

## Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa

Leena Fagnäs | Eeva Kuoppala | Vesa Arpiainen |  
Kari Tiilikkala | Isa Lindqvist | Bengt Lindqvist | Outi Järvinen |  
Marleena Hagner | Heikki Setälä | Kenneth Bergroth



# Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa

---

Leena Fagernäs, Eeva Kuoppala & Vesa Arpiainen  
VTT

Kari Tiilikkala, Isa Lindqvist, Bengt Lindqvist & Outi Järvinen  
MTT

Marleena Hagner & Heikki Setälä  
Helsingin Yliopisto

Kenneth Bergroth  
Golder Associates Oy

ISBN 978-951-38-7890-0 (nid.)

ISSN 2242-1211 (nid.)

ISBN 978-951-38-7891-7 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

ISSN 2242-122X (URL: <http://www.vt.fi/publications/index.jsp>)

Copyright © VTT 2012

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT

PL 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)

02044 VTT

Puh. 020 722 111, faksi 020 722 7001

VTT

PB 1000 (Teknikvägen 4 A, Esbo)

FI-02044 VTT

Tfn +358 20 722 111, telefax +358 20 722 7001

VTT Technical Research Centre of Finland

P.O. Box 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)

FI-02044 VTT, Finland

Tel. +358 20 722 111, fax +358 20 722 7001

Toimitus Anni Repo

Kopijyvä Oy, Kuopio 2012

## Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa

Development of slow pyrolysis business operations in Finland. **Leena Fagernäs, Eeva Kuoppala, Vesa Arpiainen, Kari Tiilikkala, Isa Lindqvist, Bengt Lindqvist, Outi Järvinen, Marleena Hagner, Heikki Setälä & Kenneth Bergroth.** Espoo 2012. VTT Technology 59. 69 s.

## Tiivistelmä

Tutkimusprojekti "Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa" toteutettiin Tekesin BioRefine – Uudet biomassatuotteet -ohjelmassa vuosina 2008–2011 VTT:n, MTT:n ja Helsingin yliopiston kesken. Grillihiilen valmistuksen sivutuotteena muodostuvan koivutisleen käyttö kasvinsuojelussa on uusi, suomalainen innovaatio. Tutkimuksen tavoitteena oli pk-yritysten hidaspyrolyysiliiketoimintojen tukeminen ja kehittäminen lehtipuuperäisten nestetuotteiden, lähinnä koivutisleen, kaupallistamiseksi. Tisler- ja tervatuotteiden tuoteistamispotentiaali on laaja käsittämien mm. kasvinsuojeluaineet, biosidit eli eliöntorjunta-aineet, karkotteet, puun pintakäsittelyaineet ja metallin pinnoitusaineet.

Tutkimuksessa tehtiin koeajoja erilaisilla hiiltoretorteilla, määritettiin aine- ja energiataaset retorteille, tutkittiin nesteiden ja kaasujen muodostumista retortiajon aikana, määritettiin tisleen ja tervan ominaisuudet ja koostumus sekä tehtiin teknis-taloudelliset tarkastelut. Tuotteiden käyttötutkimus kohdistui etana- ja myyräkarkotteisiin sekä puunsuoja-aineeseen. Tuotteiden merkittävät bioaktiiviset tehoaineet tunnistettiin lehtokotiloiden ja vesikirppujen avulla ja määritettiin tuotteiden ympäristövaikutukset sekä maa- että vesiekosysteemeissä. Selvitettiin tuotteiden kaupallistamiseen vaadittavat EU-lainsäädännön luvat ja rekisteröinnit ja osallistuvien yritysten hiili- ja nestetuotteille tehtiin REACH-esirekisteröinti sekä muita REACH-rekisteröintiin liittyviä toimenpiteitä.

Nesteiden ja kaasujen koostumuksesta ja yhdisteiden muodostumisesta prosessissa saatiin uutta yksityiskohtaista tietoa. Tisler- ja tervatuotteiden saannot ja koostumukset eivät merkittävästi eronneet eri panostoimisten retorttien välillä. Tisleet sisälsivät 15–30 % orgaanista ainesta, joka koostui useista yhdisteistä pääyhdisteen ollessa etikkahappo. Tervavapaa tisle todettiin lupaavaksi ja markkinoitkelpoiseksi tuotteeksi erilaisiin tarkoituksiin. Tervaosat sisälsivät pääasiassa pyrolyyttistä ligniiniä. Prosessissa muodostuvat PAH-yhdisteet rikastuvat tervoihin ja kaasuihin, mikä on huomioitava niiden käsittelyssä ja hyödyntämisessä. Tervat ja kaasut voidaan hyödyntää energiaksi itse prosessissa tai muissa kohteissa. Tisleen tuottaminen karkotteeksi parantaa selkeästi grillihiilen tuotannon vuositulosta. Karkotteen hinnalla on kuitenkin suuri merkitys vuositulokseen. Lisäksi raaka-aineen hinta on merkittävä kustannustekijä. Tuoteistamisessa kaikkien tuotefraktioiden (hiili, tisleet, terva, kaasut) hyödyntäminen lisää prosessin kannattavuutta.

Koivutisle toimi nilviäiskarkotteena kokeissa ja käytännössä. Eri retorttiprosessien tuotteiden välillä ei ollut suuria eroja. Karkoteaineissa ei tarvittu tervaosaa.

Myyräkarkote toimi kuivissa oloissa. Karkote ei saa kastua, sillä vesiliukoiset tehoaineet menettävät tehonsa. Tisleen karkottava vaikutus selittyy osittain tisleiden sisältämällä etikkahapolla ja furfuraalilla sekä toisaalta usean eri yhdisteen yhteisvaikutuksella. Puun suojauksessa tarvitaan tervan sisältämiä yhdisteitä. Tisleen kulkeutumisesta maaperästä suodosveteen ei havaittu merkkejä eikä tisleellä havaittu olevan negatiivista vaikutusta maaperän mikrobien toimintaan. Tuotekehityksessä on parempi käyttää tislettä raaka-aineena sellaisenaan kuin eristää siitä yksittäisiä tehoaineita. Olennaista on rekisteröidä tisle tehoaineena EU-tasolla ja valmisteet kansallisesti jokaiselle torjuntakohteelle erikseen.

**Asiasanat** Slow pyrolysis, birch hardwood, charcoal, distillate, aqueous phase, wood vinegar, tar, pesticide, biocide, environmental effects

## Development of slow pyrolysis business operations in Finland

Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa. **Leena Fagernäs, Eeva Kuoppala, Vesa Arpiainen, Kari Tiilikkala, Isa Lindqvist, Bengt Lindqvist, Outi Järvinen, Marleena Hagner, Heikki Setälä & Kenneth Bergroth.** Espoo 2012. VTT Technology 59. 69 p.

### Abstract

The research project “Development of slow pyrolysis business operations in Finland” was carried out within the “BioRefine – New Biomass Products” programme of Tekes – the Finnish Funding Agency for Technology and Innovation, during the years 2008–2011 in co-operation between VTT Technical Research Centre of Finland, MTT Agrifood Research Finland and University of Helsinki. Use of birch distillate, a byproduct in charcoal production, in plant protection in Finland is a new innovation. The primary aim was to support and develop slow pyrolysis business operations of SMEs by overcoming barriers to commercialization of hardwood (mainly birch) based distillates. The potential use of distillates and tars is wide involving for example pesticides, biocides, repellents, wood preservatives and metal coatings.

The research included test runs with different carbonization retorts, determination of mass and energy balances for the retorts, study of liquids and gases formation during the process, determination of characteristics and composition for distillates and tars, and techno-economic assessments. Efficacy tests focused on repellents for snails and field voles and on wood preservatives. Significant active ingredients were identified, and environmental impacts, both for terrestrial and aquatic systems, were determined for the products. The EU registration requirements for commercialization of the products were defined. REACH preregistration and other tasks related to REACH registration itself were carried out for charcoal and distillate products of the enterprises participating in the project.

New detailed knowledge was obtained for the composition and formation of liquids and gases in the process. The yields and compositions of distillates and tars did not differ significantly between the different batch retorts. The organic content of distillates was 15–30 wt% including several compounds. The main compound was acetic acid. Tar-free distillate was found to be a promising and marketable product for various purposes. Tars were mainly composed of pyrolytic lignin. The PAHs formed in slow pyrolysis are enriched in tars and gases, which has to be considered in their handling and utilization. The annual economic profit of charcoal production is highly improved when distillates are applied for repellents. The price of repellent affects, however, considerably the annual profit. The price of feedstock is also a significant cost factor. Feasibility of the process is increased by utilization of all the main products (char, distillates, tars, gases).

The birch distillate acted as a repellent in tests and in practice. The effects of the products did not differ much between the different retorts. Tar fraction was not needed in repellents. The distillates repelled field vole only in dry conditions: the repellent must retain dry because water-soluble substances lose their effects. The repellence effect of the distillate is partially due to acetic acid and furfural, but on the other hand to the interaction of many different compounds. In wood protection tar compounds are essential. The

distillate was not sensitive to leaching from the soil and proved not to have negative effects on the activity of soil decomposer biota. In product development it is preferable to use the distillate as such rather than to separate the active ingredients. It is essential to register the distillate as an active ingredient in the EU level and the products nationally separately for all the control targets.

**Keywords** Slow pyrolysis, birch hardwood, charcoal, distillate, aqueous phase, wood vinegar, tar, pesticide, biocide, environmental effects



## Alkusanat

Tutkimusprojekti ”Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa” (HIDASPYRO) toteutettiin Tekesin BioRefine – Uudet biomassatuotteet -ohjelmassa vuosina 2008–2011. Projekti oli ryhmähanke VTT:n, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksen (MTT) ja Helsingin yliopiston ympäristötieteiden laitoksen (HY) kesken. VTT toimi projektin koordinaattorina.

Koivutisle, joka muodostuu sivutuotteena grillihiilen valmistuksessa hidaspölyssä, on viime vuosina todettu tehokkaaksi aineeksi mm. tuholaisten karkotteena, rikkakasvihävitteenä sekä puun suoja-aineena. Tutkimuksen tavoitteena oli pk-yritysten hidaspölysyysliiketoimintojen tukeminen ja kehittäminen lehtipuupeuräisten nestetuotteiden kaupallistamiseksi. Osatavoitteita olivat tuotelinjojen optimointi, tuotteiden talteenoton kehittäminen, tuotteiden karkote- ja puunsuoja-ainetehtojen sekä vaadittavien EU-rekisteröintien selvittäminen ja tuotteiden ympäristövaikutusten määrittäminen. Tavoitteena oli koota alalla toimivat yritykset ja tutkimustahot yhteiseen tutkimukseen alan edistämiseksi ja tuotteiden kaupallistamiseksi.

Projektin johtoryhmään kuuluivat BioRefine-ohjelman päälliköt Jukka Leppälahti (v. 2008–2010) ja Tuula Savola / Tekes (v. 2011), yritysten edustajat Antti Leinonen / Biopuisto Oy, Erkki Pyy / Charcoal Finland Oy, Antti Kokkonen (Esko Räsänen puolesta) / Oy Clean Flame Ltd, Tuomo Leppänen / Mayt Oy, Kai Hannonen (v. 2008–2010) ja Mika Muinonen (v. 2011) / Miktech Oy, Veikko Tuppurainen / Puhku Oy, Taisto Raussi / Raussin Energia Oy, Jukka Heiska / Sinituote Oy ja Veikko Tuppurainen / TisleSuomi Oy. Tutkimuslaitosten edustajina olivat Leena Fagernäs / VTT, Kari Tiilikkala / MTT ja Heikki Setälä / HY sekä alihankkijana toimineen Golder Associates Oy:n edustajana Kenneth Bergroth. Johtoryhmän puheenjohtajana toimi Veikko Tuppurainen ja sihteerinä Leena Fagernäs. Projektin rahoitukseen osallistuivat Tekes, VTT, MTT ja yritykset.

Tämän julkaisun kirjoittamisesta vastasivat VTT (luvut 1–4 ja 7–8), MTT (luvut 1, 5 ja 7–8) ja HY (luvut 1, 6 ja 8). Golder Associates Oy vastasi projektissa rekisteröintiin liittyvästä työstä (luku 7).

Projektin vastuullisena johtajana toimi Leena Fagernäs VTT:stä, MTT:n tutkimuksen johtajana Kari Tiilikkala ja HY:n tutkimuksen johtajana Heikki Setälä. Lisäksi tutkimukseen osallistuivat VTT:stä Eeva Kuoppala, Vesa Arpiainen, Anja Oasmaa, Antti Nurmi, Hannu Viitanen, Christian Lindfors, Jussi Ranta, Jaana Korhonen, Elina Paasonen, Sirpa Lehtinen, Kaija Luomanperä, Taina Holm, Jes-

sica Vepsäläinen, Jarmo Juuti, Pekka Saarimäki, Jouko Kukkonen ja Ilkka Isokse-  
la, MTT:stä Isa Lindqvist, Bengt Lindqvist ja Outi Järvinen sekä HY:sta Marleena  
Hagner. Golder Associates Oy:stä tutkimukseen osallistui Kenneth Bergroth. Muita  
alihankkijoita ovat olleet vTI-instituutti Hampurista (Dietrich Meier) ja NabLabs Oy  
(Erik Sandell).

Tekijät esittävät kiitokset kaikille projektiin osallistuneille sekä johtoryhmälle ak-  
tiivisesta ja hyvästä yhteistyöstä projektin aikana.

