

# **ORGAANISET TINAYHDISTEET (TBT,TPT) SEDIMENTEISSÄ**

**Opinnäytetyö  
Hanna Intovuori  
Suomen kalatalous- ja ympäristöinstituutti  
Huhtikuu 2011**

# SISÄLTÖ

1. JOHDANTO .....	4
2. MITÄ OVAT ORGAANISET TINAYHDISTEET? .....	5
2.1 Käyttökohteet .....	6
2.1.1 Antifouling-maalit .....	7
2.2 Käyttökiellot Suomessa .....	8
2.3 Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytyminen vedessä .....	9
2.4 Tributyyliytinan hajoaminen .....	9
2.5 Trifenyyliytinan hajoaminen .....	10
3. ORGAANISTEN TINAYHDISTEIDEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA .....	10
3.1 Vaikutukset selkarangattomilla eliöillä .....	11
3.2 Vaikutukset kaloilla .....	12
3.3 Vaikutukset vesilinnuilla .....	12
3.4 Vaikutukset merinisäkkäillä .....	13
3.5 Vaikutukset ihmisillä .....	13
4. ORGAANISTEN TINAYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN SEDIMENTEISTÄ .....	14
4.1 Orgaanisia tinayhdisteitä vapautuu sedimenteistä ruoppauksen yhteydessä .....	14
4.2 Orgaanisten tinayhdisteiden raja-arvot Suomessa .....	15
5. ORGAAANISILLA TINAYHDISTEILLÄ PILAANTUNEIDEN SEDIMENTTIEN KÄSITTELY .....	16
5.1 Mereen läjitys .....	16
5.2 Eristäminen .....	17
5.3 Maalle läjittäminen .....	17
5.4 Stabilointi .....	18
5.5 Jatkokäsittelymenetelmät .....	18
6. VAARALLISTEN TINAYHDISTEIDEN (TBT, TPhT) KULKEUTUMINEN JA BIOLOGISET VAIKUTUKSET LOUNAISELLA RANNIKKOALUEELLA-TUTKIMUS .....	19
7. PÄÄTÄNTÖ .....	21
LÄHTEET .....	22
KUVAT	
Kuva 1. Tributyyliytina- (vas.) ja trifenyyliytina (oik.) -yhdisteiden rankenteet .....	6
Kuva 2. Veneenpohjan maalausta .....	7
Kuva 3. Antifouling-maali mainos .....	8
Kuva 4. TBT:n hajoamistuote DTB (oik.) ja DTB:n hajoamistuote MBT (vas.) .....	9
Kuva 5. Meriväylän ruoppausta talviolosuhteissa .....	15

Kuva 6. Pansion satamaan rakennettu pilaantuneiden massojen stabilointiallas.....18

Kuva 7. Orgaanisten tinayhdisteiden kertyminen pintasedimentteihin (0-5 cm) Saaristomerellä...20

Kuva 8. Liejusimpukoita (*Macoma Balthica*).....21

## TAULUKOT

Taulukko 1. Orgaanisten tinayhdisteiden teollisia käyttökohteita ja –tarkoituksia.....6

Taulukko 2. Turun Sataman ruoppaus massojen läjitysmäärät ja läjitysalueet vuodesta 1989 lähtien.....16

# 1. JOHDANTO

Orgaanisia tinayhdisteitä tunnetaan yli 800 erilaista ja lähes kaikki niistä ovat syntyneet ihmisen toiminnan seurauksena. Orgaanisten tinayhdisteiden käyttö alkoi 1940-luvulla, joilloin niitä alettiin käyttää PVC- muovien stabilisaattoreina muoviteollisuudessa. Orgaanisten tinayhdisteiden todettiin olevan erinomainen tuote moneen tarkoitukseen ja niitä alettiin hyödyntämään laajalti maataloudessa ja teollisuuden eri aloilla. Ympäristövaikutuksiltaan merkittävä organotinayhdisteiden käyttökohde on ollut ns. antifouling- eli kiinnittymisenestomaalit, joita käytetään veneissä, laivoissa ja vedenalaisissa rakenteissa estämään eliöitä kiinnittymästä niihin. Antifouling- maalien tehoaineina käytettiin pääasiassa tributyylitinaa (TBT) ja trifenyylitinaa (TPT), sillä niiden todettiin olevan ylivoimaisen tehokkaita kiinnittyviä eliöitä vastaan.

Orgaaniset tinayhdisteet ovat esimerkki kemikalisoitumisen vaaroista (Ympäristöministeriö 2006, 4), sillä 1980- luvulla tehoikkaiksi todettujen orgaanisten tinayhdisteiden havaittiin olevan myrkyllisiä muillekin kuin kohde-eliöille. Havaittujen ympäristövaikutusten seurauksena TBT- ja TPT- pitoisten maalien käyttöä alettiin rajoittaa erilaisten käyttökieltojen avulla. Orgaanisten tinayhdisteiden päätyessä vesistöön, ne kulkeutuvat pohjaan ja kiinnittyvät voimakkaasti sedimentteihin. Sedimenteissä orgaaniset tinayhdisteet hajoavat hyvin hitaasti, joten käytön lopettamisen jälkeen niitä voi vapautua vielä pitkään sedimenteistä.

Orgaanisia tinayhdisteitä vapautuu sedimenteistä mm. merenkulun kannalta välttämättömien ruoppausten aikana. Ympäristöministeriö on laatinut raja-arvot ruoppausmassojen TBT- ja TPT- summapitoisuuksille. Raja-arvojen avulla voidaan arvioida ruoppausmassojen läjityskelpoisuus. Raja-arvoista huolimatta sedimenttien ruoppaus ja mereen läjittäminen ei voi kuitenkaan olla ainoa mahdollisuus päästä eroon sedimenteistä. Oikeastaan pelkkä ruoppaus- ja läjitystoiminta ei poista alkuperäistä ongelmaa, vaan siirtää sen paikasta toiseen. Pilaantuneiden massojen käsittelymenetelmien avulla haitta-aineet voitaisiin saada mahdollisesti poistettua sedimenteistä kokonaan. Pilaantuneiden massojen käsittelymenetelmistä ei ole kuitenkaan vielä laajamittaista kokemusta ja lisäksi tekniikka on hyvin kallista toteuttaa.

