

Kuljetuskonttien sisältämien kaasumaisten aineiden aineominaisuudet ja esiintyminen

Kirjoittajat: Marja Pitkänen, Tuula Kajolinna, Antti Wemberg

Luottamuksellisuus: Julkinen

Raportin nimi	
Kuljetuskonttien sisältämien kaasumaisten aineiden aineominaisuudet ja esiintyminen	
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot	Asiakkaan viite
Työsuojelurahasto, yhteyshenkilö Anne-Marie Kurka	114106
Projektin nimi	Projektin numero/lyhytnimi
Työturvallisuutta vaarantavien kaasujen riskienhallintakeinojen tunnistaminen tavarankuljetuskonteissa	Projektinnumero 101498/TSR_Konttikaasu
Raportin laatija(t)	Sivujen/liitesivujen lukumäärä
Marja Pitkänen, Tuula Kajolinna, Antti Wemberg	24/6
Avainsanat	Raportin numero
fumigants, occupational health, containers, trace chemicals, pesticides, volatile substances, fumigation gas	VTT-R-03144-15
Tiivistelmä	
<p>Tämä selvitys on osatehtävä Työsuojelurahaston ja VTT:n rahoittamaan tutkimusprojektiin "Työturvallisuutta vaarantavien kaasujen riskienhallintakeinojen tunnistaminen tavarankuljetuskonteissa". Osatehtävässä tehtiin kirjallisuusselvitys kuljetuskonttien kaasutuksessa käytettävistä ja lastista haihtuvista kemiallisista aineista sekä niiden käsittelyn ja mittaamisen kannalta keskeisistä fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. Raportissa selvitettiin, mitkä aineet aiheuttavat suurimman riskin työntekijöiden turvallisuudelle ja joiden rutiininomainen, säännöllinen analysointi on kiireellisintä työturvallisuuden varmistamiseksi. Aineiden vaarallisuutta tarkasteltiin eri maissa käytettävien työhygieenisten raja-arvojen avulla ja järjestettiin aineet vaarallisuuden mukaan. Aineiden esiintymistiheyden määrittämiseksi kirjallisuudesta koottiin analyysitieto yhteensä 116625 kontista ja/tai kaasumittauksesta.</p> <p>Vaarallisuusjärjestyksen perusteella havaittiin, että on erittäin tärkeää pystyä mittaamaan luotettavasti fosfiinin, klooripikriinin, etyleenidibromidin, formaldehydin, etyleenioksidin, bentseenin, etyleenidikloridin ja metyylibromidin pitoisuudet. Vaarallisuuden, raportoitujen esiintymistiheyksien ja työhygieenisten raja-arvojen ylittymisen vuoksi mitattavien aineiden joukkoon tulisi kuulua myös hiilimonoksidi, heksaklooributadieeni, tolueni, metyleenikloridi, rikkifluoridi, hiilidioksidi, 1,2-dibromimetaani, klooribentseeni ja etyleenidikloridi-hiilitetrakloridiseos. Vaaran vakavuus tunnetaan työhygieenisten arvojen perusteella, mutta vaaran yleisyyttä ainekohtaisesti ei kirjallisuudessa raportoitujen esiintymistietojen perusteella voida arvioida luotettavasti. Tähän on syynä erot raportointi tavoissa ja käytetyissä mittausten menetelmissä. Tavararyhmittäin olevaa mittaustietoa oli saatavilla vain vähän, joten konttien riskiryhmittely tavararyhmien mukaan ei ollut luotettavaa.</p>	
Luottamuksellisuus	Julkinen
Espoo 24.6.2015 Laatija	Hyväksyjä
Marja Pitkänen Erikoistutkija	Jukka Lehtomäki Tutkimustiimin päällikkö
VTT:n yhteystiedot	
PL 1000, 02044 VTT. Puh. vaihde 020 722 111. etunimi.sukunimi@vtt.fi	
Jakelu (asiakkaat ja VTT)	
<p><i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i></p>	

Sisällysluettelo

Sisällysluettelo.....	2
1. Johdanto.....	3
2. Kuljetuskonteissa havaitut kaasut	3
2.1 Yleisimmät kaasutusaineet ja niiden tyypillisiä piirteitä.....	3
2.1.1 Fosfiini	6
2.1.2 Metyylibromidi.....	6
2.1.3 Etyleenidikloridi.....	6
2.1.4 Metyleenikloridi.....	7
2.1.5 Klooripikriini	7
2.1.6 Formaldehydi	7
2.1.7 Sulfuryylifluoridi.....	7
2.1.8 Karbonyylisulfidi.....	7
2.1.9 Huomattavaa kaasutusaineiden ominaisuuksista.....	7
2.2 Lastista haihtuvat yhdisteet.....	8
3. Terveysvaaran arvioinnissa käytettäviä raja-arvoja	9
4. Kuljetuskonttien ilmatilassa havaittuja yhdisteitä	12
5. Kaasujen esiintymistiheys konteissa	14
6. Kemikaalien tärkeysjärjestys haitallisuuden ja esiintyvyyden perusteella	16
7. Konteissa esiintyvien kemikaalien työhygieenisiä raja-arvoja tavararyhmittäin.....	20
8. Johtopäätökset	21
Lähdeviitteet.....	22

1. Johdanto

Kuljetuskonttien sisällä esiintyy erilaisia kaasuja, jotka ovat peräisin mm. tuholaiistorjunta-aineen ruiskuttamisesta, rahtitavarasta haihtuvista yhdisteistä ja kontin epäpuhtauksista. Turun Yliopiston selvityksen mukaan peräti 70 % konteista sisältää joko ainakin yhtä desinfiointiin käytettyä kaasua tai muita teollisuuskemikaaleja yli ihmisille sallitun kroonisen raja-arvon (Häkkinen ja Posti 2013). Kuljetuskontteja käsittelee Suomessa tuhansia henkilöitä eri rooleissa; tullitarkastajat, lastin purkajat ja konttien pesijät, jne. Osa konteissa esiintyvistä kaasuista on terveydelle haitallisia, jolloin konttien parissa työskentelevien henkilöiden työturvallisuus voi vaarantua.

Projektin ”Työturvallisuutta vaarantavien kaasujen riskienhallintakeinojen tunnistaminen tavarankuljetuskonteissa” tavoitteena on parantaa viranomaisten ja muiden kuljetuskonttien parissa työskentelevien ammattiryhmien, jotka voivat altistua työssään konteissa esiintyvillä kaasumaisilla kemikaaleilla, työturvallisuutta. Tässä, nyt käsillä olevassa ”Kuljetuskonttien sisältämien kaasumaisten aineiden aineominaisuudet” –osatutkimuksessa tarkastellaan tavallisimpia käytössä olevia kaasutusaineita, lastista haihtuvia ihmisille haitallisia yhdisteitä sekä näiden ominaisuuksia. Tietoja voidaan käyttää mm. kaasuanalysointien suorituskyvyn arviointiin (esim. toteamisraja).

Aineen haitallisuuden ja kirjallisuudesta löytyvien esiintymistietojen perusteella konteissa havaitut kaasumaiset aineet asetettiin tärkeysjärjestykseen prioriteettitaulukkoon. Lisäksi tarkasteltiin voitaisiinko kuljetuskonttien tavaroiden luokittelutietoa (CN nimike) hyödyntää konttien riskienarvioinnissa. Tuloksena saatiin kiireellisyysjärjestys kaasumaisten aineiden määrittämismenetelmän kehittämiseksi.

2. Kuljetuskonteissa havaitut kaasut

Konttikaasu muodostuu lastista haihtuvista yhdisteistä ja konttiin tarkoituksella lisätystä torjunta-aineista (kaasutusaineet). Kaasutusaineita ovat erilaisten torjunta-aineiden lisäksi myös tuotteen säilymistä parantamiseksi lisätyt aineet, joiden ei ole tarkoitus vapautua kontin ilmatilaan kuljetuksen aikana, esim. hiilidioksidi, hiilimonoksidi, typpi ja näiden seokset. Viimeksi mainitut on jätetty käsittelyn ulkopuolelle.

2.1 Yleisimmät kaasutusaineet ja niiden tyypillisiä piirteitä

Kontti voidaan käsitellä torjunta-aineella joko ennen kuljetusta tai kuljetuksen aikana. Ennen kuljetusta tapahtuvassa käsittelyssä (pre-shipping application and ventilation) kontti käsitellään esim. metyylibromidilla tai sulfuryylifluoridilla ja tuuletetaan ennen kuljetusta. Jos käsittely tapahtuu kuljetuksen aikana, konttiin lisätään kaasutusainetta esim. fosfiinia ennen sen sulkemista. Matkan aikana konttiin vapautuu vaikuttava annos torjunta-ainetta. Torjunta-aineilla käsitellyt tuulettamattomat kontit tulee kansainvälisten merenkulkualan sopimusten mukaisesti merkitä varoitusmerkein, joista ilmenee käsittelyajankohta ja käsittelyssä käytetty kemikaali. Vastaavat määräykset sisältyvät myös kansainvälisiin vaarallisten aineiden tie- ja rautatiekuljetusmääräyksiin. (Svedberg ja Johansson 2013, Häkkinen ja Posti 2013)

Yleisimmät kansainvälisessä kaupassa käytettävät kaasutusaineet ovat metyylibromidi (MeBr), formaldehydi (CH₂O), fosfiini (PH₃), klooripikriini (Cl₃CNO₂), karbonyylisulfidi (COS) ja sulfuryylifluoridi (SO₂F₂) (Safe work of Australia 2012), myös vetysyanidin (Svedberg ja Johansson 2013) ja metyleenikloridin (CH₂Cl₂) (Preisser et al. 2012) käytöstä kaasutusaineena on raportoitu. Näiden kaasutusaineiden tiedetään olevan erittäin myrkyllisiä (Safe work of Australia 2012). Kirjallisuudessa on raportoitu myös muiden kaasutusaineiden käytöstä. Osa niistä, kuten vetysyanidihappo ja etyleenidikloridin ja hiilitetrakloridin seos, ei enää ole käytössä, mutta niitä voi edelleen löytyä konteista (Häkkinen ja Posti 2013).

Yleisimmät kirjallisuudessa raportoidut kuljetuskonttien kaasutuksessa käytettävät aineet on esitelty lyhyesti ja niiden keskeiset ominaisuudet on koottu taulukkoon 1. Taulukossa on esitetty aineen nimi, CAS-numero, kemiallinen kaava, molekyylimassa, sulamispiste, kiehumispiste, suhteellinen tiheys ja höyrynpaine. CAS-numero (Chemical Abstract Service) on kemikaalien tunnistenumerojärjestelmä, jolla pyritään helpottamaan kemiallisten yhdisteiden tunnistamista sekä tietokanta- ja internethakuja ilman monimutkaisia kemiallisia nimiä. Kaikkia tässä tutkimuksessa referoituja kansainvälisiä kemikaalikortteja ei ole sisällytetty tämän raportin liitteeseen, sillä niiden tiedot löytyvät helposti Työterveyslaitoksen (TTL) ylläpitämästä tietokannasta (Työterveyslaitos 2015). Kansainväliset kemikaalikortit - sivulta löytyy hakukone, josta saa aina ajan tasalla olevat tiedot eri aineista. Aineen tiedot voi hakea esim. aineen nimen tai CAS numeron perusteella (Taulukko 1). Esimerkki kansainvälisen kemikaalikortin sisältämistä tiedoista (metylibromidi) on esitetty liitteessä 1.

Taulukko 1 Yleisimmät kuljetuskonttien kaasutuksessa käytettävät aineet ja keskeiset ominaisuudet aakkojärjestyksessä. Lähteet: Kansainväliset kemikaalikortit (Työterveyslaitos 2015), Vapormate manual 2014, Sigma-Aldrich 2013, Sigma-Aldrich 2014.

