteen.

Haluan kiittää ohjaajiani Essiä ja Kallea mentoroinnista ja hyvistä vinkeistä matkan varrella. Kommenttinne auttoivat minua etenkin työn rakenteen harmonisoinnissa ja oleellisen asiasisällön keskittämisessä. Kiitos myös siitä, että olette olleet joustavia aikataulun kanssa ja kiitos kannustuksesta etenkin työn loppumetreillä.

Erityiskiitos Antille siitä, että olet ollut tukenani kaikki nämä opiskeluvuodet sekä nyt diplomityön kirjoitusprosessin ajan. Kiitos, että olet kannustanut minua eteenpäin silloinkin, kun olen ollut väsynyt ja epäillyt osaamistani.

Tämän diplomityön valmistumisen myötä tulee viisivuotinen opintaival päätökseensä Tampereen yliopistossa. Tästä on hyvä jatkaa kohti uusia tuulia ja haasteita.

Kuusankoski, 10.09.2024

Hanni Hilden

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
1.1 Työn tausta .....	1
1.2 Työn lähtökohdat, tavoitteet ja rajaus .....	2
1.3 Tutkimusmenetelmät ja työn rakenne .....	3
2. TYÖN LÄHTÖKOHDAT .....	5
2.1 Fluorikemian historiaa .....	5
2.2 PFAS-yhdisteiden luokittelu .....	8
2.3 PFAS-yhdisteet .....	9
2.4 PFAS-yhdisteiden vaikutukset ympäristöön ja eliöihin .....	11
3. KÄYTTÖKIELTOEHDOTUS .....	15
3.1 Kemikaalien hallinta EU:ssa .....	16
3.2 PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotus .....	20
3.3 Käyttökieltoehdotuksen avoin kommentointi .....	22
3.4 Riskinarviointikomitean lausunto .....	25
3.5 Nykytila .....	26
4. CASE TARKASTELU: KEMIANTEOLLISUUS .....	28
4.1 Kemikaaliputkistoissa käytetyt materiaalit .....	28
4.1.1 Tavanomaiset muovit .....	28
4.1.2 Fluorimuovit .....	32
4.1.3 Lujitemuovit .....	34
4.1.4 Kumit ja elastomeerit .....	35
4.1.5 Metallit .....	36
4.2 Vaihtoehtoisten materiaalien kartoitus ja valinta .....	37
4.3 PFAS-käyttökiellon vaikutukset ja vaihtoehtoiset materiaalit kemianteollisuuden käyttökohteisiin .....	41
4.3.1 Kemikaalinkesto .....	41
4.3.2 Kustannukset .....	46
5. PÄÄTELMÄT JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	48
5.1 Tulevaisuuden näkymät PFAS-käyttökiellon suhteen .....	48
5.2 PFAS-yhdisteiden tulevaisuus .....	49
5.3 Toimet kemianteollisuudessa .....	50
6. YHTEENVETO .....	52
LÄHTEET .....	55

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

ECHA	Euroopan kemikaalivirasto, engl. European Chemicals Agency
PFAS	per- ja polyfluorattu alkyyliyhdiste, engl. per- and polyfluoroalkyl substance
PFOA	perfluorioktaanihappo
PFOS	perfluorioktaanisulfonihappo
TFE	tetrafluorietaani
PTFE	polytetrafluorieteeni
ICI	Imperial Chemical Industries
PVF	polyvinyylifluoridi
PVDF	polyvinylideenifluoridi
ECTFE	eteeni/klooritrifluorieteeni
PFA	perfluorialkoksialkaani
EPA	Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto, engl. The U.S. Environmental Protection Agency
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act
PFC	perfluorihiihivety, engl. perfluorocarbon
OECD	Taloudellisen yhteistyön ja kehityksen järjestö, engl. Organisation for Economic Co-operation and Development
ECF	sähkökemiallinen fluoraus, engl. electrochemical fluorination
PFAA	perfluorialkyyli- tai perfluorialkyyli(poly)eetterihappo, engl. perfluoroalkyl acid
HRMS	korkean resoluution massaspektrometria, engl. high-resolution mass spectrometry
EFSA	Euroopan elintarviketurvallisuusviranomainen, engl. European Food Safety Authority
POP	pysyvä orgaaninen yhdiste, engl. persistent organic pollutant
REACH	engl. The Regulation on the registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals
RAC	riskinarviokomitea, engl. The Committee for Risk Assessment
SEAC	sosioekonomisesta analyysistä vastaava komitea, engl. The Committee for Socio-economic Analysis
vP	erittäin pysyvä, engl. very persistent
PE	polyeteeni
PP	polypropeeni
PVC	polyvinyylikloridi
PS	polystyreeni
PET	polyeteenitereftalaatti
PBT	polybuteenitereftalaatti
PMMA	polymetyylimetakrylaatti
FEP	perfluorieteeni/propeeni
ETFE	eteeni/tetrafluorieteeni
PCTFE	polyklooritrifluorieteeni
VE	vinyyliesteriharts
VEN	lämmönkestävä vinyyliesteriharts
EPDM	eteenipropeenidieenikumi
NBR	nitriilikumi
FKM	hiilifluoridipohjainen fluorielastomeeri
FFKM	perfluorielastomeeri

# 1. JOHDANTO

## 1.1 Työn tausta

Tammikuussa 2023 Euroopan kemikaalivirasto ECHA:lle (engl. *European Chemicals Agency*) toimitettiin asiakirja-aineisto, joka pitää sisällään per- ja polyfluorattujen alkyliyhdisteiden eli PFAS:ien (engl. *Per- and polyfluoroalkyl substances*) käyttökieltoehdotuksen. Tämän ehdotuksen tavoitteena on kieltää näiden yhdisteiden valmistus, markkinoille saattaminen sekä käyttö EU:ssa. Kiellolla pyritään lisäämään tuotteiden ja prosessien turvallisuutta sekä pienentämään PFAS-päästöjä ympäristöön. [1]

PFAS-yhdisteisiin kuuluu tuhansia erilaisia synteettisiä kemikaaleja, joille kaikille yhteistä on vahva hiili-fluorisidos. Nykyisen määritelmän mukaan PFAS-yhdisteiksi luokitellaan ”fluoratut yhdisteet, jotka sisältävät vähintään yhden täysin fluoratun metyyli- tai metyleenihiiliatomin (ilman yhtäkään vety-, kloori-, bromi-, tai jodiatomia liittyneenä siihen)” [2] (oma suomennos). Vahvan hiili-fluorisidoksen ansiosta nämä yhdisteet ovat pysyviä sekä ympäristössä että eliöissä. Ympäristöön päätyessään PFAS-yhdisteet ovat kertyviä ja voivat kulkeutua pitkiäkin matkoja päästölähteistään.

PFAS-yhdisteillä on lukuisia käyttökohteita niin teollisuudessa kuin kuluttajakäytössäkin. PFAS-yhdisteitä käytetään pääasiassa niiden likaa, vettä ja öljyä hylkivien ominaisuuksien vuoksi. Nämä ominaisuudet tekevät PFAS-yhdisteistä käyttökelpoisia pinta-aktiivisina aineina ja pinnoitteina. Teollisuudessa PFAS-yhdisteitä sisältäviä fluorimuoveja käytetään niiden erinomaisen kemikaalinkeston ja alhaisen kitkakertoimen vuoksi. Tavallisiin muoveihin verrattuna fluorimuovien valmistus on kallista. Esimerkiksi polytetrafluorieteenin hinta Euroopan markkinoilla elokuussa 2024 on yli kahdeksankertainen verrattuna polyeteeniin [3], [4]. Tämän vuoksi fluorimuoveja ei juurikaan käytetä sellaisissa kohteissa, joissa tavallisten muovien ominaisuudet ovat riittävät.

PFAS-yhdisteiden pysyvyys ja biokertyvyys sekä joidenkin yhdisteiden kuten perfluorioktaanihapon (PFOA) ja perfluorioktaanisulfonihapon (PFOS) aiheuttamat haitalliset terveysvaikutukset ovat herättäneet huolta sekä kansalaisissa että viranomaistahoissa. PFAS-yhdisteiden käyttöä on pyritty rajoittamaan jo 1990-luvun lopusta lähtien. Rajoituksia ja käyttökieltoja on otettu käyttöön muun muassa tiettyjen kemikaalien suhteen sekä tietyissä tuoteryhmissä. Esimerkiksi PFOS:n käyttö kiellettiin EU:ssa vuonna 2006.

PFAS-yhdisteitä sisältävien sammutusvaahtojen käyttökieltoa alettiin valmistelemaan vuonna 2022. [5]

Myös EU:n ulkopuolella on tehty toimia PFAS-yhdisteiden käytön rajoittamiseksi ja haitallisten vaikutusten korjaamiseksi. Esimerkiksi Yhdysvalloissa ympäristönsuojeluvirasto julkaisi vuonna 2021 strategisen tiekartan, joka pitää sisällään tavoitteet ja toimenpiteet, joilla PFAS-yhdisteiden aiheuttamia haittoja voidaan tutkia, rajoittaa ja korjata [6].

Yksittäisten yhdisteiden käytön rajoituksista huolimatta PFAS-yhdisteiden päästöjä ympäristöön syntyy edelleen. Yksittäiset rajoitukset eivät ole tuottaneet toivottua lopputulosta kokonaisvaltaisessa päästöjen hallinnassa ja pysäyttämisessä. Yhdisteryhmän laajuuden ja monipuolisuuden vuoksi on päädytty ajamaan täyttä käyttökieltoa, joka kattaisi kaikki yhdisteryhmään kuuluvat kemikaalit sekä niistä valmistetut tuotteet. Tämä käyttökieltoehdotus on herättänyt keskustelua ja mielipiteitä puolesta ja vastaan. Käyttökieltoa vastustavat tahot argumentoivat sillä, että PFAS-yhdisteitä sisältävien materiaalien ominaisuudet ovat useissa käyttökohteissa ylivoimaisia eikä korvaavia materiaaleja ole saatavilla. Käyttökieltoa puoltavat argumentit puolestaan liittyvät PFAS-yhdisteiden haitallisiin terveys- ja ympäristövaikutuksiin sekä yhdisteiden pysyvyyteen. PFAS-yhdisteiden haitallisista ympäristö- ja terveysvaikutuksista on kuitenkin hyvin vähän tutkittua tietoa suhteessa yhdisteryhmän laajuuteen.

## 1.2 Työn lähtökohdat, tavoitteet ja rajaus

Tässä diplomityössä muodostetaan yleiskatsaus PFAS-yhdisteisiin sekä niihin liitettyihin haitallisiin ympäristö- ja terveysvaikutuksiin. Lisäksi kerrotaan kemikaalien sääntelystä EU:ssa yleisesti sekä REACH-lainsäädännön puitteissa. Tavoitteena on kartoittaa ECHA:lle esitetyn PFAS-käyttökieltoehdotuksen nykytila sekä analysoida keskustelua käyttökiellon puolesta ja vastaan. Tavoitteena on tutkia käyttökieltoehdotuksen sisältöä sekä arvioida käyttökiellon toteutettavuutta ja valvottavuutta. Tarkoituksena on myös arvioida miten mahdollinen PFAS-yhdisteiden käyttökielto vaikuttaisi teollisuuteen käytännössä. Lopuksi tavoitteena on selvittää vaihtoehtoisia materiaaleja kemianteollisuuden käyttökohteisiin sekä pohtia niiden etuja ja heikkouksia. Eri materiaaleista valmistettujen putkisto-osien kustannuksia vertaillaan lyhyesti.

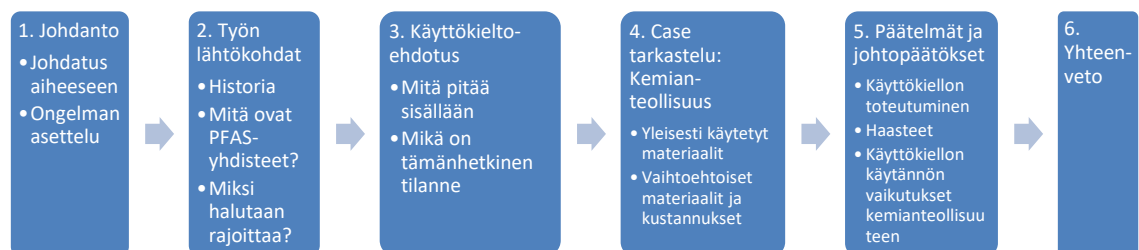
Käyttökiellon vaikutusten tarkastelu on rajattu koskemaan kemianteollisuutta muun muassa kemikaaliputkistoissa, säiliöissä ja toimilaitteissa käytettyjen materiaalien suhteen. Kemianteollisuus on välillisesti suuri PFAS-yhdisteiden käyttäjä ja kemianteollisuudessa käyttökohteet ovat usein kriittisiä ja materiaaleilta vaaditaan korkeaa suorituskykyä. Ke-

mianteollisuudessa käytetään paljon fluorimuoveja, jotka kuuluvat PFAS-käyttökieltoehdotuksen piiriin. PFAS-yhdisteiden käyttökiellon toteutuessa fluorimuovit tulisi korvata joillakin fluorittomilla materiaalivaihtoehdoilla. Tämän työn tarkoituksena on selvittää minkälaisia vaihtoehtoja tällä hetkellä on saatavilla ja mitä PFAS-yhdisteiden käytöstä luopuminen tarkoittaisi käytännössä kemianteollisuuden toimijoiden kannalta.

### 1.3 Tutkimusmenetelmät ja työn rakenne

Tämä diplomityö on tehty kirjallisuuskatsauksena. Tässä työssä lähdemateriaaleina on käytetty käyttökieltoehdotusta liitteineen, aiheeseen liittyvää kirjallisuutta, tieteellisiä artikkeleita sekä materiaalivalmistajien verkossa julkaisemia tietoja kuten materiaalien kemikaaliyhteensopivuustaulukoita. Tuotteiden hankintaan liittyvistä kustannuksista on käyty keskustelua asiaan perehtyneen henkilön kanssa. Käyttökieltoehdotusta on tulkittu ja analysoitu neutraalista näkökulmasta. Käyttökieltoehdotukseen tehtyjä huomautuksia ja kommentteja on käyty läpi satunnaisotannalla ja kommenttien yleistä sävyä on pyritty analysoimaan tämän otannan perusteella. Kommenttien analyysistä on tehty johtopäätökset kolmansien osapuolten mielipiteistä käyttökieltoehdotuksen suhteen.

Työ on jaettu kuuteen osioon. Johdantoa seuraavassa osiossa kerrotaan fluorattujen yhdisteiden historiasta ja esitellään PFAS-yhdisteitä tarkemmin sekä kerrotaan niiden ominaisuuksista. Osion lopussa käsitellään yhdisteisiin liitettyjä haitallisia ympäristö- ja terveysvaikutuksista. Seuraavassa osiossa syvennyttään kemikaalien hallintaan EU:ssa ja ECHA:lle esitettyyn käyttökieltoehdotukseen ja tutkitaan mitä se pitää sisällään. Tässä osiossa käydään läpi myös huomautuksia ja kommentteja, joita kolmannet osapuolet ovat tehneet käyttökieltoehdotukseen. Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuva työn jaottelusta ja keskeisistä asiasisällöistä.

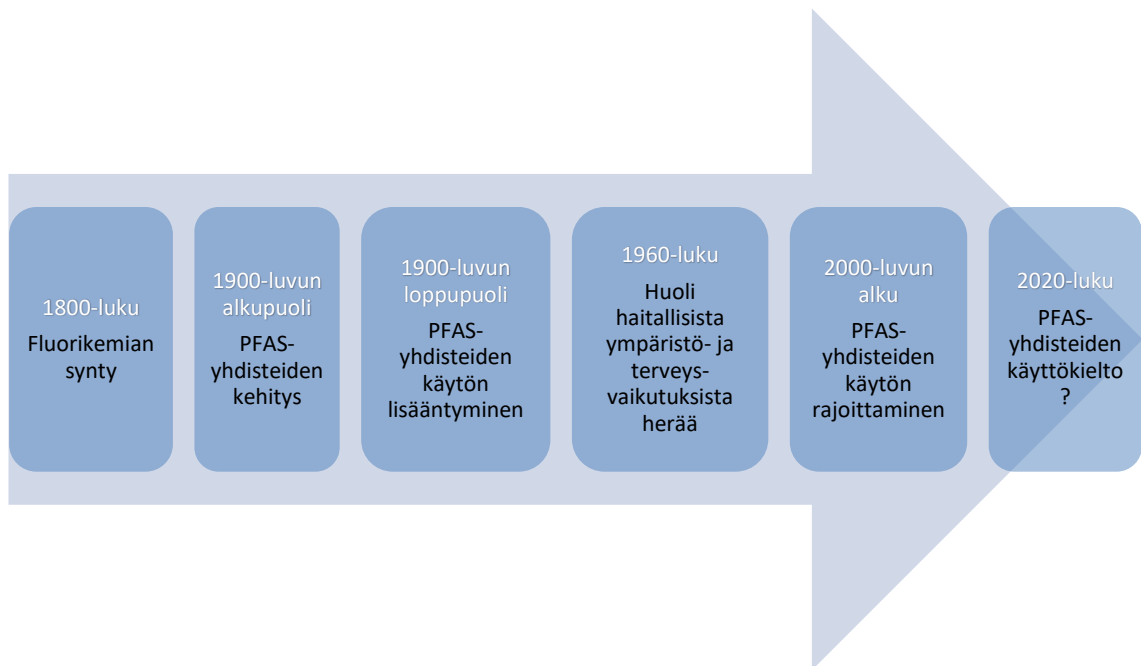


**Kuva 1.** Työn jaottelu ja asiasisällöt

Case tarkastelu: Kemianteollisuus –osiossa esitellään kemikaaliputkistoissa tyypillisemmin käytettäviä materiaaleja ja niiden ominaisuuksia. Osiossa esitellään myös miten materiaalivalintaprosessi tällaisessa kontekstissa etenee ja minkälaisia asioita tulee huomioida materiaalivalintaa tehdessä. Tämän lisäksi kartoitetaan vaihtoehtoisten materiaalien soveltuvuutta kemianteollisuuden käyttökohteisiin materiaalin kemikaalikeston ja yhteensopivuuden näkökulmasta. Osiossa 5 pohditaan käyttökiellon toteutumisen todennäköisyyttä, arvioidaan käyttökieltoehdotuksen heikkouksia sekä analysoidaan käyttökiellon vaikutuksia. Lopuksi yhteenvedossa summataan työn sisältö ja tärkeimmät huomiot.

## 2. TYÖN LÄHTÖKOHDAT

Tässä osiossa esitellään työn lähtökohdat. Jotta voidaan käsitellä PFAS-yhdisteitä ja niiden käyttökieltoa kokonaisuutena, on hyvä ymmärtää fluorikemian historiaa ja PFAS-yhdisteiden kehitystä pienen mittaluokan erikoismateriaaleista laajaksi ja monipuoliseksi yhdisteryhmäksi. Kuvassa 2 on esitetty PFAS-yhdisteiden kehitys fluorikemian alkua ajoista tähän päivään saakka.



**Kuva 2.** PFAS-yhdisteiden kehitys

Tämän osion tavoitteena on pohtia lähtökohtia PFAS-käyttökiellon taustalla ja selvittää miksi PFAS-yhdisteiden käyttöä halutaan rajoittaa entistä tiukemmin. Tämän osion alussa esitellään mistä fluorikemia on saanut alkunsa ja miten se on kehittynyt 2000-luvulle saakka. Sen jälkeen kerrotaan PFAS-yhdisteiden luokittelusta sekä yhdisteryhmästä tarkemmin. Osion lopuksi sivutaan tutkimuksia, joita on tehty liittyen PFAS-yhdisteiden esiintymiseen ympäristössä ja eliöissä. Lopuksi käsitellään myös yhdisteisiin liitettyjä terveyshaittoja sekä sitä, miten yhdisteet liikkuvat ekosysteemeissä ja miten niitä voidaan poistaa ympäristöstä.