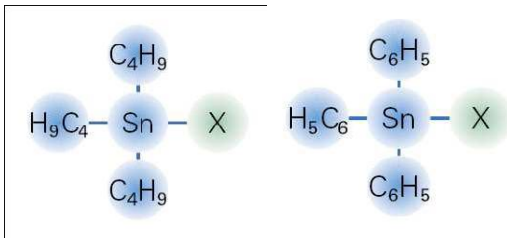
Lounais-Suomen kalastusalueella suoritetun työssäoppimisjakson aikana sain tutustua Velkuan kalastusalueen isännöitsijä Timo Saarisen ehdotuksesta orgaanisista tinayhdisteistä ja ruoppaus- ja läjitystoiminnasta kertoviin artikkeleihin. Aihe vaikutti mielenkiintoiselta, joten päätin kirjoittaa

siitä myös opinnäytetyöni. Opinnäytetyöni keskittyy pääosin orgaanisiin tinayhdisteisiin (TBT ja TPT), kuten niiden ominaisuuksiin, käyttökohteisiin, käyttökieltoihin ja ympäristövaikutuksiin. Aluksi suunnitelmistani oli kirjoittaa Turun sataman ruoppaus- ja läjitystoiminnan ympäristövaikutuksista, mutta aihe osoittautui liian haasteelliseksi lukuisten ympäristölupa-asioiden vuoksi. Tuon työssäni kuitenkin hieman esille ruoppaus- ja läjitystoimintaa, sillä toiminta liittyy läheisesti orgaanisiin tinayhdisteisiin. Lisäksi esittelen lopuksi lyhyesti hankkeen, joka kertoo vaarallisten tinayhdisteiden (TBT, TPhT) kulkeutumisesta ja biologisista vaikutuksista Suomen lounaisella rannikkoalueella. Hankkeessa käy myös esimerkiksi ilmi Paraisten vesialueen orgaanisten tinayhdisteiden summapitoisuus vuonna 2005.

## **2. MITÄ OVAT ORGAANISET TINAYHDISTEET?**

Orgaanisia tinayhdisteitä tunnetaan nykyisin yli 800 erilaista. Joitakin metyyli-tinayhdisteitä lukuunottamatta kaikki orgaaniset tinayhdisteet ovat syntyneet ihmisen toiminnan seurauksena. Näistä haitallisimpia ovat tributyylitina (TBT) ja trifenyylitina (TPT). Perinteiset ympäristömyrkyt, kuten dioksiinit ja PCB- yhdisteet ovat myös orgaanisia tinayhdisteitä. Kuitenkin itsessään metallinen tina tai epäorgaaniset tinayhdisteet eivät ole ollenkaan tai ovat vain lievästi myrkyllisiä (Lukkari ym. 2006, 21).

Orgaaniset tinayhdisteet muodostuvat tina-atomista ja siihen sitoutuneista yhdestä tai useammasta orgaanisesta ryhmästä. Tina-atomiin sitoutuneita orgaanisia ryhmiä ovat, esimerkiksi etyyli, metyyli, butyyli tai fenyyli. Yhdisteessä olevien orgaanisten ryhmien lukumäärän perusteella orgaanisia tinayhdisteitä kutsutaan mono-, di-, tri- tai tetraorganotinaksi. Esimerkiksi trifenyylitina koostuu yhteen tina-atomiin liittyneistä kolmesta fenyyli-ryhmästä (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ja tributyylitina tina-atomiin liittyneistä kolmesta butyyli-ryhmästä (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Lisäksi orgaanisten tinayhdisteiden tina-atomiin on sitoutunut anioni tai anioninen ryhmä, esimerkiksi kloori, oksidi tai hydroksidi. (Kuva 1.)



Kuva 1. Tributyyylitina- (vas.) ja trifenyylitina (oik.) -yhdisteiden rankenteet. (Sn=tina, C=hiili, H=vety, X=anioni tai anioninen ryhmä)( Piispanen, Mäkinen, Oittinen & Sunimento 2004, 5 [viitattu 25.4.2011])

## 2.1 Käyttökohteet

Orgaanisten tinayhdisteiden laajempi käyttö alkoi 1940- luvulla, jolloin niitä alettiin käyttää muoviteollisuudessa PVC - muovien stabilisaattoreina eli vanhenemisen estoaineina. Vielä nykyäänkin suurin osa maailmalla tuotetuista orgaanisista tinayhdisteistä käytetään PVC- muovin stabilointiin (Helminen & Peltonen 2009, 1). Orgaanisia tinayhdisteitä on lisäksi käytetty massa- ja paperiteollisuuden liman- ja homeentojuntaan, kalankasvattamoilla verkkokassien desinfiointiin, puutavaran suojaukseen, maataloudessa kasvinsuojeluaineena sekä veneiden ja laivojen pohjamaaleissa (Ympäristöministeriö 2006, 5). (Taulukko1)

Taulukko1. Orgaanisten tinayhdisteiden teollisia käyttökohteita ja –tarkoituksia. (Peltonen & Helminen 2006, 18 [viitattu 21.4.2011])

Käyttökohde	Käyttötarkoitus
PVC:n stabilointi	lämmön ja valonkestävyyden parantaminen
Antifouling-maalit	biosidina kiinnittyviä eliöitä vastaan sieni-,hyönteis- ja punkkimyrkkinä, sekä karkotteena
Maatalouskemikaalit	hyönteis- ja sienimyrkkinä
Puunkyllästysaineet	tinaoksidikalvona lasissa
Lasin käsittelymateriaalit	sieni-, levä- ja bakteerimyrkkinä
Materiaalien suojausaineet (kivi,nahka, paperi)	
Tekstiilien käsittelykemikaalit	hyönteismyrkkinä ja -karkotteena
Lääkkeet	siipikarjan matolääkkeenä

### 2.1.1 Antifouling-maalit

Ympäristövaikutuksiltaan merkittävin orgaanisten tinayhdisteiden käyttökohde on ollut ns. antifouling- eli kiinnittymisenestomaalit, joiden käyttö alkoi 1970- luvulla. Ennen tinayhdisteiden tuloa markkinoille, maaleissa käytettiin tehoaineina erilaisia metalliyhdisteitä (lyijy- ja kupariyhdisteitä). 1950-luvulta 1970-luvulle käytettiin myös orgaanisia elohopea- ja arseeniyhdisteitä sekä PCB:tä ja kadmiumia. (Lukkari ym. 2006, 8)

Antifouling- maaleja käytetään veneissä, laivoissa ja vedenalaisissa rakenteissa estämään eliöitä kiinnittymästä niihin. Fouling- ilmiöstä, eli veden kanssa kosketuksissa olevien pintojen biologisesta likaantumisesta on eniten haittaa vesiliikenteelle, koska pohjaan kiinnittyvät eliöt hidastavat alusten kulkunopeutta ja lisäävät polttoaineen kulutusta (Ympäristöministeriö 2006, 5). Itämeressä alhainen suolapitoisuus ja matala lämpötila rajoittavat fouling-ilmiötä.

Antifouling- maalien sisältämät tehoaineet ovat pääasiassa tributyyliitina (TBT) sekä trifenyylitina (TPT). Niiden todettiin olevan hyvin tehoikkaita mm. rihmaleviä, rakkoleviä ja muita kiinnittyviä eliöitä vastaan. Maalien teho perustui tinayhdisteiden jatkuvaan liukenemiseen maalista laivoja ympäröivään veteen, muodostaen ohuen ja hyvin tinapitoisen kalvon laivan ympärille. Saaristomeren organotinayhdisteet ovat pääosin peräisin antifouling-maaleista. Itämeren olosuhteissa antifouling- maalit voivat irrota myös jäiden vaikutuksesta väylille ja satamiin. On arvioitu, että TBT:tä ja TPT:tä liukeni maaleista noin  $4 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , joka vastaa 50–100 kg vuotuista päästöä yhden tavanomaisen rahtilaivan rungosta. (Helminen & Peltonen 2009 ,1) Kohoimaita TBT-pitoisuuksia on todettu lähinnä suurissa satamissa ja vilkkaiden, vedenvaihdoltaan huonojen vesiliikenne reittien läheisyydessä (Enestam 2004, 5).