Kaasutusaine	Yleisimmät synonyymit	CAS No.	Kemiallinen kaava	M (g/mol)	Sulamis-piste (°C)	Kiehumis-piste (°C)	Suhteellinen höyryntiheys (ilma =1)	Höyrynpaine kPa 20 °C:ssa	Viitteet
1,3-Diklooripropyleni	Diklooripropeneeni, 3-Klooriallyylikloridi, DCP, 1,3-Dichloropropene	542-75-6	C ₃ H ₄ Cl ₂	111,0	180	< 50	3,8	3,7	Kasvin-suojeluaine
Etyleenidikloridi	1,2-dikloorietaani, Dikloorietaani, Dikloori-1,2-etaani	107-06-2	C ₂ H ₄ Cl ₂	99,0	-35,7	83,5	3,42	8,7	de Groot 2007, Suidman et al 2010
Etyleenidikloridin hiilitetrakloridin seos	1,2-dikloorietaani, Dikloorietaani, Dikloori-1,2-etaani / tetrakloorimetaani, tetrakloorihili	107-06-2 / 56-23-5	C ₂ H ₄ Cl ₂ + CCl ₄	99,0 + 153,8	C ₂ H ₄ Cl ₂ = -35,7; CCl ₄ = -23	C ₂ H ₄ Cl ₂ = 83,5; CCl ₄ = 76,5	C ₂ H ₄ Cl ₂ = 3,42; CCl ₄ = 5,3	C ₂ H ₄ Cl ₂ = 8,7; CCl ₄ = 12,2	Häkkinen ja Posti 2013
Etyleenioksidi	1,2-Epoksietaani, Oksiraani, Dimetyleenioksidi	75-21-8	C ₂ H ₄ O	44,1	-111	11	1,5	146	Froelich 2015
Etyyliformaatti (16,7%) hiilidioksidi (83,3%)	Vapormate™; muurahaishappo-eetteri, muurahaishappoetyyli esterit + hiilidioksidi	109-94-4 + 124-38-9	C ₃ H ₆ O ₂ + CO ₂	74,1 + 44,0	-78,5 (CO ₂ sublimoitumispiste)	-78°C (CO ₂); 54°C (C ₃ H ₆ O ₂)	CO ₂ = 1,52; C ₃ H ₆ O ₂ = 2,6	CO ₂ = 5,73; C ₃ H ₆ O ₂ = 261,2	Vapormate™ manual for fumigation
Formaldehydi	Metanaali, Metyylialdehydi, Metyleenioksidi	50-00-0	H ₂ CO	30,0	-92	-20	1,08	-	Safe work of Australia 2012, Suidman et al 2010
Fosfiini	Vetyfosfidi, fosforitrihydridi	7803-51-2	PH ₃	34,0	-133	-87,7	1,17	4186	Safe work of Australia 2012, Suidman et al 2010
Hiilidioksidi*	Hiilihappokaasu, hiilianhydridi	124-38-9	CO ₂	44,0	-79 (sublimoitumispiste)	-	1,52	5720	Suidman et al 2010
Hiilimonoksidi*	Häkä	630-08-0	CO	28,0	-205	-191	0,97	-	Suidman et al 2010
Jodoformi	Trijodimetaani	75-47-8	CHI ₃	393,7	118 - 121	hajoaa > 120	-	-	Cummings termite and pest control.
Karboonylisulfidi		463-58-1	COS	60,1	-138	-50	2,07	9034 (21°C)	Safe work of Australia 2012, Froelich 2015
Klooripikriini	Triklloorinitrometaani, nitrokloroformi, nitrotrikloorimetaani	76-06-2	CCl ₃ NO ₂	164,4	-64	112	5,7	2,7	Safe work of Australia 2012, Froelich 2015, Suidman et al 2010
Metyleenikloridi	Dikloorimetaani	75-09-2	CH ₂ Cl ₂	84,93	-95,1	40	2,9	47,4	NIOSH 1986.
Metyyli-bromidi	Bromimetaani, monobromimetaani	74-83-9	CH ₃ Br	94,9	-94	4	3,3	1893	Safe work of Australia 2012, Froelich 2015, Suidman et al 2010
Metyyli-isosyanate	Isosyanaattimetaani	624-83-9	C ₂ H ₃ NO	57,1	-80	39	2	54	Commercial note. Cummings termite and pest control.
Sulfuryyli-fluoridi	Sulfuryyli-difluoridi, Sulfurioksi-fluoridi	2699-79-8	SO ₂ F ₂	102,0	-135,8	-55,3	3,5	1,7 • 10 ³ (21,1°C)	Safe work of Australia 2012, Suidman et al 2010
Triklloorimetaani	Kloroformi, triklloorimetaani, metaanitrikloridi, formyylitrikloridi	67-66-3	CHCl ₃	119,4	-64	62	4,12	21,2	Safe work of Australia 2012, Peisser et al 2011
Typpi*	Puristettu typpikaasu	7727-37-9	N ₂	28,0	-210	-196	0,97	-	Suidman et al 2010
Vetyyanidi	Vetyyanidihappo, sinihappo, vetyyanidi, syaanivetyhappo, formonitriili	74-90-8	HCN	27,0	-13	26	0,94	82,6	Häkkinen ja Posti 2013, Froelich 2015, Svedberg ja Johansson 2013

*) lisätään parantamaan tuotteen säilyvyyttä

2.1.1 Fosfiini

Fosfiini on yleisesti kuljetuskonttien käsittelyssä käytetty aine. Se muodostuu kontissa kiinteän alumiini- tai magnesiumfosfidin reagoiessa veden, esim. ilman kosteuden (H₂O) kanssa vapauttaen fosfiinia (Häkkinen ja Posti 2013, Suidman et al. 2010). Lähtöaineesta riippuen reaktiotuotteena syntyy kiinteää alumiinihydroksidia (Svedberg ja Johansson 2013) tai magnesiumhydroksidia. Fosfiinia tuottava alumiini- tai magnesiumfosfidi voidaan sijoittaa erilaisissa muodoissa kuljetuskonttiin: ne annostellaan konttiin usein ohuina levyinä, pulverina tai pelletteinä esim. pienissä pusseissa. Fosfiinin muodostuminen edellyttää kosteutta, kuivassa fosfiinin muodostuminen hidastuu. Tehokas fosfiinikäsittely edellyttää pitkää vaikutusaikaa, mutta se ei merikuljetuksissa yleensä ole ongelma. Fosfiini on ilmaa raskaampaa, mikä on huomioitava fosfiinilla käsiteltyjä kuljetuskontteja käsiteltäessä ja näytteenotossa. Kuivissa olosuhteissa, esim. kovalla pakkasella, jolloin ilmankosteus on pieni, reaktio voi hidastua tai jopa estyä, jolloin osa lähtöaineesta voi jäädä reagoimatta. Mahdollisesti reagoimatta jääneet aineet on pidettävänä kuivana esim. konttia purettaessa, sillä jos vesi tai kostea ilma pääsee kosketukseen reagoimatta jääneen lähtöaineen kanssa, reaktio käynnistyy uudelleen ja alkaa muodostua fosfiinia (Suidman et al. 2010). Näin voi tapahtua myös tilanteissa, joissa kontti tuodaan kuivasta pakkasilmasta lämpimään varastoon, tai altistuu vedelle esim. konttia puhdistettaessa.

Puhtaana fosfiini on hajuton aina 200 ppm:n pitoisuuteen saakka. Hajukynnys on moninkertaisesti suurempi kuin fosfiinille asetettu HTP₁₅-arvo (0,2 ppm), joten haju ei varoita työhygieenisen raja-arvon ylittymisestä. Fosfiinikäsittelyn yhteydessä havaitaan kuitenkin epämiellyttävää hajua (pilaantunut kala ja/tai valkosipuli), jonka on arveltu liittyvän epäpuhtauksiin. Fosfiinin aiheuttamaa kroonista altistusta on tutkittu vähän ja esim. syöpävaarallisuutta ei ole tutkittu kunnolla. Geneettisiä muutoksia voi esiintyä korkeintaan hyvin korkeilla pitoisuuksilla (HSDB 2015).

2.1.2 Metyylibromidi

Metyylibromidi on väritön ja hajuton kaasu. Se on tehokas jyräjien, hyönteisten ja sienten torjunnassa. Metyylibromidi tuhoaa otsonikerrosta, joten sen talteenotto ja asianmukainen hävitys on ensiarvoisen tärkeää. Länsimaissa metyylibromidin käyttö on ollut kiellettyä vuodesta 2005 (Montrealin sopimus), ja tämän vuoden aikana sen käytön odotetaan loppuvan myös kehitysmaissa (Suidman et al. 2010). EU:ssa metyylibromidin käyttö konttien kaasutukseen on ollut kiellettyä maaliskuun 2010 jälkeen (Suidman et al. 2010), mutta sitä esiintyy edelleen muualta tulevista konteista (Häkkinen ja Posti 2013). Toisaalta kansainvälistä tavaraliikennettä koskeva ISPM 15 -standardi tukee metyylibromidin käyttöä. Standardin vahvistaneet maat ovat sitoutuneet käsittelemään puiset pakkausmateriaalit, kuten lastauslaverit ja puulaatikot siten, etteivät tuholaiseliöt kulkeudu konttien välityksellä maasta toiseen. Standardin mukainen käsittely tapahtuu joko lämpökäsittelyllä tai kaasuttamalla metyylibromidilla (Kanerva 2010, Svedberg ja Johansson 2013).

Metyylibromidi on ilmaa raskaampaa ja voi sen vuoksi kerääntyä mataliin tiloihin aiheuttaen hapenpuutetta. Metyylibromidin kiehumispiste on 4 °C, joten kylmässä se voi tiivistyä nesteeksi kontin ja kuljetettavien tavaroiden pinnoille. Matalissa lämpötiloissa, n. 10 °C, sen määrittäminen voi olla hankalaa (Suidman et al. 2010). Tiedot metyylibromidin lisääntymisvaarallisuudesta ovat ristiriitaisia, mutta sitä on epäilty sekä genotoksiseksi (TTL 2013) että syöpävaaralliseksi (Budnik et al. 2012).

2.1.3 Etyleenidikloridi

Etyleenidikloridi (1,2-dikloorietaani) on väritön, öljymäinen huoneenlämpötilassa syttyvä neste (leimahduspiste 13 °C), jolla on makea kloroformimainen tuoksu (Häkkinen ja Posti 2013). Sen väri voi tummua ilman, valon tai kosteuden vaikutuksesta (Suidman et al. 2010). Sen hajukynnys on 3-6 ppm (Peisser et al. 2012). Etyleenidikloridin käyttö on kielletty EU:ssa ja ainakin 15 muussa maassa, mutta sallittu edelleen esim. Japanissa, Intiassa ja Brasiliassa

(Häkkinen ja Posti 2013). Etyleenikloridi on luokiteltu syöpävaaralliseksi ihmisille (Häkkinen ja Posti 2013). Se on osoittautunut myös mutageeniseksi ja genotoksiseksi (in vitro testit, bakteri- ja nisäkässolut) (Häkkinen ja Posti 2013).

2.1.4 Metyleenikloridi

Metyleenikloridi (dikloorimetaani) on väritön, heikosti veteen liukeneva, rasvaliukoinen ja suhteellisen helposti haihtuva (kp. 39,8°C) neste. Sen tuoksu on makea, kloroformimainen, ja muodostuvat höyryt ovat ilmaa raskaampia (Peisser et al. 2012). Metyleenikloridi on Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1272/2008 aineluettelossa luokiteltu kategoriaan 2 kuuluvaksi syöpää aiheuttavaksi aineeksi (Carc. 2). Kategoriaan 2 kuuluvat aineet ovat mahdollisesti ihmisessä syöpää aiheuttavia, mutta niistä ei ole riittävästi tietoa tyydyttävän arvion tekemiseksi (TTL OVA 2014).

2.1.5 Klooripikriini

Klooripikriini on kirkas öljymäinen neste, jolla pistävä hajua. Sen höyry on ilmaa raskaampaa, joten se laskeutuu kontin pohjalle. Voimakkaan hajunsa vuoksi sitä lisätään joskus hajuttimiin torjunta-aineisiin kuten metyylibromidiin ja sulfuryylifluoridiin merkkiaineeksi. Huoneen lämpötilassa ihmisille vaarallinen pitoisuus voi helposti ylittyä (Suidman et al. 2010).

2.1.6 Formaldehydi

Formaldehydi on väritön kaasu, jota käytetään edelleen monin eri tavoin teollisuudessa, esim. puutuoteteollisuudessa, mm. lastulevyissä, ja tekstiiliteollisuudessa. Sen poistaminen konteista on hankalaa, sillä se kerääntyy yksittäisten vaatekappaleiden pakkauksiin (Suidman et al. 2010). Formaldehydiä käytetään myös ruokatuotteiden ja huonekalujen tuonnin yhteydessä (Bauer et al. 2010, Häkkinen ja Posti 2013). Formaldehydiä on raportoitu käytettävän satunnaisesti myös kaasutusaineena, jolloin sen pitoisuus on hyvin myrkyllinen (Suidman et al. 2010). Formaldehydi on terveydelle haitallinen, ja se on mm. luokiteltu ihmiselle syöpävaaralliseksi aineeksi (IARC 2006). Suuria määriä formaldehydiä tavataan mm. Intiasta ja Pakistanista tuoduissa, kenkiä sisältävissä konteissa, jossa sitä käytetään kaasutusaineena (formaldehydikäsittely on merkitty lastikirjaan). Kaasutuksessa käytetty määrä on hyvin suuri, sillä kuljetuksen aikana se voi polymerisoitua muodostaen paraformaldehydiä, joka laskeutuu kuljetettavien tavaroiden ja kontin pinnoille. Polymeroitunut paraformaldehydi on hankala poistaa ja joudutaan pyyhkimään pois (Kesko, 2015).

2.1.7 Sulfuryylifluoridi

Sulfuryylifluoridi on väritön ja hajuton kaasu. Ilmaa raskaampana se voi kerääntyä mataliin tiloihin aiheuttaen hapenpuutetta. Sen joukkoon voidaan lisätä varoittavaa ainetta, kuten klooripikriiniä. Sulfuryylifluoridi on tehokas hyönteisten, kuten termiittien torjunnassa, ja se on sallittu EU:ssa puutuotteiden ja huonekalujen maahantuonnin yhteydessä.