Espoo, lokakuu 2012

Tekijät

# Sisällysluettelo

Tiivistelmä .....	3
Abstract .....	5
Alkusanat.....	7
<b>1. Johdanto .....</b>	<b>11</b>
1.1 Hidaspyrolyysi ja tuotteet .....	11
1.2 Tuotteiden käyttömahdollisuudet .....	12
1.3 Ympäristövaikutukset.....	13
1.4 Tutkimuksen tavoitteet .....	14
<b>2. Tutkimuksen kuvaus .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Hidaspyrolyysikoeajot ja tuotteet .....</b>	<b>16</b>
3.1 Koejärjestelyt ja käytetyt menetelmät.....	16
3.1.1 Koeajot ja mittaukset.....	16
3.1.2 Näytteiden analysointi .....	19
3.2 Tulokset ja niiden tarkastelu.....	20
3.2.1 Tuotteiden koostumus ja laatu .....	20
3.2.2 Tuotteiden muodostuminen .....	21
3.2.3 Tisleen muuttuminen säilytyksessä.....	23
3.2.4 Aine- ja energiataseet .....	24
<b>4. Teknis-taloudelliset laskelmat .....</b>	<b>25</b>
4.1 Taustaa.....	25
4.2 Tarkasteltavat tapaukset ja kannattavuuslaskennan perusteet .....	26
4.3 Laskennan tulokset.....	27
<b>5. Käyttökokeet tisle- ja tervatuotteilla .....</b>	<b>32</b>
5.1 Kotilokarkote – tisleiden vertailukokeet .....	32
5.1.1 Kokeet.....	32
5.1.2 Tulokset.....	34
5.2 Myyräkarkote.....	35
5.2.1 Kokeet terraariossa.....	35

5.2.2 Tulokset.....	36
5.3 Lahontorjunta .....	38
5.3.1 Kokeet.....	38
5.3.2 Tulokset.....	39
5.4 Kemiallinen koostumus ja tehoaineet.....	39
5.5 Kaupallistaminen .....	39
5.6 Asiakaspalaute ja käyttöohjeet .....	40
<b>6. Tisleen ympäristövaikutukset.....</b>	<b>41</b>
6.1 Aineisto ja menetelmät.....	41
6.1.1 Eri retorttien tisleiden vertailu.....	41
6.1.2 Tisleen tehoaineiden tunnistaminen.....	42
6.1.3 Tisleen kulkeutuminen suodosveteen .....	43
6.1.4 Tisleen käyttö katemateriaalina .....	46
6.2 Tulokset .....	47
6.2.1 Eri retorttien tisetuotteiden vertailu .....	47
6.2.2 Tisleen tehoaineet ja karkotekyvyn säilyminen .....	47
6.2.3 Tisleen kulkeutuminen suodosveteen .....	52
6.2.4 Ympäristövaikutukset – kenttäkoe .....	52
6.3 Tulosten tarkastelu .....	53
6.3.1 Tisleen laatu ja tehoaineet.....	53
6.3.2 Tisleen vaikutukset maaperään ja vesistöihin.....	53
<b>7. Tuotteiden rekisteröinti.....</b>	<b>55</b>
7.1 Taustaa.....	55
7.2 Biosididirektiivi.....	56
7.3 Kasvinsuojeluinidirektiivi .....	57
7.4 REACH-asetus.....	58
7.4.1 Esirekisteröinti .....	59
7.4.2 SIEF-vaihe ja kommunikointi .....	60
7.4.3 Rekisteröinti.....	62
7.4.4 CLP.....	63
7.4.5 Käyttöturvallisuustiedote.....	64
<b>8. Johtopäätökset ja suositukset.....</b>	<b>65</b>
<b>Lähdeluettelo.....</b>	<b>66</b>

# 1. Johdanto

## 1.1 Hidaspyrolyysi ja tuotteet

Hidaspyrolyysin retorttiprosessissa puu kuumennetaan ilmattomassa tilassa hitaasti noin 500 °C:seen. Perinteisesti lehtipuuta käytettäessä päätuotteena syntyy hiiltä ja sivutuotteina nesteitä (tislettä ja tervaa) sekä kaasuja. Hiilen saanto on 30–40 p-% puusta. Yhdestä irtokuutiometristä puuta muodostuu tislettä noin 100 litraa. [1–3]

Puun hidaspyrolyysi (hiilto, kuivatislaus) on vanhaa tekniikkaa, ja sitä harjoitettiin jo antiikin aikana. Hiiltämiseen käytettiin aluksi maakuoppia ja myöhemmin miiluja sekä erityisiä hiiltouuneja eli retortteja. Nykyaikaisilla retorteilla saadaan myös sivutuotteet talteen. Päätuotteena on ollut puuhiili, jota on käytetty esimerkiksi lämmityksessä, ruuanlaitossa ja metallurgiassa. Nykyisin Suomessa puuhiili käytetään lähes yksinomaan grillihiilenä, joka valmistetaan lehtipuusta. Kehittyvässä maissa puuhiilen käyttö on laajamittaista sekä teollisuudessa että kotitalouksissa. [4]

Grillihiiltä käytetään Suomessa vuosittain noin neljä miljoonaa kiloa, josta noin 95 % tuodaan ulkomailta. Tisleitä ovat tuottaneet retorteissaan viime vuosina mm. Charcoal Finland Oy Alavieskassa ja Puhku Oy:n markkinointiyhtiöön kuuluneet hiiltoyritykset Itä- ja Keski-Suomessa. Uusia retorttimalleja ovat kehittäneet Charcoal Finland Oy, Raussin Energia Oy ja Mayt Oy. Retortteja pyritään kehittämään tisletootantoon soveltuviksi. Tislemeijeri on kehitteillä oleva jatkojalostusyksikkö hajautettujen yksiköiden tuotteiden (hiili, tisle, terva, kaasu) hyödyntämiseksi keskitetysti. Tislemeijeritoimintaa varten perustettiin Mikkelin seudulle v. 2008 TisleSuomi Oy. Varkauteen suunniteltiin eloperäisiä raaka-aineita energiaksi, energiajalosteiksi ja muiksi tuotteiksi jalostavaa monialaista tuotantokeskittymää, Akonniemen bioenergiapuistoa. Seudun bioenergia-alan yritysten kattoyhtiöksi perustettiin v. 2008 Biopuisto Oy.

Puun hiiltoa sekä aktiivihiilen valmistusta on tutkittu VTT:ssä aikaisemmin lähinnä 1980-luvulla [5–7]. Pyrolyysitutkimus on sen jälkeen kohdistunut pääasiassa erilaisten puu- ja biomassamateriaalien nopeapyrolyysiin, jossa lämpötila on 450–550 °C ja viiveaika on 0,5–2,0 s. Nopeapyrolyysin päätuote on neste, jonka saanto on puuraaka-aineesta riippuen 60–75 p-% ja pääkohde polttoainekäyttö. Nestetuotteen varastointiin ja käyttöön liittyen on nesteen analysointia kehitetty ja nestelle on määritetty fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia ja kemiallista koostumusta

[8–12]. Nestetuote sisältää 25–30 % vettä ja useita satoja erilaisia yhdisteitä, ja se koostuu pienimolekyylisistä yhdisteistä monimutkaiseen suurimolekyyliseen ligniiniainekseen ja anhydrosokereihin. Hapojen määrä on tyypillisesti 4–7 % nesteestä. Myös puubiomassan kuivauksessa matalammissa lämpötiloissa (100–350 °C) haihtuvia yhdisteitä on tutkittu VTT:ssä ja niille on kehitetty analysointitekniikkaa [13–15]. Pääyhdisteryhmät ovat lähinnä hapot, alkoholit, aldehydit ja terpeenit.

Pyrolyysinesteiden toksisuudesta on Diebold [16] tehnyt katsauksen. Nopeapyrolyysiöljyjen toksisuutta, ekotoksisuutta, mutageenisuutta ja biohajoavuutta tutkittiin vuosina 2003–2005 EU:n BIOTOX-projektissa (An assessment of bio-oil toxicity for safe handling and transportation). Työssä sivuttiin myös hitaan pyrolyysin nestetuotetta. Girard ja Blin [17] ovat käsitelleet pyrolyysiin liittyviä ympäristö-, terveys- ja turvallisuusseikkoja sekä tekijöitä, jotka vaikuttivat BIOTOX-projektin syntyyn.

## 1.2 Tuotteiden käyttömahdollisuudet

Koivupuun hidaspYROLYYSISSÄ grillihiilen sivutuotteena muodostuvan koivutisleen käyttö kasvinsuojelussa on uusi, suomalainen innovaatio [18–19]. Tisle on viime vuosina todettu tehokkaaksi aineeksi muun muassa tuholaisten karkotteena, rikkakasvihävitteenä sekä puunsuoja-aineena. Koivutisleen ja -tervan käyttö on kuitenkin ollut tunnettua jo tuhansien vuosien ajan nahkatuotteiden valmistuksessa, eläinten ihonhoidossa ja muussa terapiassa [4].

Tisle- ja tervatuotteiden tuotteistamispotentiaali on laaja: se käsittää esimerkiksi kasvinsuojeluaineet, biosidit eli eliöntorjunta-aineet, karkotteet (etana-, hirvi-, myyräkarkote), puun pintakäsittelyaineet (kyllästys- ja väriaineet), metallin pinnoitusaineet sekä voitelu- ja ihonhoitoaineet. Uusia sovelluskohteita löytyy jatkuvasti. Esimerkiksi hirvien aiheuttamien vahinkojen arvo (metsätaimet) on mittava, ja säännöllisesti toistuvina ”myyrävuosina” taimistojen ja puutarhayritysten tappiot ovat suuria. Lehtokotiloiden ja espanjansiruetanan aiheuttamat ongelmat Etelä-Suomessa ovat jatkuvassa kasvussa, ja torjuntatarve kehittyy Suomessa samaan tapaan kuin jo muualla Euroopassa. Etanat aiheuttavat merkittäviä tuhoja myös Euroopan viinitiloilla. Luonnonmukainen viljely muodostaa tällä hetkellä biohajoavien torjunta-aineiden nopeimmin kasvavan markkinasegmentin.

Tisletuotteiden kaupallistamisessa on kuitenkin huomattavia esteitä. Tuotteiden markkinointiin liittyy epävarmuuksia, joista tärkeimmät ovat aineiden rekisteröinti- ja laatuksymykset. Hyväksynnän puuttuessa tisletuotteita ei tällä hetkellä saa myydä kasvinsuojeluaineena eikä biosidinä, koska käytön edellyttämät tisleiden tehoaine- ja valmisterekisteröinnit puuttuvat.

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus N:o 1907/2006 kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH) on ollut sitovaa lainsäädäntöä kaikissa EU:n jäsenmaissa 1.6.2007 lähtien [20]. Rekisteröintimenettelyn piiriin kuuluvaa ainetta ei saa valmistaa eikä luovuttaa markkinoille EU:ssa ilman rekisteröintiä. Rekisteröinnillä tarkoitetaan ainetta koskevien tietojen hankkimista, aineen käsittelyyn liittyvien riskien arviointia ja näiden tietojen toimit-

tamista Euroopan kemikaalivirastolle. Vaatimus koskee valmistajaa tai maahantuojaa, jos valmistus- tai maahantuontimäärä on vähintään yksi tonni vuodessa yritystä kohden.

Kaupallistaminen vaatii asianomaisten EU-lainsäädännön vaatimien lupien ja rekisteröintien lisäksi tuotteiden talteenoton ja puhdistuksen kehittämistä, laadun vakiointia pientuotannossa, tuotelinjosten optimointia sekä tisleen koostumuksen, tehoaineiden ja mahdollisten riskiaineiden tuntemusta.

Hidaspyrolyysin tisle tuotteiden kaupallistamisen saavuttaminen yksittäisen yrityksen voimin on yrityksille huomattavan suuri rasite, joten yhteistyö tutkimuslaitosten ja alan muiden toimijayritysten kanssa todettiin tarpeelliseksi. Taloudellisen tuen saaminen yrityksille tulisi liittää osaksi tietämysperusteisen biotalouden (KBBE) kehitystä, johon on sitouduttu kansallisessa hallitusohjelmassa sekä Euroopan yhteisissä politiikoissa. [21].

### 1.3 Ympäristövaikutukset

Euroopassa yleisesti todettujen ympäristöhaittojen ja jäämäärien takia EU:n komissio on käynnistänyt laajan ohjelman, jonka tavoitteena on korvata synteettisiä kemikaaleja ympäristöä vähiten rasittavilla aineilla. Vuoteen 2014 mennessä jokaisen jäsenvaltion pitäisi löytää keinot, joilla EU:n pestisidistategia viedään käytäntöön [22].

Tisle tuotteilla voitaisiin korvata merkittävä osa synteettisistä torjunta-aineista, mikäli tisleiden tehoaineet ja vaikutukset tunnettaisiin paremmin ja tuotteiden koostumuksen vaihtelu osattaisiin hallita luotettavasti.

MTT ja Helsingin yliopiston ympäristötieteiden laitos ovat tutkineet aikaisemmin koivutisleen ja -tervan vaikutuksia kasvintuhoajiin sekä maaperä- ja vesieliöihin [18–19, 23–24]. Tulokset osoittivat, että kyseisistä nesteistä tehdyt valmistet a) karkottavat tehokkaasti etanoita ja kotiloita, b) estävät rikkakasvien kasvua, c) torjuvat kirvoja synteettisten torjunta-aineiden tapaan ja d) ehkäisevät sienitautien kehityksen. Koivutisleen ei havaittu kasvinsuojelutarkoituksessa käytettävänä pitoisuuksina olevan myrkyllistä maaperän pieneliöille. Maaperävaikutuksia tutkittaessa koivutisle ei vaikuttanut maaperän avainlajien, kuten änkyrä- ja sukkulamatojen, määriin. Koivutisle ei myöskään vaikuttanut mikrobien biomassaansa, mutta sen sijaan osassa pelto- ja laboratorionkokeista havaittiin, että mikrobien aktiivisuus kasvaa nopeasti koivutislelisäyksen jälkeen mutta palaa kuitenkin nopeasti ennalleen [23]. Maaperäeläimillä tehdyissä toksisuuskokeissa saadut arvot viittaavat koivutisleen maaperälle aiheuttaman riskin olevan pieni [23–24]. Koivutisleen myrkyllisyyden vesieliöille todettiin olevan vain sadasosa markkinoilla olevien synteettisten torjunta-aineiden myrkyllisyydestä. Vesieliöillä tehdyt akuutit toksisuuskokeet osoittivat suuria eroja herkkyksissä eri eliöiden välillä. Eläinryhmien herkkyys koivutisleelle vaihteli bakteerien ja vesikirppujen ollessa herkimpiä [24]. Koivutisleen vesieliöille aiheuttaman riskin voidaan arvioida olevan pieni verrattuna suureen osaan nykyisin käytettyjä kasvinsuojeluaineita [24].

## **1.4 Tutkimuksen tavoitteet**

Tutkimuksen tavoitteena oli tukea ja kehittää pk-yritysten hidaspolylyysiliiketoimintoja tuottamalla tietoa, jota yritykset tarvitsevat lehtipuuperäisten tisle- ja tervatuotteiden kaupallistamisessa, sekä kehittämällä kokonaisuuteen liittyvää osaamista. Tavoitteena oli koota alalla toimivat yritykset ja tutkimustahot yhteiseen tutkimukseen alan edistämiseksi ja tuotteiden kaupallistamiseksi.

Osatavoitteina olivat tuotelinjojen optimointi ja liiketoimintakonseptien kehittäminen taloudellisine tarkasteluineen, tuotteiden laadun ja koostumuksen määrittäminen, tuotteiden talteenoton kehittäminen ja laadun vakiointi, tuotteiden karkote- ja puunsuoja-ainekäyttömahdollisuuksien selvittäminen, EU-lainsäädännön vaatimien lupien ja rekisteröintien selvittäminen sekä tuotteiden ympäristövaikutusten määrittäminen.



## 2. Tutkimuksen kuvaus

Työssä tutkittiin ja kehitettiin lehtipuun hidaspyrolyysiä erilaisilla retorttiprosesseilla. Raaka-aineena käytettiin koivu- ja leppäpuuta. Tutkimus kohdistui prosessin nestetuotteiden, tisleen ja tervan, talteenoton kehittämiseen ja tuotteiden laadun vakioimiseen pientuotannossa. Tisleen ja tervan ominaisuudet ja koostumus analysoitiin ja eri prosessien vaikutus tuotteiden laatuun määritettiin. Tulosten ja taloudellisten laskelmien perusteella määritettiin optimaalisia tuotelinjoja. Kaikki tuotejakeet (tisle, terva, puuhiili ja kaasut) pyritään käyttämään hyväksi tuotannossa tai tislemeijerijatkjalostusyksikössä.

Nestetuotteiden käyttötutkimuksessa keskityttiin tuotteiden käyttöön erilaisina karkotteina ja puun suoja-aineina. Selvitettiin tuotteiden kaupallistamiseen vaadittavat EU-lainsäädännön luvat ja rekisteröinnit mukaan lukien REACH-asetus sekä biosidi- ja kasvinsuojeluainedirektiivit. Nämä vaativat tuotteiden koostumuksen ja tehoaineiden tuntemisen. Tuotteiden merkittävät bioaktiiviset tehoaineet (sekä haihtuvat että vesiliukoiset) tunnistettiin lehtokotiloiden ja vesikirppujen avulla. Määritettiin tuotteiden ympäristövaikutukset tarkentamalla aikaisempia Helsingin yliopiston tutkimustuloksia tisetuotteiden ympäristövaikutuksista sekä maa- että vesiekosysteemeissä. Yritysten hiili- ja nestetuotteille tehtiin REACH-esirekisteröinti sekä suoritettiin projektin puitteissa mahdolliset REACH-rekisteröintiin liittyvät toimenpiteet.