Kuva 2. Veneenpohjan maalausta (Itämeriportaali 2005 [viitattu 21.4.2011])

## 2.2 Käyttökiellot Suomessa

1980- luvun puolivälissä havahduttiin TBT-pitoisten antifouling- maalien olevan haitallisia ympäristölle. Suomessa orgaanisten tinayhdisteiden käyttöä on rajoitettu vuodesta 1991 lähtien. Vuonna 1991 voimaan astunut käyttökielto koski alle 25 m pituisten alusten pohjamaalausta, kalankasvatuksessa käytettävien verkkokassien desinfiointia ja muita kokonaan tai osittain veteen sijoitettavien laitteiden tai välineiden sekä teollisuuden jäähdytys-, prosessi- ja jätevesien käsittelyä.

Kansainvälinen merenkulkujärjestö (IMO) hyväksyi 5.10.2001 kansainvälisen AFS- yleissopimuksen (International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems) , jonka mukaan kaikkien alusten käsittely orgaanisilla tinayhdisteillä kielletään maailmanlaajuisesti vuoden 2003 loppuun mennessä. AFS-yleissopimus tuli kansainvälisesti voimaan 17. päivänä syyskuuta 2008, minkä seurauksena loput alusten pohjissa vielä olevista maaleista tuli joko poistaa kokonaan tai peittomaalata. Vanhan maalin poistamisen ja uudistamisen yhteydessä osa maalijätteestä on kulkeutunut vesistöön telakoilta . TBT:tä käytetään yhä muissa käyttötarkoituksissa sekä pohjamaalina maissa, jotka eivät ole liittyneet IMO:hon (Rantala 2010, 13).

Suomessa tinayhdisteiden käyttö kiinnittymisenestoaineena kiellettiin kaikissa aluksissa vuonna 2003 valtioneuvoston asetuksella (871/2002) ja Suomi hyväksyi AFS-sopimuksen vuonna 2008.

Antifouling-maalien tehoaineena käytetään nykyään tinayhdisteiden sijaan pääosin kupariyhdisteistä, jotka ovat myös veteen liuetessaan haitallisia monille vesieliöille (Uudenmaan ympäristökeskus 2007 [viitattu 24.4.2011]).



Kuva 3. Antifouling-maali mainos (Joka kodin maalitukku [viitattu 25.4.2011])



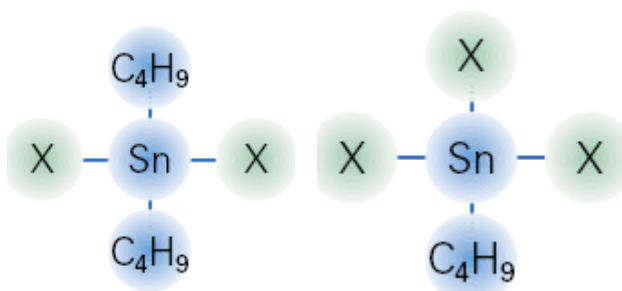
## 2.3 Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytyminen vedessä

Orgaaniset tinayhdisteet ovat veteen hyvin niukasti liukenevia. Tämän vuoksi ne kiinnittyvät veteen joutuessaan voimakkaasti sedimenteissä oleviin pienpartikkeleihin. Kiinnittymisaste riippuu veden suolapitoisuudesta, pohjalietteessa olevien partikkeleiden koostumuksesta ja koosta, lietteen ja orgaanisen materiaalin määrästä sekä lämpötilasta. (Ympäristöministeriö 2006, 10)

## 2.4 Tributyyliitin hajoaminen

TBT-yhdisteet hajoavat biologisesti, kemiallisesti tai valokemiallisesti ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. Tributyyliitina hajoaa biologisesti sekä hapellisissa, että hapettomissa olosuhteissa. Anaerobisissa eli hapettomissa oloissa hajoaminen on kuitenkin huomattavasti hitaampaa. TBT:n hajoamisen edellytys on, että pitoisuus ei ole niin korkea, että se haittaa mikrobien toimintaa (Lukkari ym. 2006, 18). TBT:n pääasiallinen hajoamistuote on dibutyyliitina (DBT), joka vuorostaan hajoaa monobutyyliinaksi (MBT) ja edelleen epäorgaanisiksi tinayhdisteiksi ( $\text{SnO}_2$ ) ja hiilidioksiidiksi (Ympäristöministeriö 2006, 11). (Kuva 4.)

Veteen liuennut TBT poistuu vedestä melko nopeasti, sillä sen puoliintumisaika hyvissä olosuhteissa on vain noin 1-2 kuukautta. Kun taas sedimentteihin sitoutuneen TBT:n puoliintumisaika on hyvissäkin olosuhteissa huomattavasti pidempi, (kuukausista useisiin vuosiin). TBT:n pitoisuudet sedimenteissä ovatkin moninkertaisia verrattuna vedessä esiintyviin pitoisuuksiin.



Kuva 4. TBT:n hajoamistuote DTB (oik.) ja DTB:n hajoamistuote MBT (vas.) (Piispanen ym. 2004 [viitattu 25.4.2010])

## 2.5 Trifenyyylitina hajoaminen

Trifenyyylitina (TPT) on monilta ominaisuuksiltaan rinnastettavissa tributyylitinaan, vaikka kemialliselta rakenteeltaan yhdisteet poikkeavat selvästi toisistaan. TPT:n biologiset hajoamistuotteet ovat difenyyylitina (DPhT) ja edelleen monofenyyylitina (MPhT). (Ympäristöministeriö 2006, 11) Trifenyyylitinan hajoaminen on heikompaa kuin tributyylitinalla. TPT-yhdisteet sitoutuvat hyvin herkästi vedessä olevaan orgaaniseen aineeseen ja sedimentoituvat. Vedessä olevan liukoisen aineen määrä on tämän johdosta vähäinen. Luotettavia tutkimustietoja trifenyylitinan hajoamisnopeuksista sedimenteissä ei ole juuri käytettävissä (Ympäristöministeriö 2006, 12).

## 3. ORGAANISTEN TINAYHDISTEIDEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSIA

Käytettäessä orgaanisia tinayhdisteitä laivojen pohjamaaleissa, havaittiin tinayhdisteillä olevan haitallisia vaikutuksia myös muihinkin kuin kohde-eliöihin. Aineen aiheuttamat vahingot ympäristössä havaittiin ensimmäiseksi kaupallisten osteriviljelmien (*Ostrea edulis*) tuhoina Länsi-Euroopassa (Ympäristöministeriö 2006, 13).