2.1.8 Karbonyylisulfidi

Karbonyylisulfidi on potentiaalinen kaasutusainevaihtoehto metyylibromidille ja fosfiinille (Safe work of Australia 2012). Karbonyylisulfidi muodostaa vetysulfidia H₂S hydrolysoituessaan.

2.1.9 Huomattavaa kaasutusaineiden ominaisuuksista

Konttien kaasutuksessa käytettävät aineet voivat käsittelyn ja kuljetuksen aikana tunkeutua syväälle kontissa oleviin koloihin, mutta myös pakkauksiin ja pakattuihin tavaroihin, joten tiiviisti suljettujen konttien perusteellinen ja turvallinen tuuletus on välttämätöntä ennen niiden purkamista. Tuuletusaukkojen sulkeminen estää kaasutusaineiden vapautumasta kuljetuksen aikana, joten tiiviisti suljetuissa konteissa voi esiintyä korkeita kaasutusainepitoisuuksia

vielä tulosatamassa. Froehlichin (2015) mukaan kaasutusaineiden käyttöä on syytä epäillä, mikäli kontissa on pieniä metallisäiliöitä (viittaa metyylibromidiin), harmaata jauhetta lavojen pinnoilla tai kontin pohjalla (viittaa fosfiiniin), tai litteitä ruskehtavia tabletteja (mahdollisesti vetysyanidia) siellä täällä kontissa. Fosfiinikäsittelyyn viittaa myös kontista löytyvät ohuet levyt tai pienissä pusseissa oleva pulveri tai pelletit.

Sääolosuhteet, esim. lämpötila ja/tai ilmankosteus voivat vaikuttaa kaasutuksessa käytettävien aineiden käyttäytymiseen. Esimerkiksi fosfiini muodostuu kuljetuksen aikana kiinteän alumiini- tai magnesiumfosfidin reagoissa veden, esim. ilman kosteuden (H_2O) kanssa, jolloin konttiin vapautuu fosfiinia. Fosfiinin muodostuminen siis edellyttää kosteutta, kuivissa olosuhteissa, esim. kovalla pakkasella, jolloin ilmankosteus on pieni, reaktio voi hidastua tai jopa estyä, jolloin osa lähtöaineesta voi jäädä reagoimatta. Fosfiinin muodostuminen käynnistyy välittömästi uudelleen, kun reagoimatta jäänyt lähtöaine pääsee kosketukseen veden tai kostean ilman kanssa (Suidman et al. 2010). Näin voi tapahtua esim. tilanteissa, joissa kontti tuodaan kuivasta pakkasilmasta lämpimään varastoon, tai se altistuu vedelle/kosteudelle esim. konttia puhdistettaessa jolloin kontissa ja kontin välittömässä läheisyydessä työskentelevät henkilöt voivat altistua.

2.2 Lastista haihtuvat yhdisteet

Lastina olevista tuotteista havaitaan usein haihtuvan erilaisia kemiallisia yhdisteitä. Usein ne ovat peräisin tuotteiden valmistuksessa käytettävistä raaka-aineista ja niissä olevista komponenteista kuten liimoista, maaleista, painoväreistä, palonestoaineista, jne., mutta myös elintarvikkeiden sisältämistä pestisidijäämistä, voi vapautua terveydelle haitallisia yhdisteitä kontin ilmatilaan (Suidman et al. 2010). Joissain tapauksissa niiden pitoisuus voi nousta korkeiksi ja ylittää ihmisille turvalliseksi tiedetyn rajan (Froehlich 2015). Lämpötilan noustessa myös näiden ns. teollisuuskaasujen kaasuemissiot kontin sisällä kasvavat, mikä tulee ottaa huomioon käsiteltäessä tropiikin kautta kuljetettuja kontteja (Fitzpatrick).

Koska varsinaisten kaasutusaineiden lisäksi myös lastista vapautuvat teollisuuskaasut voivat aiheuttaa terveysriskin työntekijöille, ei ole tarkoituksen mukaista käsitellä niitä erikseen. Liitteen 2 taulukkoon on koottu kirjallisuudesta yhdisteitä, joita on havaittu kuljetuskonttien ilmatilassa. Se, mitä ilmatilasta on löydetty, riippuu siitä, mitä kaasutusainetta konttiin on lisätty ja mitä teollisuuskemikaaleja (haihtuvia yhdisteitä) kuljetettavien tuotteiden valmistuksessa on käytetty. Lisäksi käytetty mittaus- ja/tai detektointimenetelmä vaikuttaa havaintoihin, sillä eri mittausmenetelmien suorituskyky ja toteamisrajat vaihtelevat merkittävästi. Lisäksi on muistettava, että vain pieni osa kuljetuskonteista tutkitaan kemiallisesti. Luettelo ei siis sisällä kaikkia lasteista haihtuvia yhdisteitä vaan kertoo, mitä eri aineita eri analyysimenetelmin konteista on havaittu pistokokeissa.

Tavallisia tuotteista haihtuvia yhdisteitä ovat esim. aromaattiset hiilivedyt kuten bentseeni, tolueeni, ksyleeni, styreeni, 1,2-dikloorietaani, ja aldehydit, esim. formaldehydi. Kuljetuskonteista on löydetty myös ammoniakkaa, butadieenia, vetysulfidia, erilaisia estereitä ja ketoneja, jotka myös ovat yleisesti teollisuudessa käytettäviä aineita (Froehlich 2015). Jotkut näistä ovat syöpävaarallisia, kuten bentseeni ja formaldehydi, tai niiden epäillään altistavan syöväälle, ja monien niistä epäillään suurina pitoisuuksina aiheuttavan vakavia terveysvaikutuksia (Safe work of Australia 2012, Froehlich 2015). Esimerkiksi bentseenin altistusraja-arvo (exposure limit) on hyvin matala ja siten se ylittyy helposti muodostaen uhan työntelijöiden terveydelle esim. koneiden kuljetuksen yhteydessä (Suidman et al. 2010). Tolueenia käytetään useissa eri käyttötarkoituksissa, esim. liuottimena painoväreissä, maaleissa ja liimoissa, ja sitä vapautuu kontin ilmatilaan kuljetuksen aikana (Suidman et al. 2010). Esimerkiksi Australiassa suoritetussa tutkimuksessa, jossa tutkittiin pääasiassa Kiinasta saapuvia kuljetuskontteja (76 kpl), tolueeni oli yleisimmin havaittu aine ja sitä löydettiin 92%:sta tutkituista konteista (Safe work of Australia 2012). Kemiallisia vaaroja aiheutuu myös mikäli suuria määriä hiilimonoksidia tai hiilidioksidia vapautuu kontin

ilmatilaan. Myös matala happipitoisuus sekä suuri määrä syttymis- tai räjähdysherkkää kaasua, esim. vetyä (Fitzpatrick), aiheuttaa vaaran. Teollisuuskaasujen esiintymistä konteissa on käytännössä mahdotonta ennakoida sillä niille ei ole minkäänlaisia merkintävaatimuksia kuten konttien kaasutukseen käytettäville kaasutusaineille (Froehlich 2015).

3. Terveysvaaran arvioinnissa käytettäviä raja-arvoja

Taulukkoon 2 on koottu satamatyöhön soveltuvia, eri maiden viranomaisten työhygieniaan ja akuutin kemikaalipäästön aiheuttaman väestön terveystarvinnan arviointiin soveltamia raja-arvoja. Suomessa työperäisessä altistumisessa sovelletaan sosiaali- ja terveysministeriön (STM) määrittelemiä haitalliseksi tunnettuja pitoisuuksia (HTP-arvot). Ne on tarkoitettu työpaikan ilman puhtauden ja työntekijöiden työperäisen kemikaalialtistumisen arviointiin. HTP-arvo on arvio työntekijän hengitysilman epäpuhtauden pienimmästä pitoisuudesta, joka voi aiheuttaa terveydellistä haittaa ja siten vaarantaa työntekijän turvallisuuden tai terveyden. HTP-arvot on määritelty 8 tunnille ja/tai 15 minuutille (akuuttialtistus). HTP-arvot vahvistetaan sosiaali- ja terveysministeriön asetuksella (Sosiaali- ja terveysministeriö 2014a) ja julkaistaan määrääjain sosiaali- ja terveysministeriön julkaisussa (Sosiaali- ja terveysministeriö 2014b). Molemmat dokumentit ovat saatavissa myös internetistä.

HTP-arvoja käytetään vertailuarvoina kun arvioidaan työpaikan hengitysilman epäpuhtauksien terveydellistä merkitystä. Osa aineista saattaa imeytyä elimistöön myös ihon läpi (HTP-luettelossa huomautus iho). On huomattava, että työpaikan hengitysilman epäpuhtauksille on valtioneuvosto määrittellyt työturvallisuuslain (738/2002) nojalla sitovat raja-arvot asbestille, bentseenille, kovapuupölylle, lyijylle ja vinyylidikloridille (Sosiaali- ja terveysministeriö 2014b), joiden ylittäminen on kiellettyä tai velvoittaa työnantajan erilaisiin toimenpiteisiin.

Taulukko 1 Satamatyöhön soveltuvia, eri maiden viranomaisten työhygieniaan ja akuutin kemikaalipäästön aiheuttaman väestön terveysriskin arviointiin soveltamia raja-arvoja.

Julkaisija / Määrittelijä	Raja-arvo	Altistusaika
Työhygienisiä raja-arvoja		
Sosiaali- ja terveysministeriö (STM)	HTP (pienin haitalliseksi arvioitu pitoisuus)	8 h, 15 min
American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)	TLV (threshold limit value) TWA (time weighted average) STEL (short-term exposure limit),	8 h 8 h/day, 40 h/week 15 min
US Environmental Pollution Agency (EPA)	AEGL (acute exposure guideline, levels 1-3)	10 min, 30 min, 1 h, 4 h ja 8 h
American Industrial Hygiene Association (AIHA)	ERPG (emergency response planning guidelines, levels 1-3)	1 h
Occupational Safety & Health Administration (OSHA)	PEL (permissible exposure limit) TWA STEL TLV-C (Ceiling limit, an absolute exposure limit that should not be exceeded at any time)	8 h 15 min työpäivä
The Safe Work Australia Workplace exposure standards for airborne contaminants	TWA STEL	8 h 15 min
Health Council of the Netherlands	MAC (maximum allowable concentration)	pitkäaikainen altistus
German Ministry of Labor	MAK (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration)	pitkäaikainen altistus, 8 h/päivä, työviikko 40 h
National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)	REL (recommended exposure limit) IDLH (immediately dangerous to life and health)	30 min
Akuutin kemikaaliriskin aiheuttama väestön terveysriski		
Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions (SCAPA)	TEEL (temporary emergency exposure limit, levels 0-3)	15 min

Työterveyslaitos ohjeistaa OVA-ohjeessaan (onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet), että Suomessa työhygienisistä raja-arvoista sovelletaan ensisijaisesti HTP-arvoa (Työterveyslaitos 2014). Jos HTP-arvoa ei ole, sovelletaan TTL:n ohjeen mukaan yhdysvaltalaisen American Conference of Governmental Industrial Hygienists -järjestön (ACGIH) määrittelemää TLV-arvoa (threshold limit value). TLV-arvo on aineen enimmäispitoisuus, jolle työntekijä saa altistua, ja se on yleisesti määritelty kahdeksan tunnin altistumisajalle. TLV-arvon rinnalle on määritelty TWA-arvo (time weighted average). Se ottaa huomioon tilanteet, joissa sekä aineen pitoisuus ja altistus vaihtelee ajan funktiona. TWA kuvaa haitallisen aineen pitoisuutta, jolle työntekijä saa altistua ilman haittoja työviikon aikana (8 h/päivä, 40 h/viikko). Kahdeksan tunnin altistuksen lisäksi monille kemikaaleille on määritelty raja-arvo myös lyhytaikaisen altistuksen varalle, esim. STEL (short-term exposure limit), joka määritellään 15 minuutin altistukselle. TVL-arvot julkaistaan vuosittain. On huomattava, että TVL-arvot ovat ACGIH:n suosituksia ja ne on määritelty ohjeiksi helpottamaan terveysriskien hallintaa. Niitä ei ole tarkoitettu sitoviksi standardeiksi (OSHA 2015a).

Sen sijaan Yhdysvaltojen työsuojelun ja työterveyden viranomaislaitoksen Occupational Safety and Health Administration (OSHA) määrittelemät altistuksen raja-arvot ovat sitovia. OSHA:n viralliset altistusrajat PEL-arvot (permissible exposure limit) määrittelevät aineen suurimman sallitun altistuksen (OSHA 2015b). Osalle aineista altistusaika on määritelty ”kattopitoisuutena” (TLV-C, Ceiling Value), jossa työntekijän ei ole turvallista työskennellä hetkeäkään, osalle 8 tunnin TWA-arvona. Jos ”kattoarvon” jatkuva seuranta ei ole mahdollista, voidaan soveltaa 15 min TWA-arvoa (ei saa ylittyä työpäivän aikana).