### 2.1 Fluorikemian historiaa

Vetyfluoridia (*engl. hydrogen fluoride*, HF) onnistuttiin valmistamaan jo 1700-luvun loppupuolella fluoriitista ja rikkihaposta. Varsinaisen fluorikemian voidaan kuitenkin katsoa

saaneen alkunsa 1800-luvulla. Monet kemistit yrittivät tuloksetta valmistaa fluoria kidevedettömästä vetyfluoridista (*engl. anhydrous hydrogen fluoride*, AHF), kunnes Henri Moissan onnistui siinä vuonna 1886 elektrolyysin avulla. Fluorin käyttömahdollisuuksien tutkimusta hidasti vetyfluoridin vaarallisuus ja puhtaan fluorin kiivas reaktiivisuus. Vahvan hiili-fluoridoksen mahdollistamia ominaisuuksia päästiin tosissaan hyödyntämään vasta 1930-luvulla. [7]

Vuoteen 1937 mennessä kirjallisuudessa oli kunnollisesti kuvattu vain kolme eri perfluorihiihivetyä: tetrafluorimetaani (hiilitetrafluoridi), tetrafluorietaani (TFE) ja heksafluorietaani. Joitakin perfluorihiihivetyjohdannaisia yhdisteitä oli myös onnistuttu valmistamaan. Vuonna 1938 yhdysvaltalaisen kemianteollisuusyrittäjä DuPontin kemisti Roy J. Plunkett syntetisoi vahingossa TFE:n homopolymeeriä tehdessään tutkimustyötä uusien jäähdytysaineiden parissa. Näin syntyi polytetrafluoreteeni (PTFE), ensimmäinen fluoripolymeeri, jonka DuPont patentoi vuonna 1941 ja rekisteröi kauppanimellä Teflon vuonna 1944. Pian tämän jälkeen Iso-Britannialainen Imperial Chemical Industries (ICI) alkoi myös valmistaa TFE-homopolymeerejä Fluon-kauppanimellä. [7]

Fluoriyhdisteiden poikkeukselliset ominaisuudet avasivat monia uusia käyttökohteita. Toisen maailmansodan aikaan PTFE:llä oli tärkeä rooli Yhdysvaltain ydinasetta valmistavassa Manhattan-projektissa. Uraanirikastusprosessissa U-235 ja U-238 isotooppien erotus toisistaan tapahtui erittäin korrosiivisen uraaniheksafluoridin diffuusiolla. PTFE oli ainoa materiaali jota pystyttiin käyttämään uraaniheksafluoridin käsittelyssä ilman materiaaliominaisuuksien heikkenemistä. [8]

Vaikka PTFE:n materiaaliominaisuudet olivat erinomaiset, sen heikkoutena oli huono prosessoitavuus. Tämä kannusti kehittämään uusia materiaaleja jotka omaisivat samankaltaisia ominaisuuksia kuin PTFE, mutta jotka olisivat helpommin prosessoitavia. Tämä johti ensimmäisen sulaprosessoitavan fluoripolymeerin, perfluoreteeni/propeenin eli FEP:n keksimiseen ja kaupallistamiseen vuonna 1960. Seuraavina vuosina kehitettiin useita muitakin fluoripolymeerejä, esimerkiksi polyvinyylifluoridi (PVF) ja polyvinyliideenifluoridi (PVDF) vuonna 1961, eteeni/klooritrifluoreteeni (ECTFE) vuonna 1970 sekä perfluorialkoksialkaani (PFA) vuonna 1973. [8]

Perfluorioktaanihapon eli PFOA:n tuotannon aloitti Yhdysvaltalainen Minnesota Mining and Manufacturing Company (nykyisin 3M) vuonna 1947. PFOA:ta käytettiin lukuisissa sovelluksissa sen likaa, vettä ja öljyä hylkivien ominaisuuksien vuoksi. Vuonna 1961 DuPontin tekemän toksikologisen tutkimustyön myötä heräsi epäily PFOA:n aiheuttamista terveyshaitoista. Useat tutkimukset osoittivat, että PFOA ei hajoa päätyessään luontoon

ja sen osoitettiin myös kertyvän ihmiselimistössä verenkiertoon. Näiden löydösten seurauksena kemikaalitehtaiden työntekijät määrättiin käyttämään suojavaatetusta työskennellessään PFOA:n kanssa. 1980-luvun alkupuolelta on raportoitu myös kaksi erillistä tapausta, joissa kemikaalitehtaan työntekijän lapsella oli syntyessään syntymävikana. Tämän epäiltiin olevan seurausta äidin raskaudenaikaisesta PFOA-altistuksesta. [9]

1900-luvun loppupuolella eri tahot alkoivat kiinnostua PFAS-yhdisteistä ja niiden päätyemisestä ympäristöön ja ihmiselimistöön. PFAS-yhdisteiden saastuttamat vesistöt ja niiden aiheuttamat terveyshaitat ovat saaneet julkisuutta etenkin Yhdysvalloissa. DuPontin Washington Works -tehdas Parkersburgissa Länsi-Virginian osavaltiossa on historiansa aikana saanut kritiikkiä kemikaalien huolimattomasta käsittelystä ja sekä työntekijöiden että lähiympäristön asukkaiden terveyden vaarantamisesta. Läheisen Ohiojoen korkeiden PFOA-pitoisuuksien on katsottu aiheutuneen pääasiassa Washington Works -tehtaan suorista päästöistä. Ohiojoki on yksi alueen tärkeimpiä juomaveden lähteitä. Olettavasti lukuisat alueen asukkaat ovat altistuneet PFOA:lle juomaveden välityksellä 1950-luvulta aina 2000-luvulle saakka. [10]

Vuosien 2001 ja 2002 aikana DuPontia vastaan nostettiin ryhmäkanne liittyen PFAS-saasteisiin. Kantajat olivat henkilöitä, jotka asuivat Länsi-Virginiassa tai Ohiossa alueilla, joiden juomavedessä havaittiin mitattavissa olevia pitoisuuksia PFOA:ta. Ryhmäkanne sovittiin ilman oikeudenkäyntiä 107 miljoonan dollarin hintaan marraskuussa 2004. Sopimukseen kuului rahallisten korvausten lisäksi riippumattoman, tieteellisistä asiantuntijoista koostuvan tutkimuspaneelin muodostaminen. Paneelin tehtävänä oli selvittää, onko PFOA-altistusten ja väitettyjen terveyshaittojen välillä todennäköinen yhteys. Paneelia kutsuttiin nimellä "The C8 Science Panel" PFOA:n hiilirungon kahdeksan hiiliatomin mukaan. Paneeli teki vuosien 2005-2006 aikana laajoja altistumis- ja terveystutkimuksia asutusyhteisöissä, joihin PFOA-päästöt olivat mahdollisesti vaikuttaneet. Kaikkiaan tutkimuksiin osallistui yli 69 000 henkilöä ja tämä on tietävästi yksi suurimpia PFAS-yhdisteiden terveysvaikutuksia arvioivia väestötutkimuksia. [10]

DuPontia vastaan nostettu ryhmäkanne on vain yksi monista tapauksista, joissa kemikaalivalmistajia on haastettu oikeuteen liittyen PFAS-päästöihin. Tänä päivänä enenevässä määrin vastuuta PFAS-päästöjen hallinnasta siirretään päästöjä aiheuttaville tahoille. Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (EPA, engl. *The U.S. Environmental Protection Agency*) tiedotteessa huhtikuulta 2024 kerrotaan tulevasta "Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA)" -säädöksestä, jonka tavoitteena on saada päästöjen aiheuttajat maksamaan saastuneiden alueiden puhdistamisen. Näitä tahoja ovat muun muassa PFAS-yhdisteiden valmistajat ja toimijat, jotka ovat käyttäneet PFAS-yhdisteitä tuotteidensa valmistusprosesseissa. [11]

## 2.2 PFAS-yhdisteiden luokittelu

PFAS-yhdisteiden nimeämistä ja luokittelua hankaloittaa yhdisteryhmän laajuus. Vuonna 2011 Buck et al. julkaisivat kääntein tekevä artikkelin PFAS-yhdisteiden nimeämisestä ja luokittelusta. Julkaisun tavoitteena oli ”yhtenäistää ja yhdenmukaistaa PFAS-yhdisteisiin liittyvää viestintää ehdottamalla termistöä maailmanlaajuisesti tiede-, sääntely- ja teollisuusyhteisöjen käyttöön” [12].

Ennen Buckin et al. julkaisua PFAS-yhdisteistä käytettiin epätarkkoja ja tulkinnanvaraisia nimityksiä kuten ”fluoratut yhdisteet”, ”fluorikemikaalit” ”perfluoratut orgaaniset yhdisteet”, ”perfluorikemialliset pinta-aktiiviset aineet” sekä ”per- ja polyfluoratut kemikaalit”. Näitä termejä ei oltu määritelty tarkasti, vaan niillä viitattiin asiayhteydestä riippuen monenlaisiin fluoria sisältäviin yhdisteisiin. [13]

Huonosti määriteltyjen nimitysten käyttö on aiheuttanut sekaannusta sekä hankaloittanut tutkimuksen johdonmukaistamista. Esimerkiksi perfluorihilivedyistä, jotka ovat PFAS-yhdisteitä, alettiin käyttää 2000-luvun alkupuolella PFAS-kontekstissa laajalti lyhennettä PFC (*engl. perfluorocarbon*). PFC-lyhennettä on käytetty kuvaamaan perfluorihilivetyjä kasvihuonekaasukontekstissa jo vuodesta 1997 lähtien, milloin se määriteltiin Kioton pöytäkirjassa. PFAS-termin käyttöönoton jälkeen PFC:llä on viitattu perfluorihilivetyihin pääasiassa kasvihuonekaasujen ryhmänä. Yleisesti ottaen samoja lyhenteitä voidaan käyttää eri asiayhteyksissä, mutta kasvihuonekaasujen ja fluoriyhdisteiden prekursorien tapauksessa voidaan todeta olevan liikaa päällekkäisyyttä joka voi johtaa sekaannuksen. [12] Tarve yhteneville nimityksille sekä yhdisteryhmän tarkalle määritelmälle on ollut ilmeinen.

Buckin et al. artikkeli sai aikaan muutoksen PFAS-yhdisteisiin liittyvässä terminologiassa ja artikkelin ehdottamat nimeämistavat otettiin laajalti käyttöön artikkelin julkaisun jälkeen. Buckin et al. artikkeli ei kuitenkaan vuonna 2011 kategorisoinut PFAS:ksi joitakin täysin fluorattuja hiiliryhmiä, sillä niistä puuttui trifluorimetyyliosa. Kohdentamattomien analyysimenetelmien kuten korkearesoluutioisen massaspektrometrian kehittymisen myötä on onnistuttu havaitsemaan tuntemattomia PFAS-yhdisteitä muun muassa ympäristö- ja tuotenäytteistä. Näiden muutosten myötä heräsi tarve tarkastaa termistöä ja tarkentaa PFAS-yhdisteiden määritelmää edelleen. [13]

Viimeisimmäksi Taloudellisen yhteistyön ja kehityksen järjestö OECD (*engl. Organisation for Economic Co-operation and Development*) tarkensi tätä määritelmää vuonna 2021 julkaistussa artikkelissa. Diplomityön kirjoitushetkellä voimassa oleva yleisesti hyväksytty määritelmä PFAS-yhdisteille on seuraava: ”PFASs are defined as fluorinated substances that contain at least one fully fluorinated methyl or methylene carbon atom

(without any H/Cl/Br/I atom attached to it), i.e., with a few noted exceptions, any chemical with at least a perfluorinated methyl group ( $-\text{CF}_3$ ) or a perfluorinated methylene group ( $-\text{CF}_2-$ ) is a PFAS” [2]. Oma suomennokseni tästä on seuraava: PFAS-yhdisteet ovat fluorattuja yhdisteitä, jotka sisältävät vähintään yhden täysin fluoratun metyyli- tai metyleenihiiliatomin (ilman yhtäkään vety-, kloori-, bromi- tai jodiatomia liittyneenä siihen). Muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta kaikki yhdisteet, jotka sisältävät perfluoratun metyyliryhmän ( $-\text{CF}_3$ ) tai perfluoratun metyleeniryhmän ( $-\text{CF}_2-$ ) ovat PFAS-yhdisteitä. PFAS-yhdisteisiin eivät kuulu ne yhdisteet, joissa hiiliatomiin on lisäksi liittyneenä vety-, kloori-, bromi- tai jodiatomi. [2]

### 2.3 PFAS-yhdisteet

Edellä esitetyn OECD:n määritelmän mukaan per- ja polyfluoratut yhdisteet muodostavat hyvin laajan ja moninaisen yhdisteiden ryhmän. Tarkkaa tietoa PFAS-yhdisteiden lukumäärästä ei ole saatavilla. Eri lähteiden mukaan yhdisteiden määrä on jotakin tuhansien ja jopa miljoonien väliltä [14]. PFAS-yhdisteistä on olemassa lukuisia listauksia eri kategorioihin jaoteltuna. Jotta voitaisiin tehdä luotettavia toksikologisia tutkimuksia PFAS-yhdisteiden vaikutuksista, tarvitaan kattava ja johdonmukainen rekisteri yhdisteistä ja niiden saatavuudesta. Muun muassa EPA on tehnyt tutkimustyötä listatakseen PFAS-yhdisteitä ToxCast-kemikaalirekisteriin.

Tämän diplomityön kontekstissa ei ole mielekäästä luetella yksittäisiä yhdisteitä, vaan PFAS-yhdisteitä käsitellään ryhmänä. Ryhmään kuuluu muun muassa haihtuvia ja ei-haihtuvia yhdisteitä, anionisia ja kationisia yhdisteitä, kahtaisionisia ja ei-ionisia aineita, erilaisia polymeerejä ja ei-polymeerisiä aineita sekä amfoteerisia tensideitä eli pinta-aktiivisia aineita. Yhdisteiden fluorausaste ja hiiliketjun pituus vaihtelevat. PFAS-yhdisteitä voidaan jaotella ja luokitella eri tavoin. Yhdisteet voidaan jakaa esimerkiksi funktionaalisten ryhmien perusteella, hiiliketjun pituuden perusteella tai polymeereihin ja ei-polymeereihin. Yhteistä kaikille PFAS-yhdisteille on pysyvyys, joka johtuu vahvoista hiili-fluoridoksista. [5]

Fluorin ja hiilen välinen sidos on kaikista voimakkain kovalenttinen sidos. Se johtuu fluorin suuresta elektronegatiivisuudesta. Sidos on stabiili, koska fluori- ja hiiliatomien välillä vallitsee sähköinen vetovoima. Tästä syystä fluorin lisääminen materiaaleihin on hyvin kiehtovaa materiaalitekniikan näkökulmasta. Monet PFAS-yhdisteiden halutuista materiaaliominaisuuksista johtuvat juurikin tästä vahvasta fluori-hiilidoksesta [15].

Etenkin perfluoratut yhdisteet vastustavat ympäristössä tapahtuvaa tai metabolista hajoamista eli ne ovat hyvin pysyviä. Hiili-fluoridosisidosta kestää happoja ja emäksiä, hapettavia

ja pelkistäviä olosuhteita sekä korkeita lämpötiloja. Runkohiileen sitoutuneet useat fluoriatomit vahvistavat molekyyliä entisestään. [16]

Lujan hiili-fluoridoksen ansiosta fluoripolymeerit kestävät korkeita lämpötiloja paremmin kuin hiilivetyperustaiset polymeerit. Toinen PFAS-yhdisteiden erityisistä ominaisuuksista on erittäin pieni pintajännitys verrattuna fluorittomiin pinta-aktiivisiin aineisiin. Yhdisteiden perfluoratut osat tekevät niistä vettä ja öljyä hylkiviä. Erään lähteen mukaan PFAS-pohjaiset pinta-aktiiviset aineet voivat pienentää veden pintajännitettä jopa puolet enemmän kuin vastaavat fluorittomat yhdisteet. Myös fluoripolymeerien pintajännitys on noin puolet pienempi kuin tavallisilla fluorittomilla polymeereillä. [15]

PFAS-yhdisteiden käyttökohteita on lukuisia. Eräs tutkimus vuodelta 2020 listaa 1400:lle eri PFAS-yhdisteelle yli 200 käyttökohdetta eri kategorioissa. Niitä käytetään kuluttajatuotteissa, teollisuudessa, lääketieteellisissä käyttökohteissa sekä kuljetus-, rakennus- ja energiasektoreilla. PFAS-yhdisteitä käytetään muun muassa tekstiileissä vettä ja likaa hylkivän pinnan aikaansaamiseksi. Elintarvikepakkauksissa ja ruoanvalmistusvälineissä hyödynnetään PFAS-yhdisteiden vettä ja rasvaa hylkiviä ominaisuuksia. Teollisuudessa PFAS-yhdisteitä käytetään esimerkiksi fluoripolymeerien prosessoinnissa ja liuottimina. Eri PFAS-yhdisteet tarjoavat erilaisia ominaisuuksia ja tiettyjä yhdisteitä käytetäänkin hyvin erityisissä käyttökohteissa. [15]

PFAS-yhdisteitä valmistetaan pääasiassa kahdella tavalla: sähkökemiallisella fluorauksella (ECF) (*engl. electrochemical fluorination*) ja telomerisaatiolla. Sähkökemiallinen fluorointi on orgaanisen raaka-aineen, esimerkiksi oktaanisulfonyylifluoridin elektrolyysi kidevedettömässä vetyfluoridissa. Reaktiossa vetyatomit korvautuvat fluoriatomeilla, muodostuu vapaita radikaaleja ja hiiliketju rikkoutuu ja järjestäytyy uudelleen. ECF:ää on käytetty muun muassa PFOS:n ja PFOA:n valmistukseen. Nykyisin ECF-menetelmää käytetään perfluoributaanipohjaisten yhdisteiden valmistukseen. [12]

Telomerisaatiossa perfluorialkyylijodidi reagoi tetrafluorieteenin kanssa muodostaen pidempiketjuisia perfluorialkyylijodidimolekyyliä. Reaktion lähtöaineena toimivaa jodidia kutsutaan telogeeniksi ja TFE:tä taksogeeniksi. Reaktiota jatketaan toisessa vaiheessa, jolloin tuotteen eli pidempiketjuisen perfluorialkyylijodidin ("Telomeeri A") sekaan lisätään eteeniä. Reaktion toisessa vaiheessa muodostuu niin kutsuttua fluoritelomeerijodidia ("Telomeeri B"). Näitä muodostuneita yhdisteitä käytetään muiden reaktioiden lähtöaineina valmistettaessa erilaisia pinta-aktiivisiä aineita ja polymeerejä. [12]

## 2.4 PFAS-yhdisteiden vaikutukset ympäristöön ja eliöihin

PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotuksen merkittävin motiivi on yhdisteiden ja niiden hajoamistuotteiden pysyvyys ja kulkeutuvuus ympäristössä. Muita käyttökieltoa tukevia huolenaiheita ovat yhdisteiden biokertyvyys sekä niiden mahdolliset haitalliset ympäristö- ja terveysvaikutukset. PFAS-yhdisteitä on ihmisen toiminnan seurauksena päätynyt ympäristöön sekä suorista että epäsuorista päästölähteistä, piste- ja hajalähteistä. Pysyvien yhdisteiden laaja-alainen käyttö lisää niiden pitoisuutta ympäristössä. Pysyvyys ja kulkeutuvuus ympäristössä johtaa puolestaan siihen, että yhdisteet leviävät laajemmalle päästölähteistään.

PFAS-yhdisteiden pysyvyys johtuu pääasiassa yhdisteiden perfluoratuista osista. Lukuisat PFAS-yhdisteet sisältävät myös fluoraamattomia osia, jotka hajoavat ajan saatossa hiilidioksidiksi. Molekyyli pienenee, kunnes jäljelle jää perfluorattu osa kiinnittyneenä funktionaaliseen ryhmään. Täten siis jotkut PFAS-yhdisteet ovat hajoavia ympäristöolosuhteissa, mutta hajoamistuotteena jäljelle jää pysyviä perfluorialkyyli- tai perfluorialkyyli(poly)eetterihappoja, joista käytetään englanniksi lyhennettä PFAA. [16]

Tänä päivänä PFAS-yhdisteitä väitetään tavattavan kaikissa maailmankolkissa. Minerin et al. vuonna 2021 julkaisemassa tutkimuksessa PFAS-yhdisteitä löydettiin pieniä pitoisuuksia (suuruusluokka ng/l) Mount Everestiltä kerätyistä luminäytteistä [17]. Vaikka pitoisuudet eivät ole hälyttävän suuria, nämä tulokset kertovat siitä, miten ihmisen toiminnan seurauksena PFAS-yhdisteitä kulkeutuu kaukasiinkin paikkoihin.

PFAS-yhdisteitä tavataan myös pohjavesissä, vesistöissä ja maatalousmaassa eri puolilla maailmaa. PFAS-yhdisteiden pistekuormituslähteitä ovat muun muassa sammutusvaahdot, joiden käyttö on saastuttanut maaperää ja pohjavesiä laajoilla alueilla. Pistekuormitusta syntyy myös esimerkiksi kaatopaikoilla, joille on sijoitettu PFAS-yhdisteitä sisältäviä jätteitä ja joilla ei ole asianmukaisia suotovesien hallintamenetelmiä. [18] Hajakuormitusta voi syntyä kaikkialla, missä käytetään PFAS-yhdisteitä sisältäviä tuotteita.