Orgaanisten tinayhdisteiden myrkyllisyys ja taipumus kertyä eliöihin vaihtelee (Ympäristöministeriö 2006, 12). Myrkyllisyys riippuu orgaanisista ryhmistä, esimerkiksi kolme orgaanista ryhmää sisältävät eli tri-alkuiset tinayhdisteet, kuten tributyylitina (TBT) ja trifenyylitina (TPT) ovat yleensä myrkyllisimpiä orgaanisia tinayhdisteitä. Tri-alkuisilla tinayhdisteillä on suurempi molekyylin kokonaispinta-ala ja rasvaliukoisuus, minkä vuoksi ne ovat mahdollisesti myrkyllisempiä kuin yhtä tai kahta orgaanista ryhmää sisältävät tinayhdisteet. Lisäksi tinayhdisteiden orgaaninen ryhmä vaikuttaa myös siihen, mille kohderyhmälle yhdiste on erityisen haitallinen, esimerkiksi tributyylitinat ovat haitallisimpia leville, kaloille, kotiloille, simpukoille, kasveille sekä joillekin bakteereille.

TBT ja TPT eivät sedimenttiin kiinnittyessään ole haitallisimmillaan, vaan sen sijaan liuenneessa muodossa esiintyessään ne ovat myrkyllisiä tietyille vesieliöille. Orgaanisten tinayhdisteiden kertyminen ravintoketjussa ei ole kovinkaan voimakasta, sillä niiden biologinen puoliintumisaika eli aika, jossa eliö poistaa tai käsittelee haitattomaksi puolet kertyneestä yhdisteestä, on melko lyhyt.

Jos altistus esimerkiksi ravinnon kautta on jatkuvaa, voi orgaanisia tinayhdisteitä kertyä suuremmalla nopeudella, kuin ainetta poistavat mekanismit pystyvät sitä poistamaan. Tällöin aineen tai aineiden vaikutuksina voi olla, esimerkiksi merissä elävillä nisäkkäillä immuunijärjestelmän häiriintyminen.

Orgaaniset tinayhdisteet ovat vaarallisimpia alkeellisille selkärangattomille eliöille, mutta tuoreissa tutkimuksissa niiden on osoitettu vaikuttavan hormonitoimintoja häiristsevästi myös selkärangkaisilla eliöillä. Erityisesti Itämeri on hyvin altis häiriöille, sillä ravintoketjut ovat yksinkertaisia ja lajeja on vähän.

### 3.1 Vaikutukset selkärangattomilla eliöillä

Useimpien tutkimusten mukaan orgaanisten tinayhdisteiden, varsinkin tributyyliitinan (TBT) on todettu aiheuttavan vakavia haittoja merenpieneliöille, kuten ostereille, simpukoille ja nilviäisille. Haittoja ovat mm. epänormaali kuorenkehitys, kuoren hauraus, uroksen sukupuolielinten kehittyminen naaraille (ns.imposex-ilmio) ja jopa toukkien kuolleisuus. Alkioasteella ja toukkina olevat selkärangattomat kestävät täysykasvuisia huonommin orgaanisia tinayhdisteitä (Rantala 2010, 41).

Orgaaniset tinayhdisteet ovat hormonitoimintoja häiritseviä aineita ja jo 1ng/l TBT-pitoisuuden on todettu aiheuttavan imposex-ilmiotä. TBT:n vaikutukset ilmenevät merieliöissä häiriöinä käsivussa, kehityksessä ja lisääntymisessä (Rantala 2010, 41). Muita TBT:n aiheuttavia haitallisia vaikutuksia ovat lisäksi kromosomimuutokset, apoptoosi eli solukuolemat ja punasolujen hajoaminen. Meressä elävät kotilot (*Gastropoda*), simpukat (*Bivalvia*), jotkut hyönteistoukat (*Insecta*) ja katkat (*Amphipoda*) ovat TBT:lle erityisen herkkiä lajeja (Ympäristöministeriö 2006, 12). Näiden eliöiden kyky metaboloida eli käsitellä TBT:tä haitattomaksi aineenvaihduntansa avulla on huono. Kotilot ja simpukat altistuvat helposti TBT:lle myös ravinnonottotapansa vuoksi.

### 3.2 Vaikutukset kaloilla

Orgaaniset tinayhdisteet kertyvät kaloihin helposti, mutta niiden poistumista on pidetty myös tehokkaana. Kertymis- ja poistumistehokkuudet vaihtelevat eri tinayhdisteiden välillä. Esimerkiksi trifenyylitinayhdisteet näyttävät kertyvän helpommin kaloihin ja poistuvan heikommin kaloista kuin TBT- yhdisteet (Ympäristöministeriö 2006, 14). Trifenyylitinaa onkin yleensä havaittu olevan kaloissa enemmän kuin tributyylitinaa, vaikka tilanne sedimentissä on päinvastainen (Ympäristöministeriö 2006, 52).

Yleensä tributyylitinan LC<sub>50</sub> arvot (annos, joka tappaa puolet koe-eläimistä kokeen aikana) kaloille ovat 5 - 20 µg/l luokkaa, mutta TBT voi olla akuutisti myrkyllinen kaloille jo 1 - 2 µg/l alkaen. Varsinkin kalanpoikaset ovat alttiita TBT:n haitallisille vaikutuksille. TBT:tä voi jopa imeytyä kalojen mätimuniin. TBT:n haitalliset vaikutukset voivat näkyä kaloissa muutoksina kateenkorvassa, imusolujen määrän vähenemisenä, sukurauhasten kehitysongelmina, maskulinisoinumisena ja imposex-ilmionä. (Rantala 2010, 43) Suomessa tutkittuja kalalajeja ovat olleet ahven, kuha, kampela, hauki, made ja silakka (Ympäristöministeriö 2006, 52).

### 3.3 Vaikutukset vesilinnuilla

Linnut voivat altistua orgaanisille tinayhdisteille ensisijaisesti vesistöistä peräisin olevan ravinnon kautta (kotilot, simpukat, kalat, äyriäiset jne.). Rantavyöhykkeestä kotiloita ja simpukoita ravintonaan käyttävät linnut ovat todennäköisimmin kaikkein eniten altistuva ryhmä. Orgaanisten tinayhdisteiden vaikutuksista lintuihin on olemassa tutkimuksia, mutta huomattavasti vähemmän kuin tutkimuksia vesieliöstövaikutuksista. (Ympäristöministeriö 2006, 14) Yleisesti voidaan sanoa linnuilla havaittujen haittavaikutusten tulevan esiin vasta korkeilla, toistuvilla ja pitkäaikaisilla altistustasoilla, sillä lintujen kykyä hajottaa ja poistaa haitta-aineita pidetään varsin hyvänä. Linnuilla esiintyviä haittavaikutuksia voivat olla mm. immuunijärjestelmää tuhoavat, yleiskuntoja heikentävät vaikutukset.