Yhdysvaltalainen National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) julkaisee suositeltavia altistusrajoja, REL-arvoja (recommended exposure limit). NIOSH on työterveyden ja -turvallisuuden kansallinen tutkimus-, asiantuntija- ja koulutuslaitos, joka toimii eri puolilla Yhdysvaltoja ja tutkii kemikaalien työntekijöille aiheuttamia haittavaikutuksia (Riihimäki ja muut 2005). OSHA hyödyntää tätä tietoa.

Suomen lisäksi useissa Euroopan maissa on kansallisia työhygieenisiä raja-arvoja, kuten Alankomaissa MAC-arvo (maximum allowable concentration) ja Saksassa MAK-arvo (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration). MAK määrittelee aineelle suurimman sallitun pitoisuuden työpaikan ilmassa (kaasuna, höyrynä tai hiukkasmuodossa), jonka nykytiedon perusteella ei vaaranna työntekijöiden terveyttä (Paustenbach, 2011). Näissä olosuhteissa työntekijät voivat työskennellä turvallisesti toistuvasti päivittäin kahdeksan tuntia. MAK-arvot perustuvat NOAEL-arvoihin. NOAEL (no observed adverse effect level) on pitoisuus, jonka ei ole havaittu aiheuttavan merkittäviä terveysvaikutuksia (IFA 2012). Myös MAC-arvo on pitoisuus, joka nykytiedon perusteella ei vahingoita työntekijöiden eikä heidän jälkeläistensä terveyttä toistuvassakaan pitkäaikaisessa altistuksessa koko työuran aikana. Aineiden MAC arvot pohjautuvat suurelta osin AICGIhin, NIOSHin tai kansallisiin, esim. Saksassa, määriteltyihin raja-arvoihin (Paustenbach, 2011).

Australiassa The Safe Work of Australia on koonnut Internet sivulleen laajan tietopaketin Australiassa sovellettavista työturvallisuusmääräyksistä sisältäen esim. ilman kautta tapahtuvan altistuksen työhygieniset raja-arvot (Safe Work of Australia 2011).

Työhygieenisten raja-arvojen lisäksi akuutin kemikaalipäästön aiheuttaman väestön terveysriskin arviointiin on olemassa omat raja-arvonsa. Suomessa ei ole kansallisia raja-arvoja näihin tilanteisiin vaan Suomessa sovelletaan Yhdysvaltalaisia akuutin altistumisen raja-arvoja (PAC-arvoja). Näitä arvoja ovat AEGL (acute exposure guideline levels), ERPG (emergency response planning guidelines) ja TEEL (Temporary Emergency Exposure Limit) (Työterveyslaitos 2014).

AEGL-arvo on yhdysvaltalaisen Environmental Protection Agency:n (EPA) määrittelemä kemikaalin haitallinen pitoisuus hengitysilmassa (viisi eri altistumisaikaa 10 min, 30 min, 1 h, 4 h ja 8 h). Haitallista pitoisuutta määriteltäessä myös kemikaalin vaikutukselle herkät yksilöt on otettu mukaan. AEGL-järjestelmässä aineet luokitellaan väestölle aiheutuvan haitan vakavuuden mukaan kolmeen ryhmään (AEGL 1-3), ja aineen AEGL-arvo on pitoisuus, jonka yläpuolella väestölle, saattaa aiheutua:

- huomattavaa haittaa, ärsytystä tai haittavaikutuksia, joita ei voi todeta aisteilla. Vaikutukset lakkaavat altistumisen loppuessa, eivät ole palautumattomia eivätkä aiheuta vammoja (AEGL 1)
- pysyvää tai vakavaa ja pitkäaikaista terveystaitta tai oireita, jotka vähentävät kykyä suojautua altistumiselta (AEGL 2)
- hengenvaarallista terveystaitta tai kuolema (AEGL 3).

ERPG-arvot ovat yhdysvaltalaisen AIHA:n (American Industrial Hygiene Association) asettaman työryhmän määrittelemiä, ja myös ne on jaettu kolmeen eri luokkaan. ERPG-arvo kertoo suurimman pitoisuuden, jossa lähes kaikki ihmiset voivat olla tunnin ajan

- saaden enintään vähäistä, tilapäistä terveyshaittaa tai tuntien pahaa hajua (ERPG-1)
- ilman vaaraa saada palautumattomia tai muita vakavia terveyshaittoja tai oireita, jotka heikentävät kykyä suojautua altistumiselta (ERPG-2)
- ilman hengenvaaraa (ERPG-3).

TEEL-arvot ovat yhdysvaltalaisen SCAPA:n (Subcommittee on Consequence Assessment and Protective Actions) määrittelemiä suurimpia pitoisuuksia, joissa lähes kaikkien ihmisten arvioidaan voivan olla 15 minuutin ajan

- ilman merkittävää terveysriskiä (TEEL-0)
- saaden enintään vähäistä, tilapäistä terveyshaittaa tai tuntien pahaa hajua (TEEL-1)
- ilman vaaraa saada palautumattomia tai muita vakavia terveyshaittoja tai oireita, jotka heikentävät kykyä suojautua altistumiselta (TEEL-2)
- ilman hengenvaaraa (TEEL-3).

Eri aineille määritellyt ERPG- ja TEEL-arvoja ei ole esitetty tässä raportissa.

Tässä tutkimuksessa kuljetuskontin hengitysilman turvallisuuden arvioimisessa käytetään akuutin työturvallisuusvaaran raja-arvoja seuraavassa järjestyksessä:

- 1) STM: HTP 15 min
- 2) ACGIH: STEL 15 min
- 3) STM: HTP 8 h
- 4) ACGIH: STEL TWA 8 h

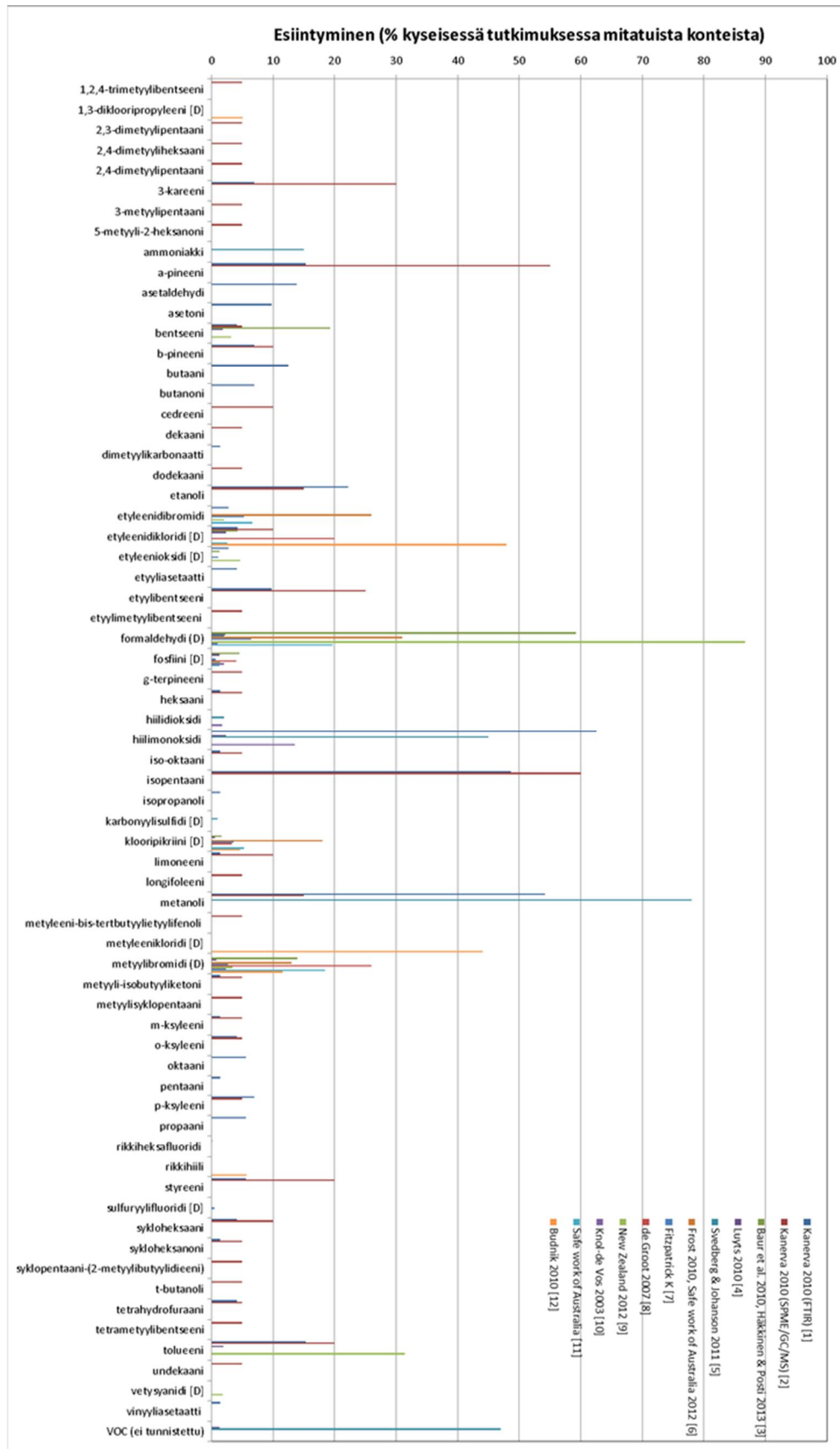
4. Kuljetuskonttien ilmatilassa havaittuja yhdisteitä

Taulukossa 3 on esitetty eri tutkimuksissa raportoituja konteissa havaittuja kaasutusaineita ja lastista vapautuvia yhdisteitä, yhteensä 80 eri yhdistettä tai kaasutuksessa käytettävää seosta. Aineet on järjestetty työhygieenisten raja-arvojen perusteella vaarallisuusjärjestykseen edellä mainittuja kriteerejä soveltaen. Aineista 16 on varsinaisia torjuntaan käytettäviä aineita ja kolmea niistä lisätään tuotteiden säilyvyyden parantamiseksi. Muut konteissa havaituista aineista ovat lähinnä lastista haihtuvia, kuljetettavien tuotteiden valmistuksessa käytettäviä teollisuuskemikaaleja tai niiden reaktiotuotteita. Kaikille kirjallisuudessa raportoiduille, konteissa havaituille aineille ei ole määritelty HTP tai ACGIH-arvoja. Kemikaalikortti, joissa HTP-arvot on esitetty, puuttuu yhteensä 19 konteissa havaituista aineista. Näille aineille ei myöskään ole määritelty ACGIH TWA- tai STEL-arvoja, eikä niille ole määritelty kansallisia raja-arvoja esim. Britanniassa (SKC database). Tietoa eri aineiden pitoisuuksista konteissa löytyi muutamista lähteestä. Esimerkkejä mitatuista pitoisuuksista lähdeviitteineen on esitetty taulukossa 3.

5. Kaasujen esiintymistiheys konteissa

Kaasujen esiintymistiheyttä konteissa tutkittiin kokoamalla tietoja niiden esiintymisestä kirjallisuudesta. Eri tutkimuksissa aineiden raportointikriteerit vaihtelivat. Yleensä eri kaasujen esiintyminen konteissa ilmoitettiin positiivisen tuloksen antaneiden konttien lukumääränä tai prosenttiosuutena tutkituista konteista tai suoritetuista kaasuanalyyseistä. Raportointikriteerinä oli usein tutkimuksen kohdealueella käytössä olevan työhygieenisen raja-arvon (esim. TWA, MAC, WES, REL) ylittyminen, mutta on myös tutkimuksia, joissa kriteerinä on aineen havaitsemisessa käytetyn mittaussuunnitelman toteamisraja riippumatta siitä, onko kyseinen aine terveydelle haitallinen havaitussa pitoisuudessa. Joissain tapauksissa raportointikriteeri vaihtelee jopa saman tutkimuksen sisällä. Erilaisten raportointikriteerien lisäksi kaasujen esiintymistiheyden hahmottamista vaikeuttaa se, että osassa tutkimuksista konttien kaasufaasin koostumus oli pyritty karakterisoimaan mahdollisimman kattavasti käyttäen useita eri analyysimenetelmiä kun taas osassa tutkimuksista oli keskitytty vain tiettyjen, etukäteen valittujen aineiden tutkimiseen. Jälkimmäinen tutkimustapa voi vääristää esiintymistiheystarkastelun tulosta korostaen etukäteen tarkasteltaviksi valittuja kaasuja. Toisaalta niiden valitseminen tutkimuksen kohteeksi osoittaa, että niillä tiedetään olevan suuri merkitys konttien turvallisuutta tarkasteltaessa.

Kokonaiskuvan saamiseksi koottiin kirjallisuudesta analyysitieto eri kaasujen esiintymisestä yhteensä 116625 kontista ja/tai kaasumittauksesta. Tutkittujen konttien lukumäärä eri tutkimuksissa vaihteli muutamasta kymmenestä (esim. Kanerva 2010, SPME-GC-MS-analyysijä 20 kpl) kontista kymmeneen tuhansiin (Fitzpatrick K, 45826 konttia). Kuvassa 1 positiiviset kaasuhavainnot on esitetty prosentteina kyseisessä tutkimuksessa tutkituista konteista tai tehdyistä kaasuanalyyseistä. Kuvan data, raportointikriteerit ja mitattujen konttien tai kaasuanalyysien lukumäärä (n) on esitetty taulukoituna liitteessä 2.