## 3. Hidaspyrolyysikoeajot ja tuotteet

### 3.1 Koejärjestelyt ja käytetyt menetelmät

#### 3.1.1 Koeajot ja mittaukset

Hidaspyrolyysikoeajoja tehtiin projektiin osallistuvien yritysten hiiltoretorteilla. Koeajoja tehtiin kesinä 2009 ja 2010 Raussin Energia Oy:n retortilla Kouvolan Sippolassa ja TisleSuomi Oy:n tutkimukseen järjestämällä retortilla Otavassa. Lisäksi saatiin tuotenäytteitä Charcoal Finland Oy:n (CCF Oy) retortista Alavieskasta. Retorteissa puuaines hiilletään epäsuorasti savukaasuilla lämmittäen. Haihtuvat kondensoituvat yhdisteet erotettiin tuotekaasusta lauhduttamalla ja otettiin talteen tisle- ja tervajakeina. Koeajojen retortit erosivat rakenteeltaan toisistaan. Retorteista kaksi oli panostoimista reaktoria ja yksi jatkuvatoiminen retortti. VTT osallistui koeajojen suoritukseen ja suoritti näytteidenotot.

Koeajoissa käytettiin kunkin tuottajan tyypillistä lehtipuuraaka-ainetta pääraaka-aineen ollessa koivupuu. Syötteen olivat kuorelliset koivuklapi, leppäklapi, koivupala ja koivuranka sekä kuorittu koivupurilas (vaneriteollisuuden sivutuote). Raaka-aineen määrä kokeissa oli 7–16 irtom<sup>3</sup>. Koemittauksissa kerättiin näytteet raaka-aineesta, tisleestä, tervasta, kaasusta ja hiilestä. Tisleestä kerättiin ajon alkuvaiheessa myös ns. esitislennäytteitä. Tislenäytteistä erotettiin terva tarvittaessa. Tisle- ja tervanäytteet homogenisoitiin ja jaettiin osanäytteisiin analysointia, säilyvyyden seurantaa, käyttökokeita sekä ympäristövaikutusten määrittämistä varten. Koeajojen lämpötiloja ja kaasuja seurattiin jatkuvatoimisella tiedonkeruulaitteistolla. Lisäksi kaasusta kerättiin näytteitä kaasupusseihin ja -kyvetteihin.

Kaasu- ja nestetuotteiden muodostumista hidaspyrolyysissä ajan ja lämpötilan suhteen tutkittiin kattavasti yhdessä koeajossa kesällä 2010. Pää tavoitteena oli seurata tuotevirtoja ja niiden määriä, seurata tervan muodostumista ja erottumista tisleestä, tehdä kattavat analyysit tisleestä, tervasta ja kaasusta sekä laskea tulosten perusteella retortille aine- ja energiataseet. Paikalle koottiin mittauslaitteistot ja kenttälaboratorio. Mittauksia ja analyysejä tehtiin paikan päällä ajon aikana ja laajemmat analyysit tehtiin myöhemmin laboratoriossa. Koeajossa kerättiin muodostunut tisle, otettiin suuri määrä erillisiä tislennäytteitä sekä kerättiin koko ajon tisetuotetta edustava kokoomatislennäyte. Kuva 3.1 esittää nestetuotteen ulosottoa retortista. Tervan poistamista tisleestä tutkittiin laskeuttamalla ja dekantoinnalla

sekä sentrifugoinnilla. Lisäksi kerättiin ns. raskasterva retortin pohjalta. Reaaliaikaisilla jatkuvatoimisilla mittauksilla seurattiin lämpötiloja ja permanenttikaasujen pitoisuuksia ja muutoksia ajon aikana. Kaasupussi- ja kaasukyvetinäytteitä kerättiin laboratorioanalyysjä varten. Lisäksi tuotekaasu johdettiin isopropanoliliuokseen kaasun kokonaismäärän, vesipitoisuuden ja orgaanisten tervayhdisteiden määrittämistä varten (kuvat 3.2 ja 3.3).

Koeajojen, mittausten ja näytteiden analysoinnin avulla pyrittiin määrittämään tuotteiden koostumus sekä kehittämään nestetuotteiden talteenottoa, puhdistusta ja laadun vakioimista. Mittaus- ja analyysitulosten perusteella laskettiin retorttikoeajoille aine- ja energiataseet. Tuloksiin perustuen tehtiin teknis-taloudelliset tarkastelut erilaisille tuotelinjolle.



**Kuva 3.1.** Nestetuotteen (tisle + terva) ulosotto retortista koivupuun hidaspyrolyysikoeajossa.

### 3. Hidaspyrolyysikoeajot ja tuotteet

---



**Kuva 3.2.** Kaasunäytteiden otto retortin kylkeen sijoitetun kaasusondin avulla koivupuun hidaspyrolyysikoeajossa.



**Kuva 3.3.** Hiilretortti sekä kaasunäytteenotossa saatuja isopropanoliliuosnäytteitä. Näytteiden ajallinen järjestys on oikealta vasemmalle.

### 3.1.2 Näytteiden analysointi

Koeajoissa kerätyille nestenäytteille suunniteltiin ensin käytettävä analytiikkakaavio. Työssä hyödynnettiin VTT:n vuosikymmenien aikana kehittämää nopeapyrolyysinesteiden analysointiosaamista [8–12]. Analyysit tehtiin lähinnä VTT:ssä. Lisäksi tiettyjä analyyskejä tilattiin alihankkijoilta (vTI/Hampuri, Nab Labs Oy ja Neste Oil).

Esitisle- ja tisleinäytteistä analysoitiin pH, kokonaisorgaaninen hiili (TOC), kokonaishiili (TC), kemiallinen hapenkulutus ( $COD_{Cr}$ ), happoluku (TAN), vesipitoisuus ja Brix-arvo. TOC ja TC määritettiin Shimadzun analyysointilaitteilla, TAN Metrohm 785 DMP Titrino -analysointilaitteella, vesipitoisuus Karl-Fischer-titrausmenetelmällä, pH pH-mittarilla ja Brix-arvo sokereipitoisuuden määrittämiseksi osin taitekertoimen määrittämiseen perustuvalla refraktometrikentälaitteella ja osin tiheyteen perustuvalla Anton Paar -laitteella.

Tisleiden orgaanisen aineksen kokonaismäärä (%) saatiin vähentämällä 100 %:sta vesipitoisuus. Tisleiden orgaanista koostumusta analysoitiin tarkemmin erilaisilla kaasukromatografia- ja massaspektrometrisilla menetelmillä sekä soveltuvasti VTT:n nopeapyrolyysiöljyille kehittämällä liukoisuuskaaviolla [8]. Tisleinäytteistä laskeutettiin mahdolliset tervaosat seisottamalla näytteitä kaksi viikkoa, minkä jälkeen tisleosat erotettiin dekantoimalla. Liukoisuuteen perustuvassa analyysimenetelmässä tisleeseen lisättiin vettä, jolloin liuennut terva-aines saostui. Tervaosa saostuu, koska liuottavien aineosien määrä vähenee. Saostuneen aineen määrä kuivattiin ja punnittiin. Jäänyt vesiosa uutettiin eetterillä ja metyleenikloridilla ( $CH_2Cl_2$ ). Yhdistetty uute (eetteri- ja  $CH_2Cl_2$ -liukoiset) analysoitiin massaspektrometrisesti. Liukenematon "vesiosa" haihdutettiin ja haihdutusjäännös (sokeriainekset) kuivattiin ja punnittiin. Tämä sokeriaineksen määrä on lähinnä oikea arvo sokereille em. Brix-arvon sijasta. Tisleistä analysoitiin kaasukromatografisesti vesiliukoisia yhdisteitä, joista määritettiin noin 40 pääyhdistettä.

Tervänäytteistä analysoitiin vesipitoisuus, kiintoaine, hiili (C), vety (H), typpi (N) ja rikki (S), kalorimetrinen ja tehollinen lämpöarvo, viskositeetti, leimahduspiste ja jähmepiste. Kiehumispistettä ei pystytty määrittämään. Näytteiden vesipitoisuus määritettiin Karl-Fischer-titrauksena. CHN-pitoisuudet määritettiin Variomax-analysointilaitteella ja S-pitoisuus Lecon analyysointilaitteella standardimenetelmien mukaisesti. Happi (O) saatiin erotuksena (100 % – CHNS-pitoisuudet). Kalorimetrinen ja tehollinen lämpöarvo määritettiin DIN 51900 -standardin mukaisesti IKA-kalorimetrillä. Viskositeetti (kinemaattinen) määritettiin viskositeettilaitteella. Tervänäytteiden orgaanisen aineksen kokonaismäärä (%) saatiin vähentämällä 100 %:sta vesipitoisuus. Orgaanista koostumusta analysoitiin tarkemmin erilaisilla kaasukromatografia- ja massaspektrometrisillä menetelmillä.

Polysyklisten aromaattisten hiilivetyjen (PAH-yhdisteet) pitoisuudet määritettiin tisle- ja tervänäytteille NabLabs Oy:ssä standardimenetelmään (ZEK 01-08) perustuvalla menetelmällä. Määrittäminen tehtiin myös tuotehiilelle.

Kaasupussi- ja kaasukyvetinnäytteistä analysoitiin permanenttikaasut vety ( $H_2$ ), happi ( $O_2$ ), typpi ( $N_2$ ), hiilimonoksidi (CO) ja hiilidioksidi ( $CO_2$ ) sekä hiilivedyt  $CH_4$ –

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> erilaisilla kaasukromatografisilla menetelmillä. Reaaliaikaisilla jatkuvatoimisilla mittauksilla seurattiin permanenttikaasujen pitoisuuksia ja muutoksia ajon aikana. Jatkuvatoiminen kaasuanalysaattori rekisteröi CO-, CO<sub>2</sub>-, CH<sub>4</sub>- ja O<sub>2</sub>-pitoisuudet.

Tuotekaasusta mitattiin kaasun kokonaismäärä, vesipitoisuus ja koostumus. Kaasujen sisältämä vesi, vesiliukoiset yhdisteet ja tervayhdisteet määritettiin isopropanoliliuoksista VTT:n puun ja biomassan kaasutustutkimuksissa kehitettyjen menetelmien mukaisesti [25–26]. Tervayhdisteet käsittivät kevyempiä aromaattisia yhdisteitä sekä PAH-yhdisteitä. Kaasun kokonaismäärän laskennassa tarvittiin tietoja paine-ero-, virtaus- ja lämpötilamittauksista sekä vesipitoisuudesta.

Puuraaka-aine- ja tuotehiilinäytteille määritettiin polttoaineanalyyseistä kosteus (DIN 51718), tuhka (puunäytteelle CEN/TS 14775, hiilinäytteelle DIN 51719), haihtuvat aineet (DIN 51720), CHN (ASTM D 5373), rikki (ASTM D 4239) ja jäänhöshiili (laskennallinen) (ASTM D 3172) standardimenetelmien mukaisesti. Happipitoisuus laskettiin erotuksena (100 % – CHNS- ja tuhkapitoisuudet). Lisäksi tuotehiilelle määritettiin lämpöarvo (DIN 51900).

## 3.2 Tulokset ja niiden tarkastelu

Hidaspyrolyysikoeajoissa saatuja tuloksia esitellään yksityiskohtaisesti viitteissä [27] ja [28]. Seuraavassa esitetään vain lyhyesti saatuja päätuloksia.

### 3.2.1 Tuotteiden koostumus ja laatu

Esitisleiden keruun tarkoituksena oli selvittää, kannattaisiko hiillossa muodostuvasta tisleestä erottaa pois mahdollisesti vähemmän käyttökelpoista alkuvaiheen tisleettä. Koeajoissa otettujen esitisleinäytteiden väri muuttui keltaisen punaruskeasta punaruskeaan ja tummeni ajon edetessä. Näytteiden orgaaninen aines nousi jo 150–200 °C:ssa, kun metanoli, etikkahappo ja furfuraali alkoivat tislautua. Kokoomaesitisleen, joka edusti noin puolta koko muodostuvan tisleen määrästä, pH oli 2,3 ja orgaanisen aineksen määrä 16 p-%. Sen jätevesiarvoja kuvaava COD oli 250 gL<sup>-1</sup> ja TOC 70 gL<sup>-1</sup>. Matalan pH:n ja korkean orgaanisen kuormituksen vuoksi todettiin, että esitislettä ei voine käsittelemättömänä laskea ympäristöön.

Tisleiden, joista tervaosa oli poistettu laskeuttamalla, koostumus ei eronnut eri panosretorttien välillä suuresti. Tisleiden koostumuksesta pystyttiin analysoimaan noin 95 p-%. Tisleet sisälsivät orgaanista ainesta 25–27 p-% loppuosan ollessa vettä. Tisleiden pH oli noin 2, COD noin 350–400 gL<sup>-1</sup> ja TOC 130 gL<sup>-1</sup>. Yhdisteet koostuivat selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin pyrolyysituotteista sekä PAH-yhdisteistä. Orgaanisista yhdisteistä pääkomponentit olivat etikkahappo, metanoli, hydroksiopropanoni, furfuraali ja asetoni. Etikkahapon määrä oli 10–12 p-% tisleestä. Eetteri- ja CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-liukoiset (haihdutusjäännökset) käsittivät 1–5 % tisleestä ja koostuivat lähinnä syringoli-, katekoli- ja fenolijohdannaisista. Ns. puusiirapin määrä oli 2–5 % tisleestä.

Tisleistä laskeuttamalla erotetut tervanäytteet olivat mustanruskeita, ja niiden määrä eri ajoissa oli 8–10 p-% koko tisleestä. Fysikaalis-kemialliset ominaisuudet eivät vaihdelleet suuresti tervojen välillä. Hiilipitoisuus oli 50–55 p-%, vetypitoisuus 6–5 p-%, happipitoisuus 38–44 p-% ja tehollinen lämpöarvo 19–23 MJ kg<sup>-1</sup>. Tervat sisälsivät orgaanista ainesta noin 75–85 p-% ja samoja yhdisteitä kuin tisleet. Ligniinin monomeerit fenolit, guajakolit ja syringolit sekä PAH-yhdisteet olivat rikastuneina tervoissa.

Tuotekaasut sisälsivät lähinnä permanenttikaasuja (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) ja C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-hiilivetyjä. Lisäksi kaasuissa oli vettä, vesiliukoisia yhdisteitä, kevyitä aromaattisia yhdisteitä sekä PAH-yhdisteitä.

Koeajoissa tuotetut puuhiilet olivat hyvälaatuisia grillihiiliä. Tyypillinen tuotehiili sisälsi kosteutta 1,3 p-% sekä tuhkaa 0,8 p-% ja haihtuvia aineita 19,6 p-% kuiva-aineessa. Jäännöshiili oli 79,6 p-% ja tehollinen lämpöarvo 32,5 MJ/kg.

Koeajoissa muodostuneita PAH-yhdisteitä ja niiden jakaantumista tisleen, tervan, kaasujen ja hiilen kesken käsitellään tarkemmin artikkelissa [28]. PAH-yhdisteet ovat vähintään kaksi aromaattirengasta sisältäviä yhdisteitä, ja niitä tunnetaan yli sata yhdistettä. PAH-yhdisteitä muodostuu epätäydellisen palamisen seurauksena. Niitä syntyy eniten teollisuudessa, liikenteessä ja muussa energiantuotannossa. PAH-yhdisteet ovat tunnettuja karsinogeenisistä vaikutuksistaan.