Ravinnon kautta tulevan toistuvan altistuksen myötä orgaanisia tinayhdisteitä ja niiden hajoamistuotteita kertyy lintujen maksaan ja munuaisiin, sekä lihaksiin ja höyheniin. Tavanomaisen ulosteiden mukana

tapahtuvan orgaanisten tinayhdisteiden erittämisen lisäksi linnut poistavat osan kertyneistä organotina-aineista sulkasadon yhteydessä. (Ympäristöministeriö 2006, 15)

### 3.4 Vaikutukset merinisäkkäillä

Orgaaniset tinayhditeet eivät ole erityisen haitallisia nisäkkäille. Nisäkkäissä on kuitenkin todettu kohonneita TBT-pitoisuuksia, mutta pitoisuudet ovat olleet alhaisempia, kuin linnuilla mitatut pitoisuudet. Korkeasta altistustasosta kärsivät Itämerellä ainakin pyöriäiset. Pyöriäisen (*Phocoena phocoena*) maksasta on Tanskassa mitattu korkeimpia Itämeren alueella löydettyjä TBT-pitoisuuksia. Pyöriäiset etsivät ravintonsa rannikkovesistä, toisinaan myös joista, ja joutuvat siten helposti tekemisiin likaantuneiden vesien ja ympäristömyrkköjen kanssa. (Ympäristöministeriö 2006, 13)

### 3.5 Vaikutukset ihmisillä

Ihmiset voivat altistua orgaanisille tinayhditeille ravinnon kautta, käytännössä syömällä kalaa. Altistus voi tapahtua myös ulkoisesti orgaanisia tinayhdisteitä silsältäviä aineita tai esineitä käsitellessä. Esimerkiksi tributyyliitinan kanssa ammattinsa kautta tekemisissä olleilla ihmisillä on havaittu akuutteja myrkytysoireita, kuten ihon, silmien ja hengitysteiden ärsytystä. (Piispanen ym. 2004, 7) Vaikka TBT- yhdisteet voivat paikallisesti olla voimakkaasti ärsyttäviä, ne ovat vähemmän myrkyllisiä iholla, kuin suun kautta saatuina.

Ihmistä koskeva organotinayhdisteiden haitallisuuden arviointi perustuu elimistön puolustusjärjestelmään liittyviin tutkimuksiin koe-eläimillä ja orgaanisten tinayhdisteiden saantiin merestä peräisin olevasta ruuasta. Orgaanisten tinayhdisteiden haitallisia vaikutuksia on tutkittu myös hyödyntämällä ihmisen soluja. (Rantala 2010, 44). Kokeiden perusteella on selvitetty monia kroonisia haittavaikutuksia, joita esiintyy elimistön puolustusjärjestelmässä, umpieritteisissä toiminnoissa, solujen aineenvaihdunnan toiminnoissa ja entsyymitoiminnoissa. Lisäksi vaikutuksia on havaittu myös näkö-, sydän-, verisuoni-, ylähengitystie-, keuhko-, suolisto-, lisääntymis-, kehitys sekä ihon, maksan ja munuaisten toiminnoissa ja epämuodostumien syntymisessä sekä karsinogeenisessä aktiivisuudessa (Rantala 2010, 44).

Ruoka-aineiden pitoisuudet eivät yleensä ylitä haitallista tasoa ja ihmisten altistumisriski ravinnon kautta on vähäinen. Maailman terveysjärjestö (WHO) on määrittänyt TBT:n päivittäisen

hyväksyttävän maksimiannoksen tasoksi ihmiselle 0,25 mikrogrammaa painokiloa kohti vuorokaudessa. ( Piispanen ym. 2004, 7)

#### **4. ORGAANISTEN TINAYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN SEDIMENTEISTÄ**

Vaikka orgaaniset tinayhdisteet kiinnittyvät veteen joutuessaan tiukasti sedimenteissä oleviin pienpartikkeleihin, niitä myös vapautuu sedimenteistä. Se kuinka helposti yhdiste vapautuu sedimenteistä, riippuu orgaanisten tinayhdisteiden laadusta. Esimerkiksi tributyyliitin (TBT) hajoamistuote dibutyylitina (DBT) vapautuu sedimenteistä helpommin kuin TBT, mikä johtuu mahdollisesti siitä, että se on vesiliukoisempi yhdiste (Rantala 2010, 25). Orgaaniset tinayhdisteet voivat vapautua sedimenteistä veden virtausten, veden pyörteilyn, myrskyn tai ihmisen toiminnan seurauksena, kuten kalastuksen, rakentamisen tai ruoppauksen takia. Lisäksi sedimenttien pinnalla tai pinnan läheisyydessä elävät eliöt vaikuttavat orgaanisten tinayhdisteiden vapautumiseen sedimenteistä (Rantala 2010, 26).

##### *4.1 Orgaanisia tinayhdisteitä vapautuu sedimenteistä ruoppauksen yhteydessä*

Ruoppauksella tarkoitetaan massojen irrottamista vesistön pohjasta veden syvyyden lisäämiseksi. Merenkulun kannalta ruoppaustoiminta on usein välttämätöntä (Peltonen & Helminen 2006, 17). Kun sedimentteihin kajotaan ruoppaamalla, niiden kemialliset olosuhteet saattavat muuttua, mikä voi aiheuttaa orgaanisten tinayhdisteiden vapautumisen sedimenteistä. Lisäksi ruoppaus aiheuttaa väliaikaista veden samentumista, jonka seurauksena haitta-aineiden pitoisuudet vedessä kasvavat. Joidenkin arvioiden mukaan noin 5-10 % haitta-aineista leviää ympäristöön ruoppausalueelta ruoppauksen yhteydessä (Ympäristöministeriö 2004, 15). Ruoppauksen vaikutukset näkyvät mahdollisesti myös vesistössä sijaitsevalla läjitysalueella, jonne ruopatut sedimentit lasketaan. (Rantala 2010, 26).



*Kuva 5. Meriväylän ruoppausta talviolosuhteissa. (Esa Sjöholm 2011 [viitattu 25.4.2011])*

## **4.2 Orgaanisten tinayhdisteiden raja-arvot Suomessa**

Ympäristöministeriön laatimien raja-arvojen avulla arvioidaan ruoppausmassojen läjityskelpoisuus. Ympäristöministeriön laatiman Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohjeen mukaan ruopattava massa luokitellaan puhtaaksi ja läjityskelpoiseksi, jos organotinayhdisteiden (TBT ja TPT) summapitoisuus on alle 3 mikrogrammaa kilossa kuiva-ainetta ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Ruoppausmassa luokitellaan pilaantuneeksi, jos organotinayhdisteiden summapitoisuus on yli 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Tällöin ruoppausmassaa pidetään haitallisuutensa vuoksi mereen läjityskelvottomana. Pilaantunut ruoppausmassa voidaan kuitenkin läjittää mereen, jos maalle sijoittaminen on ympäristön kannalta huonompi vaihtoehto. Raja-arvo 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  on määritetty kertomalla pohjoiselta Saaristomereltä mitattujen pitoisuuksien keskiarvo viidellä.

Jos orgaanisten tinayhdisteiden summapitoisuudet asettuvat 3 ja 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  välille (ns. ”harmaalle alueella”), sedimentin läjityskelpoisuus arvioidaan tapauskohtaisesti. Tämä edellyttää yleensä mm. lisänäytteenottoa, taustapitoisuuksien selvittämistä, bio- ja liukoisuustestien käyttöä ja mahdollisen läjityksen aiheuttamien riskien arviointia.

Länsi-Suomen ympäristölupaviraston päätöksen mukaan Airistolle läjitettävien organotinayhdisteiden summapitoisuuteen saa olla enintään 150  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Päätöksen ovat vahvistaneet Vaasan hallinto-oikeus ja korkein hallinto-oikeus.