PFAS-yhdisteet voidaan jakaa tunnettuihin ja tutkittuihin PFAS-yhdisteisiin (oma suomenos, *engl. legacy PFAS*) sekä uutta huolta aiheuttaviin PFAS-yhdisteisiin (oma suomenos, *engl. emerging PFAS*). Tunnettuja ja tutkittuja PFAS-yhdisteitä ovat muun muassa PFOS ja PFOA. Kirjallisuudesta löytyy lukuisia tutkimuksia ja dataa esimerkiksi PFOS:n ja PFOA:n esiintymisestä ympäristössä sekä niihin liitetyistä haitallisista terveys- ja ympäristövaikutuksista. Uutta huolta aiheuttavia yhdisteitä ei nimityksensä mukaisesti ole tutkittu vielä riittävästi eikä kaikkia niiden ympäristö- ja terveysvaikutuksia

tiedetä. Näillä yhdisteillä voidaan kuitenkin olettaa rakenteensa ja ominaisuuksiensa perusteella olevan samankaltaisia haitallisia ympäristö- ja terveysvaikutuksia kuin paremmin tutkituilla PFAS-yhdisteillä. [19]

Uusia ja tuntemattomia PFAS-yhdisteitä on löydetty muun muassa elintarvikkeista, merieläimistä, joista, sedimenteistä ja muista ekologisista elinympäristöistä. Useiden tutkimusten mukaan tunnetut ja tutkitut PFAS-yhdisteet edustavat vain pientä osaa eliöstössä ja ympäristössä esiintyvistä PFAS-yhdisteistä. Valtaosa luonnossa esiintyvistä PFAS-yhdisteistä on tuntemattomia yhdisteitä, joiden vaikutuksia ei varmuudella tunneta. [19]

Muun muassa Lin et al. vuonna 2020 julkaiseman tutkimuksen mukaan uudet lyhytketjuiset PFAS-yhdisteet voivat olla pysyvämpiä ja herkemmin kulkeutuvia vesiympäristöissä kuin raskaammat pitkäketjuiset yhdisteet. Lyhytketjuisia PFAS-yhdisteitä pystytään poistamaan esimerkiksi jätevesistä kaupallisessakin käytössä olevilla teknologioilla, mutta puhdistustekniikoiden tehokkuus on tällöin heikompi kuin pitkäketjuisia yhdisteitä poistettaessa. [20]

Uusiin PFAS-yhdisteisiin liittyvien tutkimusten vähyys johtuu osaltaan siitä, että ei ole olemassa analyttisiä standardeja näiden yhdisteiden kvantitatiiviseen arviointiin eivätkä instrumenttien tarkkuudet riitä pienten pitoisuuksien analysointiin näytteistä. Myös näytteiden valmistelu voi olla vaikeaa, sillä yhdisteiden liukoisuuksissa on eroja. Perfluorattuja karboksyyli- ja sulfonihappoja, joissa on vähintään neljä hiiliatomia, voidaan luotettavasti ja tarkasti määrittää vesi- ja kiintoainenäytteistä. Näytteet ensin rikastetaan uutamalla ja tunnistukseen käytetään nestekromatografian ja massaspektrometrian yhdistelmää. Muiden PFAS-yhdisteiden tutkimiseen tämä menetelmä ei sellaisenaan sovellu. [18]

Uusia PFAS-yhdisteitä voidaan tutkia korkean resoluution massaspektrometrialla (HRMS, *engl. high-resolution mass spectrometry*). Hyödyntämällä käyttäjien omia tai ulkoisia tietokantoja, tätä menetelmää on käytetty tuntemattomien PFAS-yhdisteiden analysointiin ja kemiallisen rakenteen tunnistamiseen. [19]

Yhdisteiden kaukokulkeutuvuus on erityisen suuri huolenaihe tarkasteltaessa pysyviä yhdisteitä. Kaukokulkeutuvuuden vuoksi yhdisteet voivat kulkeutua kauas päästölähteistään täten saastuttaen laajempia alueita. Kulkeutuneiden yhdisteiden aiheuttamat haitalliset vaikutukset huomataan yleensä viiveellä. Kaukokulkeutuvuus määritellään siten, että aine kulkeutuu liikkuvan massan (ilma, vesi, partikkelit) mukana kauas, yleensä yli sadan kilometrin päähän, päästölähteestään. Kaukokulkeutuvuus voidaan todeta jos yh-

disteitä on kaukaisessa sijainnissa pitoisuuksia, jotka voivat aiheuttaa huolta (*engl. potential concern*). Haihtuvat PFAS-yhdisteet voivat kulkeutua ilmajvirtausten mukana ja päätyä maan pinnalle kuiva- tai märkälasseumana. Ioniset ja vesiliukoiset yhdisteet puolestaan kulkeutuvat vesivirtausten mukana vesistöissä. Lisäksi PFAS-yhdisteet voivat absorboitua tai adsorboitua esimerkiksi pöly-, sedimentti- tai polymeeripartikkeleihin ja kulkeutua partikkelien mukana uusille alueille. Kunkin yhdisteen fysiokemialliset ominaisuudet sekä ympäristön olosuhteet vaikuttavat kaukokulkeutumiseen. [16]

PFAS-yhdisteiden on todettu olevan biokertyviä. Etenkin pitkäketjuiset yhdisteet biokonsentroituvat tai rikastuvat eliöihin ravintoketjuissa. Eri yhdisteiden biokertyvyyttä on tutkittu eläinkokeilla muun muassa kaloissa ja muissa vesieläimissä. Lyhytketjuisemmat PFAS-yhdisteet voivat puolestaan rikastua kasveihin saastuneesta maatalousmaasta tai kasteluvedestä. Eliöt altistuvat PFAS-yhdisteille pääasiassa ravinnon ja juomaveden välityksellä. Sekä eläimissä että ihmisissä PFAS-yhdisteitä tavataan kaikkialla elimistössä. Korkeimpia pitoisuuksia on mitattu proteiinipitoisista kudoksista kuten maksasta, veri-seerumista ja munuaisista. PFAS-yhdisteet poistuvat elimistöstä virtsan ja ulosteen mukana. Yhdisteitä voi myös siirtyä äidistä sikiöön istukan kautta ja jälkeläisiin rintamaidon välityksellä. [18]

Tietoa PFAS-yhdisteiden ihmisille haitallisista terveysvaikutuksista on saatavilla pääasiassa vain PFOA:sta ja PFOS:ista. Suurimmasta osasta PFAS-yhdisteistä ei ole olemassa dataa esimerkiksi toistuvan altistumisen aiheuttamasta myrkyllisyydestä, karsinogeenisuudesta tai lisääntymismyrkyllisyydestä. Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen (EFSA, *engl. European Food Safety Authority*) vuonna 2020 julkaiseman tutkimuksen mukaan PFAS-yhdisteiden, pääasiassa PFOA:n ja PFOS:n pitoisuudet ihmisen veri-seerumissa voivat altistaa vasta-ainevasteen vähenemiselle rokotuksen jälkeen, kolesterolin nousulle sekä veren alaniiniaminotransferaasin pitoisuuden kasvulle. Muiden terveyshaittojen ja PFAS-yhdisteiden yhteydestä ei tässä tutkimuksessa löydetty riittävä näyttöä. [21]

PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotusta varten vuonna 2021 tehty kirjallisuuskatsaus vahvistaa EFSA:n tekemän tutkimuksen tuloksia. Uudemmissa tutkimuksissa on joitakin viitteitä PFAS-yhdisteille altistumisen ja esimerkiksi infektioherkkyyden tai kilpirauhasvaivojen välillä, mutta varmaa yhteyttä ei ole vielä pystytty toteamaan. [16]

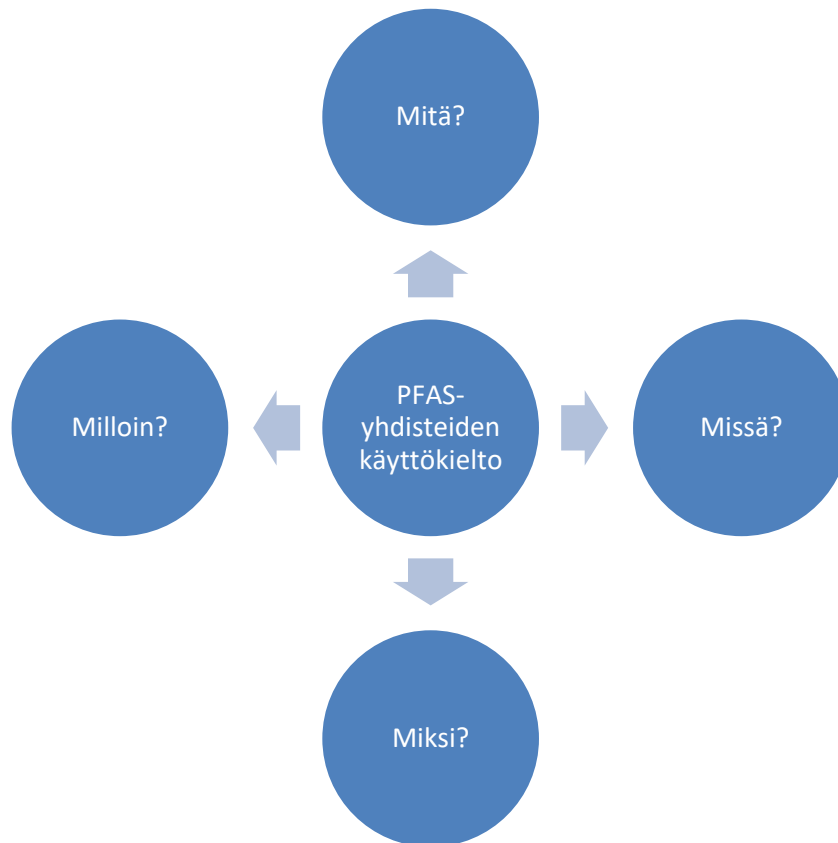
PFAS-yhdisteiden poistaminen ympäristöstä on haastava, kallis ja pitkä prosessi. Pahasti saastuneiden alueiden täydellinen puhdistaminen on mahdotonta ja näillä alueilla tuleekin keskittyä saasteiden leviämisen estämiseen. Saastuneiden vesien käsittelyyn on olemassa joitakin käyttökelpoisia teknologioita kuten aktiivihiliadsorptio, erilaiset

membraanisudatustekniikat sekä suurien pitoisuuksien esikäsittelyyn soveltuvat sorptioprosessit, joissa käytetään polymeerejä apukemikaaleina. [18]

Saastuneen maaperän puhdistaminen puolestaan on haastavampaa. Kaikilla alueilla maata ei voida kaivaa pois ja sijoittaa loppusijoituspaikkaan johtuen kohteen sijainnista ja loppusijoituspaikkojen rajallisuudesta. Joissakin tapauksissa maata voidaan lajitella raekoon perusteella vähentäen näin loppusijoitukseen menevän maamassan tilavuutta. Tämänhetkisen EU-lainsäädännön puitteissa loppusijoitukseen menevien jätteiden sallitut PFAS-pitoisuusrajat ovat hyvin pienet ja käytännössä tämä tarkoittaa, että jätemaan PFAS-pitoisuutta tulee jollakin keinoin pienentää ennen loppusijoittamista kaatopaikalle. Tutkimusta on tehty muun muassa maamassojen pesutekniikoiden ja PFAS-yhdisteiden kiinnittämisen parissa. Mikään näistä teknologioista ei kuitenkaan ole vielä käyttökelpoinen suuremmassa mittakaavassa. [18]

### 3. KÄYTTÖKIELTOEHDOTUS

Tämän osion aluksi esitellään kemikaalien hallintaan liittyviä säädöksiä ja prosesseja EU:ssa. Olemassa oleva lainsäädäntö on syytä tuntea, jotta voidaan hahmottaa miltä osin uusi käyttökieltoehdotus vastaa tai eroaa olemassa olevasta lainsäädännöstä. Tämän jälkeen esitellään ECHA:lle esitetty PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotus. Käyttökieltoehdotuksen sisältö ja johtopäätökset esitellään pääpiirteittäin. Tässä osiossa käydään läpi myös osa käyttökieltoehdotukseen tehdyistä kolmansien osapuolten huomautuksista ja kommentteista sekä arvioidaan yleistä suhtautumista aiheeseen liittyen. Osion lopuksi käydään läpi riskinarviointikomitean lausunto käyttökieltoehdotuksesta ja selvitetään missä tilassa käyttökieltoehdotuksen käsittely on diplomityön kirjoitushetkellä syyskuussa 2024. Tämän osion tavoitteet on esitetty kaavion muodossa kuvassa 3.



**Kuva 3.** Tämän osion tavoitteet

Tämän osion tavoitteena on vastata PFAS-yhdisteiden käyttökieltoon liittyen seuraaviin kysymyksiin: mitä, missä, miksi ja milloin. Syyt ja motiivit käyttökieltoehdotuksen takana on syytä ymmärtää, jotta käyttökiellon toteutuskelpoisuutta, tehokkuutta ja toimivuutta voidaan arvioida.

### 3.1 Kemikaalien hallinta EU:ssa

Euroopan Komissio julkaisi lokakuussa 2020 EU:n kemikaalistrategian. Kemikaalistrategia on osa laajempia vastuullisuuteen, ilmastoneutraaliuuteen ja kiertotalouteen liittyviä tavoitteita, jotka on asetettu Euroopan vihreän kehityksen ohjelmassa (*engl. The European Green Deal*). Euroopan vihreän kehityksen ohjelman ytimessä on ihmisten terveyden suojeleminen ja ympäristön saastumisen estäminen. Eurooppa on toistaiseksi maailman toiseksi suurin kemikaalien valmistaja, vastaten noin 17:sta prosentista maailmanlaajuisen kemikaalikaupan myynnistä. Euroopassa toimii 30 000 yritystä kemikaalien valmistuksen parissa työllistäen suorasti 1,2 miljoonaa ja epäsuorasti 3,6 miljoonaa ihmistä. Näin ollen kemikaaleihin liittyvillä säädöksillä ja rajoituksilla voidaan saada aikaan suuri vaikutus Euroopan mittakaavassa. [22]

EU:n kemikaalistrategiassa on esitetty toimenpiteet, joilla nämä vihreän kehityksen ohjelmassa mainitut tavoitteet saavutetaan. Kemikaalistrategian tavoitteena on suojella kansalaisia ja ympäristöä kemikaalien aiheuttamilta haitoilta. Strategian toinen ydintavoite on lisätä turvallisiin ja ympäristön kannalta kestäviin kemikaaleihin liittyvää innovaatiota. Toimenpiteitä näiden tavoitteiden saavuttamiseksi on listattu useita. Toimenpiteiden joukossa on muun muassa haitallisimpien kemikaalien käytön kieltäminen kuluttajatuotteissa sekä PFAS-yhdisteiden käytön asteittainen lopettaminen, pois lukien PFAS:ien käyttö aivan välttämättömissä kohteissa. [22]

PFAS-yhdisteiden käytön asteittaista lopettamista perustellaan muun muassa maaperän ja vesistöjen saastumisesta johtuvista haitoista ihmisten ja muiden eliöiden terveydelle. PFAS-yhdisteiden käyttöä on säädelty EU:ssa ja maailmanlaajuisesti jo aikaisemmin, mutta nämä säädökset ovat koskeneet yksittäisiä yhdisteitä. Esimerkiksi PFOA:n, PFOS:n sekä yhdisteiden, jotka voivat hajota PFOA:ksi tai PFOS:ksi, käyttöä on rajoitettu EU:ssa Tukholman sopimuksen (*engl. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*) puitteissa jo 2000-luvun alusta saakka. EU:ssa Tukholman sopimuksen täytäntöönpanoa varten on laadittu Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EU) 2019/1021 pysyvistä orgaanisista yhdisteistä. Tämä asetus tunnetaan lyhyemmin nimellä POP-asetus. Useiden muidenkin pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden käyttöä aiotaan rajoittaa tai on rajoitettu ja niitä käsitellään REACH-asetuksen (*engl. The Regulation on the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*) puitteissa. [23]

Yksittäisten yhdisteiden tai keskenään hyvin samankaltaisten yhdisteiden käytön kieltäminen ei ole osoittautunut riittävän tehokkaaksi keinoksi vähentää PFAS-päästöjä ja -altistumisia. Yksittäisten pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden käytön rajoittaminen on johtanut siihen, että yhdisteitä korvataan toisilla PFAS-yhdisteillä. Vaikka esimerkiksi PFOA:n

ja PFOS:n pitoisuudet ympäristössä ovat pienentyneet niiden käytön kieltämisen myötä, muiden PFAS-yhdisteiden pitoisuudet ympäristössä ovat kasvaneet [18]. Erilaisten PFAS-yhdisteiden valtava määrä ja tiedon puute yhdisteiden haittavaikutuksista vaikeuttavat yhdisteiden haitallisuuden arviointia. Tutkimuksia ja yhteenvetoja yhdisteiden myrkyllisistä vaikutuksista ja altistuspitoisuuksista on tehty vain muutamasta yhdisteestä.

Edellä mainittujen syiden takia EU:n kemikaalistrategiassa on päädytty ajamaan kaikkien PFAS-yhdisteiden asteittaista käyttökieltoa. EU:n jäsenmaiden viranomaiset tai kemikaalivirastot (komission pyynnöstä) voivat laatia asiakirja-aineiston, jolla ehdotetaan REACH-asetuksen mukaista käyttörajoitusta kemikaaleille. Tätä aineistoa kutsutaan liitteen XV mukaiseksi asiakirja-aineistoksi (*engl. Annex XV dossier*) ja tätä nimitystä käytetään myös tässä diplomityössä. [24]

Liitteen XV mukaisen asiakirja-aineiston valmistelua varten on olemassa tarkat ohjeet. Asiakirja-aineistoon tulee sisällyttää tietoa yhdisteisiin liittyvistä vaaroista ja riskeistä, saatavilla olevat tiedot vaihtoehtoisista materiaaleista tai ratkaisuista sekä perustelut käyttörajoitukselle tai -kiellolle. Asiakirja-aineisto voi sisältää sosioekonomisten vaikutusten tarkastelun, mutta se ei ole välttämätöntä. [25]

Aineiston valmisteluprosessi alkaa riskin ja rajoituksen tarpeen toteamisella. Asiakirja-aineiston valmistelun ja eri osapuolten tehtävien ajoitus ja järjestys on esitetty taulukossa 1. Käyttökielto- tai käyttörajoitusprosessin osapuolia ovat asiakirja-aineiston valmistelijat eli EU:n jäsenmaat ja/tai kemikaalivirastot, kolmannet osapuolet eli teollisuuden toimijat, kansalaisjärjestöt tai muut jäsenmaat, ECHA:n riskinarviointikomitea eli RAC (*engl. The Committee for Risk Assessment*) ja sosioekonomisesta analyysistä vastaava komitea eli SEAC (*engl. The Committee for Socio-economic Analysis*) sekä Euroopan komissio.

Taulukko 1. Käyttökielto- tai käyttörajoitusprosessin osapuolet ja niiden tehtävät [25]

Osapuolet		Tehtävät (aikajärjestyksessä vasemmalta oikealle)							
Jäsenmaat (asiakirja-aineiston valmistelijat)		Työn aloitus	Ilmoituksen tekeminen virastolle	Asiakirja-aineiston valmistelu, enintään 12 kuukautta	Asiakirja-aineiston toimitus ECHA:lle ja julkaisu interneetissä				
Kolmannet osapuolet (teollisuuden toimijat, kansalaisjärjestöt, muut jäsenmaat)		Epävirallinen tietojen toimitus			Asiakirja-aineiston kommentointi, enintään 6 kuukautta	SEAC:n lausuntoehdotuksen kommentointi, enintään 60 päivää			
Euroopan kemikaalivirasto ECHA	RAC				Lausunnon laatiminen asiakirja-aineiston perusteella huomioiden asianomaisten esittämät huomautukset, enintään 9 kuukautta	Lausunnon toimitus komissiolle ja julkaisu interneetissä			
	SEAC				Lausunnon laatiminen asiakirja-aineiston asiaankuuluvien osien ja sosioekonomisten vaikutusten tarkastelun osalta, enintään 12 kuukautta  Lausuntoehdotuksen julkaisu 6 kuukauden jälkeen	Lausunnon toimitus komissiolle ja julkaisu interneetissä			
Euroopan komissio						Tarkistusluonnoksen valmistelu, enintään 3 kuukautta	Muutosluonnoksen toimitus jäsenmaille	Vähintään 45 päivän harkintaaika	Päätöksen teko komiteamenettelyssä (jäsenmaat osallistuu)

Rajoitusmenettely voidaan jakaa neljään osaan:

1. rajoitusehdotuksen laatiminen ja toimitaminen,
2. kuulemiset,
3. lausunnon laatiminen,
4. päätös ja seuranta.

Asiakirja-aineiston valmistelun aloittamisesta on tehtävä ilmoitus ECHA:lle. Vireillä olevista liitteen XV mukaisten asiakirja-aineistojen valmisteluista pidetään kirjaa aierekistereissä, jotta eri tahot eivät samanaikaisesti työstä aineistoa samasta aiheesta. Ilmoituksen tekemisen jälkeen aineiston kokoamiseen on aikaa 12 kuukautta. 12 kuukauden kuluttua aineisto toimitetaan ECHA:lle ja komiteat tarkastavat sen vaatimuksenmukaisuuden. Jos asiakirja-aineisto on vaatimusten mukainen, se asetetaan julkiseksi. Tämän jälkeen alkaa kuuden kuukauden mittainen kuulemisaika, jolloin sidosryhmät voivat esittää huomautuksia ja kommentteja liittyen rajoitusehdotukseen.