Tervanäytteiden sisältämien PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat korkeita. Laskeutetuissa tervoissa niiden kokonaismäärä oli 0,1–0,4 p-%. Erilaisten prosessien ja keräystapojen vuoksi PAH-yhdisteiden pitoisuudet ja suhteellinen koostumus vaihtelivat huomattavasti eri näytteissä. Tervatuotteiden käsittelyssä ja tuotannossa on huomioitava riittävät henkilösuojaimet ja minimoitava mahdolliset riskit. Lisäksi tuotteiden säilytyksessä, kuljetuksessa ja hävityksessä on huomioitava tarvittavat varotoimenpiteet sekä mahdolliset asetusten ja lakien asettamat vaatimukset.

Tisleiden PAH-pitoisuudet olivat huomattavasti pienempiä, ja ne saadaan vähäisiksi erottamalla niiden sisältämä tervaosa laskeuttamalla ja dekantoinnalla ja kuorimalla mahdollinen pintafaasi pois. Tämän lisäksi tisleiden mahdollisesti sisältämä ”liuennut tervaosa” voidaan erottaa tisleestä vesiliisäyksellä, jolloin tervaosa (ja veteen niukkaliukoiset PAH-yhdisteet) erottuu tisleen pohjalle ja on dekantoinnalla poistettavissa.

Tervavapaa tisle (ns. ”puhdastisle”, wood vinegar) on lupaava tuote erilaisiin kaupallisiin tarkoituksiin. Tutkimuksessa saatiin tarpeellista tietoa tervojen ja tisleiden PAH-yhdisteistä sekä niihin liittyvistä huomioitavista asioista.

#### 3.2.2 Tuotteiden muodostuminen

Edellä todettiin, että hidaspyrolyysiprosessissa on mahdollista saada tuotteeksi tervavapaa ”puhdastisle”, joka olisi markkinointikelpoinen tuote käytettäväksi esimerkiksi karkotteena ja muihin tarkoituksiin. Tämän vuoksi oli tärkeätä selvittää, kuinka paljon ja missä lämpötilassa tuotteita muodostuu, missä lämpötilassa tervaa alkaa muodostua tisleeseen ja miten terva saadaan siitä erotetuksi. Kaasujen

### 3. Hidaspyrolyysikoeajot ja tuotteet

---

energiakäyttöön hyödyntämistä varten tehtiin tarkka tutkimus kaasujen muodostumisesta, määrästä ja koostumuksesta. Tuloksia tarkasteltiin retortin lämpötilojen ja hiiltoajan suhteen. Reaaliaikaisella seurannalla koottiin uutta tietoa retortiajon aikana tapahtuvasta tisleen, kaasujen ja tervan muodostumisesta sekä määrästä retortin eri lämpötiloissa. Tuloksia on julkaistu artikkeleissa [27] ja [28].

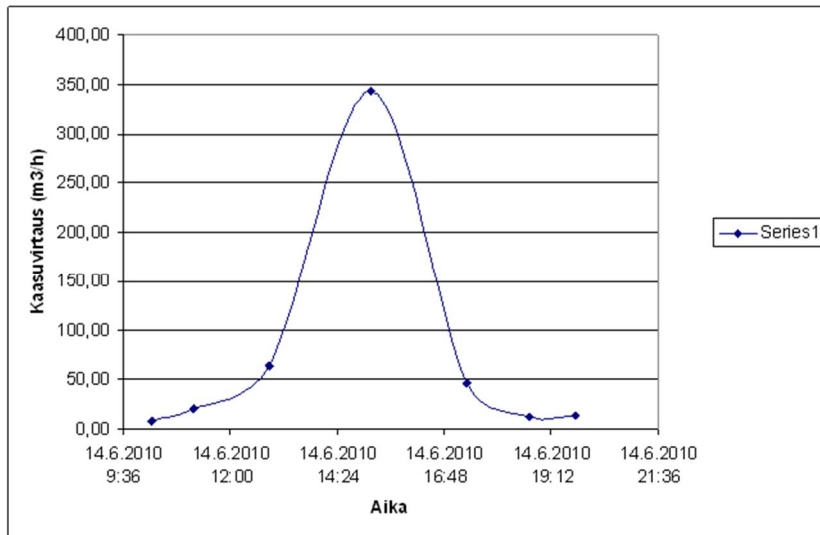
Näkyvää tervaosaa alkoi muodostua tisleeseen, kun noin puolet tisleestä oli kerätty. Tervaosat saatiin hyvin erotettua seisottamalla nestetuotteita kaksi viikkoa ja dekantoinnalla tisleosa erilleen. Saatujen ns. ”puhdastisleiden” PAH-pitoisuudet olivat hyvin pieniä kokonaismäärien ollessa noin 2 mg/kg. ”Puhdastisleet” ovat siten lupaavia tuotteita hyödynnettäviksi kaupalliseen käyttöön. Kuvassa 3.4 on ajossa kerättyjä nestenäytteitä, ja siinä näkyy tervan muodostuminen nesteeseen.



**Kuva 3.4.** Koivupuun hidaspyrolyysikoeajon aikana kerättyjä nestenäytteitä. Kuvassa näkyy tervaosan muodostuminen näytteisiin.

Tuotekaasun kokonaismäärä ajon eri vaiheissa esitetään kuvassa 3.5. Tuotekaasun pääyhdisteet olivat hiilidioksidi ja hiilimonoksidi noin 400 °C:seen asti. Tämän jälkeen metaanin ja vedyn osuudet kasvoivat huomattavasti. Tuotekaasu sisälsi vettä ja tisleettä. Vesipitoisuus ja vesiliukoisten yhdisteiden määrät kasvoivat 400 °C:seen. Tuotekaasujen PAH-pitoisuudet olivat huomattavia ja olivat korkeimmillaan noin 400 °C:n lämpötilassa. Tässä lämpötilassa hiiltyminen lisääntyi, koska kaasun mukana ei kulkenut enää paljon vettä eikä tisleettä. Tässä lämpötilassa tisleestä oli kerätty pääosa eli noin 80 %.





**Kuva 3.5.** Tuotekaasun määrä koivupuun hidaspölyysikoeajon aikana.

Koeajo onnistui ja kaikki sille asetetut tavoitteet saavutettiin. Kaikki tuotteet saatiin kattavasti analysoituksi. Kaasuvirtaus koeajon aikana mitattiin ja täten saatiin ainutkertaista tietoa. VTT:n puun kaasutus- ja nopeapölyysitutkimuksissa käytettyjen analyysien soveltaminen neste- ja kaasutuotteille onnistui hyvin. Tulosten tarkastelu retortin lämpötilojen ja hiiltoajan suhteen lisää tulosten hyödynnettävyyttä eri retorttisovelluksissa.

### 3.2.3 Tisleen muuttuminen säilytyksessä

Tislenäytteiden säilyvyyden seuranta varten kolme eri tisleinäytettä säilytettiin lasipulloissa huoneenlämpötilassa. Tisleistä oli erotettu ensin viiden päivän kuluttua näytteenotosta tervaosa laskeuttamalla pois. Tisleosat olivat hieman sameita, mutta niissä ei näkynyt tervaa. Erotetut tisleet säilytettiin lasipulloissa noin vuoden ajan huoneenlämpötilassa (20 °C). Tisleiden muuttumista seurattiin 3, 6 ja 12 kk kuluttua määrittämällä tisleistä pH ja Brix-arvo sekä analysoimalla niistä orgaanisia vesiliukoisia yhdisteitä kaasukromatografisesti.

Säilytyksen aikana tisleet kirkastuivat ja niiden väri alkoi tummua [27]. Lasiastioiden seinämille ja pohjalle alkoi muodostua mustaa tarraavaa bitumimaista tervaa ja samalla tisleen pH nousi. Kemialliset muutokset tapahtuivat pääosin kolmen ensimmäisen kuukauden aikana. Orgaanisista yhdisteistä lähinnä etikkahapon ja furfuraalin pitoisuudet pienivät jonkin verran. Saostuneen tervamaisen aineksen todettiin olevan pääosiltaan veteen niukkaliukoista ligniiniainesta (lehtipuutervaa). Kirkastunut tisleosa dekantoi uuteen lasipulloon, eikä tervaa enää muodostunut punnittavia määriä. Liunneen ja saostuneen tervan mukana poistuu tisleestä

myös pääosa liuenneista PAH-yhdisteistä. PAH-yhdisteet ovat niukkaliukoisia veteen. Sokeriaineksen määrä ei muuttunut säilytyksessä. Siten Brix-arvojen seuranta voisi olla nopea tapa seurata tisleiden orgaanisessa aineksessa tapahtuvia muutoksia. Säilytyksen aikana tapahtuneet muutokset eivät ole merkityksellisiä tisleiden käytettävyyden suhteen.

#### 3.2.4 Aine- ja energiataseet

Koeajojen tulosten perusteella laskettiin kullekin retortille aine- ja energiataseet. Laskennassa käytettiin hyväksi mm. muodostuneiden nesteiden ja kaasujen määriä ja koostumusta sekä lämpötilatietoja hiillon eri vaiheissa sekä puuraaka-aineiden ja tuotehiiltien ominaisuuksia.

Tyypillinen aine- ja energiatase kuivaa retorttipanosta kohti laskettuna esitetään taulukossa 3.1 käytettäessä raaka-aineena koivupuuta. Tuotteiden paino oli 94 % retorttipuun määrästä. Tulosta voidaan pitää erinomaisena, kun huomioidaan kattilassa poltetun kattilakaasun näytteenottoon liittyvät epätarkkuudet kaasun sisältämien nestemäisten aineosien osalta. Lisäksi retorttipuun sisältämän kosteuden arviointi on käytännössä osoittautunut vaikeaksi. Terva- tai pikihäviöitä retortin, hiiltohakkien ja kaasuputkistojen seinämille ei voida myöskään välttää (arvio 1,5 % tuotteista). Kondensoitujen ja kattilassa poltettavien orgaanisten nesteiden suhde riippuu käytetystä jäähdyttimestä, jäähdytysveden lämpötilasta sekä kaasun lämpötilasta. Pyrolyyttisen eli kemiallisesti muodostuneen veden määrä oli 17 p-%. Retortin energiataseen laskenta perustui tehollisiin lämpöarvoihin. Pääosa tuotteiden sisältämästä energiasta oli tuotehiilessä. Tisleen, tervan ja kaasun orgaanisten nesteiden sisältämä energia oli yli 30 %.

**Taulukko 3.1.** Hiiltoretortin aine- ja energiatase kuivaa retorttipanosta kohti laskettuna, kun raaka-aineena käytettiin koivupuuta (p-%).

	<b>Ainetase</b>	<b>Energiatase</b>
Puuraaka-aine	100	100
Hiili	34	56
Kaasut	18	23
Nesteet (tisle+terva)	42	16
Tuotteet yhteensä	94	95

## 4. Teknis-taloudelliset laskelmat

### 4.1 Taustaa

Retorttiajojen koetuloksiin ja tuloksista laskettuihin aine- ja energiataseisiin perustuen laadittiin yritysten käyttöön toimintaperiaatteeltaan samanlaiset Excel-pohjaiset laskentamallit, joiden avulla voidaan tarkastella eri vaihtoehtojen keskinäistä ja absoluuttista kannattavuutta sekä luoda tarvittaessa tarkasteluun uusia vaihtoehtoja. Kustannustekijöiden lähtöarvoja voidaan laskentamallissa joustavasti muuttaa ja mallista pyrittiin tekemään lisäksi rakenteeltaan yksinkertainen ja helpokäyttöinen.

Nykytilanteessa hiilen tuotanto tapahtuu paikallisesti joko yhdellä tai kahdella retortilla. Retortissa puuraaka-aine (ranka, pilke tai pala) hiilletään epäsuorasti savukaasujen avulla. Retortin lämmitykseen käytetään puun ohella myös hiillossa muodostuvia palavia kaasuja ja höyryä. Retorteissa hiilletään nykyään pääasiassa koivua, mutta myös koivua ja leppää sisältävää sekapuuta käytetään. Päätuotteena on hiili, joka myydään yleensä grillihiilenä. Retortin jäähtymisen jälkeen hiili murskataan, hienoaines seulotaan siitä pois ja hiili pakataan sopivan kokoisiin kulutuspusseihin erillisessä käsittelylinjassa. Tislettä ja tervaa, joita poistetaan retortin tuotekaasusta jäähdyttämällä tai ns. tervaloukuilla, menee myyntiin satunnaisesti lähinnä pienehköinä erinä, eikä niistä saatava hinta ole nykyisin kovin korkea. Osa tuotekaasusta, tavallisesti hiillon loppuvaiheessa, ei mene retortin lämmitykseen, vaan se poltetaan suoraan erillisen kaasulinjan päässä. Ylijäämäkaasun määrä riippuu retortin rakenteesta ja lähinnä kattilan ja retortin lämpöhäviöistä. Ylijäämäkaasulla voidaan pienentää lämmityspuun tarvetta, mikäli tuotantopaikalla on käytössä useampia retortteja ja optimaalisesti kolme retorttia. Lämmöntuotanto on myös periaatteessa mahdollista, mutta nykytilanteessa grillihiilen tuotanto tapahtuu lähinnä kevät- ja kesäkuukausina eikä tuotantopaikan läheisyydessä välttämättä ole paikallista lämmön käyttökohdetta.

Grillihiilen pääasiallinen käyttö ulkogrilleissa rajoittuu Suomessa kesälomien aikaan. Talvella grillihiiltä käytetään lähinnä ruoan valmistukseen ravintoloissa ja käyttömäärät ovat suhteellisen pieniä. Tavallisesti grillihiilen vuotuinen tuotantoaika Suomessa on noin kolme kuukautta. Grillihiilen varastointi on epätaloudellista varastoon sitoutuvan pääoman takia ja lisäksi grillihiilen varastointi vaatii myös runsaasti tilaa.

Lyhyestä tuotantokaudesta johtuen Suomessa käytetään grillihiilen valmistuksessa hankintahinnaltaan edullisia panostoimisia retortteja. Jatkuvatoimisten retorttien käytön edellytyksenä on ympärivuotinen tuotanto. Aiemmin Suomessa käytettiin myös miiluja, joissa hiilto tehdään ilman avulla. Miilut ovat hankintahinnaltaan retortteja edullisempia. Ympäristöhaittojen, lähinnä haju- tai vesistöhaittojen, vuoksi miilujen käytöstä on luovuttu.

Nykytilanteessa grillihiilen tuotannon taloutta voidaan parantaa luomalla kestävät markkinat koivutisleelle. Retorttihillosta saatavan koivutervan määrä on selvästi tisleettä pienempi. Koivuterva sisältää vähän vettä ja sen tehollinen lämpöarvo on korkea. Tervaa voidaan käyttää retortin lämmittämiseen, jolloin lämmityspuun tarve grillihiilen tuotannossa pienenee. Koivutervaa on mahdollista käyttää myös nestemäisenä polttoaineena lämpölaitoksissa.

### **4.2 Tarkasteltavat tapaukset ja kannattavuuslaskennan perusteet**

Raaka-aineina koeajoissa käytettiin kuorellista koivuklapia, leppäklapia, koivupalaa ja pyöreää koivurankaa sekä pyöreää kuorittua koivupurilasta. Kuorellinen koivuranka voidaan latoa retortteihin tiiviisti, jolloin hiillettävän puupanoksen määrä on suurin. Pilkettä tai koivupalaa käytettäessä hiillettävän puun määrä on noin 65 % rangan määrästä. Merkittävää eroa retorttipanoksen hiiltoajoissa ei havaittu kuorellista koivurankaa tai pilkettä käytettäessä. Tutkimuksessa tarkasteltiin toisaalta pyöreän kuorellisen koivurangan ja kuorellisen koivupalan käyttöä retortin raaka-aineena.