## 5. ORGANOTINAYHDISTEILLÄ PILAANTUNEIDEN SEDIMENTTIEN KÄSITTELY

### 5.1 Mereen läjitys

Orgaanisia tinayhdisteitä sisältävän ruoppausmassan läjittäminen mereen ei varsinaisesti ole pilaantuneiden sedimenttien käsittelymenetelmä, sillä se ei poista alkuperäistä ongelmaa, vaan ainoastaan siirtää sen toiseen paikkaan. Turun Satama on läjittänyt Pohjois-Airistolle Rajakarinn tuntumaan yhteensä 1,55 miljoonaa kuutiota ruopattuja maa-aineksia vuodesta 1998 lähtien. (Taulukko 2.) Meriläjityksen etuina voidaan pitää (suhteellista) edullisuutta sekä vähäisiä maisemallisia haittoja ( Helminen & Peltonen 2009, 11).

Vuosi	Kuivan läjitysalue	Rajakarinn läjitysalue	Pensin pengerr	Aurajoen syvänn	Yhteensä [irto m <sup>3</sup> ]
1989	100 000				100 000
1990	160 000				160 000
1991	142 860				142 860
1992	150 170				150 170
1993	121 720				121 720
1994	101 340				101 340
1995	155 470				155 470
1996	209 300				209 300
1997	374 871				374 871
1998	843 980	268 550			1 112 530
1999	1 965	74 745			76 710
2000		96 325			96 325
2001		73 925			73 925
2002		49 155		1 215	50 370
2003		93 240			93 240
2004		364 080			364 080
2005		384 769	14 400		399 169
2006		52 200			52 200
2007		49 800	2 700		52 500
2008		49 860	61 540		111 400
2009			27 150		27 150
2010					0
	2 361 676	1 556 649	105 790	1 215	4 025 330

Taulukko 2 . Turun Sataman ruoppaus massojen läjitysmäärät ja läjitysalueet vuodesta 1989 lähtien. (Turun Satama 2010 [viitattu 25.4.2011])



## 5.2 Eristäminen

Mikäli sedimentit ovat mereen läjityskelvottomia eli organotinayhdisteiden summapitoisuus on yli 200 µg/kg sedimentit on eristettävä tai postettava meriympäristöstä kokonaan.

Yksinkertaisimmillaan pilaantuneet sementit saadaan eristettyä ympäristöstä peittämällä ne puhtailla sedimentillä ( Helminen & Peltonen 2009, 12). Peittämisen haittapuolena on riski peitettävän ja peittosedimentin sekoittumisesta ja haitta-aineiden kulkeutumisesta virtausten mukana

Eristäminen voidaan toteuttaa myös geotekstiilien avulla. Menetelmässä pilaantuneet sedimentit sijoitetaan geotekstiileistä valmistettuihin putkiin eli ”geotuubeihin” ja suljetut geotuubit sijoitetaan läjitysalueelle. Geotuubit voidaan vielä peittää puhtaalla aineksella mahdollisia vuotoja varten. Eristämisen avulla ei kuitenkaan poisteta haitta-aineita pilaantuneista sedimenteistä ja riski haitta-aineiden leviämiseen ja kulkeutumiseen meriympäristössä on mahdollinen, esimerkiksi jos geotekstiili repeytyy, erityisesti läjityksen aikana.

## 5.3 Maalle läjittäminen

Organotinayhdisteitä sisältävät sedimentit voidaan poistaa meriympäristöstä läjittämällä ne maalle, esimerkiksi merestä eristettyihin altaisiin tai kaatopaikalle. Maalle läjityksen ongelmia ovat vesipitoisuuden vähentäminen ruoppausmassasta ja syntyneen jäteveden käsittely haitattomaksi sekä haitta-aineiden riski liueta ja kulkeutua takaisin meriympäristöön. Maalle läjitys on usein myös hyvin kallista massan kuivaamisen ja kuljetuskustannusten takia. Kuten mereen läjitys, ei maalle läjityskään poista alkuperäistä ongelmaa, pilaantunut sedimentti vain siirretään paikasta toiseen (Helminen & Peltonen 2006, 18). Pilaantuneissa sedimenteissä olevien haitta-aineiden liukenemis- ja kulkeutumisriskin vuoksi, pilaantuneet sedimentit voidaan maalle sijoittaessa eristää ympäristöstä geotekstiilien, peittämisen tai stabiloinnin avulla.

## 5.4 Stabilointi

Stabilointi on pilaantuneen sedimentin käsittelymenetelmä, jossa haitta-aineen kulkeutuminen ympäristöön pyritään estämään sitouttamalla haitta-aine vähemmän liukoiseen, kulkeutuvaan ja toksiseen muotoon erilaisten sidosaineiden avulla (Helminen & Peltonen 2009). Stabiloinnilla ei pyritä pienentämään sedimentin haitta-ainepitoisuutta. Orgaanisia tinayhdisteitä sisältävän pohjasedimentin stabiloinnissa sidosaineena käytetään tyypillisesti bitumia, sementtiä tai sementin ja lentotuhkan seosta. Stabilointi tapahtuu sille suunnitellussa eristetyssä altaassa. Stabiloituja sedimenttejä voidaan hyötykäyttää esim. kenttärakenteissa (Vahanne ym. 2007, 134).



*Kuva 6 . Pansion satamaan rakennettu pilantuneiden massojen stabilointiallas.  
(Turun Satama 2005 [viitattu 22.4.2011] )*

## 5.5 Jatkokäsittelymenetelmät

Haitta-aineita pyritään poistamaan sedimenteistä erilaisten jatkokäsittely tekniikoiden avulla. Jatkokäsittelymenetelmiä ovat mm. biologinen käsittely, lämpökäsittely, poltto, kemiallinen pesu sekä kemiallinen ja sähkökemiallinen hapettaminen.

Biologisella käsittelyllä tarkoitetaan haitta-aineiden luonnollisen hajoamisen tehostamista kasvien ja mikrobien avulla. Biologinen käsittely ei kuitenkaan sovi voimakkaasti pilaantuneiden sedimenttien käsittelemiseen, sillä mikrobit eivät selviä korkeissa toksisissa olosuhteissa. Biologinen käsittely ja