Kuva 1

Kooste 12:ssa eri tutkimuksessa havaituista kaasuisista prosenteina kyseisessä tutkimuksessa tutkituista kuljetuskonteissa tai suoritetuista kaasumittauksista aakkosjärjestyksessä. Eri tutkimuksissa mitattujen konttien ja/tai kaasumittauksien kokonaismäärä oli 116625.

Kuvassa 1 aineet, joita on toistuvasti havaittu kuljetuskonteista tehdyistä mittauksista erottuvat kuvassa sekä pylväiden lukumäärän (havaittu useassa eri tutkimuksessa) että pylvään korkeuden (havaintojen määrä tutkimuksen sisällä) perusteella. Formaldehydiä, metanolia, hiilimonoksidia, isopentaania ja α -pineeniä oli eri tutkimuksissa (Kanerva 2010, Baur et al. 2010, Svedberg & Johanson 2011, New Zealand 2012) raportoitu yli 50 %:ssa kyseisistä tutkituista konteissa. Formaldehydihavaintoja on tehty yleisesti yli puolessa tässä referoiduista tutkimuksista. Budnik havaitsi tutkimuksessaan etyleenidikloridia ja metyleenikloridia yli 40 %:ssa tutkituista konteista (Budnik 2010). Etyleenidikloridia oli havaittu yleisesti myös muissa tässä referoiduissa tutkimuksissa, mutta niissä sen esiintymistiheys konteissa on vaihdellut muutamasta prosentista 20 %:iin. Metyleenikloridia ei muissa tutkimuksissa mainittu. Formaldehydin ja etyleenidikloridin lisäksi myös muita kaasutusaineita oli löydetty toistuvasti konteista. Melkein kaikissa tutkimuksissa (9 kpl) oli tehty metyylibromidihavaintoja. De Groot 2007 tutkimuksessa jopa 26 % tutkituista konteista (n=277) sisälsi metyylibromidia. Muissa tutkimuksissa metyylibromidia sisältäneiden konttien määrä on ollut pienempi. Klooripikriiniä oli havaittu kahdeksassa ja fosfiinia seitsemässä tutkimuksessa. Fosfiinia havaittiin eri tutkimuksissa vain muutamissa prosentissa tutkituista konteista, mutta jopa lähes 20 % klooripikriinihavaintoja on raportoitu (Frost 2010, lähde: Safe Work of Australia 2012). Muista kaasutusaineista etyleenioksidia oli havaittu neljässä tutkimuksessa, sulfuryylifluoridia ja vetysyanidia kahdessa ja karbonyylisulfidia vain yhdessä tutkimuksessa. Yleisistä teollisuuskaasuista toluenia on havaittu neljässä tutkimuksessa, yhdessä niistä jopa yli 30 % tutkituista konteista. Myös bentseeniä on havaittu toistuvasti.

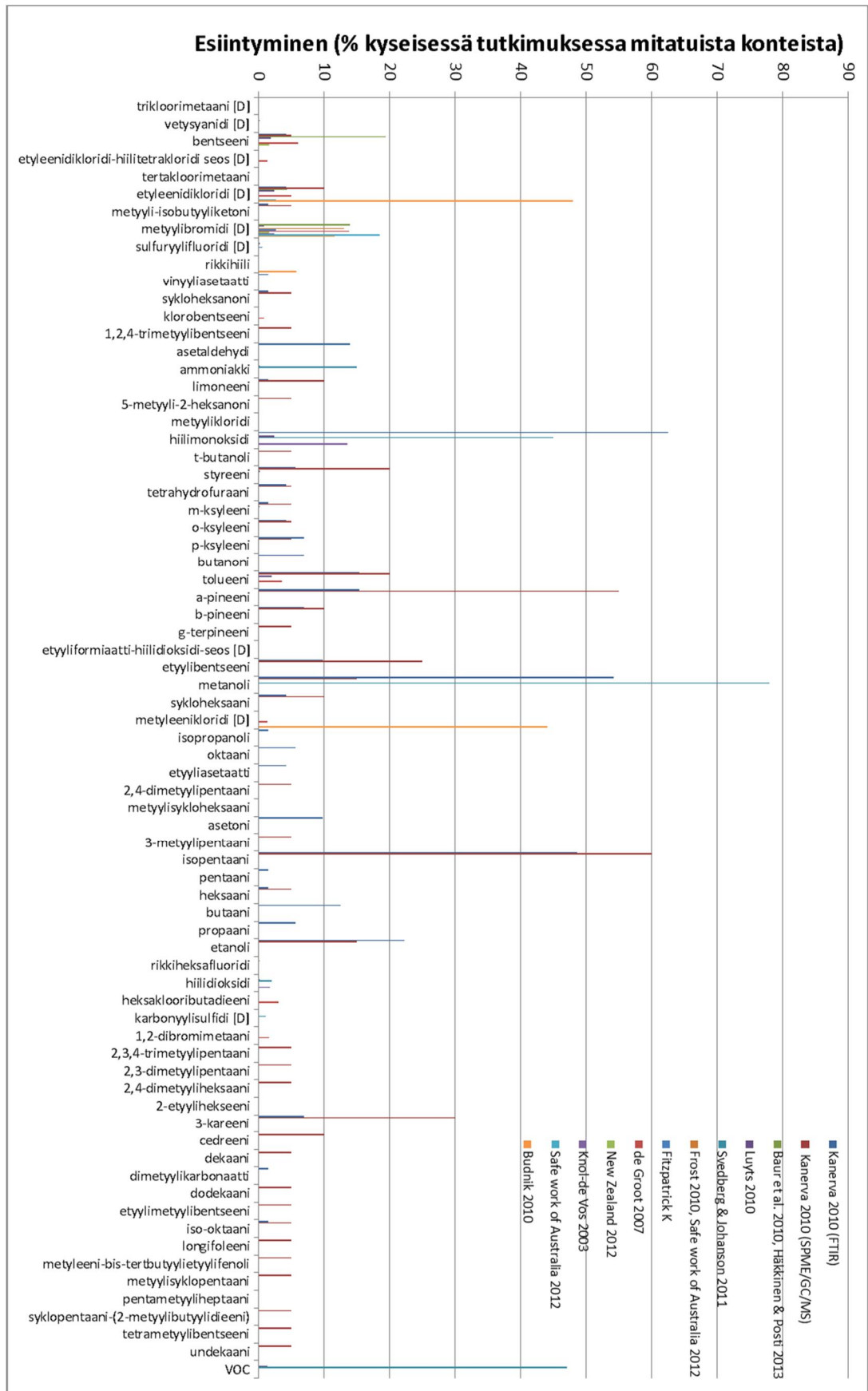
6. Kemikaalien tärkeysjärjestys haitallisuuden ja esiintyvyyden perusteella

Työntekijää koskeva kemikaalin aiheuttama riski syntyy vaaran vakavuuden ja aineelle altistumisen myötä, joten riskin arvioimiseksi nämä pitäisi pystyä yhdistämään. Kemikaalin aiheuttaman vaaran vakavuus, kemikaalin akuutti ja/tai krooninen myrkyllisyys, on usein tiedossa. Niitä kuvaavat kyseiselle aineelle asetetut työhygieeniset raja-arvot. Sen sijaan työntekijöiden mahdollisuutta altistua konttien sisältämille vaarallisille aineelle on vaikeampi arvioida.

Työntekijöiden altistumista konttien haitallisille aineille on käsitelty monissa tutkimuksissa (esim. Baur et al. 2010, Baur et al. 2014, Heikkilä A 2015, New Zeland Custom 2012, Peisser et al. 2012, Safe Work of Australia 2012), mutta kokonaiskuvan muodostaminen siitä, mitkä aineet aiheuttavat suurimman riskin työntekijöiden turvallisuudelle ja joiden rutiininomainen säännöllinen analysointi olisi siten kiireellisintä työturvallisuuden varmistamiseksi, on vaikeaa. Työntekijöiden altistumisriskiin vaikuttavat monet erilaiset seikat, mm. työtavat, mutta karkealla tasolla työntekijöiden mahdollisuutta altistua kuljetuskonttien kemikaaleille voidaan arvioida sen perusteella, kuinka usein kontit sisältävät vaarallisia aineita.

Kuvassa 2 on esitetty eri tutkimuksissa konteista analysoidut yhdisteet vaarallisuusjärjestyksessä siten, että työhygieenisten arvojen (HTP15 min, STEL 15 min, HTP 8h, TWA 8h) perusteella terveydelle vaarallisimmat aineet ovat kuvan yläosassa. Aineista eri tutkimuksissa tehtyjen havaintojen määrä on esitetty prosentteina tutkituista konteista ja/tai suoritetuista kaasumittauksista, kuten kuvassa 1. Yleisimmin esiintyvät aineet havaitaan "tihentyminä" (aine havaittu useissa eri tutkimuksissa) tai pitkänä pylväänä (aine on havaittu useita kertoja samassa tutkimuksessa).

Kuvasta 2 nähdään, että suurin osa kaasutusaineista on ryhmittynyt kuvan yläosaan, jonne työhygieenisten arvojen perusteella vaarallisimmat aineet sijoittuvat. Teollisuuskaasuista työhygieenisten arvojen perusteella vaarallisimmat (etyleenidibromidi, bentseeni ja metyyliisobutyliketoni) sijoittuvat kaasutusaineiden joukkoon.



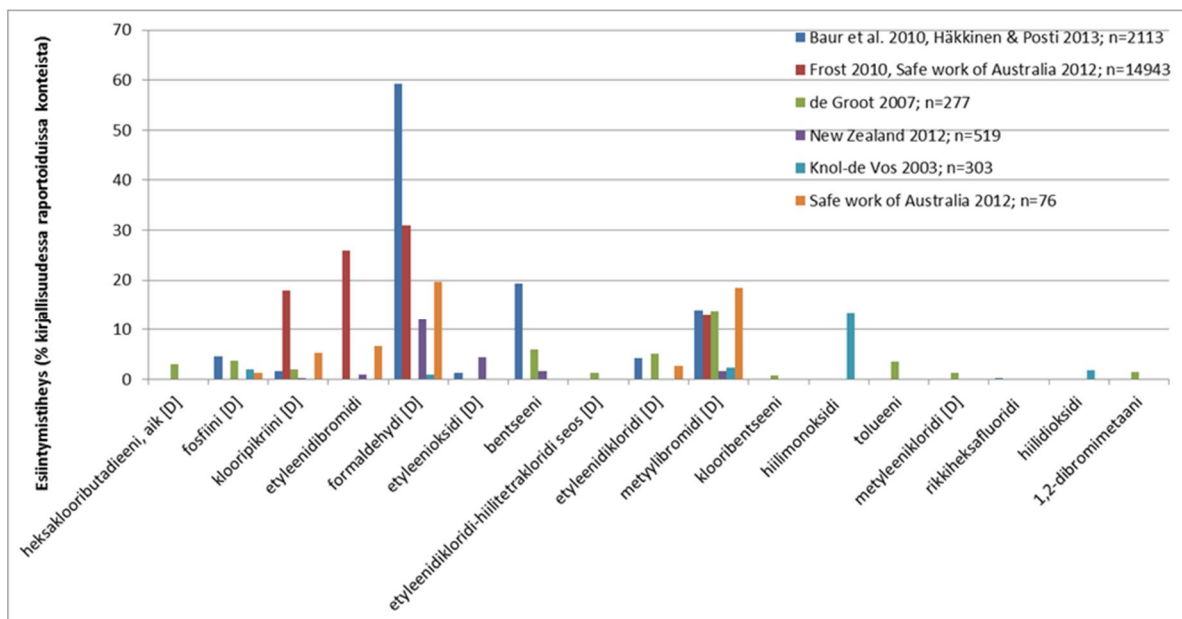
Kuva 2

Tarkastelluissa tutkimuksissa raportoidut, konteista mitatut yhdisteet (72 kpl) vaarallisuusjärjestyksessä työhygieenisten raja-arvojen perusteella (vaarallisuus pienenee alaspäin) yhdistettynä aineen esiintymiseen (% kyseisessä tutkimuksessa raportoiduista konteista ja/tai suoritetuista kaasumittauksista).

Kuvan 2 vaarallisuusjärjestyksen ja aineiden esiintymisestä kertovien tietojen perusteella olisi tärkeää pystyä mittaamaan luotettavasti fosfiinin, klooripikriinin, etyleenidibromidin, formaldehydin, etyleenioksidin, bentseenin, etyleenidikloridin ja metyylibromidin pitoisuudet konteista. 1,3-diklooripropyleeniä, joka työhygieenisten arvojen perusteella on näistä vaarallisin, oli havaittu vain yhdessä tutkimuksessa, samoin kuin heksaklooributadieeniä, vetysyanidia, karbonyylisulfidia ja etyleenidikloridin ja hiilitetrakloridin seosta. Nämä kuten myös vain kahdessa tutkimuksessa todetut metyyli-isobutyylimketoni ja sulfuryylifluoridi, voidaan ehkä tässä vaiheessa jättää vähemmälle huomiolle, mutta niiden esiintymistä tulee seurata esim. kansainvälisistä julkaisuista ja arvioida mittaustarve myöhemmin uudelleen. Esiintymistiheyden ja vaarallisuuden perusteella mitattavien aineiden joukkoon tulisi kuulua myös hiilimonoksidi, tolueni, alfa-pineeni, etylibentseeni, metanoli, metyleenidikloridi ja isopentaani.