Retorttien rakenteellisista eroista ja hieman poikkeavista ainetaseista huolimatta tuotantokustannukset eri retorttien välillä eivät paljon poikkea toisistaan, mikäli hiillettävä raaka-aine sekä muut laskentaperusteet ovat samat. Investointikustannukset arvioitiin annuiteettimenetelmällä 0, 5 ja 10 %:n sisäistä korkoa käyttäen. Investointitukiprosentteina käytettiin 0, 20 ja 40 %:a. Järjestelmän käyttöikä oli esimerkkilaskelmassa seitsemän vuotta. Ohjelma laskee vuosituloksen tuotteiden myyntitulojen ja kokonaiskustannusten erotuksena.

Tapauksessa 1 tuotetaan yhdellä retortilla ainoastaan grillihiiltä. Tapauksessa 2 tuotetaan yhdellä retortilla grillihiilen ohella myös karkotteena käytettävää tisleettä. Tapauksessa 3 tuotetaan kolmella retortilla ainoastaan grillihiiltä ja tapauksessa 4 kolmella retortilla grillihiiltä ja karkotetta. Vuotuinen tuotantoaika on kaikissa tapauksissa 3 kk. Esimerkkitapaukset lasketaan taulukossa 4.1 esitettyjä perusarvoja käyttäen. Tuotteiden hinnat ovat tehdashintoja ja grillihiili myydään irtonaisena, ei pakattuna. Koivuterva poltetaan retortin lämmitysseinissä kaikissa tapauksissa. Lämmöstä ei arvioida saatavan tuottoa. Raaka-aineen hinnan, palkkakustannusten ja karkotteen hinnan muutosten vaikutusta vuositulokseen tarkasteltiin taulukon 4.2 arvoilla.

**Taulukko 4.1.** Kustannustekijöiden arvoja peruslaskelmassa.

Kustannustekijä	Perusarvo
Puun hinta, €/pino-m <sup>3</sup>	30,0
Puun hinta, €/MWh	19,4
Grillihiilen hinta, €/kg	0,60
Tisleen hinta, €/kg <sup>1)</sup>	0,25
Vuosipalkka, €	35 000

**Taulukko 4.2.** Kustannustekijöiden arvot herkkyytarkastelussa.

Kustannustekijä	Arvo 1	Arvo 2	Arvo 3
Puun hinta, €/pino-m <sup>3</sup>	30	40	50
Tisleen hinta, €/kg <sup>1)</sup>	0,10	0,25	0,45
Vuosipalkka, €	20 000	35 000	50 000

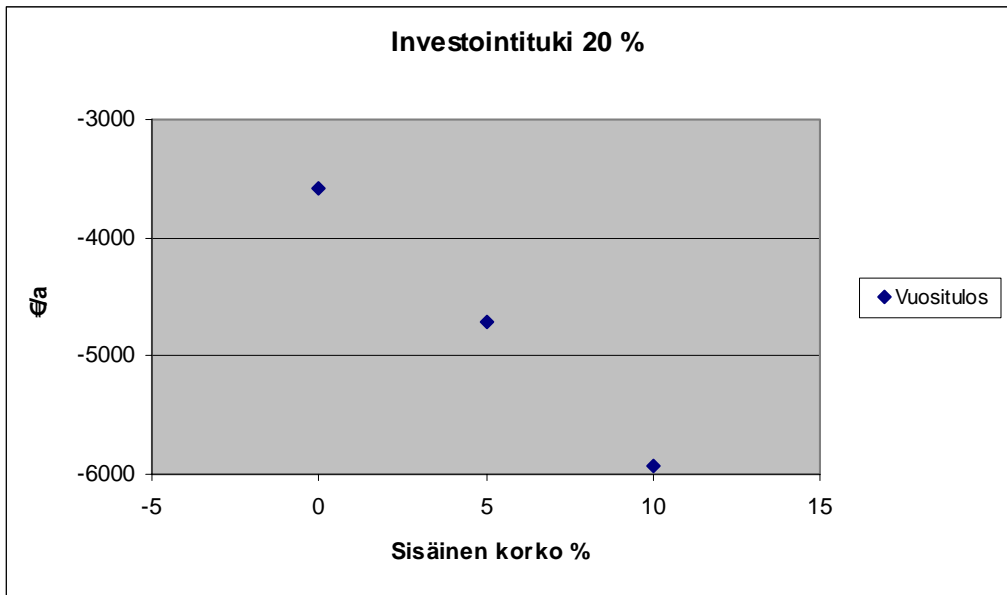
### 4.3 Laskennan tulokset

Seuraavassa esitetään esimerkkejä laskennan tuloksista, kun hiillon raaka-aineena käytettiin pyöreää kuorellista koivurankaa. Koivuranka on edullisin hiillon raaka-aine, mikäli eri raaka-aineiden (rangan, pilkkeen tai rankahakkeen) lämpöhinnat ovat samat ja kosteudet hiiltämisen kannalta riittävän pienet.

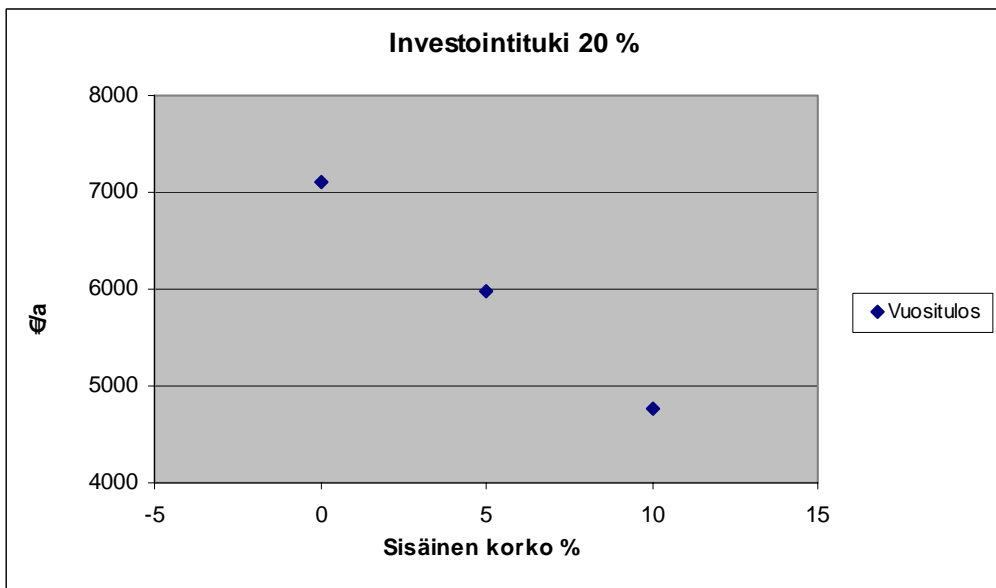
Kuvassa 4.1 on vuositulo tapauksessa 1 (yksi retortti, 3 kk grillihiiltä) sisäisen koron ollessa 0, 5 tai 10 % sekä investointituen 20 %. Tisleestä ei saada tässä tapauksessa tuottoa. Grillihiilen myynnistä saatavat tulot ovat noin 33 000 €/vuosi. Vuositulos jää esimerkkilaskelman perusarvoilla negatiiviseksi. Esimerkiksi halvemman työvoiman käytöllä (20 000 €/vuosi) vuositulo on sopivissa tuotanto-olosuhteissa jo positiivinen. Koivutervaa on mahdollista myydä myös nestemäisenä polttoaineena lämpölaitoksille, mikä osaltaan nestemäisen polttoaineen hinnasta riippuen voi parantaa vuositulosta.

Kuvassa 4.2 on vuositulo tapauksessa 2 (yksi retortti, 3 kk grillihiiltä ja karkotetta). Tuotteista saatavat tulot ovat noin 44 000 €/vuosi. Vuositulos on esimerkkilaskelman perusarvoilla positiivinen karkotteesta saatavien myyntitulojen seurauksena. Epävarmuustekijöitä ovat tällä hetkellä karkotemarkkinoiden suuruus sekä karkotteiden (puhdastisleiden) myyntiluvat ja lupien aikataulut.

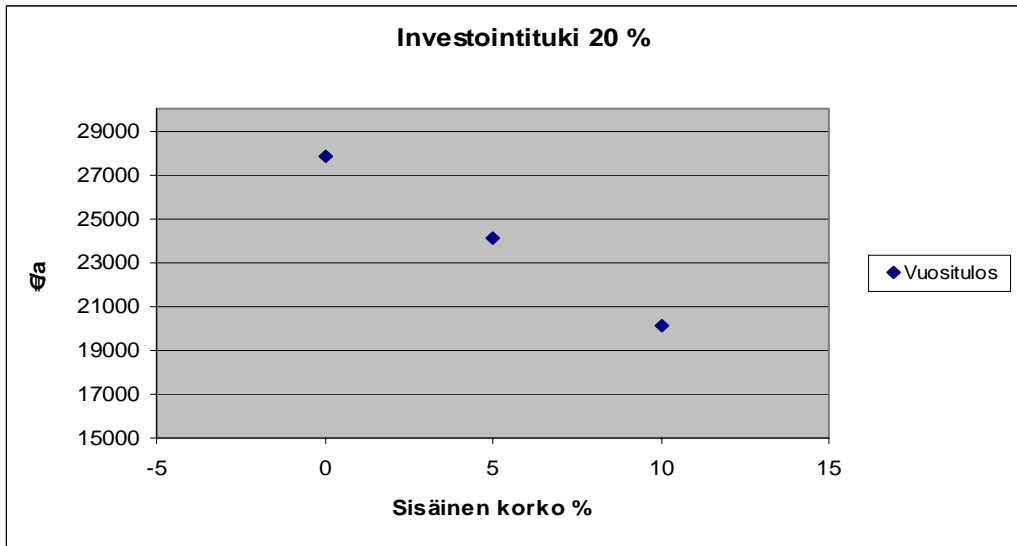
Kuvassa 4.3 on vuositulo tapauksessa 4 (kolme retorttia, 3 kk grillihiiltä ja karkotetta). Kolmen retortin tuotannossa ylijäämäkaasu voidaan hyödyntää. Vuositulos jää esimerkkilaskelman perusarvoilla positiiviseksi.



**Kuva 4.1.** Vuositulos tapaukselle 1 (1 retortti, grillihiilen tuotanto 3 kk/v) pyöreää kuorellista koivurankaa raaka-aineena käytettäessä.

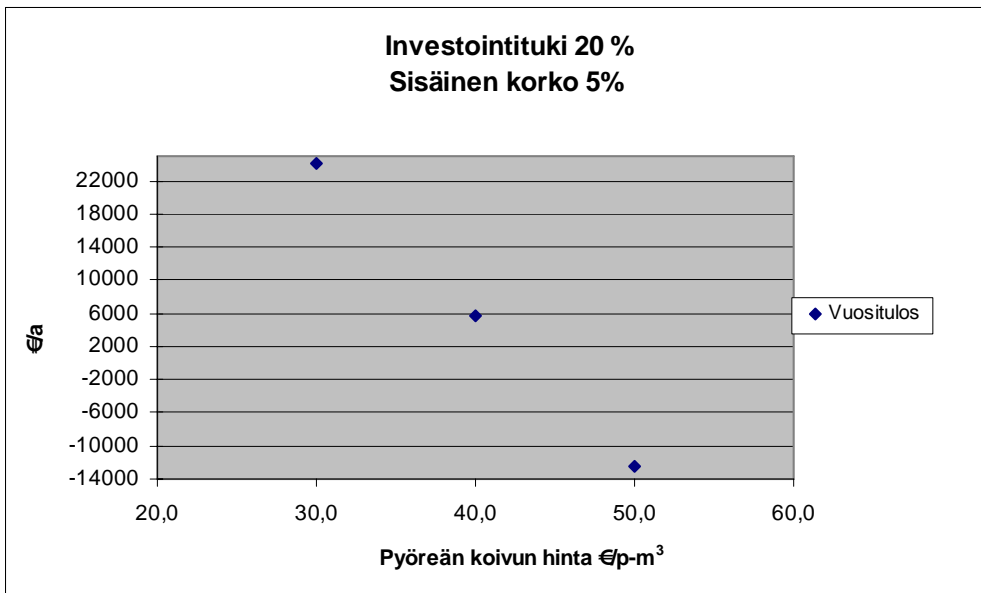


**Kuva 4.2.** Vuositulos tapaukselle 2 (1 retortti, grillihiilen ja karkotteen tuotanto 3 kk/v) pyöreää kuorellista koivurankaa raaka-aineena käytettäessä.



**Kuva 4.3.** Vuositulos tapaukselle 4 (3 retorttia, grillihiilen ja karkotteen tuotanto 3 kk/v) pyöreää kuorellista koivurankaa hiillon raaka-aineena käytettäessä.

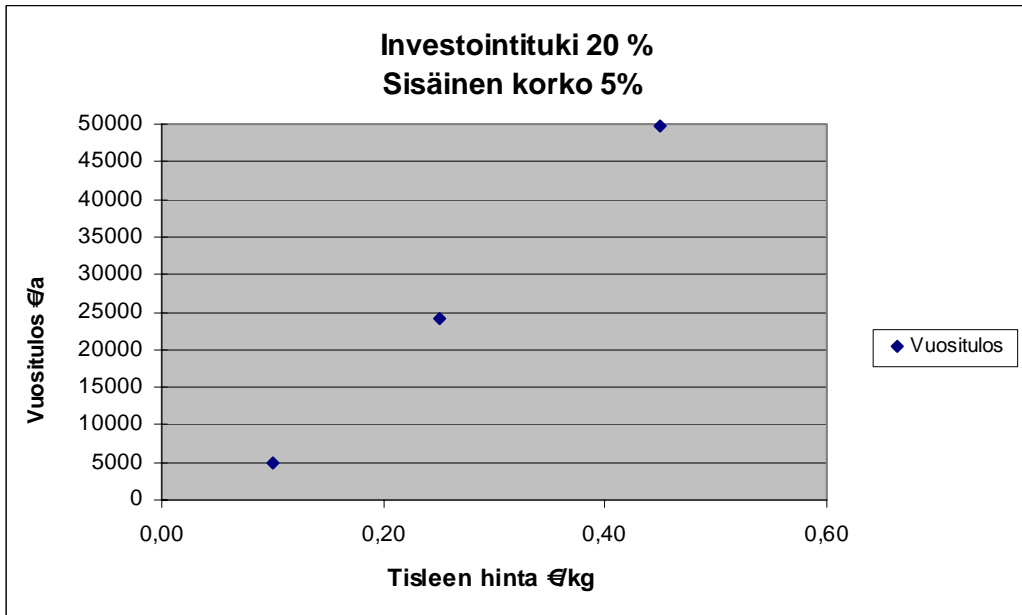
Kuvassa 4.4 esitetään vuosituloksen riippuvuus koivurankapuun hinnasta. Laskenta on tehty tapaukselle 4 (kolme tuotantoretorttia, 3 kk grillihiiltä ja karkotetta) perusarvoilla käyttäen 20 % investointitukiarvoa ja 5 % sisäistä korkoarvoa. Puun lämpöhinnat ovat tällöin 19,4 €/MWh (30 €/pino-m<sup>3</sup>), 25,8 €/MWh (40 €/pino-m<sup>3</sup>) ja 32,3 €/MWh (50 €/pino-m<sup>3</sup>). Puun hinta on merkittävä kustannustekijä grillihiilen tuotannossa. Tuottajan kannattaa huomioida käytettävän puun laatu silloin, kun on valintamahdollisuuksia.



**Kuva 4.4.** Vuosituloksen muutos kuorellisen koivurangan hinnan muuttuessa tapaukselle 4 (3 retorttia, grillihiilen ja karkotteen tuotanto 3 kk/v).

