



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Viherlipeäsakan POP-yhdistetutkimus

Suomen Soodakattilayhdistys

DRAFT // 31.5.2023

Emma Kärkkäinen



Sisältö

1. Tutkimus
2. POP-yhdisteet
3. POP-jäte
 - 3.1 POP-jätteen pitoisuusrajat
4. Analyysitulokset
 - 4.1 Dioksiinit ja furaanit
 - 4.2 PAH-yhdisteet
 - 4.3 Viherlipeäsakan perusanalyysit
5. Johtopäätökset
6. Lähteet ja materiaaleja



1. Tutkimus - taustaa

- Suomen Soodakattilayhdistys ry:n jäsenetehtailta tiedusteltiin kiinnostusta osallistua yhdistyksen kustantamaan viherlipeäsakan POP-yhdistetutkimukseen joulukuussa 2022.
- 10 tehdasta ilmoittautui mukaan
- Tehtaat vastasivat lisäksi lyhyeen taustatietokyselyyn, joka lähetettiin sihteerille.
- Tehtaiden edustajat lähettivät näytteet Eurofins Nab Labsille joulu-tammikuussa 2023.
- Analyysitulokset saatiin Eurofinsiltä maaliskussa 2023.



1. Tutkimus – näytteet ja analyysit

- Näytteitä otettiin 2 kpl per tehdas jätteeksi menevästä viherlipeäsakasta.
- Toisesta näytteestä tehtiin viherlipeäsakan perusanalyysit Porissa ja toinen lähetettiin POP-analyyseja varten Saksaan
- POP-analyyseista suoritettiin Soodakattilayhdistyksen Ympäristötyöryhmän ennalta päättämät dioksiinien, furaanien ja PAH-yhdisteiden määritykset.
- Oletus oli, että muita kuin edellä mainittuja POP-yhdisteitä ei pitäisi löytyä viherlipeäsakasta merkittäviä määriä.



1. Tutkimus - Taustatietokysely

- Taustatietokyselyyn vastasi 8/10 tehdasta.
- Ajossa oli näytteenoton aikana seuraavat massat:
 - Valkaistu massa: 3 tehdasta
 - Ruskea massa: 3 tehdasta
 - Molempia: 2 tehdasta
- Ajossa oli näytteenottohetkellä havupuuta suurimmalla osalla tehtaista.
- Haihduttamoille ajettiin osalla tehtaista mustalipeän lisäksi emävetä tai sekundäärilietettä, yhdellä tehtaalla myös bisulfiittia.
- Soodakattiloiden reduktioasteet vaihtelivat noin välillä 90-97,5%.



2. POP-yhdisteet

- Pysyvät orgaaniset yhdisteet (Persistent organic pollutants) eli POP-yhdisteet ovat joukko myrkyllisiä ja hitaasti hajoavia halogenoituja hiilivetyjä.
- POP-yhdisteet kertyvät eliöihin ja kulkeutuvat kauas päästölähteistä veden, ilman ja eliöiden mukana.
- POP-jätteiden käsittelystä säädetään EU:n POP-asetuksessa (EU 2019/1021) sekä Suomen kansallisessa jätelainsäädännössä.

3.1 POP-jäte

- Jätelaissa (646/2011) 6 §:n 1 momentin 8-kohdassa määritellään POP-jäte jätteeksi, joka sisältää POP-asetuksen liitteen IV mukaisia yhdisteitä vähintään liitteen pitoisuusrajan verran.
- POP-asetuksessa jätteelle on kaksi pitoisuusrajaa:
 - Vähintään alemman pitoisuusrajan verran POP-yhdistettä sisältävä jäte tulee käsitellä POP-asetuksen mukaisilla menetelmillä.
 - Jos jäte sisältää POP-yhdisteitä yli ylemmän pitoisuusrajan, jätteen käsittelyyn on lisärajoitteita.

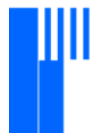


3.1 POP-jätteen pitoisuusrajat

- POP-asetusta päivitetään säännöllisesti ja viimeisimmän päivityksen (EU 2022/ 2400³) pitoisuusrajoja on noudatettava 10.6.2023 alkaen.
- Dioksiinien ja furaanien alempi pitoisuusraja muuttuu 15 mikrogrammasta viiteen mikrogrammaan viimeisimmän päivityksen mukaisesti.
- Jätteet on käsiteltävä POP-jätteenä, jos ne sisältävät POP-yhdisteitä yli asetuksen määrittelemän pitoisuusrajan.
- POP-jätteiden kierrätys on kielletty. POP-jäte on käsiteltävä niin, että sen sisältämät POP-yhdisteet hävitetään pysyvästi.