Yhdeksän kuukauden kuluessa asiakirja-aineiston julkaisusta RAC muodostaa asiakirja-aineistosta päätelmänsä huomioiden myös kolmansien osapuolten kommentit. SEAC:lla on kuusi kuukautta aikaa valmistella lausunntoluonnos, jonka julkaisun jälkeen kolmansilla osapuolilla on 60 päivää aikaa kommentoida sitä. Tämän jälkeen myös SEAC antaa lopullisen lausuntonsa. Komiteoiden lausunnot toimitetaan komissiolle sekä julkaistaan verkkosivulla. Komissio valmistelee kolmen kuukauden aikana muutosluonnoksen, joka toimitetaan asiakirja-aineiston valmistelijoille eli jäsenmaille. Vähintään 45 päivän harkinta-ajan päätyttyä komissio tekee asiasta lopullisen päätöksen komiteamenettelyssä. Lopulliseen päätöksentekoon osallistuvat jäsenvaltiot ja Euroopan parlamentti. [25]

Kun rajoitus hyväksytään, kaikkien alan toimijoiden on noudatettava sitä. Jäsenvaltioiden vastuulla on rajoituksen täytäntöönpanon valvonta. Jokaiselle jäsenvaltiolle on määritetty kansalliset valvontaviranomaiset. Suomessa REACH-valvontaa suorittavat viranomaiset ovat Turvallisuus- ja kemikaalivirasto Tukes, Aluehallintovirasto AVI sekä Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus ELY. Täytäntöönpanon valvontaa varten EU:ssa toimii täytäntöönpanofoorumi, johon kuuluu yksi edustaja kustakin jäsenvaltiosta. Foorumin tavoitteena on mahdollistaa asetusten koordinoitu ja yhdenmukainen täytäntöönpano ja rajoitusten toteutus. [26]

### 3.2 PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotus

Heinäkuussa 2021 Saksa, Tanska, Alankomaat, Norja ja Ruotsi tekivät ECHA:lle ilmoituksen aikeistaan valmistella liitteen XV mukainen asiakirja-aineisto liittyen PFAS-yhdisteiden käyttökieltoon. Käyttökieltoehdotus esitettiin ECHA:lle tammikuussa 2023. Käyttökieltoehdotuksen valmisteluun ovat osallistuneet Saksan liittovaltion työturvallisuus- ja työterveyslaitos BAuA, Alankomaiden kansanterveys- ja ympäristöinstituutti RIVM, Ruotsin kemikaalivirasto KEMI, Norjan ympäristövirasto sekä Tanskan ympäristönsuojeluvirasto. [27]

Asiakirja-aineisto sisältää lähes 200-sivuisen raportin lisäksi 12 liitettä. Lisäksi on laadittu ohjeet asiakirja-aineiston kommentointia varten. Raportti keskittyy PFAS-yhdisteiden käytöstä aiheutuviin ympäristö- ja terveysriskeihin. Raportissa on arvioitu kahden eri rajoitusvaihtoehdon tehokkuutta, käytännöllisyyttä ja valvottavuutta sekä sosioekonomisia vaikutuksia. Raportissa käsitellään PFAS-yhdisteitä OECD:n määritelmän mukaisesti kattaen noin 10 000 yhdistettä pois lukien täysin hajoavat yhdisteet. Käyttökieltoehdotus koskettaa yhdisteiden valmistusta, myyntiä sekä käyttöä kaikissa käyttökohteissa paitsi sammutusvaahdoissa. Käyttökieltoehdotuksella ei pyritä kumoamaan jo olemassa olevia PFAS-yhdisteiden rajoituksia, esimerkiksi POP-asetuksen mukaisia rajoituksia, vaan sillä pyritään tehostamaan PFAS-yhdisteiden käytön hallintaa EU:ssa. [5]

Raportissa PFAS-yhdisteisiin liittyen suurimmaksi huolenaiheeksi on mainittu yhdisteiden pysyvyys. PFAS-yhdisteet ylittävät REACH:ssa määritellyn erittäin pysyvän (*engl. very persistent*, vP) rajan. Erittäin pysyvä määritellään REACH:ssa siten, että yhdisteen puoliintumisaika vesiympäristössä on yli 60 vuorokautta tai puoliintumisaika sedimentissä on yli 180 vuorokautta tai puoliintumisaika maaperässä on yli 180 vuorokautta [28].

Raportissa väitetään PFAS-yhdisteiden pysyvän ympäristössä pidempään kuin mitkään muut ihmisen valmistamat kemikaalit. Muita PFAS-yhdisteisiin liitettyjä riskitekijöitä ovat biokertyvyys, kaukokulkeutuminen, kertyvyys kasveihin sekä ekotoksikologiset vaikutukset. [5]

Raportissa PFAS-yhdisteiden käyttökohteet on jaettu 14 pääkategoriaan. Käyttökohteita on hyvin laajalti aina kuluttajatuotteista korkean teollisuuden tuotteisiin. Kuluttajatuotteissa PFAS-yhdisteitä käytetään muun muassa tekstiileissä, keittiövälineissä, puhdistusaineissa, kosmetiikassa, suksivoiteissa sekä elintarvikepakkauksissa. Fluorattuja kaasuja käytetään jäähdytysaineina, liuottimina sekä ponnekaasuina. Rakennussektorilla PFAS-yhdisteitä käytetään muun muassa kattomateriaaleissa, tiivisteissä ja liimoissa sekä pinnoitteissa. [5]

Raportissa väitetään PFAS-yhdisteiden poistamisen ympäristöstä olevan erittäin haastavaa ja kallista, paikoin jopa mahdotonta. Tästä syystä halutaan ajaa kaikkien PFAS-yhdisteiden käyttökieltoa, jotta yhdisteitä ei päätyisi enempää ympäristöön. PFAS-yhdisteiden päästöjä syntyy kaikissa tuotteiden elinkaaren vaiheissa sekä suorasti että epäsuorasti. Keskimääräisen arvion mukaan kaikkien PFAS-päästöjen yhteenlaskettu määrä on noin 74 000 tonnia vuodessa. Raportin mukaan suurimmat päästöt syntyvät tekstiileistä, lääkinnällisistä laitteista, rakennustuotteista sekä PFAS-yhdisteiden valmistuksesta. [5]

Raportissa esitellään kaksi vaihtoehtoista käyttökieltoskenaariota. Vaihtoehto 1 (*engl. restriction option 1*, viitataan raportissa RO1) on täysi käyttökielto ilman käyttökohdekohtaisia poikkeuksia. Vaihtoehto 2 (RO2) on käyttökielto aikarajoitteisin poikkeuksin tietyissä käyttökohteissa. Molemmissa tapauksissa pätee 18 kuukauden siirtymäaika ennen käyttökiellon toimeenpanoa. Vaihtoehdossa 2 käyttökohdekohtaisten poikkeusehtojen voimassaoloaika voi olla viisi vuotta, 12 vuotta tai tietyissä kohteissa rajoittamaton. [5]

Viiden vuoden poikkeusaika koskee kohteita, joissa teknisesti ja taloudellisesti mahdollisia vaihtoehtoisia materiaaleja ei ole saatavilla käyttökiellon täytäntöönpanoaikana, mutta jossa vaihtoehtoisia materiaaleja on tunnistettu, vaikka ne olisivatkin vielä kehitysvaiheessa. Viiden vuoden poikkeusaikaa sovellettaisiin myös tilanteissa, joissa vaihtoehtoisia materiaaleja ei ole saatavilla riittävässä määrin tai niitä ei voida ottaa käyttöön ennen siirtymäajan päättymistä. 12 vuoden poikkeusaika koskee kohteita, joissa teknisesti ja taloudellisesti mahdollisia vaihtoehtoisia materiaaleja ei ole tunnistettu eikä niitä oleteta löytyvän lähitulevaisuudessa. 12 vuoden poikkeusaika koskee myös kohteita, joissa vaihtoehtoisten materiaalien viranomaishyväksyntää ei ole mahdollista saavuttaa viiden vuoden kuluessa. [5]

Aikarajoitteeton poikkeus käyttökiellosta koskee vain PFAS-yhdisteiden käyttöä jäähdytysaineina turvallisuus- ja rakennusmääräysten mukaisesti ilmanvaihtolaitteissa, mittausvälineiden kalibroinnissa ja analyttisinä referenssimateriaaleina sekä aktiivisina aineina kasvinuojeluvälineissä, biosidivälineissä ja lääkinnällisissä laitteissa. Raportin laatijat ovat arvioineet näiden aikaikkunoiden olevan riittäviä siihen, että esimerkiksi teollisuudessa pystytään tekemään tarvittavat muutokset uusien fluorittomien prosessien käyttöönottoa varten. Odotetaan myös, että näiden aikarajojen puitteissa ehditään kehittää ja kokeilla sopivat vaihtoehtoiset materiaalit kaikkiin käyttökohteisiin. [5]

Raportin johtopäätöksenä todetaan, että sääntelytoimet ovat tarpeen kaikissa raportissa käsitellyissä käyttökohteissa. Raportissa väitetään käypien vaihtoehtoisten materiaalien

olevan saatavilla useisiin käyttökohteisiin. Kahden eri rajoitusvaihtoehdon todetaan olevan riskeihin suhteutettuna kohtuullisia, sillä PFAS-yhdisteiden päästöistä johtuvien yhteiskunnallisten kulujen odotetaan ylittävän yhdisteiden käyttökiellon täytäntöönpanosta aiheutuvat kustannukset. Asiakirja-aineiston laatijat suosittelevat toista rajoitusvaihtoehtoa (RO2) ensisijaiseksi ratkaisuksi, sillä sen aiheuttamat sosioekonomiset kustannukset ovat pienemmät kuin ensimmäisessä vaihtoehdossa (RO1). [5]

### 3.3 Käyttökieltoehdotuksen avoin kommentointi

PFAS-käyttökieltoon liittyvän asiakirja-aineiston kommentointiaika alkoi 22. maaliskuuta 2023 ja päättyi 25. syyskuuta 2023. Kaikki asiasta kiinnostuneet osapuolet ovat saaneet esittää kommenttinsa käyttökieltoehdotukseen käyttäen ECHA:n verkkolomaketta. Muuta kautta tai kommentointiajan ulkopuolella esitettyjä kommentteja ei ole huomioitu. Tyypillisesti asiakirja-aineistojen kommentointiin osallistuvat EU:ssa toimivat sekä EU:n ulkopuoliset alan yritykset, teollisuuden toimijat sekä kansalaisjärjestöt. Asiakirja-aineiston kommentit osoitetaan asiakirja-aineiston laatijoille sekä riskien arvioinnista ja sosioekonomisesta analyysistä vastaaville komiteoille. [29]

Yleiset kommentointiohjeet linjaavat, että kommenteissa tulee aina viitata aineiston viimeisimpään versioon eikä kommentteihin ei tule sisällyttää luottamuksellisia tietoja, sillä kommentit ovat julkisia. Kommenteissa esitettyjen väitteiden tueksi on esitettävä perusteet, jotta ECHA:n komiteat pystyvät arvioimaan annettuja tietoja. Kommentissa tulee ilmaista mihin käyttösektoriin tai -kohteeseen kommentti liittyy. Jos kommentissa esitetään ehdotuksia vaihtoehtoisista materiaaleista, tulee mukaan sisällyttää aikatauluarvio muutoksen toteuttamisesta. Kommentoitaessa sosioekonomisia vaikutuksia ohjeistetaan arvioimaan vain käyttökiellon toteutumiseen tai toteutumatta jäämiseen liittyviä kustannuksia sekä liittämään mukaan väitteiden perustana toimivat lähteet ja kustannusarviolaskelmat. [29]

Yleisten kommenttien lisäksi kolmansilla osapuolilla on ollut mahdollisuus jakaa tietoa asiakirja-aineiston laatijoiden pyynnöstä liittyen tiettyihin osa-alueisiin. Asiakirja-aineiston laatijat ovat toivoneet lisätietoja koskien muun muassa tuotteiden eri elinkaaren vaiheissa syntyviä PFAS-päästöjä, PFAS-yhdisteitä sisältävien jätteiden käsittelyä sekä käyttökiellon vaikutuksia kierrätysteollisuuteen. Lisätietoja pyydettiin myös liittyen käyttökohteisiin, joissa tultaisiin soveltamaan poikkeusehtoja. Tarvitaan erityisesti tietoa PFAS-yhdisteiden käyttömääristä näissä kohteissa sekä lisää perusteluita poikkeusehtojen soveltamiselle. Kommentteihin oli mahdollista myös sisällyttää ehdotuksia vaihtoehtoisista materiaaleista sekä sosioekonomisen analyysin elementtejä PFAS-yhdistei-

den käyttökohteista, joita asiakirja-aineistossa ei oltu erikseen käsitelty. Lisätietoja pyydettiin myös liittyen käyttökieltoehdotuksen ulkopuolelle jätettyihin hajoaviin PFAS-yhdisteisiin. [29]

Kommentteja jätettiin kommentointiajan puitteissa yhteensä 5642 kappaletta. Kaikki kommentit ovat saatavilla ECHA:n verkkosivuilla. Osa kommentteista on jätetty nimellä ja osa siten, että nimeä ei ole julkaistu. Käyttökieltoehdotus on kiinnostanut laajalti myös EU:n ulkopuolella, sillä useita kommentteja on tullut esimerkiksi Yhdysvalloista, Japanista ja Etelä-Koreasta. Valtaosa lausunnoista on annettu organisaatioiden puolesta ja noin viidesosa kommentteista on yksilöiltä.

Yli puolet kaikista kommentteista on tullut yrityksiltä. Aiheesta kiinnostuneita yrityksiä ovat olleet erityisesti teollisuustuotteiden ja fluorimuovituotteiden valmistajat, lääkinnällisten laitteiden ja välineiden valmistajat, kemianteollisuuden toimijat, maali- ja pinnoitevalmistajat sekä energiasektorin toimijat. Seuraavaksi eniten kommentteja on tullut toimiala- ja ammattiyhdistyksiltä. Muita kiinnostuneita tahoja ovat olleet kansalliset ja alueelliset viranomaiset, kansainväliset organisaatiot ja kansalaisjärjestöt, akateemiset instituutiot, yksityishenkilöt sekä muut toimijat.

Tätä diplomityötä varten kommentteja on käyty läpi satunnaisotannalla. Kommentit on saatavilla ECHA:n verkkosivuilla koottuna 123:en Word-tiedostoon. Näistä on valikoitu mielivaltaisesti noin kymmenen tiedostoa, joista jokaisessa on noin kolmekymmentä kommenttia. Näin valitut kommentit on luettu läpi ja samalla kirjattu ylös yleisiä havaintoja sekä useissa kommentteissa toistuvia argumentteja.

Kommenteissa on havaittavissa sekä käyttökieltoa puoltavia että vastustavia argumentteja. Monet kommentit argumentoivat, että fluoripolymeerejä ei voida rajoittaa samoin perustein kuin muita, esimerkiksi vesiliukoisia ja lyhytketjuisia PFAS-yhdisteitä. Fluorimuovien turvallisuutta korostetaan ja useissa kommentteissa viitataan siihen, että monet fluorimuovit luetaan OECD:n määritelmän mukaan vähäisen huolen polymeereiksi (oma suomennos, *engl. polymers of low concern*). Siitä, voidaanko kaikkia fluorimuoveja pitää vähäisen huolen polymeereinä, ei toistaiseksi ole yksimielisyyttä [30].

Toinen useissa kommentteissa toistuva väite on, että käyttökohteisiin ei ole olemassa vaihtoehtoisia materiaaleja jotka olisivat teknisesti ja taloudellisesti käyviä. Jotkut kommentoijat ovat ilmaisseet tehneensä tutkimustyötä ja selvittäneensä vaihtoehtoisia materiaaleja tuloksetta. Toisissa kommentteissa ilmenee halu löytää vaihtoehtoisia materiaaleja, mutta tiukan aikataulun todetaan aiheuttavan haasteita tai olevan esteenä. Etenkin fluorimuoveja käytävillä aloilla ollaan melko yksimielisiä siitä, että fluorimuovien eri-

tyisiä ominaisuuksia on mahdotonta korvata materiaaleilla, jotka eivät sisällä PFAS-yhdisteitä. Osa kommentteista on hyvin perusteltuja ja osassa ei ole riittäviä perusteluja lainkaan.

Monissa kommentteissa toistuu argumentti eurooppalaisten yritysten kilpailukyvyn heikkenemisestä PFAS-yhdisteiden kieltämisen myötä. Moni yritys on huolissaan toimintansa jatkuvuudesta käyttökiellon toteutuessa. Käyttökiellon toteutumisesta johtuvien kustannusten väitetään nousevan niin korkeiksi, ettei toimintaa kannata jatkaa. Osassa kommentteista pohditaan fluorikemikaalien markkinatilanteen muutosta ja mahdollista vääristymistä eurooppalaisten toimijoiden poisjäämisen myötä. Myös tuoteturvallisuuden tulevaisuudesta ollaan huolissaan.

Osassa kommentteista ilmenee tyytymättömyys käyttökieltoehdotuksen laajuuteen. Osa kommentoijista on sitä mieltä, että kaikkien PFAS-yhdisteiden valmistuksen, käytön ja markkinoille saattamisen kieltäminen on liioiteltua. Jotkut yritykset väittävät toiminnassaan syntyvien PFAS-päästöjen olevan niin minimaalisia, että käyttökiellolla ei olisi vaikutusta syntyvien ympäristöpäästöjen suuruuteen. Harvassa kommentissa on kuitenkin ainakaan julkisesti esillä dataa päästöjen suuruudesta. Useissa kommentteissa on ehdotettu joko rajoituksen toimeenpanon lykkäämistä tai käyttökohdekohtaisia poikkeuksia. Eniten käyttökohdekohtaisia poikkeuksia on toivottu nimenomaan fluorimuoveja käyttäville sektoreille.

Etenkin lääkinnällisten laitteiden ja välineiden alalla toimivat tahot ovat ilmaisseet huolensa käyttökiellon aiheuttamasta mahdollisesta lääkinnällisten laitteiden pulasta. Monessa kommentissa tuodaan esille myös etenkin fluorimuovien monet käyttökohteet niin sanotun vihreän teknologian ja uusiutuvan energian käyttökohteissa. Kommentoijat pohivat hidastaisiko PFAS-yhdisteiden käyttökielto mahdollisesti joidenkin uusien ympäristöystävällisten teknologioiden kehitystä, käyttöönottoa ja kaupallistamista. Eräässä kommentissa väitetään vaihtoehtoisten ratkaisujen aiheuttavan jopa enemmän CO<sub>2</sub>-päästöjä kuin nykyiset PFAS-yhdisteitä sisältävät ratkaisut ja näin ollen olevan ympäristön kannalta huonompi vaihtoehto.

Yksityishenkilöiden jättämistä kommentteista valtaosa puoltaa käyttökieltoa. Yksityishenkilöiden kommentteissa on havaittavissa perehtymättömyys asiaan ja argumentointi on tehty pääosin ilman perusteita ja lähteitä. Monissa yksityishenkilöiden kommentteissa on havaittavissa tunnelatausta ja kommentteissa toivotaan, että käyttökieltoehdotusta käsittelevät komiteat huomioisivat arvioinnissaan myös huolestuneet kansalaiset isojen teol-

lisuuden toimijoiden ohella. Vaikka yksityishenkilöiden jättämät kommentit eivät ole tieteellisesti tai tilastollisesti perusteltuja, niin kaikille avoin kommentointimahdollisuus rajoitusmenettelyissä on osa demokraattista päätöksentekoa.

### 3.4 Riskinarviointikomitean lausunto

Riskinarviointikomitea RAC:n tarkoituksena on arvioida ehdotetun rajoituksen aiheellisuutta huomioiden kuulemisen aikana kolmansien osapuolten esittämät huomautukset ja kommentit. RAC arvioi pienentäisivätkö ehdotuksen mukaiset toimenpiteet ihmisten terveyteen tai ympäristöön kohdistuvia riskejä. RAC laatii aiheesta asiakirja-aineiston laatijoille osoitetun lausunnon, jossa esitetään huomioita ja tarkennusehdotuksia liittyen asiakirja-aineistoon. PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotukseen liittyvä lausunto julkaistiin lokakuussa 2023.

RAC:n lausunto on käytännössä arvio käyttökiellon täytäntöönpanokelpoisuudesta ja ohjeistus siitä, miten sitä voisi parantaa. Lausunnossa osoitetaan raportista ne kohdat, joissa käytettyjä termejä ja määritelmiä täytyy selkeyttää ja täsmentää. Vain täsmällisellä ja selvästi määritellyllä kielellä voidaan luoda lainvoimaisia rajoituksia. Lausunnossa annetaan ohjeita ja kommentoidaan rajoitusehdotuksen laajuutta, raportin kieliasua ja tekstin pätevyyttä sekä täytäntöönpanon toteutusta ja rajoituksen valvottavuutta.

Lausunnossaan RAC toteaa, että rajoituksen piiriin kuuluvien yhdisteiden yksilöinti ja listaus yhdisteiden nimillä tai CAS-numeroilla selkeyttäisi rajoituksen toimeenpanoa ja valvontaa. Jotta käyttökielto olisi johdonmukainen, tulee tietyt termit täsmentää ja perustella paremmin. Erityisesti ehdotetut poikkeukset sekä pitoisuuksien raja-arvot tulee määritellä aukottomasti, jotta väärinymmärryksiä ei voi syntyä. Lausunnossa huomautetaan, että nykyisessä muodossaan käyttökieltoehdotus ei kata PFAS-yhdisteiden käyttöä sekoitettuna muiden materiaalien kanssa tai käytettynä esineissä. Alkuperäisessä sanamuodossaan käyttökieltoehdotuksesta voidaan tulkita ristiriitaisesti miten sekoitteissa esiintyviä PFAS-yhdisteitä tulisi kohdella: esimerkiksi käytössä oleva yksittäistä PFAS-yhdistettä sisältävä kaasu tulisi kieltää, mutta kahta PFAS-yhdistettä sisältävän kaasun seosta ei kielletäisi. Esineissä käytettyjen PFAS-yhdisteiden suhteen tulisi tarkentaa miten esineen PFAS-pitoisuus lasketaan. Jos esimerkiksi esine on pinnoitettu PFAS-yhdisteellä, täytyy olla selvää tuleeko PFAS-pitoisuus laskea vain pinnoitteessa vai suhteessa koko esineen massaan. [31]

RAC arvioi lausunnossaan PFAS-pitoisuuksien tarkkailuun ja seurantaan vaadittavaa näytteenottoa, näytteiden valmistelua sekä pitoisuuksien analysointia ja raja-arvoja.