Johtopäätöksiä tehtäessä on huomattava, että kuvan 2 tarkastelu perustuu tässä työssä referoituihin tutkimuksiin, joissa on esitetty analyysitieto yhteensä 116625 kontista ja/tai kaasumittauksesta. Aineisto sinänsä on varsin laaja, mutta tutkimuksissa ei havaittu esimerkiksi kaikkia kaasutukseen käytettäviä aineita, kuten etyyliformiaatti-hiilidioksidiseos, trikloorimetaani ja metyyli-isosyanaatti, joita voi esiintyä konteissa. Myös yleisesti käytettäviä teollisuuskemikaaleja, kuten metyylikloridi, metyyliisokloheksaani, pentametyyliheptaani, tetrakloorimetaani, ei havaittu vaikka niiden esiintymisestä konteissa on raportoitu muissa tutkimuksissa (ilman tarkempaa esiintymistiheystietoa). Eri tutkimuksissa käytettyjen mitta-laitteiden suorituskyky ja herkkyys vaikuttavat myös aineistoon. Lisäksi esiintymistiheystietoa voi vääristää se, että osassa tutkimuksista oli keskitytty vain tiettyjen, ennalta valittujen aineiden mittaamiseen. Myös raportointikriteerit eri tutkimuksissa olivat erilaiset.

Referoiduista tutkimuksista kuudessa raportointikriteerinä oli valitun työhygieenisen rajan ylittyminen. Näissä tutkimuksissa havaittiin yhteensä 17 ainetta, joiden määrä kontin ilmatilassa ylitti kriteerinä käytetyn työhygieenisen raja-arvon (kuva 3). Näiden aineiden sisällyttäminen säännöllisesti analysoitavien aineiden joukkoon on erittäin perusteltua, vaikka osalla aineista työhygieenisen arvon ylittyminen havaittiin vain satunnaisesti, kuten klooribentseeni (0,75 %) ja rikkifluoridi (0,1%) tutkituissa konteissa. Kuvan 3 tiedot on esitetty taulukkomuodossa liitteessä 3.



Kuva 3 Yhdisteet, joiden kontista mitattu pitoisuus ylitti työhygieenisen raja-arvon. Kuudessa eri tutkimuksessa tutkittujen konttien/tehtyjen kaasuanalyyysien kokonaisuus 18231 kpl. Aineiden vaarallisuus työhygieenisten raja-arvojen perusteella pienenee vasemmalta oikealle.

Kaikissa kuudessa tutkimuksissa havaittiin metyylibromidia yli työhygieenisen raja-arvon. Neljässä tutkimuksessa sen määrä ylitti asetetun raja-arvon n. 15 % tutkituista konteissa. Seuraavaksi yleisimpiä kaasutusainieta, joita havaittiin yli työhygieenisen rajan, olivat formaldehydi ja klooripikriini. Näitä molempia havaittiin viidessä tutkimuksessa kuudesta. Formaldehydi oli yleisempi ja tyypillisesti sitä havaittiin haitallisissa pitoisuuksissa n. 10 – 30 % prosentissa tutkituista konteista, yhdessä tutkimuksessa jopa lähes 60 %:ssa tutkituista konteista (Baur et al. 2010). Klooripikriiniä esiintyi haitallisissa pitoisuuksissa tyypillisesti muutamissa prosenteissa konteista, lukuun ottamatta Australiassa tehtyä tutkimusta, jossa sitä havaittiin 18 %:ssa tutkituista konteista.

Fosfiinin määrä yli työhygieenisen raja-arvon n. 2 - 5 %:ssa kontteja neljässä tutkimuksessa. Bentseeniä ja etyleenidibromidia havaittiin haitallisissa pitoisuuksissa kolmessa eri tutkimuksessa. Yhdessä tutkimuksessa (Baur et al. 2010) bentseeniä esiintyi lähes 20 %:ssa tutkituista näytteistä. Australiassa tehdyssä tutkimuksessa etyleenidibromidin määrä ylitti raja-arvon yli 30 % konteista. Haitallisia etyleenidikloridipitoisuuksia havaittiin kolmessa tutkimuksessa n. 3 - 5 % konteista, ja haitallisista etyleenioksidimääristä kahdessa tutkimuksessa.

Työhygieeniset raja-arvot ylittäviä hiilimonoksidipitoisuuksia oli raportoitu vain yhdessä tutkimuksessa, mutta siinä häkää löydettiin 13,5 % tutkituista konteista (n=303). Myös etyleenidikloridi-hiilitetrakloridi-seoksen, heksaklooributadieenin, klooribentseenin tolueenin, metyleenikloridin, rikkifluoridin, hiilidioksidin ja 1,2-dibromimetaani esiintyminen haitallisissa pitoisuuksissa oli harvinaisempaa (raportoitu vain yhdessä tutkimuksessa) prosentiosuuk-sien vaihdella 0,1 – 3,5 %. Tolueenihavaintojen pieni määrä aineistossa yllättää, sillä monissa tutkimuksissa se oli nostettu merkittäväksi, lastista vapautuvaksi teollisuuskemi-kaaliksi (Safe Work of Australia 2012).

Tämä raportointitapa, jossa vain työhygieenisen arvon ylittävät pitoisuudet raportoidaan, antaa selvemmän kuvan työntekijän kannalta kriittisimmistä aineista kuin tutkimukset, joissa on raportoitu kaikki menetelmän toteamisrajan ylittävät mittaustulokset. Tarkastelun tuloksena tiedetään, että seuraavia aineita on havaittu konteissa pitoisuuksissa jotka voivat vaarantaa työntekijän terveyden: heksaklooributadieeni, fosfiini, klooripikriini, etyleenidi-bromidi, formaldehydi, etyleenioksidi, bentseeni, etyleenidikloridi-hiilitetrakloridi seos, etyleenidikloridi, metyylibromidi, klooribentseeni, hiilimonoksidi, tolueeni, metyleenikloridi, rikki-fluoridi, hiilidioksidi ja 1,2-dibromimetaani.

Koko aineistoa (yht. 116625 konttia) tarkasteltaessa edellä mainituista työhygieenisen arvon ylittäneestä 17 aineesta nousi esille yhteensä 11 ainetta: fosfiini, klooripikriini, etyleeni-dibromidi, formaldehydi, etyleenioksidi, bentseeni, etyleenidikloridi, metyylibromidi, hiili-monoksidi, tolueeni ja metyleenidikloridi. Vaarallisuuden perusteella myös heksakloori-butadieeni etyleenidikloridin ja hiilitetrakloridin seos nousivat tarkastelussa esiin, mutta harvojen esiintymishavaintojen perusteella ajateltiin, että niiden suositteluun säännöl-lisesti seurattavien aineiden joukkoon ei ollut perusteltua. Koko aineistoa tarkasteltaessa neljä ainetta ei tullut esille; klooribentseeni, rikkifluoridi, hiilidioksidi ja 1,2-dibromimetaani. Näitä oli havaittu hyvin harvoin konteista tehdyissä mittauksissa (kuva 2 ja liite 3). Sen sijaan tarkasteltaessa koko aineistoa aineiden vaarallisuuden ja esiintymistiheyden perusteella α -pineeni, etyylibentseeni, metanoli ja isopentaani nousivat esille. Näitä ei oltu havaittu pitoisuuksissa, jotka ylittävät työhygieeniset rajat, tai pitoisuustieto puuttui (taulukko 3).

7. Konteissa esiintyvien kemikaalien työhygieenisiä raja-arvoja tavararyhmittäin

Taulukossa 4 on esimerkki siitä, mitä eri aineita konteissa on havaittu konttien sisällön (CN numero) mukaan (Kanerva 2010). Usein myös kontista mitatun aineen alkuperä jää epäselväksi (tuote, pakkausmateriaalit, kontin pinnat, kontaminaatio). Tavarakohtaisesti niiden haihtuvien aineiden ennustaminen on näin pienellä otoksella epävarmaa. Lisäksi eri tuotteiden valmistuksessa käytettäviä kemikaaleja voidaan vaihtaa toisiinsa korvaaviin kemikaaleihin, joten tämäntyyppisen tarkastelun perusteella kontin ilmatilaan haihtuvia yhdisteitä tai niiden pitoisuuksia ei voida päätellä, eikä varsinkaan pois sulkea vaarallisten aineiden esiintymistä kontissa.

Taulukko 4 Konteista mitattuja aineita, joille määritetty työhygieeninen raja-arvo, konttien sisällön (CN numeron) mukaan luokiteltuna.

CN - nimike	Tavaran laatu	Yhdiste	CN - nimike	Tavaran laatu	Yhdiste
8507	akut	fosfiini	4421	puulelut	1,2,4-trimetyylibentseeni
		hiilidioksidi			etyylibentseeni
		hiilimonoksidi			etyylimetyylibentseeni
0805 10	appelsiinit	α-pineeni			hiilimonoksidi
		hiilidioksidi			isopentaani
		3-kareeni			metanoli
		γ-terpineeni			o-, m ja p-ksyleeni
		syklopentaani-(2-metyyli-butyliidieeni)			tetrametyylibentseeni
8703	autot	etyleenioksidi			tolueeni
85	elektroniikka	3-kareeni	4011	renkaat	5-metyyli-2-heksanoni
		α-pineeni			etanoli
		etyylibentseeni			isopentaani
		fosfiini			isopropanoli
		isopentaani			metanoli
		limoneeni			metyyli-isobutyylketoni
		metyyleeni-bis-tertbuetylietyylifenoli	90	sairaalaravikkeet	etyleenioksidi
		p-ksyleeni		sekatavara	1,2-dikloorietaani
		styreeni			2,3-trimetyleeninorbornaani
		tolueeni			2-etyylihekseni
		VOC			α-pineeni
8428 10	hissin ovet	VOC			hiilimonoksidi
94	huonekalut	metanoli			isopentaani
3604 10 00	ilotulitteet	bentseeni			metanoli
		cedreeni			styreeni
		metyylisykloheksaani			sykloheksaani
		tolueeni			t-butanoli
9505	joulukassit	tolueeni			VOC
64	kengät	bentseeni			etyylibentseeni
		tolueeni		teknologiatuotteet	isopentaani
69	keramiikkaa	fosfiini	2103 20 00	tomaattimurska	pentaani
49	kirjat	bentseeni	2204	viinit	3-kareeni
		hiilimonoksidi			α-pineeni
85	koneet, laitteet	α-pineeni			asetaldehydi
		isopentaani			β-pineeni
71	koristekivet	hiilimonoksidi			dekaani
8703 10	lumikelkat	2,3,4-trimetyylipentaani			dodekaani
		2,3-dimetyylipentaani			etanoli
		2,4-dimetyyliheksaani			limoneeni
		2,4-dimetyylipentaani			longifoleeni
		α-pineeni			pentametyyliheptaani
		iso-oktaani			undekaani
		tolueeni			VOC
3003	lääkkeet	3-kareeni	2204	viskit	3-kareeni
		tetrahydrofuraani	2208 30	viskit	α-pineeni
32	maalit	asetaldehydi	3403	voiteluaineet	3-kareeni
		hiilimonoksidi			3-metyylipentaani
48	paperirullat	hiilimonoksidi			α-pineeni
		rikkihappo			heksaani
					isopentaani
					limoneeni
					metyylisyklopentaani
					sykloheksaani

8. Johtopäätökset

Vaarallisuuden ja esiintymistiheyden perusteella havaitaan, että on erittäin tärkeää pystyä mittaamaan luotettavasti ainakin fosfiinin, klooripikriinin, etyleenidibromidin, formaldehydin, etyleenioksidin, bentseenin, etyleenidikloridin ja metyylibromidin pitoisuudet. Työhygieenisten raja-arvojen ylittymisen vuoksi mitattavien aineiden joukkoon tulisi kuulua myös hiilimonoksidi, heksaklooributadieeni, tolueeni, metyleenikloridi, rikkifluoridi, hiilidioksidi ja 1,2-dibromimetaani, klooribentseeni, etyleenidikloridi-hiilitetrakloridi-seos.