4. Analyysitulokset



4.1 Dioksiinit ja furaanit

DIOXINS AND FURANS (17 PCDF Method: Internal, GLS DF 130:2021-08-20, GC-MS/MS)

Analysed by Eurofins GfA Lab Service GmbH · Neuländer Kamp 1a · D-21079 Hamburg

CDD=dioksiinit, CDF=furaanit

*POP-asetuksen mukainen määrittystapa

MILL	Dry matter, %	2,3,7,8-TetraCDD	1,2,3,7,8-PentaCDD	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	1,2,3,6,7,8-HexaCDD	1,2,3,7,8,9-HexaCDD	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	OctaCDD	2,3,7,8-TetraCDF	1,2,3,7,8-PentaCDF	2,3,4,7,8-PentaCDF	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	OctaCDF	Unit	WHO(2005)-PCDD/F TEQ (lower-bound)*	WHO(2005)-PCDD/F TEQ (upper-bound)*	I-TEQ (NATO/CCMS) (lower-bound)	I-TEQ (NATO/CCMS) (upper-bound)	Unit
A	44.7	< 0.180	< 0.240	< 0.479	< 0.479	< 0.479	< 0.539	< 2.20	< 0.319	< 0.439	< 0.439	< 0.399	< 0.399	< 0.399	< 0.399	< 0.519	< 0.379	< 3.19	ng/kg dw	ND	0.916	ND	0.896	ng/kg TEQ
B	33.7	< 0.181	< 0.241	< 0.482	< 0.482	< 0.482	< 0.542	< 2.21	< 0.321	< 0.442	< 0.442	< 0.402	< 0.402	< 0.402	< 0.402	< 0.522	< 0.381	< 3.21	ng/kg dw	ND	0.921	ND	0.901	ng/kg TEQ
C	55.5	< 0.181	< 0.241	< 0.482	< 0.482	< 0.482	< 0.542	< 2.21	< 0.321	< 0.441	< 0.441	< 0.401	< 0.401	< 0.401	< 0.401	< 0.522	< 0.381	< 3.21	ng/kg dw	ND	0.92	ND	0.901	ng/kg TEQ
D	43.2	< 0.173	< 0.231	< 0.463	< 0.463	< 0.463	< 0.520	< 2.12	< 0.308	< 0.424	< 0.424	< 0.386	< 0.386	< 0.386	< 0.386	< 0.501	< 0.366	< 3.08	ng/kg dw	ND	0.884	ND	0.865	ng/kg TEQ
E	71.3	< 0.177	< 0.237	< 0.473	< 0.473	< 0.473	< 0.532	< 2.17	< 0.315	< 0.434	< 0.434	< 0.394	< 0.394	< 0.394	< 0.394	< 0.512	< 0.374	< 3.15	ng/kg dw	ND	0.904	ND	0.885	ng/kg TEQ
F	41.6	< 0.178	< 0.237	< 0.474	< 0.474	< 0.474	< 0.533	< 2.17	< 0.316	< 0.434	< 0.434	< 0.395	< 0.395	< 0.395	< 0.395	< 0.513	< 0.375	< 3.16	ng/kg dw	ND	0.906	ND	0.886	ng/kg TEQ
G	25.9	< 0.191	< 0.254	< 0.508	< 0.508	< 0.508	< 0.572	< 2.33	< 0.339	< 0.466	< 0.466	< 0.424	< 0.424	< 0.424	< 0.424	< 0.551	< 0.402	< 3.39	ng/kg dw	ND	0.971	ND	0.951	ng/kg TEQ
H	53.7	< 0.190	< 0.253	< 0.506	< 0.506	< 0.506	< 0.569	< 2.32	< 0.337	< 0.464	< 0.464	< 0.422	< 0.422	< 0.422	< 0.422	< 0.548	< 0.401	< 3.37	ng/kg dw	ND	0.967	ND	0.947	ng/kg TEQ
I	42.4	< 0.183	< 0.244	< 0.487	< 0.487	< 0.487	< 0.548	< 2.23	< 0.325	< 0.446	< 0.446	< 0.406	< 0.406	< 0.406	< 0.406	2.29	< 0.386	< 3.25	ng/kg dw	0.0229	0.948	0.0229	0.929	ng/kg TEQ
J	55.4	< 0.180	< 0.240	< 0.479	< 0.479	< 0.479	< 0.539	< 2.20	< 0.320	< 0.440	< 0.440	< 0.400	< 0.400	< 0.400	< 0.400	< 0.519	< 0.380	< 3.20	ng/kg dw	ND	0.916	ND	0.897	ng/kg TEQ
AVG	46.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ng/kg dw	-	0.925	-	0.906	ng/kg TEQ
MIN	25.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ng/kg dw	-	0.884	-	0.865	ng/kg TEQ
MAX	71.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.29	-	-	ng/kg dw	0.0229	0.971	0.0229	0.951	ng/kg TEQ