Kuvassa 4.5 esitetään vuosituloksen riippuvuus karkotteen hinnasta, kun raaka-aineena käytetään pyöreää kuorellista koivurankaa. Tässä vaihtoehdossa vuositulo pysyy positiivisena vielä karkotteen tehdashinnan ollessa 0,10 €/kg.





**Kuva 4.5.** Vuosituloksen muutos karkotteen (puhdastisleen) eri hinnoilla (3 retorttia, grillihiilen ja karkotteen tuotanto 3 kk/v, pyöreä kuorellinen koivuranka).

Laskennan tulosten perusteella grillihiilen tuotannon oheistuotteena saatu karkote parantaa selkeästi retorttahiillon vuositulosta. Karkotteen markkinat ovat vielä kehittymättömät, mutta ns. puhdastisleen myynnille karkotteeksi ei pitäisi tulevaisuudessa olla merkittäviä esteitä. Karkotteesta saatavalla hinnalla on suuri merkitys vuositulokseen. Raaka-aineen hinta on merkittävä kustannustekijä. Parhaiten hiillon raaka-aineeksi soveltuu riittävän kuiva (kosteuspitoisuus 15–25 p-%) kuorellinen koivuranka, mikäli sitä on saatavilla kilpailukykyiseen hintaan.

## 5. Käyttökokeet tisle- ja tervatuotteilla

Laboratorio- ja terraariokokeiden tavoitteena oli verrata eri grillihiilivalmistajien tuottamien pyrolyysinesteiden tehoa ja käyttökelpoisuutta kasvinsuojelu- ja torjunta-aineena. Kokeet rajattiin nilviäisten ja myyrien karkotukseen sekä lahontorjuntaan. Pyrolyysinesteiden historia ja globaalit käyttötiedot kasvinsuojeluaineena julkaistiin viitteessä [4]. Artikkelisi sisältää laajan taustatiedon myös tässä esitettävillä kokeilla ja tuloksilla. Asiakaspalautetta tisetuotteita käyttäneiltä henkilöiltä saatiin MTT:n hallinnoiman Webropol-kyselyn kautta, johon vastaajia oli 42. Kysymykset näkyvät osoitteessa <https://www.webropolsurveys.com/Answer/SurveyParticipation.aspx?SDID=Fin255239&SID=f8f31bc6-65fe-4bc3-94c7-2816f8d743e5>.

### 5.1 Kotilokarkote – tisleiden vertailukokeet

Kotiloiden käyttö koe-eläimenä perustui MTT:n ja Helsingin yliopiston aikaisempiin tutkimuksiin [18], joissa lehtokotilot osoittautuivat erittäin herkiksi haihtuvien yhdisteiden ”indikaattorieliöiksi”.

#### 5.1.1 Kokeet

Tutkittavat nesteet olivat koeajoissa eri retorteista saatuja tuotteita, jotka esitettiin luvussa 3. Retortit ja tislevalmistajat on seuraavassa merkitty tunnuksilla A, B ja C. Vedellä laimennetut tisleet imeytettiin eristeputkesta leikattuihin renkaisiin, jotka sijoitettiin satunnaiseen järjestykseen tutkimuslaboratorion pöydälle (kuva 5.1). Jokaiseen renkaaseen siirrettiin kaksi luonnosta otettua lehtokotiloa. Renkaiden väleihin lisättiin kotiloita houkuttelevat kiinankaalin lehdet. Kokeissa mitattiin aika, jonka kotilot pysyivät kokonaan tutkimusrenkaiden sisällä, sekä aika, jolloin ne olivat siirtyneet renkaan ulkopuolelle olleelle alustalle. Testien kesto oli 3600 sekuntia. Kokeet toistettiin neljänä kerranteena ja jokaisen valmistajan tuotteet tutkittiin eri päivinä puhtailla testialustoilla. Tuotteiden hajut poistettiin laboratorion 2 vrk kestäneellä tuuletuksella jokaisen testikerran jälkeen. Kotilot havaitsivat noin 0,5 %:n laimennoserotkin ilmassa olevista molekyyleistä, eli ilmanvaihto kokeiden välillä oli välttämätön toimenpide samoin kuin eri valmistajien tuonti testitilaan eri päivinä.



**Kuva 5.1.** Tisleiden karkotusvaikutusta lehtokotiloihin tutkittiin kammiossa mittamalla aika, jonka kotilot pysyivät eri aineilla siveltyjen renkaiden sisällä.

Tisleiden nopea imeytyminen puusta tehtyihin esteisiin on ollut kaupallistamisen ongelma, jonka ratkaisua haettiin MTT:n pinnoitetesteissä. Pinnoitteina käytettiin parafiinia, muovikalvoa ja mehiläisvahaa. Vaseliiniin sekoitettu tisle maalattiin renkaiksi puun pintaan ja pinnoitteiden päälle (kuva 5.2). Jokaiseen renkaaseen asetettiin yksi lehtokotilo, jonka liikkumista seurattiin 15 minuutin ajan.

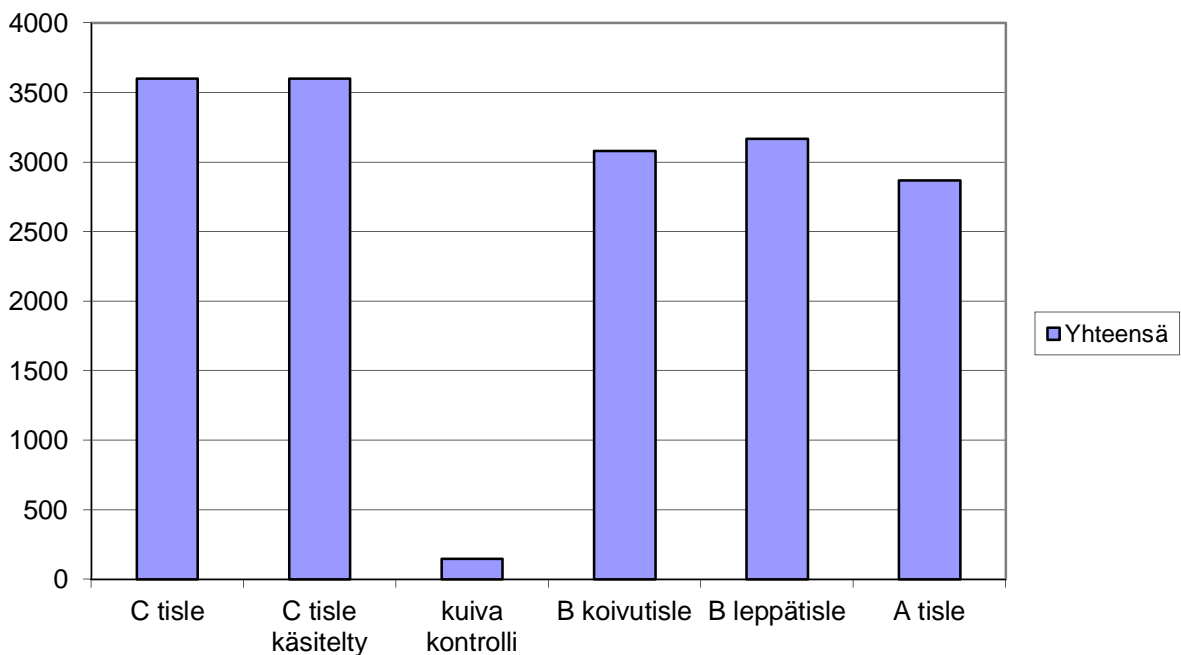


**Kuva 5.2.** Laboratoriotestit osoittivat, että kotiloita karkottavat aineet imeytyvät puuhun ja teho katoaa. Muovikalvo esti imeytymisen ja teho säilyi pitkään. Kuvassa vasemmalla oleva lehtokotilo ei poistunut muoviin tehdystä tislereinkaasta, mutta lehtokotilo oikealla karkasi nopeasti pinnoittamattomaan lautaan sivellyn tislevalmisteen yli.

### 5.1.2 Tulokset

Useampaan kertaan toistettujen testien tulokset osoittivat, että kaikkien valmistajien 5-prosenttiset (tilavuus-%, aine/vesi) tisleet karkottivat kotiloita tehokkaasti (kuva 5.3). Laimeista tisleistä (0,65-prosenttinen vesiliuos) haihtuvilla yhdisteillä ei ollut karkotusvaikutusta. Eri valmistajien tuottamien aineiden välille saatiin erot, kun käytettiin 2,5-prosenttisiä liuoksia. Eroilla ei ole käytännössä kuitenkaan mitään merkitystä, eli kaikkien retorttien nestetuotteista voitiin valmistaa samanveroisia karkotteita. Myös koivusta ja lepästä valmistettujen nesteiden väliset erot olivat pieniä. Kaupallistamisen kannalta olennaista on, että karkotetuotteissa ei tarvita terva-aineita. ”Puhdastisle” sisältää karkotetuotteissa tarvittavat aineet, joista tärkeimpiä ovat etikkahappo ja furfuraali, kuten jäljempänä luvussa 6 esitetään.

Tisleiden karkotusvaikutus laboratoriossa



**Kuva 5.3.** Aika (sekuntia), jonka kotilot pysyivät 5-prosenttisilla tisleillä käsiteltyjen testirenkaiden sisällä. Kaikkien tislevalmistajien (A, B ja C) tuotteet sisälsivät karkottavia aineita ja olivat käytännöllisesti katsoen yhtä hyviä.

Puusta valmistettuja esteaitoja valmistettaessa on olennaista estää tisleen imeytyminen puuhun muovikalvolla tai muulla läpäisemättömällä aineella (kuva 5.4). Muovia lukuun ottamatta ei tässä hankkeessa tutkituilla pintakäsittelyillä ollut vaikutusta tisleen imeytymiseen, joka tapahtui muutamassa sekunnissa käsittelyn

jälkeen. Ulkona tehty viljelylaatikon koekäyttö osoitti, että muovitettuun reunuslautaan sivelty koivutisleen ja vaseliinin seos esti lehtokotiloiden ja espanjansiruetanan pääsyn viljelykasveille. Kolme käsittelyä riitti koko kasvukauden mittaiseen torjuntatehoon.



**Kuva 5.4.** MTT:n testaama etanaeste eli viljelylaatikko, jonka reunuksessa oli koivutisleellä käsitelty muoviteippi. Yksikään etana tai kotilo ei noussut laatikossa viljeltyihin kiinankaaleihin koko kasvukauden aikana. Koepaikassa oli noin 50 nilviäistä/m<sup>2</sup>.

Johtopäätöksenä voidaan todeta, että hidaspölyisillä voidaan koivusta ja lepästä saada karkoteaineita, jotka vaseliiniin sekoitettuna ja aidanteisiin siveltyinä estävät nilviäisten pääsyn viljelykasveille. Lehtokotiloiden ja espanjansiruetanan torjuntaan tarvittava lavaviljelymenetelmä on teknisesti valmis kaupallistettavaksi, mutta tisleen rekisteröintiin liittyvät asiat estävät toistaiseksi toimintavalmiin teknologian käytön ja markkinoinnin.

## 5.2 Myyräkarkote

### 5.2.1 Kokeet terraariossa

Terraariossa tehtyjen myyräkokeiden tavoitteena oli osoittaa, karkottavatko tisleet myös myyriä ja onko eri retorteilla valmistettujen nesteiden välillä merkittäviä eroja. Testilaatikoissa oli neljä luonnosta pyydystettyä peltomyyrää, joita ruokittiin perunalla ja apilalla. Kokeita edeltäneenä päivänä ravinto (lukuun ottamatta vettä)

## 5. Käyttökokeet tisle- ja tervatuotteilla

---

otettiin pois ja kokeen alussa laatikon jokaiseen nurkkaan siirrettiin lasikulhosta tehty syöttiasema. Kulhojen reunat käsiteltiin (kastettiin nesteeseen) testattavilla aineilla 15 minuuttia ennen kokeen alkua. Jokaiseen kulhoon laitettiin 15 kpl por-saiden ruokinnassa käytettäviä pellettejä. Koe kesti 40 minuuttia. Syöttiasemien paikat vaihdettiin 10 minuutin välein. Myyrien liikkeet videoitiin (hoitaja poistui välillä terraariosta). Kokeessa mitattiin aika, jonka nälkiinnyttetyt myyrät olivat syöttiasemien sisällä, sekä syötyjen pellettien lukumäärä (kuva 5.5).



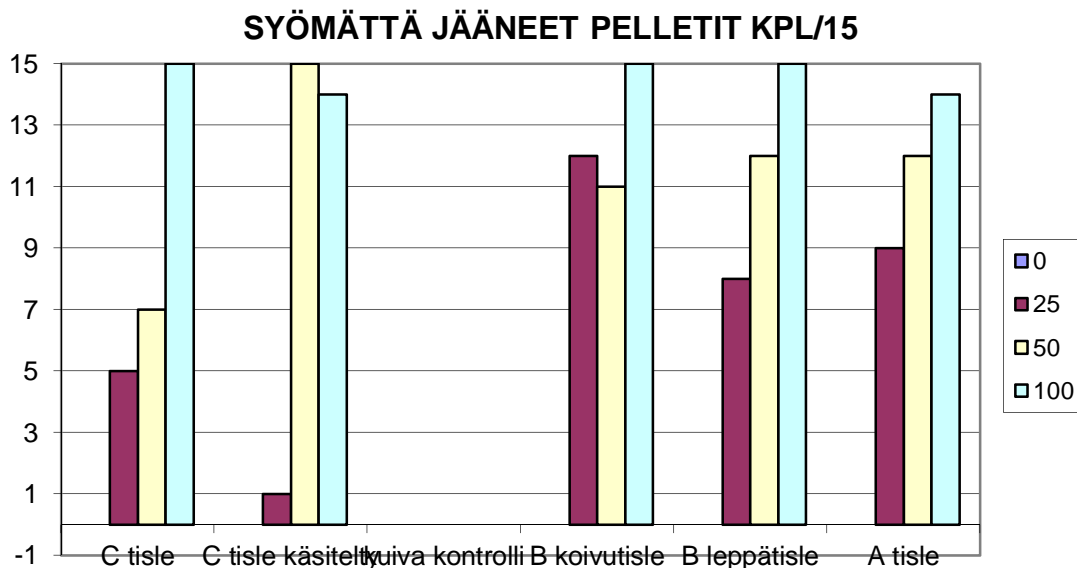
**Kuva 5.5.** Koelaatikko, jossa syöttiasemat olivat laatikoiden nurkissa. Kuvassa kaksi myyrää on syömässä pellettejä käsittelemättömässä syöttiasemassa.

### 5.2.2 Tulokset

Myyrät söivät kaikki käsittelemättömien astioiden pelletit kokeen aikana ja viihtyivät syöttikulhoissa pitkään (kuva 5.6). 100-prosenttisellä tisleellä reunustetuista astioista ei syöty mitään, eli kaikkien retorttien tuotteet olivat yhtä tehokkaita myyräkarkotteita (kuva 5.7). Laimeampien liuosten tehoissa oli tuotteiden välisiä eroja. Myyrät viettivät eniten aikaa leppätisleellä käsitellyissä syöttiasemissa (kuva 5.8). Tehoerojen varmistus edellyttää jatkotutkimuksia, mutta näyttö osoitti, että kuivissa terraarioissa tisleet karkottavat myyriä, kun myyrillä oli vaihtoehtoinen ravintolähde. Toisaalta ulkona toteutetut alustavat käyttökokeet osoittivat, että sadevesi huuhtelee myyriä karkottavat aineet nopeasti eikä tislepohjaisista aineista ole helppo kehittää myyräkarkotteita, jotka toimisivat kosteissa kasvustoissa.