Vaaran vakavuus tunnetaan työhygieenisten arvojen perusteella, mutta vaaran yleisyyttä ainekohtaisesti ei kirjallisuudessa raportoitujen esiintymistietojen perusteella voi arvioida luotettavasti. Esiintymistiheysaineisto sinänsä on varsin laaja (analyysitieto yht. 116625 kontista ja/tai kaasumittauksesta), mutta erot eri tutkimuksissa käytetyissä raportointikriteereissä ja mittalaitteiden suorituskyvyissä ja herkkyyksissä vaikuttavat aineistoon. Tämä tulee esiin mm. siinä, että referoiduissa tutkimuksissa ei havaittu kaikkia tunnettuja, käytössä olevia kaasutusaineita eikä tiettyjä teollisuuskemikaaleja. Esiintymistiheystietoa voi vääristää myös se, että osassa tutkimuksista on keskitytty vain tiettyjen, ennalta valittujen aineiden mittaamiseen. On myös muistettava, että vain pieni osa konteista tutkitaan kemiallisesti.

Kansainvälisten sopimusten ja menettelyohjeiden mukaan tietoisesti lisättyjen kaasutusaineiden käytöstä tulee varoittaa, mutta myös lastista haihtuvat teollisuuskemikaalit voivat aiheuttaa riskin konteissa työskenteleville. Tällä hetkellä tavararyhmitäin olevaa mittaustietoa on vain vähän, joten konttien riskiryhmitely tavararyhmien mukaan ei ole luotettavaa. Tavaryhmittäin tehtävän tarkastelun luotettavuutta heikentää mahdolliset muutokset lastin valmistusaineissa tai tuotantoprosesseissa, jotka vaikuttavat lastista kuljetuksen aikana vapautuviin aineisiin ja niiden pitoisuuksiin konteissa.

Lähdeviitteet

Baur X, Horneland A-M, Fischer A, Stahlmann R, Budnik L T, (2014). How to handle import containers safely. Int Marit Health 2014; 65, 3: 142–157. DOI: 10.5603/IMH.2014.0029

Baur X, Poschadel B, Budnik L T (2010). High frequency of fumigants and other toxic gases in imported freight containers – an underestimated occupational and community health risk. Occup Environ Med 2010;67:207-212. Doi: 10.1136/oem.2008.043893

Budnik L T, Fahrenholtz S, Kloth S, Baur X (2010). Halogenated hydrocarbon pesticides and other volatile organic contaminants provide analytical challenges in global trading. J. Environ. Monit., 2010,12, 936-942

Cummings termite and pest control. Space fumigation. Commercial advertisement. Fountain Hills, Arizona, USA. Viitattu 4.5.2015: <http://www.cummingspestcontrol.com/services/space-fumigation/>

de Groot G.M. (2007) Trend analysis of harmful gases in shipping containers (summary). RIVM (National Institute for Public Health and the Environment) Letter report 20070190 IMD gmdg. Viitattu 7.5.2015: <http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/13396/1/609321002.pdf>

Euroopan komissio (1997). Euroopan kemiallisten aineiden tulliluettelo. Opas kemiallisten aineiden luokitteluksi yhdistetyssä nimikkeistössä. Osa II. ISBN 92-828-0664-2

Fitzpatrick K Inspecting Cargo in Containers with Safety, Brisbane 6th May. Viitattu 18.3.2015: https://www.eiseverywhere.com/file_uploads/e8c25dab952a246f11e3206d51721056_D2TT3KenFitzpatrick.pdf

Froehlich, H-P. BGHW Berufsgenossenschaft Handel und Warendistribution. OSH WIKI. European Agency for Safety and Health at Work. 2015. Viitattu 25.3.2015: http://oshwiki.eu/wiki/Cargo_Containers

Frost (2010). Safety in Sea Container Examination - The Australian Experience. WCO Technology and Innovation Forum. Cairo, Egypt: World Customs Organization.

Heikkilä A. Gas analysis improves container safety. Port Technology International. Viitattu 24.5.2015: www.porttechnology.org

HSDB Hazardous Substances Data Bank. Viitattu 25.6.2015: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2>

Häkkinen J, Posti A (2013) Tuontikonttien desifointi kaasuttamalla – terveysriski logistiikkaketjun työntekijöille. Turun Yliopiston Merenkulkualan koulutus- ja tutkimuskeskuksen julkaisuja B193. Turku 2013, s. 32

IARC 2006. International Agency for Research on Cancer. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 2006.

IFA 2012. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Limit values Germany - MAK. Viitattu 25.5.2015: [http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Internationale-Grenzwerte-f%C3%BCr-chemische-Substanzen-limit-values-for-chemical-agents/Limit-Values-Germany-\(DFG\)/index-2.jsp](http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Internationale-Grenzwerte-f%C3%BCr-chemische-Substanzen-limit-values-for-chemical-agents/Limit-Values-Germany-(DFG)/index-2.jsp)

Kanerva H. Kaupallisten mobiiliteknikoiden soveltavuudesta joidenkin myrkyllisten kaasutusaineiden ja VOC-yhdisteiden analysointiin rahtikonteista. Pro Gradu –tutkielma. Orgaanisen kemian laboratorio, Kemian laitos, Helsingin yliopisto. 31.5.2010.

Kansainväliset kemikaalikortit (International Chemical Safety Cards, ICSCs). TTL:n hakukone. Viitattu 11.3.2015:

<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/index.php?searchfield=&querymethod=CAS&formsubmitbasc=Hae>

Kesko, 2015. Suullinen tiedonanto.

New Zealand 2012. Report on the outcomes of the fumicant risk study. New Zealand Customs Service, May 2012.

NIOSH 1986. Methylene chloride. DHHS (NOISH) Publication No. 86-114, April 1986. Viitattu 4.5.2015: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/86-114/>

OSHA 2015a. Occupational Safety & Health Administration. Important Note Regarding the ACGIH TLV. Viitattu 3.2.2015: <https://www.osha.gov/dsg/annotated-pels/note.html>

OSHA 2015b. Regulatory exposure limits (PELs). 29CFR 1910.1000, Table Z-1. e-CRF. Accessed 3.2.2015: http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=60def7df109d059fbf501b0f70a7fb26&node=se29.6.1910_11000&rgn=div8

Paustenbach, D. J (2011). Occupational Exposure Limits. ILO Encyclopaedia of occupational health and safety. Viitattu 25.5.2015: <http://www.ilo.org/iloenc/part-iv/occupational-hygiene/item/575-occupational-exposure-limits>.

Peisser A M, Budnik L T, Baur X (2012) Health effects due to fumigated freight containers and goods: how to detect, how to act. Int Marit Health 2012; 63, 3: 133–139. ISSN 1641-9251.

Randi Nørgaard Fløe, Jørgen Riis Jepsen, Balázs Ádám (2014). Pedersen Regulation and practice of workers' protection from chemical exposures during container handling. Journal of Occupational Medicine and Toxicology 2014, 9:33 doi:10.1186/s12995-014-0033-6

Riihimäki V, Isotalo L, Jauhiainen M, Kemiläinen B, Laamanen I, Luotamo M, Riala R, Zitting A. Kemikaaliturvallisuuden tietolähteet. Työterveyslaitos, Helsinki 2005, 151 s. Viitattu 3.2.2015:

http://www.ttl.fi/fi/verkkokirjat/Documents/Kemikaaliturvallisuuden_tiedonl%C3%A4hteet.pdf

Safe Work of Australia 2011. Workplace exposure standards for airborne contaminants, 22 December 2011, 40 s. Viitattu 12.3.2015:

http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/639/Workplace_Exposure_Standards_for_Airborne_Contaminants.pdf

Safe Work of Australia 2012. Hazard Surveillance: Residual Chemicals in Shipping Containers. December 2012, p. 101. Viitattu 17.3.2015:

<http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/750/Hazard-Surveillance-Residual-Chemicals-Shipping-Containers.pdf>

Sigma-Aldrich 2013, Käyttöturvallisuustiedote, Carbonyl sulfide, , Versio 5.1 Muutettu viimeksi 30.04.2013. Viitattu 12.3.2015:

<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=295124&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D463-58-1%26interface%3DCAS+No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Dfi%26region%3DFI%26focus%3Dproduct>

Sigma-Aldrich 2014, Käyttöturvallisuustiedote, Ethyl formate, Versio 5.1 Muutettu viimeksi 15.10.2014. Viitattu 11.3.2015:

<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=112682&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D109-94-4%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Dfi%26region%3DFI%26focus%3Dproduct>

SKC database. SKC Specialists in Air Sampling Technologies. Viitattu 25.5.2015:

<http://www.skcltd.com/index.php/knowledge-library/hazards/?id=8054>

Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö (2014b) HTP-arvot 2014. Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet.

Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön julkaisuja 2014:2. Helsinki 2014. 97 s. Viitattu 5.12.2014:

http://www.stm.fi/c/document_library/get_file?folderId=9882186&name=DLFE-30018.pdf

Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö (2014a). Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus 268/2014,

Taulukko haitallisiksi tunnetuista pitoisuuksista (HTP2014 lista), 1.4.2014. Viitattu 3.2.2015: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140268>

Suidman D (ed.), Houweling F, Bonewit J. 2010 Handbook Toxic Gases and Vapours in Cargo. NT Publishers B.V., Netherlands, p.143.

Svedberg U and Johanson G (2011), Results and reflections from measurements of import containers in Sweden. Part 1, pp. 189-190, in ZFAM Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin. Jahresbericht 2011. p. 209. Viitattu 18.3.2015:

http://www.uke.de/institute/arbeitsmedizin/downloads/universitaetsprofessur-arbeitsmedizin/ZfAM_JB_2011.pdf

Svedberg U and Johanson G (2013). Work Inside Ocean Freight Containers—Personal Exposure to Off-Gassing Chemicals. Ann Occup Hyg. 2013 Nov; 57(9): 1128–1137. Viitattu 18.3.2015: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3820301/>

Työterveyslaitos (2014). OVA-ohjeet: Käyttäjän opas. Viitattu 3.2.2015:

<http://www.ttl.fi/ova/kaytop.html>

Työterveyslaitos (2015) Kansainväliset kemikaalikortit. Tietokanta. Viitattu 24.6.2015:

<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/>

VAPORMATE™ manual for fumigation. The Linde Group. Viitattu 11.3.2015:

http://cropscience.linde-gas.com/internet.lg.cropprotection.global/en/images/Vapormate_Application_guide903_119147.pdf

LIITE 1 Metyylibromidin kansainvälinen kemikaalikortti (TTL 2009).

METYYLIBROMIDI		ICSC: 0109	
Marraskuu 2009			
Bromimetaani Monobromimetaani (kaasupullo)			
CAS #	74-83-9	CH ₃ Br	
RTECS #	PA4900000	Molekyyli massa: 94.9	
YK #	1062		
Indeksi #	602-002-00-2		 
VAARAT / ALTISTUMISTAPA	VÄLITTÖMÄT VAARAT / OIREET	TURVATOIMET	SAMMUTUS / ENSIAPU
PALO	Palavaa tietyissä olosuhteissa. Palossa vapautuu ärsyttäviä tai myrkyllisiä huuruja (tai kaasuja).	Ei avotulta. Ei saa päästä kosketuksiin alumiinin, sinkin, magnesiumin eikä puhtaan hapen kanssa.	Sulje vuoto; jos se on mahdotonta eikä palamisesta ole ympäristölle vaaraa, anna palaa; muussa tapauksessa käytä sammutusainetta: sopivaa sammutusainetta.
RÄJÄHDYS	Palo- ja räjähdysvaara alumiinin, sinkin, magnesiumin tai hapen kanssa.		Tulipalotilanteessa: jäähtyä kaasusäiliötä vesisuihkuilla.
ALTISTUMISTAPA		NOUDATA VAROVAISUUTTA!	OTA KAIKISSA TAPAUKSISSA YHTEYS LÄÄKÄRIIN! FIRST AID: USE PERSONAL PROTECTION
Hengitystiet	Yskä. Kurkkukipu. Huimaus. Päänsärky. Vatsakipu. Oksentelu. Heikkous. Hengenahdistus. Sekavuus. Kouristuksia. Oireet voivat ilmetä vasta altistumisen päätyttyä (ks. Huomautukset).	Ilmanvaihto, paikallispoisto tai hengityksensuojain.	Raitis ilma, lepo. Puoli-istuva asento. Tekohengitystä voidaan tarvita. Toimita välittömästi lääkärin hoitoon.

Iho	VOI IMEYTYÄ! Polttava tunne. Punoitus. Rakkuloita. Kipu. NESTEKOSKETUS: PALELTUMA. (Lisäksi ks. Hengitystiet).	Kylmänsuojakäsineet. Suojavaatetus.	Huuhtele iho runsaalla vedellä tai suihkulla. PALELTUMAAN: huuhtele runsaalla vedellä, ÄLÄ riisu vaatteita. Toimita välittömästi lääkärin hoitoon.
Silmät	Punoitus. Kipu. Sumentunut näkö. Ohimenevä sokeutuminen.	Naamiomalliset suojalasit , Kasvojen suojain tai silmiensuojain yhdistettynä hengityksensuojaimen.	Huuhtele runsaalla vedellä (poista piilolinssit mikäli mahdollista). Toimita välittömästi lääkärin hoitoon.
Nieleminen			

TOIMINTA VUODON SATTUESSA
PAKKAUS & MERKINNÄT

Eristä vaara-alue! Kysy asiantuntijalta neuvoja! Henkilönsuojaimet: täydellinen suojavaatetus, paineilmahengityslaitte. Tuuleta. Ei suoraa vesisuihkua nesteeseen.