"<" = Result is under the quantification limit of the analysis method

ND = not detected; dw = dry weight, TEQ=toxic equivalent,



4.1 Dioksiinit ja furaanit

- **Toksisuusekvivalentti (Toxic Equivalent, TEQ):** Dioksiinien ja furaanien kokonaismyrkyllisyys ja pitoisuudet ilmoitetaan toksisuusekvivalenttina ryhmän myrkyllisimpään yhdisteeseen 2,3,7,8-tetraklooridi-bentsodioksiiniin (TeCDD) suhteutettuna, käyttämällä POP-asetuksen liitteessä V annettuja toksisuusekvivalenssikertoimia (TEF, kts. seuraava sivu).
- POP-asetuksen mukaiset toksisuusekvivalentit (lower ja upper bound) löytyvät dioksiinien ja furaanien taulukosta sarakkeista ”WHO(2005)-PCDD/F TEQ”.



4.1 Dioksiinit ja furaanit

POP-asetuksen mukaiset toksisuusekvivalenttikertoimet (TEF)

PCDD	TEF
2,3,7,8-TeCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003

PCDF	TEF
2,3,7,8-TeCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1

PCDD	TEF
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

4.1 Dioksiinit ja furaanit

- Viherlipeäsakkanäytteiden dioksiini- ja furaanipitoisuudet olivat hyvin alhaisia. Suurin osa oli alle analyysimenetelmän määrittäysrajan.
- Yhdellä tehtaalla (kirjainkoodi I) 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF-pitoisuus oli määritettävissä, mutta jäi silti reilusti alle POP-jätteen rajan (0.0229 ng/kg vs. POP-asetuksen uusi raja 5 µg/kg).
- Lower-bound –pitoisuuteen ei lasketa mukaan analyysimetodin määrittäysrajan alle jääviä pitoisuuksia, eli kaikille muille näytteille Lower bound oli nolla (not detected).



4.2 PAH-yhdisteet

POLYAROMATIC HYDROCARBONS (PAH) Method: Internal, GLS OC 300:2022-12-28, GC-MS

Analysed by Eurofins GfA Lab Service GmbH · Neuländer Kamp 1a · D-21079 Hamburg

MILL	Dry matter, %	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benz(a)anthracene	Chrysene	Benzo(b/j)fluoranthene*	Benzo(k)fluoranthene	Benzo(a)pyrene*	Dibenz(a,h)anthracene	Indeno(1,2,3-cd)pyrene*	Benzo(ghi)perylene	Total 16 EPA-PAH excl. LOQ	Total 16 EPA-PAH incl. LOQ	Unit
A	44.7	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 15.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	165	µg/kg dw
B	33.7	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 14.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	164	µg/kg dw
C	55.5	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 13.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	163	µg/kg dw
D	43.2	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	160	µg/kg dw
E	71.3	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	160	µg/kg dw
F	41.6	18.2	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	18.2	168	µg/kg dw
G	25.9	< 20.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 20.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	160	µg/kg dw
H	53.7	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	160	µg/kg dw
I	42.4	< 16.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 11.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	ND	167	µg/kg dw
J	55.4	33.2	< 10.0	< 10.0	< 10.0	18.2	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0	51.3	191	µg/kg dw
AVG	46.7	25.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.8	166	µg/kg dw
MIN	25.9	18.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.2	160	µg/kg dw
MAX	71.3	33.2	-	-	-	18.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51.3	191	µg/kg dw

”<” = Result is under the quantification limit of the analysis method

ND = not detected; dw = dry weight



4.2 PAH-yhdisteet

- Viherlipeäsakkanäytteiden PAH-yhdistepitoisuudet olivat hyvin alhaisia. Suurin osa oli alle analyysimenetelmän määrittämisrajan.
- POP-asetuksesta ei löytynyt kiinteää rajaa pitoisuudelle jätteessä.



4.3 Viherlipeäsakan perusanalyysit

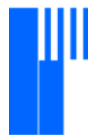
Analysed by Eurofins Nab Labs Oy, Titaanitie, 28840, Pori, Finland

MILL	SCAN-N 22 Dry matter, %	SCAN-N 32 Carbonate CO3-	SCAN-N6 Sulphate SO4, water soluble	SCAN-N 4 Chloride Cl-, water soluble	Gravimetric, internal method Unburned coal	Unit
A	46.4	18.6	0.02	<0,01	4.5	% dw
B	36.3	16.9	0.07	0.14	2.3	% dw
C	56.0	36.1	0.08	0.04	1.4	% dw
D	43.3	31.1	<0,01	<0,01	1.8	% dw
E	74.0	22.7	0.08	<0,01	6.7	% dw
F	44.4	23.3	0.08	<0,01	9.2	% dw
G	30.1	32.4	0.15	<0,01	14	% dw
H	54.2	44.3	0.02	<0,01	0.48	% dw
I	42.3	34.3	0.1	<0,01	3.2	% dw
J	49.3	19.4	0.02	<0,01	0.95	% dw
AVG	47.6	27.9	0.1	0.1	4.5	% dw
MIN	30.1	16.9	0.02	0.04	0.48	% dw
MAX	74.0	44.3	0.2	0.1	14.0	% dw

- Näytteessä B oli mukana nestettä. Analyysissä käytettiin näytteen kiinteää osuutta.