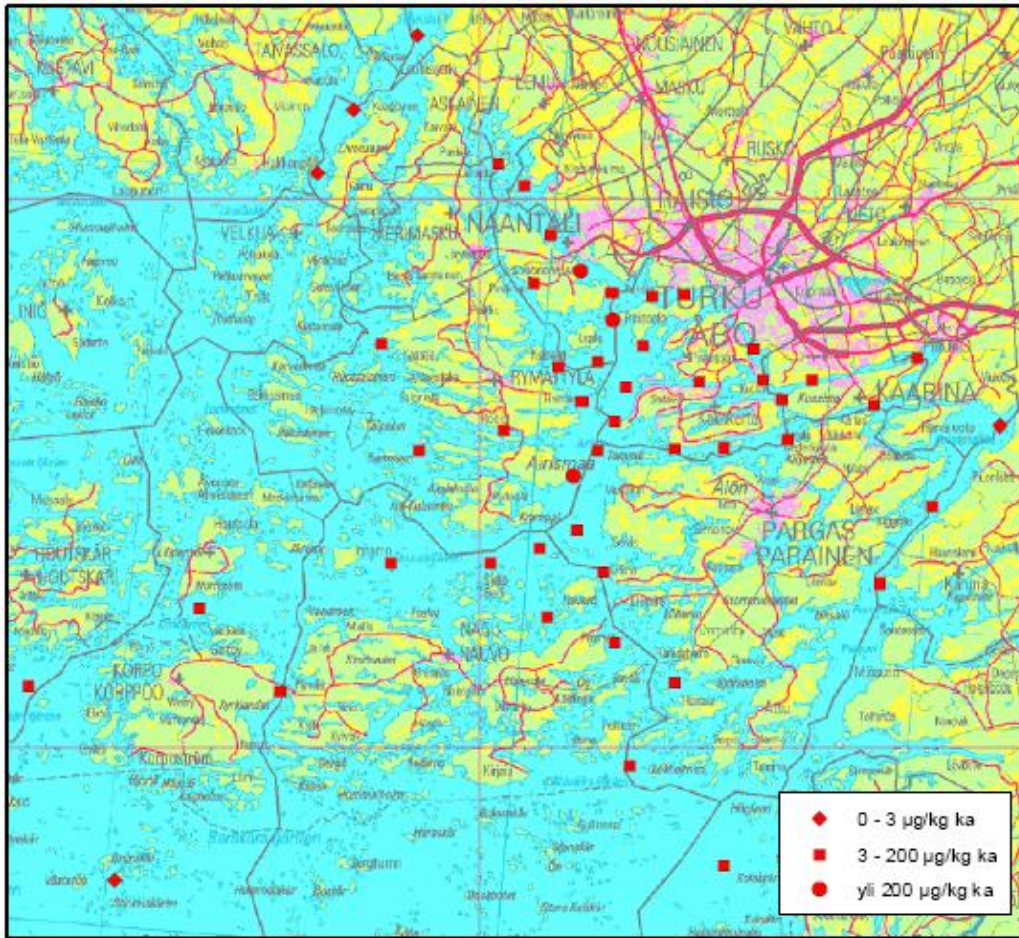
haitta-aineiden luontainen hajoaminen ovat lisäksi hyvin hitaita prosesseja (Helminen & Peltonen 2009, 14). Biologisesta käsittelystä on ainoastaan kokemuksia pienimuotoisilla aloilla.

Muilla käsittelymenetelmillä haitta-aineet saadaan poistettua sedimentistä tehokkaasti, mutta tekniikka on hyvin hintavaa. Laitoksissa suoritettavat tekniikat soveltuvat vain pienimuotoisille massamäärille, eikä niistä ole juurikaan laajamittaisia kokemuksia. Lähes kaikissa tekniikoissa joissa haitta-aineita pyritään hajottamaan, on usein haittapuolena myös raskasmetallijäämät. (Helminen & Peltonen 2009, 14) Eri puhdistusmenetelmiä on vertailtu mm. EU-life-rahoitteisen ”TBT Clean”-projektissa (Peltonen & Helminen 2006, 19).

## **6. VAARALLISTEN TINAYHDISTEIDEN (TBT, TPhT) KULKEUTUMINEN JA BIOLOGISET VAIKUTUKSET LOUNAISELLA RANNIKKOALUEELLA-TUTKIMUS**

Lounais-Suomen ympäristökeskus koordinoi kesällä 2005 yhteistyössä Turun yliopiston ja Åbo Akademin kanssa ympäristöministeriön rahoituksella tutkimushanketta ”Vaarallisten tinayhdisteiden (TBT, TPhT) kulkeutuminen ja biologiset vaikutukset Suomen lounaisella rannikkoalueella”. Hankeessa selvitettiin merenpohjan sedimenttien ja kalojen (kuha, hauki) organotinapitoisuuksia sekä TBT:n biologisia vaikutuksia liejusimpukoihin. Lisäksi tutkimuksen yhtenä tavoitteena oli systemaattisesti kartoittaa, kuinka laajalle alueelle tinayhdisteitä (TBT, TPhT) on kulkeutunut Saaristomerellä (Ympäristöministeriö 2006, 25).

Tutkimushankkeen aikana Saaristomereltä otettiin 50 pintasedimenttinäytettä. Näytteistä viiden TBT:n ja TPhT:n pitoisuus alitti 3 µg/kg kuiva-ainetta (ka), kolme ylitti 200 µg/kg ka ja loput näytteet asettuivat 3 ja 200 µg/kg välille eli ns. ”harmaalle alueelle”. (Ympäristöministeriö 2006, 26) (Kuva 7.) Korkeimmat organotinapitoisuudet havaittiin satamien ja korjaustelakoiden lähistöltä sekä Pohjois-Airistolta (Vahanne ym. 2007 ,44).



Kuva 7. Orgaanisten tinayhdisteiden kertyminen pintasedimentteihin (0-5 cm) Saaristomerellä. "Vaarallisten tinayhdisteiden (TBT, TPhT) kulkeutuminen ja biologiset vaikutukset Suomen lounaisella rannikkoalueella" -tutkimushankkeessa. (Ympäristöministeriö 2006, 26 [viitattu 22.4.2011])

Osana tutkimushanketta selvitettiin yhteensä 50 kuhan organotinapitoisuudet Saaristomeren neljältä eri alueelta (Pohjois-Airisto, Paimionlahti, Mynälahti ja Paraisten alue). Pohjois-Airistolta pyydettiin 20 kalaa ja muilta alueilta 10 kultakin. Pohjois-Airistolta pyydettyjen kuhien fileet sisälsivät keskimäärin 44 µg/kg tuorepaino (tp) organotinayhdisteitä (summapitoisuus). Pitoisuudet vaihtelivat välillä 15 - 133 µg/kg tp ja korkeimmat arvot mitattiin suurimmilta kaloilta. Myös Paimionselän kuhista löytyi mitattavia organotinapitoisuuksia, mutta pitoisuudet olivat huomattavasti pienempiä kuin Pohjois-Airistolla. Paimionselän kuhissa keskiarvo oli 23 µg/kg tp ja vaihteluväli 18 - 32 µg/kg tp. Paimionselältä on matkaa noin 20 km sedimenteiltään pahiten likaantuneiksi todetuille alueille, jotka sijaitsevat Turun ja Naantalin satamien edustoilla. Etelä-Airistolla Paraisten vesialueilla organotinojen summapitoisuudet olivat keskimäärin 34 µg/kg tp vaihteluvälin ollessa 16 - 57 µg/kg tp. Koealueen puhtaimmalla alueella, Mynälähdellä, kuhien lihasten organotinapitoisuus oli keskimäärin 20 µg/kg tp ja vaihteli välillä 10 - 28 µg/kg. (Ympäristöministeriö 2006, 35)

Liejusimpukoilla (*Macoma balthica*) suoritettavien altistuskokeiden avulla selvitettiin, kuinka paljon eliöstö sietää sedimentin orgaanisia tinayhdisteitä ilman välittömiä haittoja. Liejusimpukka on Suomen rannikkoalueen yleisin ja ekologisesti tärkein pohjaeläin. Simpukat altistettiin TBT-pitoisiin sedimentteihin eripituisiksi ajoiksi. Simpukoista selvitettiin altistuskokeen aikana kuolevuus, tributyyliitinan kertyminen simpukkaan sekä kuolevuuden perusteella tributyyliitinan LC50 -arvo liejusimpukalle.