Näytteiden valmistelun tulisi olla johdonmukaisesti toteutettavissa, jotta rajoitukset voitaisiin ottaa tehokkaasti käyttöön. Tarvitaan yksi lakisääteinen määritelmä näytteiden valmistelusta, jotta PFAS-pitoisuuksia voidaan analysoida yhtenevästi ja vertailukelpoisesti koko EU:ssa. Näytteiden analysoinnissa rajoittavina tekijöinä ovat tällä hetkellä akkreditoitujen, PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia analysoivien laboratorioiden rajallinen määrä sekä standardisoimattomat analyysimenetelmät. Asiakirja-aineiston liitteessä E4 esitetyistä analysointimenetelmistä vain murto-osa on standardisoituja. RAC painottaa lausunnossaan standardisoitujen analyysimenetelmien kehittämisen tärkeyttä, jotta PFAS-yhdisteiden pitoisuuksien mittaus olisi jatkossa luotettavaa ja täten valvonta yhtenäistä. Kokonaisfluorin määrittäminen on eräs tärkeä menetelmä PFAS-yhdisteiden tutkimisessa, mutta jatkossa myös kohdennettuja analyysimenetelmiä tarvitaan. Tällä hetkellä vain noin sata yli kymmenestä tuhannesta PFAS-yhdisteestä voidaan määrittää kohdennetulla analyysillä. Yhdisteiden pitoisuuksien sallitut raja-arvot tulee määrittellä tarkasti ja linjata mitkä kaikki tuotteet kuuluvat kyseisten raja-arvojen piiriin. [31]

RAC:n mukaan käyttökieltoehdotuksen käyttökelpoisuuteen liittyviä haasteita ovat muun muassa yhdisteiden tunnistukseen tarvittavan osaamisen ja työkalujen rajallisuus. Lainsäädännön valvonnan näkökulmasta resursseja tullaan tarvitsemaan paljon johtuen käyttökieltoehdotuksen laajuudesta, yhdisteiden valtavasta määrästä, lukuisista käyttökohteista sekä useista käyttökohdekohtaisista poikkeuksista. RAC arvioi käyttökiellon täytäntöönpanon kustannusten olevan paljon korkeammat kuin tyyppillisesti täsmennysohjelmien rajoitusten tapauksessa. [31]

RAC toteaa lausunnossaan, että ehdotetun PFAS-käyttökiellon täytäntöönpano nykyisessä muodossaan voi osoittautua haastavaksi. Käyttökiellon tehokkuutta on vaikea arvioida muiden PFAS-yhdisteitä rajoittavien lakipykälien rinnalla. Ehdotetun käyttökiellon ei ole tarkoitus kumota olemassa olevia rajoituksia, vaan lainsäädännöt tulisi jollakin tavalla yhdistää. Käyttökieltoehdotuksen tavoitteena on luoda harmonisoitu sääntelyohjelma PFAS-yhdisteille. RAC:n arvion mukaan käyttökieltoehdotus ei tällaisenaan johda harmonisoituun järjestelmään, vaan mahdollisesti aiheuttaa uusia haasteita PFAS-yhdisteiden sääntelyyn tulkinnanvaraisuudellaan. [31]

### 3.5 Nykytila

Diplomityön tekohetkellä käyttökieltoehdotuksen tila on ”opinion development”. SEAC ei ole vielä syyskuuhun 2024 mennessä julkaissut lausuntoluonnostaan. Seuraavassa vaiheessa käyttökieltoehdotuksen laatijoilla on mahdollisuus päivittää alkuperäinen raportti huomioiden kolmansien osapuolten sekä RAC:n kommentit. Tämän jälkeen päivitetty ra-

portti arvioidaan komiteoiden toimesta ja komiteat muodostavat mielipiteensä tämän raporttiversiön pohjalta. Syyskuussa 2024 kolmansien osapuolten huomautukset ja kommentit on käyty komiteoiden toimesta läpi ja komiteat jatkavat käyttökieltoehdotuksen käsittelyä keskittyen aina eri käyttösektoreihin kerrallaan.

13. kesäkuuta 2024 julkaistussa ECHA:n tiedotteessa kerrotaan, että kesäkuun komiteatapauksissa RAC:n ja SEAC:n käsittelylistalla ovat olleet PFAS-yhdistesekoitteet kuluttajatuotteissa, kosmetiikassa sekä suksivahoissa. Lisäksi on käsitelty metallien pinnoitusta ja metallituotteiden valmistusta. RAC on muodostanut arvioita liittyen harmonisoituun luokitteluun ja merkintään, lupahakemuksiin sekä työperäisen altistuksen raja-arvoihin. Tähän mennessä tehdyt arviot ja johtopäätökset ovat tilapäisiä, kunnes komiteat saavat koko käyttökieltoehdotuksen arvioitua. Syyskuussa 2024 käsittelyyn otetaan PFAS-yhdisteet tekstiileissä, ruokakontakti- ja pakkausmateriaaleissa sekä öljy- ja kaivossektorin käyttökohteissa. Syyskuun komiteatapauksen jälkeen käsittelylistalla ovat vielä fluorattujen kaasujen käyttökohteet, liikennesektori sekä rakennustuotteet. Muita päivityksiä tai tarkempaa aikataulua rajoitusmenettelyn etenemisestä ei ole syyskuuhun 2024 mennessä julkaistu. [32]

## 4. CASE TARKASTELU: KEMIANTEOLLISUUS

Tässä osiossa käsitellään PFAS-käyttökieltoehdotusta kemianteollisuuden näkökulmasta. Osion alussa esitellään kemikaaliputkistoissa tyypillisimmin käytetyt materiaalit sekä niiden edut ja heikkoudet. Seuraavaksi käsitellään materiaalivalintaa prosessina ja lyhyesti erilaisia materiaalien testausmenetelmiä. Tässä osiossa käydään läpi mahdolliset fluorittomat materiaalivaihtoehdot, jotka soveltuvat käytettäväksi teollisuuden käyttökohteissa korvaamaan PFAS-yhdisteitä sisältäviä materiaaleja. Näiden materiaalien kemikaalinkestoa ja kustannuksia verrataan fluorimuovisiin verrokkeihin. Lopuksi pohditaan miten käyttökielto toteutuessaan vaikuttaisi käytännön tasolla kemianteollisuuteen.

### 4.1 Kemikaaliputkistoissa käytetyt materiaalit

Suomessa Tukes on antanut ohjeistuksen kemikaaliputkistojen turvallisuusvaatimuksista. Kemikaaliputkistolla tarkoitetaan tässä yhteydessä kaikkia putkiston osia ja varusteita eli putkien lisäksi myös muun muassa laippoja, tiivisteitä, venttiileitä ja suodattimia. Kemikaaliputkistojen turvallisuusvaatimuksissa määritellään, että ”putkiston on oltava tiivis ja luja sekä kestävä varastoitavan kemikaalin vaikutusta” [33]. Ohjeessa linjataan, että ”putkistojen valmistuksessa käytettävien materiaalien on oltava tarkoitettuun käyttöön soveltuvia putkistojen suunnitellun käyttöajan ajan” [33]. Tällä tarkoitetaan sitä, että putkistossa käytettyjen materiaalien tulee olla kemikaalinkestoltaan riittävällä tasolla ja materiaalien ominaisuudet eivät saa heikentyä putkiston suunnitellun käyttöajan aikana [33].

Turvallisuusvaatimukset täyttäviä materiaaleja on lukuisia erilaisia, jotka soveltuvat eri käyttökohteisiin. Laajasti ilmaistuna kemianteollisuudessa yleisimmin käytettyjä materiaaleja ovat tavanomaiset muovit, lujitemuovit, fluorimuovit, kumit ja metallit. Muoveja ja metalleja käytetään putkistojen, säiliöiden sekä muiden prosessilaitteiden materiaaleina. Erilaisia kumeja käytetään tiivisteinä sekä muissa elastisuutta vaativissa kohteissa. Seuraavaksi esitellään tarkemmin tyypillisimpiä käytössä olevia materiaaleja sekä niiden ominaisuuksia.

#### 4.1.1 Tavanomaiset muovit

Polyeteeni (PE) on edullinen ja laajalti saatavilla oleva kestomuovi, josta on saatavilla useita eri laatuja ja joka on helposti prosessoitavissa. PE:n kovuus on alhainen, mutta sen murtovenymä ja iskunkestävyys ovat suuret. PE ei juurikaan absorboi vettä ja se

soveltuu ruokakontaktimateriaaliksi. Sen UV-säteilyn-, lämmön ja valonkesto-ominaisuudet ovat heikot. Tästä syystä polyeteeniin seostetaan usein UV-suoja-aineita. PE:n kemikaalinkesto-ominaisuudet ovat kohtalaiset noin 60 °C:een asti. Se ei kuitenkaan kestä tiettyjä hapettimia, kloorattuja liuottimia tai aromaattisia hiilivetyjä. Korkeamman kiteisyysasteen polyeteenit ovat tyypillisesti kemikaalinkestoltaan parempia. PE-kalvon vesihöyryn läpäisevyys on matala, mutta muiden kaasujen kuten ilman, hiilidioksidin, hapen sekä typen läpäisevyys on keskitasoista verrattuna muihin muoveihin. [34]

Polypropeenin (PP) ominaisuudet ovat melko lähellä polyeteeniä, joskin joitakin eroavaisuuksia on johtuen hiiliketjuun liittyneestä tertiäarisestä hiiliatomista. PE:n tavoin myös PP on edullinen materiaali, jolla on kohtuulliset mekaaniset ominaisuudet huoneenlämpötilassa. Polypropeeni on hieman kovempaa kuin polyeteeni, joskin sen iskunkestävyys on joillain laaduilla polyeteeniä heikompi. PP ei myöskään kestä korkeita tai matalia lämpötiloja eikä UV-säteilyä. [34]

Polyvinyylikloridi (PVC) on vinyylidikloridin lineaarinen homopolymeeri, jonka hiiliketju on samanlainen kuin PE:llä ja PP:lla, mutta johon on liittyneenä klooriatomi. PVC:tä ei juurikaan käytetä sellaisenaan, vaan siihen on aina seostettuna lisä- ja täyteaineita, jolloin saadaan aikaiseksi laaja skaala eri PVC-laatuja. PVC on muiden yleisten kestopuovien tavoin edullinen ja monikäyttöinen materiaali. Jäykän PVC:n etuja ovat sen kemikaalinkesto, mittapysyvyys, helppo liittäminen ja säänkesto. Joustavaa PVC:tä saadaan käyttämällä runsaasti pehmentimiä. Jäykkään PVC:hen verrattuna pehmeä ja joustava PVC soveltuu paremmin matalien lämpötilojen käyttökohteisiin. PVC:n heikkouksia on sen herkkyys UV-säteilylle, hauraus ja heikot iskunkesto-ominaisuudet, väsyminen ja viruminen korkeissa lämpötiloissa sekä materiaalin hajotessa tai palaessa höyryjen myrkyllisyys. PVC:n murtovenymä on pieni, mutta sillä on korkea vetolujuus. [34]

Jäykkä PVC ei juurikaan absorboi vettä ja sitä käytetäänkin laajalti vesiputkissa sekä teollisuudessa että rakennussektorilla. PVC:stä on olemassa myös ruokakontaktiin ja lääketieteellisiin sovelluskohteisiin sopivia laatuja. PVC kestää kemikaaleja hyvin noin 60 °C:een asti, mutta sen ominaisuudet heikkenevät altistettaessa aromaattisille hiilivedyille, klooratuille liuottimille, estereille, eettereille ja ketoneille. Joustavan PVC:n kemikaalinkesto on riippuvainen käytettyjen pehmentimien määrästä. [34]

Polystyreenistä (PS) voidaan myös valmistaa putkia ja kovia muoviesineitä. PS on edullista ja sillä on melko hyvät mekaaniset ominaisuudet. Polyestyreeni on hieman kovempaa kuin polyolefiinit, mutta se on huoneenlämpötilassa haurasta. PS:n heikkouksia on sen herkkyys ääriämpötiloille, UV-säteilylle, valolle ja sääolosuhteille. Saatavilla on is-

kunkestäviä laatuja, joiden iskunkesto-ominaisuudet ovat hyvät myös matalissa lämpötiloissa. Polystyeneeri ei kestä useita aromaattisia kemikaaliryhmiä eikä kloorattuja liuotimia. PS:n kaasunkesto-ominaisuudet ovat keskitasoiset verrattuna muihin muoveihin. [34]

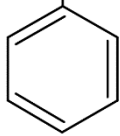
Polyeteenitereftalaatti (PET) ja polybuteenitereftalaatti (PBT) ovat termoplastisia polyestereitä, joita voidaan myös käyttää joissakin teollisuuden käyttökohteissa. Niiden etuna on laaja käyttölämpötila-alue, joka on laadusta riippuen -60–140 °C jännityksettömässä tilassa. Käyttölämpötila-alue on kapeampi jos materiaali on jännityksen alaisena. PET:tä käytetään pääasiassa pullopakkausten materiaalina. Saatavilla on amorfisia ja kiteisiä laatuja. Termoplastisten polyestereiden mekaaniset ominaisuudet ovat hyvät. Yleisesti moduuli ja kovuus ovat melko suuret ja iskunkestävyys on keskitasoa. Polyestereiden heikkoutena on herkkyys vedelle yli 50 °C:een lämpötilassa. PET:n ja PBT:n kemikaalikestävyys on kohtalainen heikkoja happoja ja emäksiä vastaan, mutta huono aromaattisten hiilivetyjen suhteen. Materiaalin kiteisyysasteen kasvu parantaa kemikaalikesto-ominaisuuksia. [34]

Polymetyylimetakrylaattia (PMMA) käytetään teollisuudessa sen erinomaisten optisten ominaisuuksien vuoksi. Sitä käytetään pääasiassa erilaisissa optisissa sovelluskohteissa kuten linseissä, valaistuksessa sekä kylteissä. PMMA on jäykkää ja se kestävä UV-säteilyä ilman lisättyjä UV-suojaa-aineita. PMMA:n iskunkestävyys on kuitenkin heikko. Muun muassa vahvat hapot ja emäkset sekä hapettavat aineet heikentävät PMMA:n ominaisuuksia. [34]

Polykarbonaatit ovat amorfisia ja ominaisuuksiltaan samankaltaisia kuin PMMA, mutta niillä on parempi iskunkestävyys. Käyttökohteita on optisissa sovelluksissa sekä suojalaitteina niiden läpinäkyvyyden vuoksi. Polykarbonaattien käyttölämpötila-alue on laaja, noin -100–135 °C. Polykarbonaattien heikkoutena on niiden huono valon ja UV-säteilyn kesto. Ne eivät suojaamattomana sovellu käyttökohteisiin, joissa ne ovat sääolosuhteille alttiina. Polykarbonaattien kemikaalikesto on samankaltainen kuin PMMA:lla. [34]

Taulukkoon 2 on koottu osiossa 4.1.1. esitettyjen tavanomaisten muovien monomeerirakenteet.

Taulukko 2. Tavanomaisten muovien monomeerirakenteet

Polyeteeni (PE)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$
Polypropeeni (PP)	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
Polyvinyylikloridi (PVC)	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Polystyreeni (PS)	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ 
Polyeteenitereftalaatti (PET)	$\left[ \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polybuteenitereftalaatti (PBT)	$\left[ \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 \right]_n$
Polymetyylimetakrylaatti (PMMA)	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

### 4.1.2 Fluorimuovit

Kemianteollisuudessa käytetään paljon fluorimuoveja ja niistä käytetyimpiä ovat polytetrafluorieteeni (PTFE), perfluorieteeni/propeeni (FEP), perfluorialkoksialkaani (PFA), polyvinylideenifluoridi (PVDF) ja eteeni/klooritrifluorieteeni (ECTFE). Verrattuna tavanomaisiin muoveihin, fluorimuovit ovat jopa moninkertaisesti kalliimpia. PTFE:ssa kaikki PE:n vetyatomit on korvattu fluoriatomeilla. PTFE:n teoreettinen kokonaisfluoripitoisuus on 76 %. PTFE on eniten käytetty fluorimuovi, sillä sen ominaisuudet ovat hintaan nähden erinomaiset. PTFE on kemikaalinkestoltaan erinomainen ja sen käyttölämpötila-alue on laaja. PTFE:n heikkoutena on sen hankala prosessoitavuus. [34]

PTFE, FEP ja PFA soveltuvat käytettäväksi lähes kaikkien kemikaalien kanssa, pois lukiin jotkut freonit, alkalimetallit sekä alkuainekloori- ja fluori. PTFE kestää hyvin sääolosuhteita, UV-säteilyä sekä väsytystä matalilla jännityksillä. PTFE:n kitkakerroin on erittäin alhainen, jonka vuoksi sitä käytetään useissa liukasta pintaa vaativissa käyttökohteissa kuten venttiileissä, tiivisteissä sekä itsevoitelevissa komponenteissa. FEP ja PFA ovat ominaisuuksiltaan hyvin samankaltaisia kuin PTFE, mutta ne ovat sulaprosessoitavia ja hitsattavissa. FEP ja PFA ovat kuitenkin kalliimpia kuin PTFE. PTFE:n, FEP:n ja PFA:n liittäminen liimaamalla on haastavaa alhaisen kitkakertoimen vuoksi. [34]

Eteeni/tetrafluorieteeni (ETFE) on TFE:n ja eteenin kopolymeeri, jonka kokonaisfluoripitoisuus on noin 60 %. ETFE omaa PTFE:n hyvät mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet ja se on sulaprosessoitavaa. ETFE:n heikkoutena on sen korkea hinta sekä herkkyys virumiselle ja kulumiselle. ETFE:tä käytetään samankaltaisissa sovelluskohteissa kuin PTFE:tä, vaikkakin sen kemikaalinkestävyys etenkin korkeissa lämpötiloissa on hieman alhaisempi kuin PTFE:llä. [34]

Polyklooritrifluorieteenissä (PCTFE) yksi TFE:n fluoriatomeista on korvattu kloorilla. PCTFE:n kokonaisfluoripitoisuus on vain noin 49 %. PCTFE:n kiteisyysaste voi vaihdella 30 % ja 70 % välillä. Se on erinomainen matalien lämpötilojen sovelluskohteisiin ja se on myös kemikaalinkestoltaan hyvä, joskaan ei yhtä hyvä kuin PTFE. PCTFE:llä on myös erinomaiset kaasunsulkuominaisuudet. Eteeni/klooritrifluorieteeni (ECTFE) on monoklooritrifluorieteenin ja eteenin kopolymeeri, jolla on pienempi kokonaishalogeenipitoisuus kuin PCTFE:llä. Sen kiteisyysaste on tyypillisesti noin 50 % ja se on helpommin prosessoitavaa ja mekaanisilta ominaisuuksiltaan parempaa kuin PCTFE. Kuitenkin ECTFE:n kaasunsulkuominaisuudet ovat heikommat. ECTFE:n käyttökohteet ovat samankaltaiset kuin PCTFE:llä. [34]

Polyvinylideenifluoridi on valmistettu vinylideenifluoridista ja sen kokonaisfluoripitoisuus on 59 %. PVDF:n ominaisuudet ovat samankaltaiset kuin muillakin edellä mainituilla fluorimuoveilla. PVDF:ää käytetään etenkin teollisissa käyttökohteissa esimerkiksi vuorauksissa, putkissa, letkuissa, pumpuissa, venttiileissä ja tiivisteissä. PVDF:n ylin käyttölämpötila jännityksettömässä tilassa voi olla jopa 150 °C ja sen ominaisuudet heikkenevät alle -40 °C:n lämpötiloissa. PVDF:n kemikaalinkesto-ominaisuudet ovat hyvät, mutta ei aivan PTFE:n tasoiset. [34]

Fluorimuovien kemikaalinkestävyys tyypillisesti kasvaa materiaalin kokonaisfluorin kasvessa. Fluorimuovien käyttölämpötila-alue on yleisesti erittäin laaja verrattuna tavanomaisiin muoveihin johtuen hiili-fluorisidoksen hajottamiseen tarvittavasta korkeasta energiasta. Alimmat käyttölämpötilat joillakin fluorimuoveilla voivat olla -250 °C:sta -40 °C:een. Korkeimmillaan käyttölämpötila jännittämättömässä tilassa voi olla jopa 107–250 °C. Kaikista fluorimuoveista vapautuu myrkyllisiä kaasuja materiaalin palaessa tai hajotessa. [34]

Taulukkoon 3 on koottu osiossa 4.1.2. esitettyjen fluorimuovien monomeerirakenteet.