Kuva 5.6. Onnelliset myyrät syöttölaatikossa.



Kuva 5.7. Syömättä jääneiden pellettien määrät/syöttiasema eri valmistajien (A, B ja C) eri tisleillä ja tisleväkevyyksillä (0–100 %) käsitellyissä syöttiasemissa.



**Kuva 5.8.** Aika (sekuntia), jonka myyrät olivat eri valmistajien (A, B ja C) tisleillä käsitellyissä syöttökulhoissa. 100-prosenttisilla tisleillä käsitellyissä kulhoissa ei käynyt myyriä.

## 5.3 Lahontorjunta

### 5.3.1 Kokeet

Lahontorjuntakokeet tehtiin VTT:ssä yleisiä lahonsuojauksen tutkimusstandardeja soveltaen. Kokeissa mukana olivat ns. "puhdastisle", tervaa sisältänyt tisle ja koivuterva. Puumateriaalina käytettiin männyn pintapuusta tehtyjä palikoita, jotka käsiteltiin tutkittavilla nesteillä. Käsitellyt puupalat asetettiin petrimaljoille mal-lasagar-alustalle ja sumutettiin suspensiolla, joka sisälsi useamman home- ja sinistäjäsenilajin itiöitä. Kullekin maljalle asetettiin sekä käsitelty että käsittelemätön palikka. Puolet palikoista huuhdeltiin vedellä käsittelyn jälkeen, jotta saatiin selville aineiden sateenkesto. Homeiden kasvua puukappaleiden yläpinnalla mitattiin käyttäen seuraavaa asteikkoa: 0) ei kasvua, 1) merkkejä alkavasta kasvusta, 2) 1–10 % pinnasta kasvun peitossa, 3) 10–30 % pinnasta peitossa, 4) 30–70 % pinnasta kasvun peitossa ja 5) yli 70 % pinnasta peitossa. Tarkastukset tehtiin 4, 14, 21, 56 ja 83 vrk kuluttua kokeen alusta.



### 5.3.2 Tulokset

Kaikki käsittelyt vähensivät lahottajien kasvua. Terva vaikutti tehokkaimmin, tervainesta sisältävä tisle toiseksi parhaiten ja ns. puhdastisle oli teholtaan muita heikompi. Mäntypalikoiden huuhtominen vedellä käsittelyn jälkeen poisti aineiden tehon. Puunsuoja-aineita kehitettäessä olennaista on tietää, että tervassa olevia yhdisteitä tarvitaan. Tisleet ja osa tervoista ovat vesiliukoisessa muodossa, eli puun kuivattaminen käsittelyn jälkeen on tärkeää, samoin puunsuoja-aineiden formulointi vedenkestäviksi. Käytännössä biohajoavasta tervasta tehtyjen puunsuojatuotteiden tehoikä on mahdollisesti lyhyempi kuin synteettisten kemikaalien, joiden ongelmana on pitkäaikainen pysyvyys luonnossa.

### 5.4 Kemiallinen koostumus ja tehoaineet

Koeajojen ja käyttökokeiden tisleiden koostumusta käsiteltiin luvussa 3. Tisleissä on tunnettuja torjunta-aineita, kuten etikkahappoa ja furfuraalia. Monia tisleissä olevia yhdisteitä on käytetty myös synteettisten torjunta-ainevalmisteiden raaka-aineina. Tässä ja aikaisemmissa MTT:n tutkimuksissa on todettu, että luonnonaineen teho sellaisenaan on usein parempi kuin siitä erotettujen yksittäisten kemikaalien. Tisleessä minkään aineosan pitoisuus ei ole "luonnottoman korkea" eikä siten akuutisti yhtä myrkyllinen kuin konsentroitunut yksittäinen kemikaali. Tisleen sisältämät alkoholit ja sokerit ovat mikrobien hyvää ravintoa, jotka lisäävät puusta eristetyn tisleen biohajoavuutta luonnossa. Tervaa sisältäviä nestetuotteita tarvitaan vain lahontorjunta-aineissa. Muiden tuotteiden valmistamisessa voidaan käyttää ns. "puhdastislettä", jolloin PAH-yhdisteet eivät vaikeuttane tuotteiden kaupallistamista. Tervojen kaupallistaminen torjunta-aineeksi on vaikeampaa, mutta mahdollista, jos esimerkiksi kreosootille tarvitaan biologisesti hajoava korvaaja. Kasvinsuojeluaineita kehitettäessä ja formuloitaessa olennaista on huomioida tisleiden vesiliukoisuus ja nopea haihtuminen sekä tahraavuus. Synteettisten kemikaalien korvaaminen tisetuotteilla on mahdollista, mutta edellyttää biotorjuntaan soveltuvan teknologian kokonaisvaltaista kehittämistä mukaan lukien valmisteiden koostumus ja uudet levitysvälineet.

### 5.5 Kaupallistaminen

Luonnonmukaisen viljelyn yleistyessä biohajoavien kasvinsuojeluaineiden kaupallistamistarve kasvaa. Samoin direktiivin 2009/128/EY [22] mukainen torjunta-ainepolitiikka edellyttää biologisen torjunnan kehittämistä. Käytännössä biotorjunnan ja tisleen kaltaisten aineiden käyttö ja kaupallistaminen on estetty Euroopassa. Esteisiin liittyvät asiat julkaistiin kahdessa artikkelissa [4, 29]. Kaupallistamisen ongelmista käytiin hankkeen aikana neuvotteluja kansanedustajien, EU-parlamentaarikon sekä torjunta-ainevalmisteiden kansallisesta hyväksynnästä vastaavien virkamiesten kanssa. Asiasta tehtiin myös kaksi eduskuntakyselyä.

Toistaiseksi REBECA-hankkeen loppuraporttiin [30] kirjatut kaupallistamisen esteet ovat säilyneet EU:n tason tehoainerekisteröinnissä sekä kansallisessa valmistehyväksynnässä. Kaupallistamisen kannalta välttämättömissä käyttäjäturvallisuustiedoissa ja niihin liittyvissä tutkimustiedoissa on puutteita, jotka pitää poistaa, jotta liiketoiminta olisi mahdollista. REACH- ja muut tietovaatimukset esitellään tarkemmin luvussa 7.

### 5.6 Asiakaspalaute ja käyttöohjeet

Yhden hankkeessa mukana olleen tuottajayrityksen asiakaspalaute antoi hyvää tietoa biohajoavien torjunta-aineiden tarpeesta, tehosta sekä ennen kaikkea asiakkaiden tietotarpeesta. Synteettisten torjunta-aineiden käytöstä biologisiin valmisteisiin siirtyvät asiakkaat tarvitsevat paljon tietoa torjuntakohteesta, valmisteesta sekä tekniikasta, jolla nopeasti luonnossa hajoavilla aineilla voidaan saada hyvä torjuntavaikutus. Tehoihin liittyvät kommentit vaihtelivat paljon sen mukaan, miten hyvin torjuntakohde oli tunnistettu ja aineita oli osattu käyttää. Esimerkiksi myyrätorjunnassa käyttäjillä ei ollut riittävästi tietoa myyrien, hiirien tai muiden jyrsijöiden laji- tai elintapaeroista. Kaikki ”karvaiset” olivat useiden vastaajien teksteissä myyriä, joita torjuttiin hyvin omintakeisin tekniikoin. Vastausten mukaan tislevalmisteet ovat tahraavia, joten se pitää mainita selvästi pakkaustiedoissa. Samoin tisleistä vapautuva haju voi suljetuissa tiloissa aiheuttaa päänsärkyä. Hengityssuojaimien tarve pitää kertoa. Tahraavuus ohjaa suojaavien käsineiden käyttöön ja siten käyttäjäturvallisuuteen. Tieteellisesti pätevän turvallisuustiedon puuttuessa on tärkeä soveltaa ”kaiken varalta -periaatetta” ja opastaa asiakkaat samojen suojaimien käyttöön, joita he käyttävät synteettisten torjunta-aineiden kanssa. Erityisen tärkeää on estää aineiden pääsy silmiin.

Monissa vastauksissa valitettiin aineiden vaikeaa saatavuutta ja kaupallistamisen viivettä, mikä on tämän hankkeen kannalta tärkeä palautetieto. Tisleen toimittajia on ilmeisesti monenlaisia, joten kuluttajat hankkivat tisleitä omatoimisesti omaan kokemukseensa perustuen suoraan grillihiilen valmistajilta. Tutkittujen tuotteiden ja tunnettujen valmistajien tuotteet pitää saada markkinoille pian, jotta täysin kontrolloimaton tislekauppa ei yleisty.

## 6. Tisleen ympäristövaikutukset

### 6.1 Aineisto ja menetelmät

#### 6.1.1 Eri retorttien tisleiden vertailu

Tutkimuksessa kehitettiin kaksi vaihtoehtoista menetelmää tisleiden laadun vakiointiseksi ja bioaktiivisten tehoaineiden löytämiseksi. Ensimmäisessä menetelmässä (1) pahvirenkaat kyllästettiin tisleliuoksessa, minkä jälkeen renkaat asetettiin juuttikankaan päälle. Pahvirenkaiden sisään asetettiin kolme täysikasvuista lehtokotiloa ja ympärille asetettiin ruokaa kotiloiden houkuttelemiseksi ulos renkaista (kuva 6.1). Kotiloiden poistumista renkaista seurattiin kolmen tunnin ajan. Vaihtoehtoisessa menetelmässä (2) tisle sekoitettiin vaseliiniin (suhde 1:9) ja kotiloiden poistumista renkaista seurattiin viisi tuntia (kuva 6.2). Ensimmäiset eri retorttien koeajoista saadut tuote-erät (esitisle, tisle, jälkitisle) testattiin molemmilla menetelmillä tisleiden laatuerojen selvittämiseksi. Tisleen karkotetehon säilymistä tutkittiin testaamalla samat näytteet 8 ja 14 kk kuluttua menetelmällä 2.



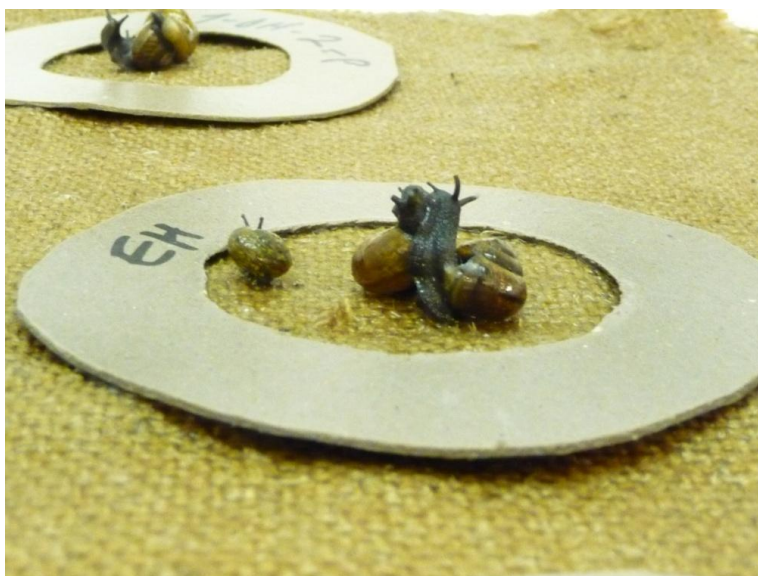
**Kuva 6.1.** Tisleen karkotetehoa tutkittiin mittaamalla aika, jonka kotilot pysyivät 3,5-prosenttisella tisleellä käsitellyissä renkaissa.



**Kuva 6.2.** Vaseliinin ja tutkittavan tisleen seoksella maalattujen muovirenkaiden sisään asetettiin kolme lehtokotiloa.

### 6.1.2 Tisleen tehoaineiden tunnistaminen

Tisleen sisältämiä eliöitä karkottavia yhdisteitä pyrittiin tunnistamaan tisleen koostumuksen pohjalta VTT:ssä tehtyjen malliliuosten avulla käyttäen koe-eläimenä lehtokotiloa. Malliliuokset sisälsivät etikkahappoa, furfuraalia, guajakolia, metanolia, syringolia ja 1-hydroksi-2-propanonia. Käytetyssä menetelmässä pahvirenkaat upotettiin malliliuoksista tehtyihin vesilaimennoksiin, minkä jälkeen renkaat asetettiin kostean juuttikankaan päälle. Jokaisen pahvirenkaan ( $n = 7$ ) sisään asetettiin kolme lehtokotiloa, joiden poistumista renkaista seurattiin tunnin ajan. Renkaiden ulkopuolelle asetettiin kasvimateriaalia kotiloiden houkuttelemiseksi pois renkaista (kuva 6.3).



**Kuva 6.3.** Malliliuoksilla käsiteltyjen pahvirenkaiden sisään asetettiin kolme lehtokotiloa, joiden poistumista renkaista seurattiin.

Lisäksi testattiin VTT:n toimittamien tisleistä tehtyjen haihdutusjäännösten karkotehoa lehtokotilolla. Haihdutusjäännökset olivat eetteri/metyleenikloridi( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )-liukoista ainesta (2 kpl) ja sokeriainesta (2 kpl). Eetteri/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -liukoiset yhdisteet sisälsivät ligniinin monomeerejä: fenoli-, katekoli- ja syringolijohdannaisia. Haihdutusjäännökset liuotettiin tislattuun veteen siten, että yhdisteiden lopullinen pitoisuus vastasi pitoisuuksia alkuperäisessä tisleessä. Käytetyssä menetelmässä petrimaljan pohjalle asetettiin halkaistu suodatinpaperi, jonka toiselle puolelle lisättiin tislattua vettä ja toiselle puolelle testattavaa haihdutusjäännöslaimennosta. Jokaisen petrimaljan keskelle (suodatinpapereiden väliin) asetettiin kolme lehtokotiloa, minkä jälkeen maljan kansi suljettiin. Kotiloiden sijaintia maljalla (kannessa, kontrollipuolella, malliliuospuolella) seurattiin kolmen tunnin ajan.

### 6.1.3 Tisleen kulkeutuminen suodosveteen

Tisleen maaperässä tapahtuvan hajoamisen ja suodosvesien mukana tapahtuvan kulkeutumisen seuraamiseksi perustettiin koe MTT:n kasvihuoneeseen Jokioisiin kesäkuussa 2010. Kokeessa seurattiin lisäksi tisleen mahdollisesti aiheuttaman mikrobitoiminnan aktivoinnin vaikutusta Suomessa eniten käytetyn rikkakasvien torjunta-aineen glyfosaatin (RoundUp®) hajoamiseen kasvillisessa ja kasvittomassa maaperässä. Tutkimuksessa kontrollimaana käytettiin luomuviljelyssä ollut peltomaata. Maa oli koostumukseltaan hietaa. Tutkimuksen alussa koeastioihin punnittiin peltomaata ja puoleen astioista sekoitettiin lisäksi tislettä (3000 L/ha).

Astiat asetettiin altakastelumatalle, josta kasvit saivat imeä vettä tarpeensa mukaan (kuva 6.4).

Kokeen alussa puoleen astioista kylvettiin englanninraiheinän (*Lolium perenne*) siemeniä ja viikon kuluttua kylvöstä kaikki maat lannoitettiin Yara Ferticare Kombi -lannoitteella. Kun heinä oli n. 20 cm pitkää (kuva 6.4b), puolet sekä kasvillisista että kasvittomista astioista käsiteltiin glyfosaatilla (2 L/ha). Koska tutkimuksen alussa maanäytteisiin lisätyn tisleen oletettiin olevan suureksi osaksi hajonnut ja kulkeutuneen kasteluvesien mukana pois ruukuista, tehtiin glyfosaattikäsittelyn jälkeen uusi tislekäsittely (500 L/ha) mikrobitoiminnan uudelleen aktivoimiseksi ja tisleen kulkeutumisen seuraamiseksi.