Altistuskokeissa kävi ilmi kuolleisuuden lisääntyvän altistuksen kuluessa. Tributyyliitinan LC50 –arvoksi saatiin 150 µg/kg kuiva-ainetta. Altistuskokeen aikana tinaa kertyi liejusimpukoihin, ja kertyminen oli sitä nopeampaa, mitä korkeampaan TBT-pitoisuuteen simpukat altistettiin. (Ympäristöministeriö 2006, 36-38)

Kuva 8. Liejusimpukoita (*Macoma Balthica*). (J.Katajisto 2005)

## 7. PÄÄTÄNTÖ

Opinnäytetyötä laatiessa oli vaikeaa saada työstä selkeä kokonaisuus, sillä tarjolla oli runsaasti tietoa. Materiaalina opinnäytetyössä käytin Velkuan kalastusalueen isännöitsijä Timo Saarisen kansiota, johon hän on koonnut erilaisia julkaisuja liittyen orgaanisiin tinayhdisteisiin sekä ruoppaus- ja läjitystoimintaan. Osa julkaisuista on saatavilla myös Internetissä. Turun kaupungin kirjastosta ei löytynyt lainkaan kirjallisuutta orgaanisista tinayhdisteistä.

Aluksi oli vaikeaa löytää motivaatiota kirjoittamiseen, ajan puutteen ja aiheen laajuuden takia. Lisäksi orgaanisista tinayhdisteistä kertovissa julkaisuissa käytettiin paljon vaikeita termejä, joiden selvittämisessä kului aikaa. Aihe osoittautui kuitenkin melko mielenkiintoiseksi, sillä korkeita organotina pitoisuuksia esiintyy mm. Saaristomerellä. Opinnäytetyön kirjoittamisen aikana opin jonkin verran orgaanisista tinayhdisteistä, sekä siitä miten opinnäytetyötä laaditaan, esimerkiksi lähdeluettelon tekeminen osoittautui odotettua haasteellisemmaksi ja aikaa vieväksi.

## LÄHTEET

Enestam, J-E. 2004. Eduskunnan puhemiehelle. Ministerin vastaus. 8 s.

Haapala, Olli. 4/2011. Vesitalous- ja ympäristöluvasta valitettu: meriväylän ruoppaus saattaa siirtyä ensi vuoteen. Vakka- Suomen Aluesanommat. [viitattu 24.4.2011] Saatavissa: <http://www.aluesanommat.fi/uutiset.php?id=1149>

Helminen, H. & Peltonen, J. 2009. Orgaaniset tinayhdisteet Naantalın edustan merialueella. Selvitys pilaantuneiden sedimenttien määrästä ja käsittelymahdollisuuksien alustava arviointi, Turku. 22 s. Saatavissa: <http://aleksis.naantali.fi/poytakirjat/kokous/20091302-1-1380.PDF>

Itämeriportaali. 2005. Ministeri Enestam Saaristomeren TBT-tutkimustuloksista: Lisääntyvä tieto auttaa toimenpiteitä suunniteltaessa. [viitattu 21.4.2011]  
Saatavissa: [http://www.itameriportaali.fi/fi/ajankohtaista/uutisia\\_muualta/2005/fi\\_FI/927/](http://www.itameriportaali.fi/fi/ajankohtaista/uutisia_muualta/2005/fi_FI/927/)

Lounais-Suomen ympäristökeskus. 2005. Saaristomeren TBT-tutkimuksista alustavia tuloksia: Kuhien pitoisuudet kohonneet myös Paimionlahdella [viitattu 21.5.2011]  
Saatavissa. <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=157962&lan=fi>

Lukkari, T., Koponen, K., Tuomi, P., Dahlbo, K., Rossi, E. & Järvinen, K. 2006. Tributyyliini (TBT) maaympäristössä: esiintyminen, vaikutukset ja riskit. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 54 s. ISBN 952-11-2273-0. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=60076>

Peltonen, J. & Helminen, H. 4/2006. Tappavat tinayhdisteet mutkistavat ruoppauksia ja läjityksiä. Vesitalous. S. 17-19.

Peltonen, J., Toivanen, M. & Helminen, H. 4/2006. Vaaralliset tinayhdisteet Saaristomerellä. Vesitalous. S. 13-16.

Piispanen, Ari., Mäkinen, M., Oittinen, E. & Sunimento, M. 2004. Vuosaaren satamahakkeen julkaisuja – Tributyyliinin poistaminen Vuosaaren sataman pohjasta. 31 s. Saatavissa: [http://www.portofhelsinki.fi/download/13499\\_TBT-esite\\_2004FIN.pdf](http://www.portofhelsinki.fi/download/13499_TBT-esite_2004FIN.pdf)

Rantala, M. 2010. Orgaaniset tinayhdisteet sedimenteissä ja kaloissa. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu. Tampere. 84 s.  
Saatavissa: <http://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/6638/rantala.pdf?sequence=3>

Turun maalitukku. Mainos. [viitattu 25.4. 2011] Saatavissa: <http://www.turunmaalitukku.fi/>

Turun Satama. 2005. Kivilouheen kuljettaminen Pansioon päättyi. [viitattu 22.4.2011]  
Saatavissa: [http://www.portofturku.fi/portal/fi/press\\_center/ajankohtaista/?id=162](http://www.portofturku.fi/portal/fi/press_center/ajankohtaista/?id=162)

Turun Satama ympäristöraportti 2010. [viitattu 21.4.2011]. Saatavissa: [http://www.portofturku.fi/files/attachments/Julkaisut/ymparistoraportti\\_2010.pdf](http://www.portofturku.fi/files/attachments/Julkaisut/ymparistoraportti_2010.pdf)

Uudenmaan ympäristökeskus. 2007. Veneet vesillelaskukuntoon ilman myrkkymaaleja. [viitattu 24.4.2011]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=227647&lan=FI>

Vahanne, P., Vestola E., Mroueh, U., Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Kaartinen, T., Eskola, P., Arnold, M., Huhta, H., Sassi, J., Marjamäki, T., Holm, K., Nikulainen, V., Mäenpää, M. & Kultamaa, A. 2007. Organotinayhdisteillä pilaantuneiden sedimenttien ympäristövaikutukset ja niiden hallinta, TBT-BATman. 206 s. + liitt. 9 s. VTTR0050407  
Saatavissa: [http://www.vtt.fi/liitetiedostot/muut/taustaraportti\\_batman.pdf](http://www.vtt.fi/liitetiedostot/muut/taustaraportti_batman.pdf)

Ympäristöministeriö. 2006. Orgaaniset tinayhdisteet Suomen vesialueilla – ympäristöministeriön työryhmän mietintö. 69 s. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=47199>

Ympäristöministeriö. 2004. Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohje. Ympäristöopas 177. Helsinki: Ympäristöministeriö. 121 s. ISBN 952-11-1849-0.  
Saatavissa: <http://www.environment.fi/download.asp?contentid=27093&lan=fi>