Taulukko 3. Fluorimuovien monomeerirakenteet

Polytetrafluorieteeni (PTFE)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$
Perfluorieteeni/propeeni (FEP)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n \quad \left[ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{F} & \text{C} \\ &   \\ & \text{F} \end{array} \right]_m$
Perfluorialkoksialkaani (PFA)	$\left[ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n \quad \left[ \begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{F} & \text{O} \\ &   \\ & \text{C} \\ &   \\ & \text{F} \end{array} \right]_m$

Polyvinylideenifluoridi (PVDF)	$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{---C---CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Eteeni/klooritrifluorieteeni (ECTFE)	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---CH}_2\text{---CH}_2 \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Eteeni/tetrafluorieteeni (ETFE)	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---CH}_2\text{---CH}_2 \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$
Polyklooritrifluorieteeni (PCTFE)	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$

### 4.1.3 Lujitemuovit

Lujitemuoveista valmistetaan muun muassa putkistoja sekä erilaisia säiliöitä, altaita ja astioita. Lujitemuovien etuna on niiden edullisuus verrattuna esimerkiksi metalleihin, keveys, jäykkyys sekä hyvät kemikaalin- ja paineenkesto-ominaisuudet. Lujitemuovit ovat kertamuoveja ja edellä mainitut ominaisuudet ovat osaltaan seurausta matriisimateriaalin ristosilloittuneesta rakenteesta. Lujitemuovin mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet riippuvat valitusta matriisimateriaalista ja käytetystä lujitekuidusta. Teollisuuden lujitemuoveissa käytetään matriisimateriaalina pääasiassa polyesterihartseja, vinyyliesterihartsia (VE) ja lämmönkestävää vinyyliesterihartsia (VEN). [35]

Kuituna käytetään yleensä erilaisia lasikuituja. Keveyttä, ohutta seinämävahvuutta ja korkeaa paineenkestoaa vaativissa kohteissa voidaan lujitteena käyttää aramidi-, hiili- tai polyeteenikuituja. Muovikomposiitit valmistetaan yleensä monikerroksisiksi, jossa sisä-

puolella on pintahuovasta ja katkokuitumattokerroksesta koostuva korroosiokerros. Tämän päällä on tukikerros, jonka tehtävänä on tuoda rakenteeseen lujuutta ja kantaa kuormat. [35]

Vinyyliesterissä on paljon hydroksyyliiryhmiä, mikä edesauttaa sen sitoutumista lasikuituun. Vinyyliesterit kestävät hyvin vahvoja happoja ja emäksiä myös huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa. Verrattuna polyesterihartseihin, vinyyliesterihartsit ovat koveuttuaan taipuisampia ja sillä on korkeampi murtolujuus. Vinyyliestereiden kemikaalin- ja kosteudenkesto-ominaisuudet ovat myös paremmat kuin polyesterihartseilla. [36]

#### 4.1.4 Kumit ja elastomeerit

Teollisuudessa kumi- ja elastomeerimateriaaleja käytetään muun muassa tiivisteinä, vuorauksina venttiileissä, putkistoissa ja säiliöissä sekä muissa elastisuutta vaativissa kohteissa. Käytettyjä materiaaleja ovat muun muassa eteenipropeenidieenikumi (EPDM), nitrilikumit (NBR), silikonielastomeerit, hiilifluoridipohjaiset fluorielastomeerit (FKM, mm. DuPontin Viton) ja perfluorielastomeerit (FFKM). Myös pehmeää PVC:tä käytetään tiivistemateriaalina.

EPDM on edullinen ja helposti saatavilla oleva materiaali, joka soveltuu moniin kohteisiin. Sen käyttölämpötila-alue on laaja, jopa  $-45$ – $150$  °C. EPDM kestää vettä, joitakin poolisia liuottimia sekä joitakin happoja ja emäksiä. Öljyt ja rasvat heikentävät EPDM:n ominaisuuksia. Korkeissa lämpötiloissa EPDM on myös herkempi ilman aiheuttamalle ikääntymiselle. [37]

Nitrilikumin ominaisuudet riippuvat materiaalin akrylinitriilipitoisuudesta. Nitrilikumien etuja on hyvät mekaaniset ominaisuudet, hyvä kulutuksenkesto sekä kohtalainen kemikaalinkesto. Nitrilikumia voidaan käyttää mineraaliöljyjen, laimeiden happojen, polttoöljyjen sekä veden kanssa. Kuten EPDM:llä, myös nitrilikumin herkkyys ilman aiheuttamalle ikääntymiselle kasvaa lämpötilan kasvaessa. [37]

Silikonielastomeerit soveltuvat käytettäväksi alhaisissa lämpötiloissa, jopa  $-50$  °C:ssa. Silikonielastomeerien kulutuksenkesto on heikko ja vetolujuus alhainen. Tästä syystä niitä käytetään pääasiassa olosuhteissa, joissa muiden elastomeerien ominaisuudet heikkenevät. [37]

Vinylideenin ja heksafluoripropeenin kopolymeerit muodostavat suurimman osan fluorielastomeereistä. Näillä materiaaleilla on laaja käyttölämpötila-alue, jopa  $-18$ – $250$  °C. Osa vinylideenistä voidaan korvata tetrafluorieteenillä, jolloin materiaalin kemikaalinkesto-ominaisuudet paranevat, mutta joustavuus alhaisissa lämpötiloissa heikkenee.

Perfluorimetyylivinyylieetteriä käytetään myös monomeerinä. Vinylideenipohjaiset fluori-  
polymeerit ovat kemikaalinkestoltaan hyviä, mutta ne eivät poolisuutensa takia kestä  
eräitä estereitä, ketoneja tai vahvoja epäorgaanisia emäksiä korkeissa lämpötiloissa.  
TFE- ja olefiinipohjaiset fluorielastomeerit puolestaan kestävätkin poolisia nesteitä ja emäk-  
siä paremmin. [38]

#### 4.1.5 Metallit

Teollisuudessa käytetään metalleja lähes kaikkialla: putkistoissa, säiliöissä, prosessilait-  
teissa, venttiileissä sekä muissa komponenteissa. Teollisuuskäyttöön soveltuvat metallit  
ovat lähtökohtaisesti lujia, mittapysyviä, pitkäikäisiä ja ne kestävätkin korkeita paineita ja  
lämpötiloja. Metallien kemikaalinkestossa ja hinnoissa on isoja eroja.

Teräkset ovat edullisia metalleja, niiden saatavuus on hyvä ja ne soveltuvat moniin käyt-  
tökohteisiin. Teräksiä on saatavilla lukuisia eri seoksia ja laatuja. Ruostumattomat teräk-  
set kuten AISI304L ja AISI316L kestävätkin pääasiassa hyvin vettä, polttoaineita, öljyjä  
sekä joitakin emäksiä. Ruostumattomat teräkset korrosoituvat altistuessaan useimmille  
hapoille ja klooripitoisille yhdisteille. [39] Teräksen molybdeenipitoisuuden kasvattami-  
nen lisää materiaalin korroosionkestoa, esimerkkinä austeniittinen ruostumaton teräs  
904L [40]. Valurauta on myös edullinen ja helposti saatavilla oleva materiaali. Se sovel-  
tuu monipuolisesti eri käyttökohteisiin pinnoitettuna tai vuorattuna. Se kestääkkin sellaise-  
naan kuivia kaasuja sekä joitakin öljyjä, mutta ruostuu herkästi altistuessaan kosteudelle  
[41].

Titaani on paljon käytetty materiaali kemianteollisuudessa sen erinomaisen korroosion-  
keston vuoksi. Sen korroosionkesto johtuu materiaalin pintaan syntyvästä titaanioksi-  
kerroksesta. Titaania käytetään usein niissä olosuhteissa, joissa ruostumatonta ja hap-  
ponkestävä terästä ei voida käyttää, etenkin klooripitoisten yhdisteiden ja vahvojen hap-  
pojen kanssa. Kemianteollisuudessa käytetyimmät titaanilaadut ovat 7 ja 12. [42]

Nikkeliseokset kuten Nickel 201 ja Monel ovat mekaanisilta ominaisuuksiltaan sekä ke-  
mikaalin- ja korroosionkestoltaan käyviä materiaaleja kemianteollisuuden käyttöön. Ne  
soveltuvat käytettäväksi pelkistävässä olosuhteissa sekä useiden happamien ja emäksis-  
ten liuosten kanssa. [43]

Myös harvinaisempia metalleja kuten tantaalia, zirkoniumia ja niobiumia voitaisiin käyt-  
tää kemianteollisuuden käyttökohteissa. Näihin metalleihin kuitenkin liittyy saatavuuson-  
gelmia. Esimerkiksi tantaali luokitellaan niin sanotuksi konfliktimineraaliksi. Nimi juontaa  
siitä, että tantaalia louhitaan alueilla, joissa on poliittista epävakautta ja mineraalikaupan

tuottoja voidaan käyttää väkivaltaisten konfliktien rahoittamiseen [44]. Nämä metallit ovat myös kalliita ja hinnanvaihtelut voivat olla rajuja johtuen tarjonnan vähyydestä.

Metallien mekaanisia ja kemiallisia ominaisuuksia voidaan muokata seostamalla eri metalleja keskenään tai lisäämällä seoksiin alkuaineita tai yhdisteitä. Myös erilaisten pintoitteiden ja pintakäsittelyiden avulla materiaalin kovuutta sekä korroosion- ja kemikaalikestoa voidaan parantaa. Erilaisia metalliseoksia, pintakäsittelyjä sekä niiden mahdollistamia ominaisuuksia ei käsitellä tämän diplomityön puitteissa sen tarkemmin.

## 4.2 Vaihtoehtoisten materiaalien kartoitus ja valinta

Tässä osiossa tarkastellaan materiaalivalintaa kemianteollisuuden tuotantolaitoksen toiminnan näkökulmasta. Materiaalivalinta on monivaiheinen prosessi, jossa tulee huomioida useita tekijöitä ja määrittää niiden painoarvo päätöksenteon kannalta. Optimaalinen materiaali kuhunkin käyttökohteeseen pyrkii täyttämään kaikki lainsäädännön, käyttöolosuhteiden ja käytettävyyden asettamat vaatimukset. Yhtä yliveraista materiaalia on harvoin olemassa ja sen takia materiaalivalintaa tehdessä täytyy arvioida kunkin materiaalin etuja ja heikkouksia sekä tehdä kompromisseja eri ominaisuuksien välillä. [45] Kuvassa 4 on havainnollistettu materiaalivalintaan vaikuttavia tekijöitä.



**Kuva 4.** Materiaalivalintaan vaikuttavia tekijöitä

Materiaalivalintaan vaikuttaa käyttökohteen vaatimukset ja olosuhteet, materiaalin käytettävyys, kustannukset sekä lainsäädännölliset vaatimukset. Materiaalilta vaadittavat ominaisuudet voidaan jakaa ehdottomiin vaatimuksiin ja toivottuihin ominaisuuksiin. Ehdottomat vaatimukset rajaavat tarkastelusta pois ne materiaalit, joita ei voida edes harkita käyttökohteeseen. Toivottujen ominaisuuksien suhteen voidaan tehdä kompromisseja ja vertailua eri materiaalien välillä. [46]

PFAS-yhdisteitä sisältäviä materiaaleja korvaavien vaihtoehtojen etsiminen eri sektoreiden tarpeisiin alkaa ensin käyttötarkoituksen määrittämisellä. Teollisuuden tapauksessa materiaalivalintaan vaikuttaa onko kyseessä esimerkiksi putkisto, säiliö, toimilaitte tai jokin muu prosessin osa. Uuden materiaalin valinta tulee tehdä muutostenhallintaprosessin mukaisesti. Kun tiedetään mihin kohteeseen etsitään uutta materiaalia, kartoitetaan saatavilla olevat vaihtoehdot. Käyttökohteen vaatimukset on määritettävä huolellisesti ja ensisijaisesti prosessiturvallisuuden näkökulmasta. Käyttökohdetta tarkasteltaessa kriteereitä materiaalin valintaan ovat vaadittu elinkaari, laitteen tai prosessin osan keskimääräinen tarkastusväli ja tarkastustaajuus, kunnossapidon tarve sekä investointikustannukset. Materiaalin tulee olla kemikaalin-, lämpötilan- ja paineenkestoltaan käyttökohteeseen soveltuva ja sovellettavien standardien vaatimukset täyttävä. Näistä vaatimuksista tulee määrittellä ehdottomat vaatimukset ja toivotut ominaisuudet. Tietoa materiaalien ominaisuuksista on saatavilla materiaalien ja tuotteiden valmistajilta sekä kirjallisuudesta. [47]

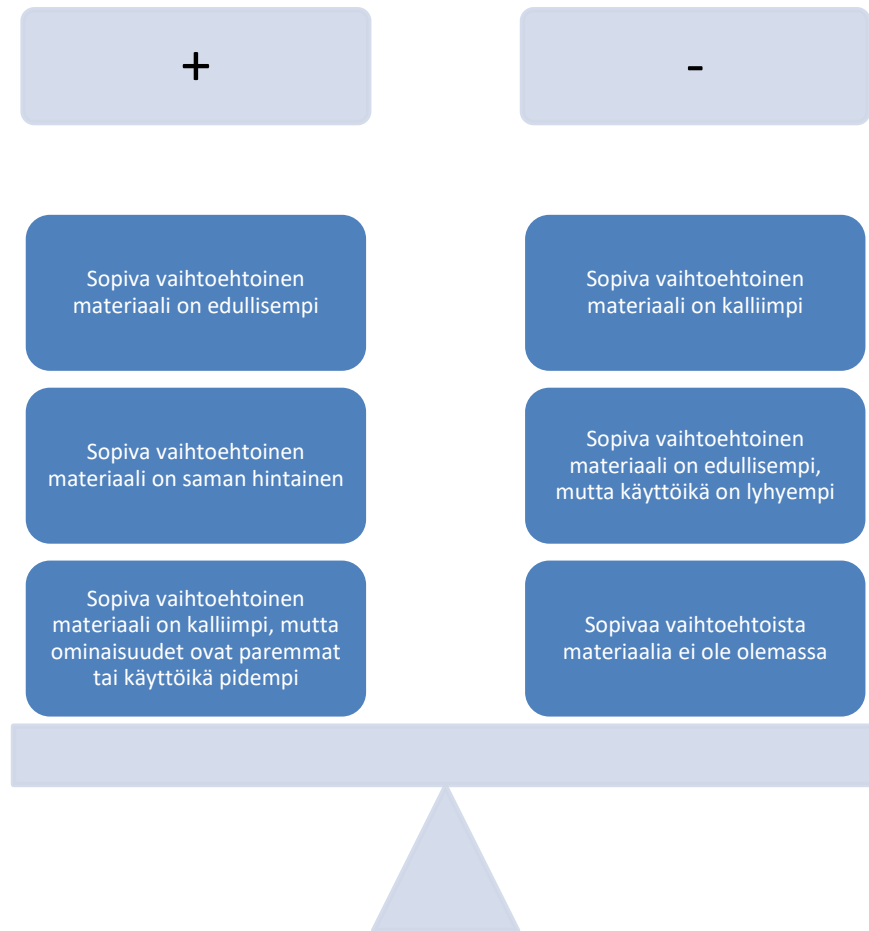
Tärkeä materiaaliominaisuus kussakin käyttökohteessa on myös materiaalin korroosionkesto. Kohteen korroosio-olosuhteita tarkasteltaessa tunnistetaan ensin kulumismekanismit ja kulumisnopeus sekä määritetään kriteerit perustuen laitteen tai prosessin osan haluttuun elinkaareen. Jos kyseessä on prosessin osa, joka on syytä vaihtaa usein, ei korkeaa korroosionkestoa välttämättä vaadita. Puolestaan kriittisissä kohteissa, joiden halutaan kestävän pitkän aikaa, on korroosionkeston oltava hyvä. Yleisesti tietoja liittyen kohteen vaatimuksiin saadaan kokemuksesta, kirjallisuudesta tai testaamalla. Usein kokemuksen perusteella tiedetään, jos jokin komponentti on tullut elinkaarensa päähän enenaikaisesti tai kohteessa on esiintynyt poikkeavuuksia ja toimintahäiriöitä. Etenkin kalliimpien laitteiden tapauksessa on syytä selvittää mikä tai mitkä tekijät ovat johtaneet vikaantumiseen ennen kuin komponentti korvataan uudella samanlaisella. [47]

Materiaalien soveltuvuutta voidaan tutkia myös käytännössä. Materiaalitestauksia voidaan tehdä kentällä operointiolosuhteissa tai laboratoriossa simuloituissa olosuhteissa. Laboratoriossa ei välttämättä ole mahdollista saada aikaan täysin operointiolosuhteita vastaavia olosuhteita lukuisten muuttujien vuoksi. Usein tekijöitä kuten virtausta, sekoit-

tumista, jännityksiä tai toispuoleista altistumista voi olla vaikeaa tai mahdotonta simuloita laboratorio-olosuhteissa. Tästä syystä yksinkertaisimpia laboratoriokokeita käytetäänkin pääasiassa seulontavaiheessa, jossa tehdään karkeaa materiaalikartoitusta. Eräs yksinkertainen laboratoriokoe on mallikappaleen upottaminen väliaineeseen ja materiaalin massan muutosten tarkkailu tietyn ajan kuluessa. Näytteille voidaan tehdä myös mekaanista testausta altistuksen jälkeen. [47]

Uusien materiaalien käyttöönotosta ja komponenttien vaihtamisesta aiheutuu väistämättä kustannuksia ja ainakin lyhyellä aikavälillä siitä voi koitua mittava kuluerä. Kustannuksiin lukeutuvat osien hankintakustannusten lisäksi materiaalivalinnasta aiheutuvat kulut, purkamisen ja asennuksen kulut sekä mahdollinen tuotannonmenetykset. Kustannuksia arvioitaessa on syytä myös huomioida arvonmenetykset jos komponentteja joudutaan vaihtamaan ennen niiden teknisen käyttöikänsä päättymistä.

Kuvassa 5 on kuvattu mahdollisia skenaarioita vaihtoehtoisten materiaalien kustannusten muodostumisen suhteen. Positiivisia skenaarioita ovat ne, joissa vaihtoehtoinen materiaali on käyttökohteeseen yhtä käypä kuin aikaisemmin käytetty materiaali ja sen käyttöönotosta syntyvät kustannukset ovat samat tai jopa pienemmät. Positiiviseksi skenaarioksi voidaan mieltää myös tilanne, jossa vaihtoehtoinen materiaali on kustannuksiltaan kalliimpi, mutta sen ominaisuudet ovat muutoin paremmat tai sen käyttöikä on huomattavasti pidempi kuin aikaisemmin käytetyllä materiaalilla.



**Kuva 5.** Materiaalin vaihtamisen skenaariot kustannusten näkökulmasta

Uutta vaihtoehtoista materiaalia etsittäessä ei ole eduksi, jos sopivan vaihtoehtoisen materiaalin hankinta- ja käyttöönottokustannukset ovat huomattavasti suuremmat kuin aikaisemmin käytetyllä vaihtoehdolla. Materiaalivalinnan kannalta suuria kompromisseja joutuu tekemään myös, jos sopiva vaihtoehtoinen materiaali on edullisempi, mutta sen käyttöikä on huomattavasti lyhyempi kuin alkuperäisellä materiaalilla.

Käyttöiän lyhentyessä täytyy kustannusten lisäksi huomioida myös prosessiturvallisuuden kohdistuvat vaikutukset. Huonoimmassa tapauksessa sopivaa vaihtoehtoista materiaalia ei ole olemassa tai saatavilla lainkaan. Tällöin toimintaa täytyisi muuttaa siten, että PFAS-yhdisteitä sisältävien materiaalien käytöstä voitaisiin luopua. Käytännössä tämä voi tarkoittaa jopa toiminnan lopettamista kokonaan. Tätä äärimmäistä skenaariota ei analysoida tämän diplomityön puitteissa.

### 4.3 PFAS-käyttökiellon vaikutukset ja vaihtoehtoiset materiaalit kemianteollisuuden käyttökohteisiin

Kemianteollisuudessa PFAS-yhdisteitä käytetään pääasiassa fluorimuovituotteissa. Fluorimuoveja käytetään niiden erinomaisten ominaisuuksien, kuten kemikaalinkeston, vettä ja öljyä hylkivän pinnan sekä alhaisen kitkakertoimen vuoksi. Kemianteollisuuslaitoksessa fluorimuoveista valmistettuja komponentteja löytyy esimerkiksi putkistoista, säiliöistä ja prosessiastioista, venttiileistä, tiivisteistä, pumpuista sekä muista prosessilaitteista.

Jos rajoitusvaihtoehto 1 mukainen PFAS-yhdisteiden käyttökielto hyväksytään EU:ssa, tulee PFAS-yhdisteitä sisältävien tuotteiden käyttö lopettaa 18 kuukauden kuluessa käyttökiellon täytäntöönpanopäivästä. Käytännössä tämä tarkoittaisi sitä, että kaikki fluorimuoveja sisältävät prosessilaitteet, venttiilit ja tiivisteet tulisi vaihtaa fluorittomiin vaihtoehtoihin siirtymäajan puitteissa. Rajoitusvaihtoehto 2 mahdollistaisi viiden tai kahden toista vuoden siirtymäajan jos voidaan osoittaa, että teknisesti ja taloudellisesti käypiä vaihtoehtoja ei ole saatavilla. Siirtymäajan päätyttyä fluorimuovien käytöstä tulee kuitenkin luopua. Riippumatta rajoitusvaihtoehdosta, kaikkien PFAS-yhdisteitä sisältävien osien uusiminen kemianteollisuuden tuotantolaitoksessa määrättyssä aikaikkunassa aiheuttaa kustannuksia sekä taloudellisesta että ympäristönäkökulmasta.