”<” = Result is under the quantification limit of the analysis method

ND = not detected; dw = dry weight



4.3 Viherlipesäkan perusanalyysit

ELEMENT ANALYSIS - ICP-OES

Analysed by Eurofins Nab Labs Oy, Titaanitie, 28840, Pori, Finland

MILL	Acid extraction	Boric acid/ Sodium carbonate melt	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	V	Zn	Unit
A		X	13300	883	2E+05	22.0	320	385	13200	1360	57500	40700	< 5	262	1920	26600	3820	26.0	4910	mg/kg dw
B		X	9130	642	1E+05	< 20	142	391	5170	4420	11500	36900	< 5	44.0	370	25800	11600	< 10	4670	mg/kg dw
C		X	2670	625	2E+05	< 20	115	174	1780	8340	38600	14400	< 5	41.8	1330	27200	7640	< 10	1660	mg/kg dw
D		X	10700	-	3E+05	< 20	153	241	7490	156	43600	19600	< 5	90.6	4420	8560	12200	< 10	1730	mg/kg dw
E	X		59.0	2270	1E+05	23.0	24.3	193	789	1460	49900	12800	< 5	13.5	10700	12600	202	< 10	4390	mg/kg dw
F		X	1820	439	3E+05	< 20	45.4	223	1150	2350	22700	12400	< 5	36.5	3190	10700	1400	< 10	1250	mg/kg dw
G		X	4370	923	2E+05	< 20	214	472	4470	3730	63800	44600	< 5	223	768	29100	9720	13.0	3620	mg/kg dw
H		X	1470	218	3E+05	< 20	141	243	780	< 50	36800	15800	< 5	57.8	6330	4260	1180	< 10	1740	mg/kg dw
I		X	6050	400	3E+05	< 20	197	488	11000	< 50	33500	34200	< 5	103	1630	23400	6800	< 10	2540	mg/kg dw
J	X		155	487	3E+05	14.9	154	154	2040	822	60800	10300	< 5	34.6	3690	6400	356	< 10	2700	mg/kg dw

AVG	4972	765	2E+05	20.0	150.6	296	4787	2830	41870	24170	-	90.7	3435	17462	5492	19.5	2921	mg/kg dw
MIN	59.0	218	1E+05	14.9	24.3	154	780	156	11500	10300	-	13.5	370	4260	202	13.0	1250	mg/kg dw
MAX	13300	2270	3E+05	23.0	320	488	13200	8340	63800	44600	-	262	10700	29100	12200	26.0	4910	mg/kg dw

”<” = Result is under the quantification limit of the analysis method

ND = not detected; dw = dry weight



4.3 Perusanalyysit

- Sulate jouduttiin tekemään kahdeksalle kymmenestä näytteestä (näytteet E ja J liukenivat happokäsittelyssä).



5. Johtopäätökset

- Dioksiinien, furaanien ja PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat alhaisia kaikissa viherlipeäsakkanäytteissä.
- Dioksiinien ja furaanien osalta tässä tutkimuksessa analysoitujen tehtaiden viherlipeäsakkaa ei tarvitse tulkita POP-jätteeksi.
- PAH-yhdisteille ei löytynyt kiinteää rajaa, mutta analysoidut pitoisuudet olivat hyvin pieniä.
- Samankaltaisten tulosten saaminen kootusti 10 tehtaalta lisää tutkimuksen luotettavuutta.
- Isompia prosessiin vaikuttavia muutosprojekteja tehdessä voi olla syytä analysoida kyseisen tehtaan sakka uudestaan, sillä toiminnanharjoittajan tulee olla tietoinen jätteen POP-yhdiste-pitoisuuksista.



6. Lähteet ja materiaaleja

- POP-jätteen tunnistusopas, Ympäristöministeriö, 2023
- POP-asetus, EU, 2019
- Päivitys POP-asetuksen liitteisiin IV ja V, 2022
- POP-yhdisteet tutuksi, EHCA
- Pysyviä orgaanisia yhdisteitä koskeva Tukholman yleissopimus, EU, 2006
- Valtiosta toiseen tapahtuvaa ilman epäpuhtauksien kaukokulkeutumista koskevaan yleissopimukseen liittyvän pysyviä orgaanisia yhdisteitä koskevan pöytäkirja, EU, 2003