EU-luokitus
 Varoitusmerkki: T, N
 R: 23/25-36/37/38-48/20-50-59-68
 S: (1/2-)-15-27-36/39-38-45-59-61
YK-luokitus
 YK-vaaraluokka: 2.3

OHJEITA ONNETTOMUUDEN VARALTA
VARASTOINTI

NFPA-vaararuudukko: H3; F1; R0;

Paloturvallinen tila, jos sisällä rakennuksessa. Erillään voimakkaista hapettimista, alumiinista ja säiliöistä, jotka sisältävät hapetta. Viileä. Ilmanvaihto lattiatasosta.

IPCS
 International
 Programme
 on
 Chemical
 Safety



Valmisteltu Kansainvälisen kemikaaliturvallisuusohjelman ja Euroopan unionin yhteistyönä © IPCS, CEC 2009 (suomennos 2011, © TTL)

**KATSO TÄRKEÄÄ
 TIETOA VIIMEISELTÄ
 SIVULTA**

TÄRKEÄÄ TIETOA
OLOMUOTO, VÄRI, HAJU:

HAJUTON JA VÄRITÖN, PURISTETTU, NESTEYTETTY KAASU.

FYSIKAALISET VAARAT:

Kaasu on ilmaa raskaampaa ja voi kerääntyä mataliin tiloihin aiheuttaen hapenpuutetta.

KEMIAALLISET VAARAT:

Aine hajooa kuumentuessaan muodostaen myrkyllisiä ja syövyttäviä huuruja sisältäen bromivetyä, bromia ja hiilioksidibromidia. Reagoi voimakkaiden hapettimien kanssa. Syövyttää monia metalleja veden läsnäollessa. Syövyttää alumiinia, sinkkiä ja magnesiumia, jolloin muodostuu itsestään syttyviä yhdisteitä, aiheuttaen palo- ja räjähdysvaaran.

TYÖHYGIEENISET RAJA-ARVOT:

TLV: 1 ppm (TWA); (iho); A4 (ei luokiteltavissa ihmiselle syöpää aiheuttavaksi aineeksi); (ACGIH 2010).

HTP: 5 ppm; 20 mg/m³ (8 h) (iho) (Suomi 2009).

HTP: 10 ppm; 39 mg/m³ (15 min) (iho) (Suomi 2009).

MAK: 1 ppm, 3,9 mg/m³; hetkellisyysluokka: I(2); imeytyy ihon kautta (H); syöpävaarallisuusluokka: 3B; raskausvaarallisuusryhmä: D; (DFG 2010).

ALTISTUMISTIET:

Aine voi imeytyä elimistöön hengitysteitse ja ihon läpi, myös höyrynä!

HENGITYSTEITSE ALTISTUMISEN VAARA:

Säiliön rikkoutuessa haitallinen pitoisuus tätä kaasua syntyy hyvin nopeasti.

LYHYTAIKAISEN ALTISTUMISEN VAIKUTUKSET:

Nestemäinen aine ärsyttää voimakkaasti ihoa ja ärsyttää silmiä ja hengitysteitä. Aineen hengittäminen voi aiheuttaa keuhkopöhön (ks. Huomautukset). Nesteen nopea haihtuminen voi aiheuttaa paleltuman. Aineelle altistumisesta voi seurata vaikutuksia keskushermostossa ja munuaisissa. Vaikutukset voivat ilmetä viivästyneinä jopa 48 tunnin kuluttua. Altistuminen suurille pitoisuuksille voi johtaa kuolemaan. Lääkärin tarkkailu on tarpeen.

PITKÄAIKAISEN TAI TOISTUVAN ALTISTUMISEN VAIKUTUKSET:

Aineelle altistumisesta voi seurata vaikutuksia keskushermostossa, munuaisissa ja maksassa, johtuen toimintavajeeseen. Eläinkokeiden perusteella tämä aine saattaa vahingoittaa ihmisen lisääntymistä tai kehitystä.

FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Kiehumislämpötila: 4°C
Sulamislämpötila: -94°C
Suhteellinen tiheys (vesi = 1): 1.7 (0 °C:ssa)
Liukoisuus veteen, g/100 ml 20°C:ssa: 1.5
Höyrynpaine, kPa 20°C:ssa: 1893
Suhteellinen höyryn tiheys (ilma = 1): 3.3

Leimahduslämpötila: 194°C
Itsesyttymislämpötila: 537°C
Syttymisrajat, til.-% ilmassa: 10-16
Oktanoli/vesi-jakaantumiskerroin, log Pow: 1.19

YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

Tämä aine on myrkyllistä vesieliöille. Tämä aine voi aiheuttaa vaaraa ympäristölle; erityisesti tulisi kiinnittää huomiota sen vaikutukseen otsonikerrokseen. Tämä aine pääsee ympäristöön normaalissa käytössä. Kaikkea ylimääräistä ympäristöön pääsyä esim. hävityksen yhteydessä tulee kuitenkin välttää.

HUOMAUTUKSET

Altistumisen määrästä riippuen määräaikainen lääkärintarkistus on tarpeen. Keuhkopöhön oireet ilmaantuvat usein vasta tuntien kuluttua, ja fyysinen ponnistus pahentaa niitä. Lepo ja lääkärin tarkkailu ovat siten tärkeitä. Hermosto-oireet voivat viivästyä useita tunteja. Lääkärin tai muun lääkintähenkilön välittömästi aloittaman hengitystä tukevan hoidon tarpeellisuutta tulee harkita. Käännä vuotava säiliö vuotokohta ylöspäin, jolloin kaasun vuotaminen nestemäisenä estyy.

LISÄTIETOJA

Suosittelavia suojakäsinemateriaaleja: butyylikumi, neopreeni.
LD50-arvo suun kautta rotalla: 214 mg/kg.
Välitön myrkyllisyys kalalle LC50 (96 h) = 1.2-12 mg/l.

**TÄRKEÄ
HUOMAUTUS:**

WHO:n IPCS-ohjelman kansainvälinen asiantuntijaryhmä on koontanut näiden kemikaalikorttien tiedot. Kemikaalikorttien tiedot eivät välttämättä ole yhteneväisiä EU:n tai Suomen lakien, määräyksien ja ohjeiden kanssa. Käyttäjien on tarpeen varmistaa täyttävätkö kortin tiedot kansalliset vaatimukset. Kemikaalikortteja saa kopioida VAIN omaan käyttöön. Kemikaalikortteja ei saa sellaisenaan käyttää tuoteselosteena tai käyttöturvallisuustiedotteena, niiden asemasta tai niiden liitteenä tai muuna vastaavana asiakirjana. Asiantuntijaryhmä, IPCS, EU ja Työterveyslaitos eivät ole vastuussa korttien tietojen perusteella tehdyistä toimenpiteistä.

© IPCS, CEC 2009 (suomennos 2011, © TTL)

LIITE 2

Eri kaasujen esiintyminen konteissa kirjallisuudessa raportoiduissa tutkimuksissa (% tutkituista kuljetuskonteista), positiivisten kaasuhavaintojen raportointikriteerit ja kyseisissä tutkimuksissa mitattujen konttien tai kaasuanalyysien lukumäärä (n). Konttien ja/tai kaasumittausten kokonaismäärä on 116625.

Yhdiste	Kanerva 2010 (FTIR) [1]	Kanerva 2010 (SPME/GC/MS) [2]	Baur et al. 2010, Hakkinen & Posti 2013 [3]	Luyts 2010 [4]	Svedberg & Johanson 2011 [5]	Frost 2010, Safe work of Australia 2012 [6]	Fitzpatrick K [7]	de Groot 2007 [8]	New Zealand 2012 [9]	Knol-de Vos 2003 [10]	Safe work of Australia 2012 [11]	Budnik 2010 [12]
1,2,4-trimetyylibentseeni		5										
1,3-diklooripropyleeni [D]												5,1
2,3-dimetyylipentaani		5										
2,4-dimetyyliheksaani		5										
2,4-dimetyylipentaani		5										
3-kareeni	6,9	30										
3-metyylipentaani		5										
5-metyyli-2-heksanoni		5										
ammoniakki				0,1	15					0	0	
α-pineeni	15,3	55										
asetaldehydi	13,9											
asetoni	9,7											
bentseeni	4,2	5	19,3	1,8					3,2		0	
β-pineeni	6,9	10										
butaani	12,5											
butanoni	6,9											
cedreeni		10										
dekaani		5										
dimetyylikarbonaatti	1,4											
dodekaani		5										
etanoli	22,2	15										
etyleenidibromidi	2,8					26	5,3			2	6,6	
etyleenidikloridi [D]	4,20	10	4,3	2,3				20			2,6	47,9
etyleenioksidi [D]	2,8		1,3				1,1			4,6	0	
etyyliasetatti	4,2											
etyylibentseeni	9,7	25										
etyylimetyylibentseeni		5										
formaldehydi (D)			59,3	2,2	2	31	6,4		86,7	1	19,7	
fosfiini [D]	*		4,5	1,3			0,7	4	1,4	2	1,3	
γ-terpineeni		5										
heksaani	1,4	5										
hiilidioksidi				0,1	2						1,7	
hiilimonoksidi	62,5			2,3	45					13,5		
iso-oktaani	1,4	5										
isopentaani	48,6	60										
isopropanoli	1,4											
karbonyylisulfidi [D]					1							
klooripikriini [D]			1,7	0,6		18	3,6	3,3	0,2		5,3	4,7
limoneeni	1,4	10										
longifoleeni		5										
metanoli	54,2	15			78							
metyyleeni-bis-terbutyylityylifenoli		5										
metyleenikloridi [D]												44
metyylibromidi (D)			13,9	0,8		13	2,6	26	3,4	2,3	18,4	11,5
metyyli-isobutyylketoni	1,4	5										
metyylisyklopentaani		5										
m-ksyleeni	1,4	5		0,1								
o-ksyleeni	4,2	5										
oktaani	5,6											
pentaani	1,4											
p-ksyleeni	6,9	5										
propaani	5,6											
rikkiheksafluoridi			0,1									
rikkihiili												5,7
styreeni	5,6	20		0,1							0	
sulfuryylifluoridi [D]				0,03			0,5	0		0		
sykloheksaani	4,2	10										
sykloheksanoni	1,4	5										
syklopentaani-(2-metyylityylidieeni)		5										
t-butanoli		5										
tetrahydrofuraani	4,2	5										
tetrametyylibentseeni		5										
tolueeni	15,3	20		1,9					31,4		0	
undekaani		5										
vetysyanidi [D]			0	0,002				0		1,8	0	
vinyyliasetatti	1,4											
VOC (ei tunnistettu)				1,3	47							

1) Pitoisuus >1 ppm, n=72

2) Tunnistettu SPME-GC-MS:lla, n=20

3) Pitoisuus > krooninen REL, tai Pitoisuus >DL (jos DL > REL), n=2113

4) Pitoisuus > DL, n=51174

5) Pitoisuus > DL (FTIR) tai Pitoisuus > STEL (Ruotsi), n=101

6) Pitoisuus > 8 h TWA WES, n=14943

7) Useita eri (-DL, <työhygieninen raja, >työhygieninen raja), n=45826

8) Pitoisuus > DL, n=277

9) Pitoisuus > DL, n=519

10) Pitoisuus > MAC, n=303

11) Henkilökohtainen PID ja RAGS mittausulos > MAC, n=76

12) Pitoisuus > 5 ppm, n=1201

LIITE 3 Kuvan 3 tiedot taulukoituna. Tutkittujen konttien/tehtyjen kaasuanalyyysien kokonaismäärä 18231 kpl.

Yhdiste	Baur et al. 2010, Häkkinen & Posti 2013; n=2113	Frost 2010, Safe work of Australia 2012; n=14943	de Groot 2007; n=277	New Zealand 2012; n=519	Knol-de Vos 2003; n=303	Safe work of Australia 2012; n=76
heksaklooributadieeni, aik [D]			3			
fosfiini [D]	4,5		3,7		2	1,3
klooripikriini [D]	1,7	18	2	0,2		5,3
etyleenidibromidi		26		1		6,6
formaldehydi [D]	59,3	31		12	1	19,7
etyleenioksidi [D]	1,3			4,4		
bentseeni	19,3		6	1,6		
etyleenidikloridi-hiilitetrakloridi seos [D]			1,25			
etyleenidikloridi [D]	4,3		5			2,6
metyyliibromidi [D]	13,9	13	13,8	1,6	2,3	18,4
klooribentseeni			0,75			
hiilimonoksidi					13,5	
tolueeni			3,5			
metyleenikloridi [D]			1,25			
rikkiheksafluoridi	0,1					
hiilidioksidi					1,7	
1,2-dibromimetaani			1,5			
yht. 17	Pitoisuus > krooninen REL, tai Pitoisuus >DL (jos DL > REL)	Pitoisuus > 8 h TWA WES	Pitoisuus > MAC	Pitoisuus > 50 % TLV tai > 50 % WES	Pitoisuus > MAC	Henkilökohtainen PID ja RAGS mittaus tulos > MAC