#### 4.3.1 Kemikaalinkesto

Kemianteollisuuden käyttökohteisiin on saatavilla monia fluorimuoveja korvaavia materiaaleja. Tämä diplomityö on rajattu tarkastelemaan vaihtoehtoisia materiaaleja kemikaalinkeston ja yhteensopivuuden näkökulmasta. Esimerkiksi materiaalien muita mekaanisia ominaisuuksia ei ole huomioitu vertailussa. Taulukossa 4 on vertailun vuoksi esitetty tyypillisimpien fluorimuovien ja -elastomeerien yhteensopivuus eri väliaineille. Taulukoissa 5 ja 6 on esitetty muutamien fluorittomien kovien (käyttökohteita mm. putket, astiat, prosessilaitteet) ja elastisten materiaalien (käyttökohteita mm. tiivisteet) soveltuvuus eri väliaineille. Materiaalien soveltuvuutta on arvioitu niiden puhtaassa muodossa eikä mahdollisia lujitteita tai erikoiskäsittelyjä kuten pinnoitteita ole huomioitu.

Tarkasteltavat väliaineet on valittu perustuen eräässä tuotantolaitoksessa käsiteltäviin kemikaaleihin. Laitoksessa valmistetaan sellutuotannon valkaisukemikaalina käytettävää klooridioksidivettä natriumkloraatista ja suolahaposta. Lisäksi laitoksessa käytetään natriumhydroksidia pH:n säätöön sekä natriumhypokloriitin valmistukseen.

Taulukoissa 4, 5 ja 6 materiaalien soveltuvuutta väliaineelle on arvioitu huoneenlämpötilassa ellei toisin ole mainittu. Taulukoissa käytetty luokitus: A/vihreä = soveltuu erinomaisesti, B/keltainen = soveltuu hyvin, C/oranssi = soveltuu välttävästi, D/punainen = ei sovellu lainkaan, -/harmaa = ei arvioitu. Vinyyliesterihartsin tapauksessa on ainoastaan arvioitu soveltuuko se kyseiselle väliaineelle vai ei.

Taulukko 4. *Fluorimuovien ja -elastomeerien soveltuvuus eri väliaineille*

	PTFE [34]	FEP [34]	PFA [34]	PVDF [34]	ECTFE [34]	FKM (Viton) [48]	FFKM [49]
Suolahappo 33 %	A	A	A	A	A	A	A
Klooridioksidivesi	A	A	A	A	C [50]	A [51]	-
Natriumkloratti 50 %	A	A	A	A	A	A	A
Natriumhypokloriitti 10 %	A	A	A	A	A	A	A
Natriumhydroksidi 50 %	A	A	A	C	A	D	-

Taulukko 5. *Kovien materiaalien soveltuvuus eri väliaineille*

	PE-HD [34]	PE-LD [34]	PP [34]	PS [34]	PVC [52]	VE (Derakane 411) [53]	AISI304L [39]	AISI316L [39]	Monel 400 [54]	Titaani [54]
Suolahappo 33 %	A	A	A	D	B	soveltuu < 50 °C	D	D	C	B
Klooridioksidivesi	C	C	C	D	C [50]	soveltuu < 20 °C	-	D [55]	D [55]	A [55]
Natriumkloraaatti 50 %	A	A	A	-	A (T≤22 °C)	soveltuu < 100 °C	A	B	B	A
Natriumhypokloriitti 10 %	A	A	A	C	A	soveltuu < 50 °C	C	C	B	B
Natriumhydroksidi 50 %	A	A	A	A	A	soveltuu < 80 °C	B	B	B	B

Taulukko 6. *Elastisten materiaalien soveltuvuus eri väliaineille*

	EPDM [49]	PVC [56]	NBR [49]	Silikonikumi [49]
Suolahappo 37 % (kylmä)	A	A	C	C
Suolahappo 37 % (kuuma)	C	B	D	D
Natriumkloraaatti 50 %	A	A	B	D
Natriumhypokloriitti 10 %	B	A (T<50 °C)	B	B
		C (T>50°C)		
Natriumhydroksidi 50 %	A	A (T<50 °C)	A	D
		C (T>50 °C)		

Kuten taulukosta 4 nähdään, fluorimuovit ja -elastomeerit soveltuvat käytettäväksi lähes kaikkien väliaineiden kanssa. Ainoastaan hiilifluoridipohjainen fluorielastomeeri Viton ei sovellu käytettäväksi natriumhydroksidin kanssa. Myös PVDF:n soveltuvuus natriumhydroksidille on rajallinen. Erinomaisen kemikaalinkeston vuoksi fluorimuoveja käytetään paljon kemianteollisuudessa putkistoissa ja muissa laitteissa. Esimerkiksi teräksisten putkistojen ja putkiston osien kemikaalinkesto parannetaan käyttämällä fluorimuovi-vuorauksia. Vuoraamattomissakin osissa, esimerkiksi venttiileissä, käytetään tyypillisesti fluorimuovisia tiivisteitä riittävän tiiveyden aikaansaamiseksi.

Taulukoiden 5 ja 6 perusteella voidaan todeta, että kovista materiaaleista polystyreeni ja elastisista materiaaleista silikonikumi ovat kemikaalinkestoltaan huonoimmat eikä niitä juuri käytetäkään kemianteollisuuden käyttökohteissa. Monipuolisin kemikaalinkesto on puolestaan vinyyliesterihartsipohjaisilla lujitemuoveilla. Myös kovien kestopuovien kemikaalinkesto on hyvä huoneenlämpötilassa. Metalleilla on selkeästi eniten vaihtelua kemikaalinkeston suhteen. EPDM on tiivistemateriaalina monipuolinen ja soveltuu moniin käyttökohteisiin. Pehmeä PVC soveltuu käytettäväksi samoissa kohteissa kuin EPDM, joskin natriumhypokloriitilla ja natriumhydroksidilla mielellään alle 50 °C:een lämpötilassa.

Eri polyeteenilaadut ja polypropeeni soveltuvat käytettäväksi useiden kemikaalien kanssa huoneenlämpötilassa. On kuitenkin huomioitava, että PE:n kemikaalinkesto-ominaisuudet heikkenevät jo 60 °C:n lämpötilassa. Myös polypropeenin käyttö rajoittuu lämpötilan noustessa. Nämä polymeerit sulavat jo alle 130 °C:n lämpötilassa. Lujitemuovit puolestaan soveltuvat käytettäväksi myös korkeammissa lämpötiloissa. Lujitemuovit soveltuvat näin ollen parhaiten korvaamaan fluorimuoveja putkistojen ja säiliöiden sekä muiden astioiden materiaalina. Lujitemuoveista ei kuitenkaan voida valmistaa monimutkaisia tai pientä mittatoleranssia vaativia tuotteita. Näissä tapauksissa eli esimerkiksi venttiileissä voidaan käyttää eri metalleja väliaineesta riippuen.

Huomionarvoista on, että materiaalien kemikaalinkestoa on tässä diplomityössä arvioitu ainoastaan materiaalinvalmistajien tarjoamien ja internetissä saatavilla olevien taulukoiden perusteella. Voidaan olettaa, että kaikki lähdetaulukot eivät ole keskenään täysin vertailukelpoisia. On myös huomioitava, että yhteensopivuutta on tarkasteltu huoneenlämpötilassa ja useiden materiaalien kemikaalinkesto heikkenee korkeammissa lämpötiloissa.

Pelkän soveltuvuustaulukkoarvon perusteella ei myöskään voida tietää kuinka pitkäikäinen materiaali olisi käytössä prosessiolosuhteissa. Korkeat lämpötilat ja painet sekä niiden vaihtelut, virtaus tai staattinen altistuminen, kemialliset reaktiot liuoksissa sekä lukuisat muut prosessiolosuhteista johtuvat tekijät vaikuttavat materiaalin suorituskykyyn. Tästä syystä materiaalien testaaminen prosessiolosuhteissa on tärkeä osa materiaalinvalintaprosessia. Testaus tulisi suorittaa turvallisesti kohteessa, joka voidaan tarvittaessa helposti ja nopeasti eristää muusta prosessista esimerkiksi vuodon tai muun häiriön ilmetessä.

### **4.3.2 Kustannukset**

Kemikaalinkeston lisäksi vaihtoehtoisia materiaaleja valittaessa kemianteollisuuden toimijan on huomioitava materiaalien, osien ja putkistojen kustannukset. Kustannuksiin vaikuttaa putkiston hankintahinnan lisäksi oleellisesti se, kuinka usein putkistoa täytyy uusia. Kun putkistossa käytetään väliaineen kanssa optimaalisesti yhteensopivaa materiaalia, on sen käyttöikä suurella todennäköisyydellä pidempi, kuin käytettäessä hyvin tai kohtalaisesti yhteensopivaa materiaalia.

Kustannusten arvioimiseksi vertaillaan eri materiaaleista valmistettujen venttiilien hankintakustannuksia. Vertailuun on etsitty mahdollisimman tarkasti ominaisuuksiltaan samankaltaiset tuotteet eli venttiilin koko, tyyppi ja kiinnitystapa ovat samat. Venttiilien hankintakustannusten hintatiedon lähteenä on käytetty keskustelua tuotteiden hankintaan

osallistuneen henkilön kanssa sekä yrityksen toiminnanohjausjärjestelmään tallennettuja tavarantoimittajilta saatuja tarjouksia. Haponkestävän ja PFA-vuoratun venttiilin hintatiedot ovat vuodelta 2024. Titaaniventtiilin hinta on vuodelta 2022, sillä tuoreempaa hintatietoa ei ollut saatavilla. Hintatiedot ovat eri toimittajilta, mutta yleisesti ottaen tuotteiden hinnat ovat saman suuntaisia toimittajasta huolimatta.

Verrattuna haponkestävästä teräksestä valmistettuun venttiiliin, fluorimuovilla, tässä tapauksessa PFA:lla vuoratun venttiilin hinta on noin 30 % korkeampi. Titaanisen venttiilin hinta puolestaan on yli kolminkertainen verrattuna haponkestävään vastaavaan tuotteeseen. [57] Fluorimuovivuoratuilla tuotteilla on mahdollista saavuttaa erinomaiset kemikaalinkesto-ominaisuudet sekä pitkä käyttöikä, kuitenkin nostamatta kustannuksia kohtuuttoman korkeiksi. Kemianteollisuudessa käytetään tällä hetkellä paljon fluorimuoveja, sillä ne vertautuvat kemikaalinkestoltaan erikoisempiin metalleihin (esimerkiksi nikkelseokset, titaani ja tantaali), mutta ovat kustannuksiltaan edullisempi vaihtoehto.

Tämän diplomityön materiaalivertailussa titaanilla on metalleista paras kemikaalinkesto vertailluilla väliaineilla. Kuitenkin titaanisten putkistojen ja putkisto-osien hankintakustannukset ovat moninkertaiset verrattuna ruostumattomaan teräkseen tai fluorimuovisiin vaihtoehtoihin. Jos fluorimuovien käytöstä tullaan tulevaisuudessa luopumaan, tulee joidenkin kemikaalien osalta putkistojen hankintakustannukset kasvamaan merkittävästi. Esimerkiksi klooripitoisten yhdisteiden käsittelyssä aiemmin käytettyjen fluorimuovien korvaaminen voi tulla kalliiksi.

Venttiilien sekä muiden tiiveyttä edellyttävien putkisto-osien tapauksessa on huomiotava, että monessa tuotteessa käytetään fluorimuovisia tiivisteitä, vaikka runko olisikin kokonaan metallia. Fluorimuovien korvaaminen tiivistemateriaaleissa voi johtaa kemikaalinkestön heikkenemiseen ja näin ollen käyttöikä lyhenemiseen. Putkistovalmistajien tulisi kiinnittää tähän huomiota ja keksiä ratkaisuja tuotteiden tiiveyden takaamiseksi ilman fluorimuoveja.

## 5. PÄÄTELMÄT JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä osiossa esitetään edellisten osioiden perusteella tehdyt päätelmät ja johtopäätökset. Osion tavoitteena on analysoida minkälaiset ovat tulevaisuuden näkymät PFAS-yhdisteiden käyttökiellon suhteen sekä mitä haasteita käyttökiellon toimeenpanoon liittyy. Lisäksi PFAS-yhdisteiden tulevaisuutta pohditaan yleisellä tasolla peilaten edellisissä osioissa esitettyihin argumentteihin. Lopuksi esitetään ehdotuksia käytännön toimista, joita kemianteollisuuden toimijat voivat tehdä käyttökieltoehdotuksen ollessa vielä komiteoiden käsittelyssä.

### 5.1 Tulevaisuuden näkymät PFAS-käyttökiellon suhteen

On huomionarvoista, että kaikkien PFAS-yhdisteiden yhtäaikainen ja totaalinen käyttökielto on todella laaja ja sillä on väistämättä suuria vaikutuksia useisiin toimialoihin. Riskinarviokomitean lausunnosta ja kolmansien osapuolten kommentteista päätellen on epätodennäköistä, että käyttökieltoehdotus astuisi voimaan alkuperäisessä muodossaan. Ilman sosioekonomisesta analyysistä vastaavan komitean lausuntoa on liian aikaista sanoa miten ja milloin rajoituksia tulnaisiin tulevaisuudessa toteuttamaan. Mielestäni voidaan kuitenkin pitää todennäköisenä, että PFAS-yhdisteiden valmistusta ja käyttöä tullaan rajoittamaan jollakin aikavälillä sekä EU:ssa että muualla maailmassa.

Kolmansien osapuolten tekemistä huomautuksista suuri osa toivoi erilaisia käyttökohtaisia poikkeusehtoja käyttökiellon soveltamiseen. Jos kaikki kommentointiaikana ehdotetut käyttökohtaiset poikkeukset huomioitaisiin ja toteutettaisiin, koskisivat poikkeusehdot lähes kaikkia käyttökohteita. Tällöin poikkeukset eivät enää olisi poikkeuksia, vaan käyttökieltoa sovellettaisiin erilaisin ehdoin kuin mitä alkuperäisessä esityksessä on linjattu. Kolmansien osapuolten kommentit oli esitetty pääosin puutteellisin perusteluin, joten voidaan olettaa niiden painoarvon päätöksenteon kannalta olevan melko vähäinen.

Käyttökiellon voimaantulo edellyttää PFAS-yhdisteiden valmistajia, myyjiä ja loppukäyttäjiä koskevien toimenpiteiden selkiyttämistä. Nykyisessä muodossaan käyttökieltoehdotuksesta on hankalasti tulkittavissa mitä toimia näiden tahojen tulee käytännössä tehdä käyttökiellon astuessa voimaan. Etenkin PFAS-yhdisteiden loppukäyttäjien, esimerkiksi kemianteollisuuden toimijoiden rooli käyttökiellon toteutuksessa on hieman epäselvä. Käyttökelpoisten materiaalien poistaminen käytöstä ennen niiden teknisen käyttöiän päättymistä on sekä taloudellisesti että ympäristön kannalta epäedullista. Uusien

tuotteiden valmistamisesta koituu raaka-aineiden hankinnan ja energiankulutuksen myötä merkittävä taakka ympäristölle.

Tämän myötä herää myös kysymys käytöstä poistettujen PFAS-yhdisteitä sisältävien tuotteiden päätyemisestä jätteeksi. Käyttökiellon voimaantulon jälkeen PFAS-yhdisteitä sisältävän, jätteeksi päätyvän materiaalin määrä on valtava. Ennen käyttökiellon toimeenpanoa olisi syytä määrittää PFAS-yhdisteitä sisältävien jätteiden loppukäsittelyyn liittyvät käsittelyprosessit, laitokset, logistiikka sekä kustannusten jakautuminen. On epäselvää, kuinka tarkasti jätteenkäsittelyyn liittyviä ongelmia on huomioitu käyttökiellon valmisteluvaiheessa.

PFAS-yhdisteiden säätelyn olisi hyvä olla tiukempaa ja johdonmukaisempaa niin EU:ssa kuin muuallakin maailmassa. Kuitenkaan PFAS-yhdisteisiin liitetystä terveys- ja ympäristövaikutuksista ei ole vielä tarpeeksi tutkittua tietoa, jota voitaisiin käyttää lainsäädännön perustana. Näin ollen yhdisteitä ei voida toisaalta pitää turvallisina mutta ei myöskään määrittää haitallisiksi. Yhdisteryhmän laajuuden vuoksi PFAS-yhdisteiden säätely on haastava ongelma ratkottavaksi. Yhteistyötä tarvitaan niin tutkimustyötä tekevien tahojen, viranomaisten kuin PFAS-yhdisteiden loppukäyttäjien, esimerkiksi teollisuuden toimijoiden kesken. PFAS-yhdisteiden säätelyn onnistumisen edellytyksenä on, että yhteistyö yhteisen hyvän eduksi sujuu ilman eri tahojen keskinäisiä eturistiriitoja.

## 5.2 PFAS-yhdisteiden tulevaisuus

PFAS-yhdisteiden tulevaisuus näyttää väistämättäkin erilaiselta näin 2020-luvulla kuin esimerkiksi 1950-luvulla. Lisääntyvä tietoisuus yhdisteiden vaikutuksista niiden päätyessä ympäristöön herättää huolta ja kysymyksiä yhdisteiden turvallisuudesta. Kehittyvien tutkimusmenetelmien myötä yhdisteistä saadaan lisää tietoa, mutta samaan aikaan uusia PFAS-yhdisteitä kehitetään jatkuvasti ja niille löydetään uusia käyttökohteita. Materiaalitekniikan näkökulmasta hiili-fluoridokset materiaalissa mahdollistavat erityisiä ominaisuuksia. Näistä ominaisuuksista luopuminen voi olla vaikeaa ennen kuin PFAS-yhdisteet pystytään toteamaan vakavasti haitallisiksi tai vaarallisiksi ihmisille ja muille eliöille. Muita, ominaisuuksiltaan vastaavia, mutta turvallisia ja tutkittuja materiaaleja ei ole olemassa samassa mittakaavassa.

PFAS-yhdisteiden käyttö niin sanotuissa ”vihreän teknologian” ja uusiutuvan energian käyttökohteissa muodostaa ristiriitaisen ongelman. Toisaalta PFAS-päästöjen, niin kuin muidenkin kemikaalipäästöjen pienentäminen on yksi keino vähentää ympäristöön kohdistuvaa ihmisen aiheuttamaa kuormitusta. Samaan aikaan energiakriisin ratkaiseminen ja uusiutuvien energiamuotojen kehittäminen ovat akuutteja haasteita, joihin tarvitaan

innovaatioiden ja teknologian lisäksi materiaaleja ja raaka-aineita. Näiden haasteiden ratkomiseksi tarvitaan tarkempaa tutkimusta PFAS-yhdisteistä sekä elinkaari- ja päästövaikutusten arviointia, jonka pohjalta päätöksiä voidaan tehdä. Ympäristöongelmien ratkaisussa on usein valittava mitä näkökulmaa halutaan painottaa. Voi olla, että tulevaisuudessa suurempi painoarvo annetaan esimerkiksi uusiutuvalla ja päästöttömälle energialle kuin PFAS-yhdisteiden päästöille.

Totaaliselle käyttökiellolle voisi harkita myös vaihtoehtoisia rajoitusmenettelyitä. Eräs vaihtoehto olisi esimerkiksi fluorimuovien käytön salliminen kohteissa, joissa prosesseissa on suljettu kierto eikä PFAS-yhdisteitä voi päästä ympäristöön. Toinen vaihtoehto olisi PFAS-yhdisteitä sisältävien materiaalien käytön salliminen tapauksissa, joissa jätevedet käsitellään siten, että PFAS-yhdisteet poistetaan kokonaan ennen käsitellyn veden palauttamista ympäristöön. Tämä toki edellyttää jätevesien käsittelymenetelmien kehittymistä siten, että myös lyhytkestoisimmat PFAS-yhdisteet saadaan tehokkaasti poistettua. Myös jätevesien analyysimenetelmien tulisi olla sellaisia, että pieniäkin PFAS-pitoisuuksia voidaan mitata luotettavasti.

PFAS-yhdisteiden tunnistamiseen ja pitoisuuksien määrittämiseen käytettävän teknologian kehittämiseen tulisi panostaa ja investoida. Kuten riskinarviokomitean lausunnossa korostetaan, PFAS-yhdisteiden käyttökiellon onnistuneen toteutuksen ja valvonnan edellytykset on luotettavat ja toistettavat analyysimenetelmät. Lisää resursseja tarvitaan myös käyttökiellon toimeenpanoa valvovalle viranomaiselle, sillä käyttökielto on mittava ja valvottavia kohteita on pelkästään yhden viranomaisen toimialueella tuhansia. Näiden edellytysten täyttyessä PFAS-yhdisteiden käyttökieltoa tai käytön rajoituksia voitaisiin toteuttaa onnistuneesti.

### **5.3 Toimet kemianteollisuudessa**

Diplomityön kirjoitushetkellä syyskuussa 2024 ei ole vielä tietoa siitä, tullaanko PFAS-yhdisteiden käyttökielto EU:ssa hyväksymään vai ei. Myöskään mahdollisesta hyväksymisaikataulusta ei ole tietoa. Voidaan kuitenkin olettaa, että päätös käyttökiellon toteutumisesta tehdään seuraavan viiden vuoden sisällä. Kemianteollisuuden toimijan näkökulmasta materiaalivalintaa olisi hyvä alkaa pohtimaan PFAS-yhdisteitä sisältävien materiaalien tapauksessa mahdollisimman pian. Vaihtoehtoisia materiaaleja olisi aiheellista kartoittaa ja testata prosessiolosuhteissa, sillä uusien materiaalien käyttöönotto on pitkäkestoinen prosessi. Aikatauluun olisi hyvä varata tilaa myös mahdollisille viivästyksille johtuen esimerkiksi materiaalien toimitusajoista.

Vaikka PFAS-yhdisteiden käyttöä ei tämän EU:n laajuisen käyttökiellon puitteissa rajoitettaisikaan, voidaan olettaa, että tulevaisuudessa yhdisteiden käyttöön tullaan puuttumaan tavalla tai toisella. Esimerkiksi PFAS-yhdisteiden päästöjä voidaan alkaa seuramaan tarkemmin ja päästöistä voidaan alkaa vaatia kirjanpitoa. Myös PFAS-yhdisteitä sisältävien jätteiden valvonta voi kiristyä. PFAS-yhdisteitä sisältävät jätteet tulisivat lähtökohtaisesti lajitella syntypaikallaan paikallisten jätemääräysten mukaisesti. Jätteet tulee varastoida ja hävittää oikeaoppisesti, jolloin voidaan välttää PFAS-yhdisteiden päätyminen ei-toivottuihin paikkoihin.

Kemianteollisuuden toimijoiden olisi syytä seurata käyttökieltoehdotuksen käsittelyä ja etenemistä reaaliajassa ECHA:n tiedotteista. Jos käyttökieltoehdotus hyväksytään komissiomenettelyssä, alkaa siirtymäaika välittömästi. Teollisuudessa, etenkin isommissa organisaatioissa, 18 kuukautta on lyhyt aika selvittää saatavilla olevat vaihtoehdot, toteuttaa materiaalivalinta muutostenhallintamenettelyllä, testata materiaaleja prosessiolosuhteissa sekä tehdä käytännön toimet PFAS-komponenttien korvaamiseksi. Käyttökiellon täytäntöönpanoon olisi siis syytä varautua etukäteen kartoittamalla vaihtoehtoja ja tekemällä toimintasuunnitelma käyttökiellon toteutumisen varalta.

## 6. YHTEENVETO

Euroopan kemikaalistrategiassa on 2020-luvulle tultaessa päädytty ajamaan PFSA-yhdisteiden asteittaista käyttökieltoa. Käyttökiellon valmistelua varten Saksan, Tanskan, Alankomaiden, Norjan ja Ruotsin ympäristöviranomaiset toimittivat tammikuussa 2023 Euroopan kemikaalivirastolle PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotuksen. Käyttökieltoehdotus sisältää perusteluja näiden yhdisteiden valmistuksen, markkinoille saattamisen ja käytön kieltämiseksi. Käyttökieltoehdotusta on sen julkaisun jälkeen arvioitu EU-komiteoiden tapaamisissa ja myös kolmannet osapuolet ovat saaneet esittää kommenttinsa ehdotukseen liittyen. Tämän diplomityön tavoitteena on kartoittaa PFAS-käyttökieltoehdotuksen nykytila ja pohtia käyttökiellon vaikutuksia kemianteollisuuteen.

PFAS-yhdisteiden käyttökieltoa arvioitaessa on ymmärrettävä yhdisteisiin liittyvä historia. 1900-luvun alussa nämä erikoisia ominaisuuksia omaavat yhdisteet olivat ratkaisu moneen sen aikaiseen haasteeseen ja ne olivat suuri harppaus eteenpäin materiaaliteknikan saralla. Tällöin ei kuitenkaan vielä ymmärretty PFAS-yhdisteiden olevan pysyviä ympäristössä. Kuten myös monen muun ympäristösaasteen tapauksessa, myös PFAS-päästöihin havahduttiin vasta sitten, kun niitä oli jo päässyt ympäristöön merkittäviä määriä.

Tutkimusta PFAS-yhdisteiden ympäristö- ja terveyshaitoista on tehty tämän vuosituhannen aikana paljon, mutta yhdisteryhmän laajuuden vuoksi vieläkään ei ole täysin varmaa minkälaisia vaikutuksia niillä voi olla. Tarvitaan lisää luotettavaa ja toistettavaa tutkimusta, jota voidaan tulevaisuudessa käyttää lainsäädännön ja rajoitusten perusteena. Pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden lisäksi toksisuustutkimuksia tarvitaan myös lyhytketjuisten yhdisteiden vaikutuksista. Toksisuustutkimusten teettäminen ihmisillä on erittäin haastavaa ja sen toteuttamiseen tarvitaan aikaa ja resursseja.

EU:ssa yksittäisten PFAS-yhdisteiden sääntelyssä on tähän mennessä onnistuttu verrattain hyvin. POP-asetuksen mukaisten rajoitusten sekä PFOS:n ja PFOA:n käyttökieltojen myötä näiden yhdisteiden pitoisuudet ympäristössä ovat vähentyneet. Toteutessaan PFAS-yhdisteiden totaalinen käyttökielto oletettavasti pienentäisi PFAS-päästöjä ja näin ollen yhdisteiden määrä ympäristössä ei enää lisääntyisi samaa vauhtia kuin tähän mennessä. Käyttökielto pääpiirteittäin voidaan nähdä hyvänä ideana, mutta näin monitahoisten ja laajojen rajoitusten toteuttaminen ei ole yksinkertaista eikä sitä voida

tehdä liian lyhyessä aikaikkunassa. Totaaliseen käyttökieltoon liittyy väistämättä ympäristön ja ihmisten kannalta sekä edullisia että epäedullisia vaikutuksia. Näiden vaikutusten arviointi täysin objektiivisesti, ajantasaisesti sekä perinpohjaisesti on haaste.

Muita käyttökiellon toteuttamiseen liittyviä haasteita on tutkimusmenetelmien puutteellisuus, valvontaviranomaisten resurssivaje sekä nopea aikataulu. Tutkimusmenetelmien kehittämällä edesautettaisiin samanaikaisesti sekä käyttökiellon toimeenpanon valvontaa että PFAS-yhdisteiden tutkimusta. Tästä syystä resursseja tulisi nyt suunnata tutkimusmenetelmien kehittämiseen sekä EU:ssa että muualla maailmassa.

Tulevaisuudessa on todennäköistä, että PFAS-yhdisteiden sääntely tulee tiukentumaan niin EU:ssa kuin maailmanlaajuisestikin. Näin on käynyt monen muunkin aikaisemmin paljon käytetyn materiaalin, esimerkiksi asbestin kohdalla. Tämä voi kuitenkin viedä aikaa vuosia, ellei jopa kymmeniä vuosia. Syyskuussa 2024 odotetaan riskinarviokomitean ja sosioekonomisesta analyysistä vastaavan komitean käsittelevän käyttökieltoehdotuksessa jaoteltuja käyttösektoreita erikseen ja muodostavan sitten varsinaisen päätelmänsä käyttökieltoehdotuksesta. Vasta sitten asia tulee komission käsittelyyn ja päätös tehdään komissiomenettelyssä. Vaikka vielä ei pystytä varmuudella sanomaan milloin päätös tehdään, on todennäköistä, että se tehdään enintään viiden vuoden sisällä tästä hetkestä.

Sillä välin kun käyttökieltoehdotusta käsitellään komiteatapaamisissa voivat teollisuuden toimijat osaltaan varautua mahdolliseen käyttökieltoon. Teollisuuden tarpeisiin on saatavilla paljon erilaisia materiaaleja. Toiset niistä soveltuvat käyttöön sellaisenaan, toisten käyttöönotto vaatii enemmän suunnittelua ja testausta. Jotkut korvaavat materiaalit voivat aiheuttaa merkittävän nousun tuotteiden hankintakustannuksissa. Käyttökiellon toteutuessa täytyy korvaavien materiaalien käyttöönoton lisäksi omaksua uudet toimintatavat PFAS-yhdisteiden käytöstä poistamiseen.

Kemikaaliputkistoihin soveltuvia korvaavia materiaaleja ovat erilaiset tavanomaiset muovit, lujitemuovit sekä erilaiset metallit. Tavanomaisten muovien käyttöä rajoittaa niiden verrattain alhainen käyttölämpötila sekä kohtalaiset kemikaalinkesto-ominaisuudet. Lujitemuoveilla on puolestaan useita etuja, kuten hyvä kemikaalinkesto, edullisuus, lujuus ja jäykkyys. Lujitemuoveista ei kuitenkaan voida valmistaa monimutkaisia osia, kuten venttiilejä. Eri metallien kemikaalinkesto vaihtelee paljon ja lähes joka väliaineelle on olemassa jokin yhteensopiva metallinen materiaali. Ruostumattoman ja haponkestävän teräksen käyttöä on suositeltavaa jatkaa niissä käyttökohteissa joissa sitä on käytetty aikaisemminkin, sillä sen saatavuus on hyvä ja se on edullista. Kohteissa, joissa hapon-

kestävän teräksen kemikaalinkesto ei ole riittävä, tulee käyttää muita metallisia materiaaleja, kuten titaania ja nikkelseoksia. Fluorimuovivuorattuja putkistoja korvattaessa titaanilla tulee kuitenkin varautua merkittävään hankintakustannusten nousuun, jopa kustannusten kolminkertaistumiseen.

Kemianteollisuudessa on syytä varautua lainsäädännön tiukentumiseen sekä materiaalien korvaamisesta aiheutuviin kustannuksiin ja toimenpiteisiin. Kartoittamalla omiin käyttökohteisiin sopivat materiaalivaihtoehdot sekä tekemällä materiaalitestausta prosessiolosuhteissa voidaan etukäteen varautua käyttökiellon täytäntöönpanoon. Kemianteollisuuden toimijoiden olisi syytä myös tehdä toimintasuunnitelma käyttökiellon toteutumisen varalta. Käyttökiellon toteutuessa riittävän suunnitelman pohjalta toimenpiteiden aloittaminen on tehokasta eikä 18 kuukauden siirtymäaika tällöin kulu suunnitteluun. Diplomityön julkaisuhetkellä syyskuussa 2024 PFAS-yhdisteiden käyttökieltoehdotuksen käsittelyä ja etenemistä voi seurata ECHA:n tiedotteista.

# LÄHTEET

- [1] "ECHA publishes PFAS restriction proposal". Viitattu: 7. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>
- [2] OECD, *Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance*. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2021. Viitattu: 5. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/reconciling-terminology-of-the-universe-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances\\_e458e796-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/reconciling-terminology-of-the-universe-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances_e458e796-en)
- [3] Mike, "Polytetrafluoroethylene (PTFE) price index", *businessanalytiq*. Viitattu: 21. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/polytetrafluoroethylene-ptfe-price-index/>
- [4] Mike, "Polypropylene price index", *businessanalytiq*. Viitattu: 21. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/polypropylene-price-index/>
- [5] "ANNEX XV RESTRICTION REPORT". Viitattu: 21. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/documents/10162/1c480180-ece9-1bdd-1eb8-0f3f8e7c0c49>
- [6] O. US EPA, "PFAS Strategic Roadmap: EPA's Commitments to Action 2021-2024". Viitattu: 23. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.epa.gov/pfas/pfas-strategic-roadmap-epas-commitments-action-2021-2024>
- [7] R. E. Banks, B. E. Smart, ja J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] S. Ebnesajjad, Toim., "3 - Discovery and History of Fluoropolymers", teoksessa *Introduction to Fluoropolymers*, Oxford: William Andrew Publishing, 2013, ss. 17–35. doi: 10.1016/B978-1-4557-7442-5.00003-6.
- [9] N. P. Cheremisinoff, *Perfluorinated Chemicals (PFCs): Contaminants of Concern*. Newark, UNITED STATES: John Wiley & Sons, Incorporated, 2016.
- [10] S. J. Frisbee *ym.*, "The C8 Health Project: Design, Methods, and Participants", *Environ. Health Perspect.*, vsk. 117, nro 12, ss. 1873–82, joulu 2009.
- [11] O. US EPA, "Biden-Harris Administration Finalizes Critical Rule to Clean up PFAS Contamination to Protect Public Health". Viitattu: 6. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.epa.gov/newsreleases/biden-harris-administration-finalizes-critical-rule-clean-pfas-contamination-protect>
- [12] R. C. Buck *ym.*, "Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins", *Integr. Environ. Assess. Manag.*, vsk. 7, nro 4, ss. 513–541, 2011, doi: 10.1002/ieam.258.
- [13] Z. Wang *ym.*, "A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances", *Environ. Sci. Technol.*, vsk. 55, nro 23, ss. 15575–15578, joulu 2021, doi: 10.1021/acs.est.1c06896.
- [14] E. L. Schymanski, J. Zhang, P. A. Thiessen, P. Chirsir, T. Kondic, ja E. E. Bolton, "Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in PubChem: 7 Million and Growing", *Environ. Sci. Technol.*, vsk. 57, nro 44, ss. 16918–16928, marras 2023, doi: 10.1021/acs.est.3c04855.
- [15] J. Glüge *ym.*, "An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)", *Environ. Sci. Process. Impacts*, vsk. 22, nro 12, ss. 2345–2373, joulu 2020, doi: 10.1039/D0EM00291G.
- [16] "Annex B to the ANNEX XV RESTRICTION REPORT". Viitattu: 28. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/documents/10162/bc038c71-da3e-91a8-68c1-f52f8f0974dd>
- [17] K. R. Miner *ym.*, "Deposition of PFAS 'forever chemicals' on Mt. Everest", *Sci. Total Environ.*, vsk. 759, loka 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144421.
- [18] H. Brunn, G. Arnold, W. Körner, G. Rippen, ja K. G. Steinhäuser, "PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites", *Environ. Sci. Eur.*, vsk. 35, nro 1, Joulukuu 2023, doi: 10.1186/s12302-023-00721-8.
- [19] Y. Manojkumar, S. Pilli, P. V. Rao, ja R. D. Tyagi, "Sources, occurrence and toxic effects of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)", *Neurotoxicol. Teratol.*, vsk. 97, s. 107174, touko 2023, doi: 10.1016/j.ntt.2023.107174.

- [20] F. Li *ym.*, "Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment", *Chem. Eng. J.*, vsk. 380, s. 122506, tammi 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122506.
- [21] D. Schrenk *ym.*, "Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food", *EFSA J.*, vsk. 18, nro 9, syys 2020, doi: 10.2903/j.efsa.2020.6223.
- [22] Euroopan Komissio, "Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment", Brysseli, loka 2020. Viitattu: 13. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://circabc.europa.eu/ui/group/8ee3c69a-bccb-4f22-89ca-277e35de7c63/library/dd074f3d-0cc9-4df2-b056-dabcacfc99b6/details?download=true>
- [23] COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT *Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) Accompanying the document COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment*. 2020. Viitattu: 18. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=SWD%3A2020%3A249%3AFIN>
- [24] "REACH-asetusta koskevat ohjeet". Viitattu: 18. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach?panel=annexvrest>
- [25] "Guidance on Annex XV for restrictions". European Chemicals Agency, Kesäkuu 2007. Viitattu: 6. kesäkuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: [https://echa.europa.eu/documents/10162/2324906/restriction\\_en.pdf/d48a00bf-cd8d-4575-8acc-c1bbe9f9c3f6](https://echa.europa.eu/documents/10162/2324906/restriction_en.pdf/d48a00bf-cd8d-4575-8acc-c1bbe9f9c3f6)
- [26] "Täytäntöönpanofoorumi - ECHA". Viitattu: 5. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/fi/about-us/who-we-are/enforcement-forum>
- [27] "Annex A to the ANNEX XV RESTRICTION REPORT". Viitattu: 8. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/documents/10162/d2f7fce1-b089-c4fd-1101-2601f53a07d1>
- [28] "1.2.1., Persistence", REACH Online. Viitattu: 21. maaliskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://reachonline.eu/reach/en/annex-xiii-1-1.2-1.2.1.html>
- [29] "Consultation on a proposed restriction on the manufacture, placing on the market and use of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)". Viitattu: 4. huhtikuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/documents/10162/cad38c27-ede8-2268-00c6-939ea066743c>
- [30] "OECD communication on polymers of low concern". Viitattu: 10. huhtikuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.slideshare.net/slideshow/oecd-communication-on-polymers-of-low-concern/266057933>
- [31] "Advice on enforceability of the Annex XV restriction proposal regarding: "Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS)"". Viitattu: 11. huhtikuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/documents/10162/c77815fb-d3b8-38f3-ca2d-de7fdd155e60>
- [32] "Highlights from June RAC and SEAC meetings". Viitattu: 5. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://echa.europa.eu/fi/-/highlights-from-june-2024-rac-and-seac-meetings>
- [33] "Kemikaaliputkistojen turvallisuusvaatimukset", Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). Viitattu: 24. huhtikuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://tukes.fi/kemikaaliputkistojen-turvallisuusvaatimukset>
- [34] M. Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites (3rd Edition)*, Third edition. teoksessa *Plastics Design Library*. San Diego: Elsevier, 2018. doi: 10.1016/C2017-0-01099-6.
- [35] "11.5 Prosessiteollisuus", Komposiittirakenteet. Viitattu: 9. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.lujitemuovi.fi/sovellukset/11-5-prosessiteollisuus/>
- [36] J. Bai, Toim., *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
- [37] R. K. Flitney, *Seals and Sealing Handbook*. San Diego, UNITED KINGDOM: Elsevier Science & Technology, 2014.
- [38] J. G. Drobny, *Fluoroelastomers handbook: The Definitive User's Guide*. Oxford, England: William Andrew Publishing, 2016.
- [39] "Stainless Steel Chemical Resistance Charts". Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://hayata.com/wp-content/uploads/catalog-stainless-steel-chemical-resistance-charts.pdf>
- [40] "Effective Use of Stainless Steels for Chemical Process Equipment". Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: [https://nickelinstitute.org/media/8daa782c59bbbeb/14038\\_stainlesssteelsforchemicalprocessequipment.pdf](https://nickelinstitute.org/media/8daa782c59bbbeb/14038_stainlesssteelsforchemicalprocessequipment.pdf)

- [41] "Chemical Resistance Guide". Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.tylerpipe.com/upl/downloads/catalog/products/10-chemical-resistance-c0ec24b6.pdf>
- [42] "Titanium applications in the chemical industry – North Steel Co." Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.northsteel.com/titanium-applications-chemical-industry/>
- [43] "Chemical Processing Archives - Alloy Wire International", Applications. Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.alloywire.com/applications/chemical-processing/>
- [44] "Konfliktimineraalit", Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://tukes.fi/teollisuus/konfliktimineraalit>
- [45] E. R. Larson, *Thermoplastic Material Selection: A Practical Guide*. San Diego, UNITED STATES: Elsevier Science & Technology Books, 2015.
- [46] A. Jahan ja K. L. Edwards, "Chapter 1 - The Importance of Decision Support in Materials Selection", teoksessa *Multi-criteria Decision Analysis for Supporting the Selection of Engineering Materials in Product Design*, A. Jahan ja K. L. Edwards, Toim., Boston: Butterworth-Heinemann, 2013, ss. 1–15. doi: 10.1016/B978-0-08-099386-7.00001-5.
- [47] S. Ebnesajjad ja P. R. Khaladkar, "4 - Selecting Fluoropolymers for Corrosion Control", teoksessa *Fluoropolymers Applications in the Chemical Processing Industries*, S. Ebnesajjad ja P. R. Khaladkar, Toim., Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2004, ss. 117–160. doi: 10.1016/B978-081551502-9.50007-7.
- [48] "Viton Chemical Compatibility Chart". Viitattu: 3. syyskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.calpaclab.com/viton-chemical-compatibility-chart/>
- [49] Zrunek Gummiwaren GmbH, "Eigenschaften Elastomer Beständigkeiten". [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.zrunek.at/viton-fkm-fpm-fluorelastomere/download/Elastomer-Bestandigkeitsliste.pdf>
- [50] "GF Piping Systems", GF Piping Systems. Viitattu: 3. syyskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.gfps.com/int/en/downloads-tools/online-tools/chemical-resistance.html>
- [51] "Chemical resistance | tesneni.cz". Viitattu: 3. syyskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.pokornyindustries.com/en/chemical-resistance/chlorine-dioxide>
- [52] "PVC (Polyvinyl chloride) Chemical Compatibility Chart". Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.calpaclab.com/pvc-polyvinyl-chloride-chemical-compatibility-chart/>
- [53] "Resin Selection Guide for Chemical Resistance". Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-composites/markets/corrosion/derakane-resin-selection-guide.pdf>
- [54] "CORROSION CHART", Tricor Metals. Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://tricormetals.com/corrosion-chart/>
- [55] "Siemens-Chemical-Resistance-Chart.pdf". Viitattu: 3. syyskuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.jaspereng.com/resources/pdf/Siemens-Chemical-Resistance-Chart.pdf>
- [56] "CHEMICAL RESISTANCE CHART Plasticized PVC (Polyvinyl Chloride)". Viitattu: 11. elokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: [https://www.kentain.com/file\\_uploads/CHEMCHAR.pdf](https://www.kentain.com/file_uploads/CHEMCHAR.pdf)
- [57] K. Malinen, "Keskustelu venttiilien hankintahinnoista", 9. syyskuuta 2024.