Jokaisesta koeastiasta otettiin maanäytteet 4 vrk, 27 vrk (10 vrk glyfosaattikäsittelystä) ja 82 vrk (6 vkoa glyfosaattikäsittelystä) kokeen aloituksesta. Maanäytteistä määritettiin mikrobiaktiivisuus ja sukkulamatojen määrä. Viimeisellä näytteenotokerralla määritettiin lisäksi maan ravinnepitoisuudet (kalsium Ca, kalium K, magnesium Mg ja fosfori P) sekä hiili C:typpi N -suhde. Tämän jälkeen saman käsittelyn saaneet maat yhdistettiin ja saatujen kokoomanäytteiden glyfosaatti/AMPA-suhde määritettiin. AMPA on glyfosaatin hajoamistuote aminometyylifosforihappo. Alentunut glyfosaatti/AMPA-suhde viittaa glyfosaatin hajoamisen nopeutumiseen [31].

Maanäytteenottoja seuraavina päivinä koeastioissa olleiden maiden läpi suodatettiin 0,3 L hanavettä (kuva 6.5). Maakakun läpi valunut suodosvesi otettiin talteen analyysejä varten. Suodosvesistä määritettiin pH, johtokyky ja TOC. Lisäksi VTT:ssä määritettiin tisleen pääkomponentteja (asetaldehydi, furaani, asetoni, metanoli, etanoli, n-propanoli, 1-hydroksi-2-propanoni, etikkahappo, furfuraali, n-propionihappo, 5-metyyli-furfuraali, guajakoli, fenoli ja m-kresoli). Kokeen lopuksi saman käsittelyn saaneet vesinäytteet yhdistettiin ja kokoomanäytteistä määritettiin glyfosaattipitoisuus. Lisäksi suodosvesillä tehtiin akuutti toksisuustesti käyttäen koe-eläimenä vesikirppua (*Daphnia magna*). Koe suoritettiin OECD:n ohjetta 211 [32] mukaillen.

Mikrobihengityksen mittarina käytettiin hiilidioksidituotantoa. Hiilidioksidituotannon mittausta varten maat punnittiin mittaustasioihin. Mittaukset tehtiin APOLLO 9000x -laitteella ottaen astioiden ilmatilasta näytteet. Menetelmässä samasta astiasta mitataan ilmatilan hiilidioksidipitoisuus kaksi kertaa tietyin väliajoin. Mittausten välinen ero hiilidioksidipitoisuudessa kuvaa mikrobien aktiivisuutta. Sukkulamadot erotettiin maasta Sohleniuksen [33] modifioimaa märkäsoppilomenetelmää käyttäen.



a)



b)

**Kuva 6.4.** Tisleen vaikutus glyfosaatin hajoamiseen. Puolet kasvillisista ja kasvitomista astioista käsiteltiin glyfosaatilla (lakastunut heinä).



**Kuva 6.5.** Tisleen kulkeutuminen suodosveteen. Suodosalustoille asetettuihin astioihin lisättiin vettä, jolloin suodosvesi valui letkua pitkin alla olevaan astiaan.

### 6.1.4 Tisleen käyttö katemateriaalina

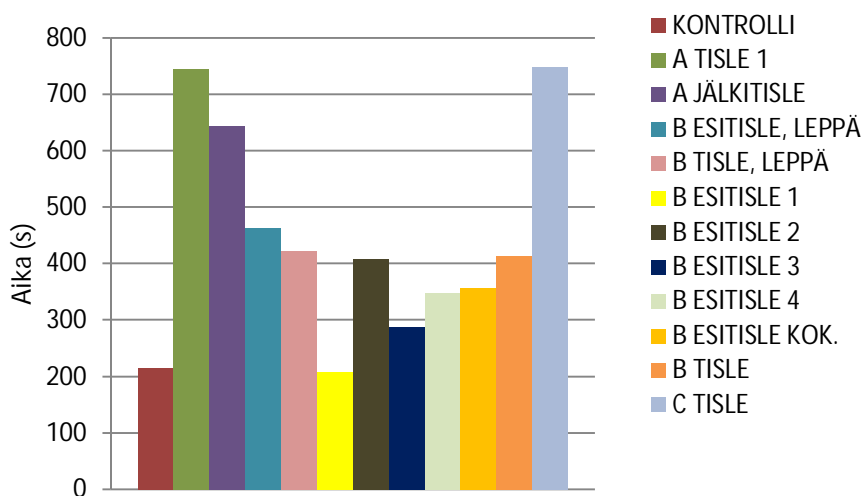
Tisleruiskutusten ja sahajauhoon sekoitetun tislekatteen vaikutusta maaperän mikrobitoimintaan tutkittiin kesällä 2009 MTT:n Lapin tutkimusasemalla Apukassa sijaitsevilla pelloilla. Peltoalue jaettiin kooltaan 0,75 m x 1,0 m ruutuihin. Väleihin jätettiin 0,5 m leveä käytävä. Tisleruiskutukset suoritettiin joko kertaalleen tai kolmeen kertaan. Katteena käytettiin joko maataloudessa perinteisesti käytettävää muovikatetta tai sahajauhoon sekoitettua koivutislettä, jota levitettiin 3 cm kerros maan pinnalle (8 L sahanpurua + 0,8 L tislettä/ruutu). Ruudut jaettiin yhdeksän eri käsittelyn kesken: 1) ei ruiskutusta / ei katetta, 2) ei ruiskutusta / muovikate, 3) ei ruiskutusta / tislekate, 4) kolme tisleruiskutusta / ei katetta, 5) kolme tisleruiskutusta / muovikate, 6) kolme tisleruiskutusta / tislekate, 7) yksi tisleruiskutus / ei katetta, 8) yksi ruiskutus / muovikate ja 9) yksi ruiskutus / tislekate. Toistojen määrä oli kussakin käsittelyssä kuusi. Maahengityksen mittausta varten otettiin kairanäytteet 60 vrk katteiden asettamisen ja ensimmäisen tisleruiskutuksen jälkeen. Useaan kertaan ruiskutetuista palstoista otettiin näytteet 3 vrk viimeisen ruiskutuksen jälkeen.



## 6.2 Tulokset

### 6.2.1 Eri retorttien tisle tuotteiden vertailu

Ensimmäisiä tuote-eriä tutkittaessa esitisleiden kotilokarkotetehon havaittiin olevan huomattavasti heikompi kuin muiden tisleiden. Myös eri retorttien (A, B ja C) tisleiden karkotetehossa havaittiin olevan suuria eroja 3,5 %:n laimennoksia käytettäessä (kuva 6.6). Retorttien A ja C tisleiden karkotetehto oli huomattavasti suurempi kuin retortin B tisleiden. Puulajilla (koivu vs. leppä) ei tässä vaiheessa havaittu olevan suurta merkitystä. Myös esitisleillä oli karkotevaikutusta.

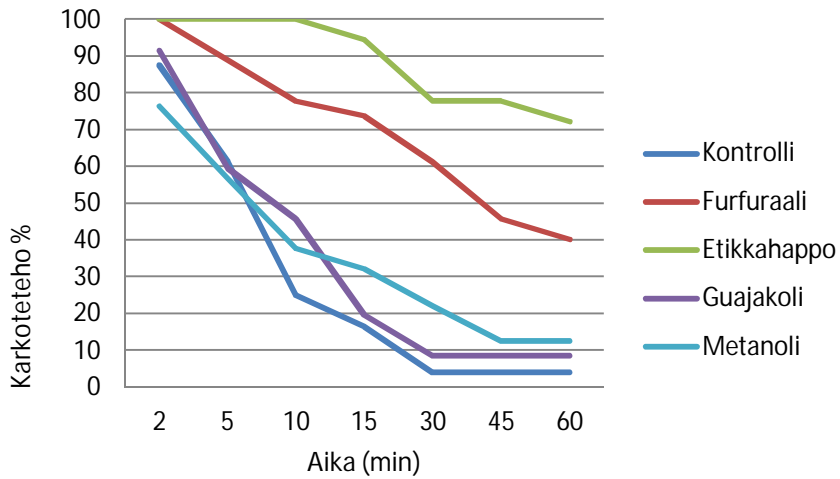


**Kuva 6.6.** Kotiloiden poistuminen erilaisilla tisleillä (3,5-prosenttinen liuos) käsitellyistä renkaista ajan funktiona. Kahta retortin B leppänäytettä lukuun ottamatta näytteet ovat koivuperäisiä.

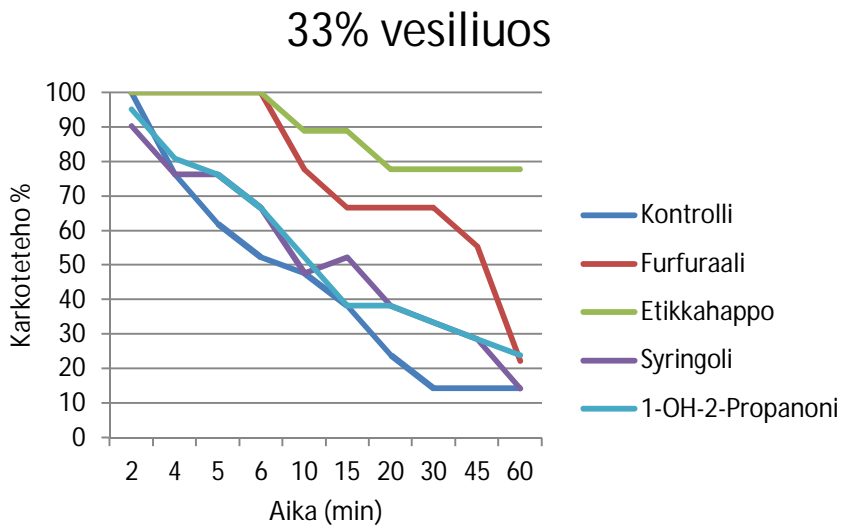
### 6.2.2 Tisleen tehoaineet ja karkotekyvyn säilyminen

Malliliuosten lehtokotiloita karkottavissa ominaisuuksissa oli eroja (kuvat 6.7 ja 6.8). Metanolin, guajakolin, syringolin ja 1-hydroksi-2-propanonin karkotekyky ei eronnut kontrolleista. Sen sijaan etikkahappo ja furfuraali karkottivat kotiloita selvästi. Furfuraalin ja etikkahapon karkotetehto yhdessä oli suurempi kuin aineiden tehot erikseen (kuva 6.9). Etikkahappo ja furfuraali eivät kuitenkaan selitä tisleiden koko karkotetehoa (kuva 6.10).

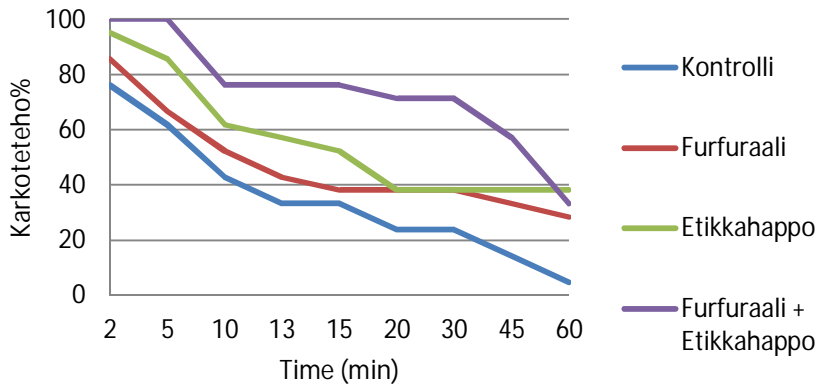
## 6. Tisleen ympäristövaikutukset



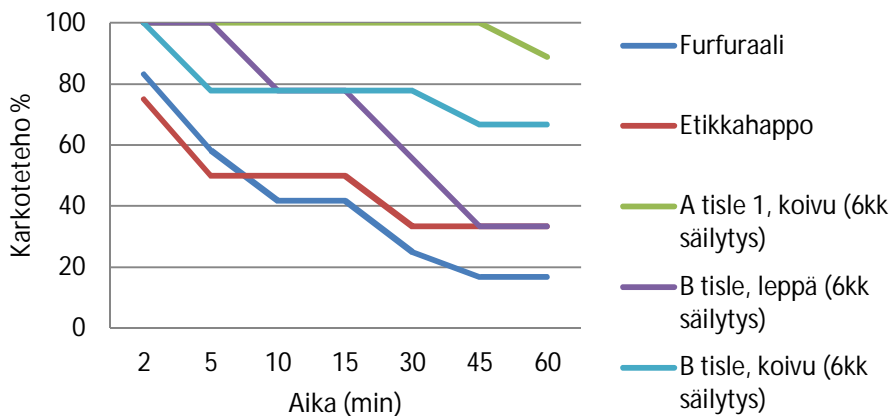
Kuva 6.7. Malliaineiden (33-prosenttiset liuokset) karkoteteho ajan suhteen (n = 7).



Kuva 6.8. Malliaineiden (33-prosenttiset liuokset) karkoteteho ajan suhteen (n = 7).



**Kuva 6.9.** Etikkahapon ja furfuraalin karkoteteho erikseen ja yhdessä (15-prosenttiset liuokset) (n = 7).



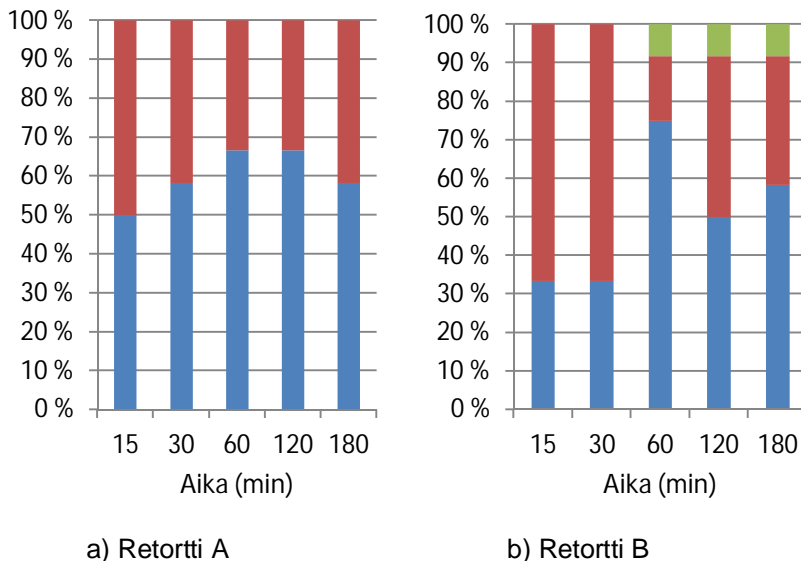
**Kuva 6.10.** Furfuraalin ja etikkahapon karkotetehon suhde eri tisleiden karkotetehoon (10-prosenttiset liuokset).

Retorttien A ja B koivutisleistä tehdyt eetteri/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -liukoisten (20-prosenttinen liuos) aineiden haihdutusjäännökset karkottivat selkeästi lehtokotiloita. Petrimaljoilla suoritettussa tutkimuksessa kotilot välttivät haihdutusjäännöstä sisältävällä liuksella käsiteltyä suodatinpaperaa (kuva 6.11). Samanlainen tulos saatiin kokeesta, joka suoritettiin maalaamalla eetteri/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -liukoisten aineiden haihdutusjäännösten ja vaseliinin seoksella muovirenkaita, joiden sisälle kotilot asetettiin (kuva 6.12). Retortin A tisleestä erotetun sokeriaineksen havaittiin karkottavan kotiloita.

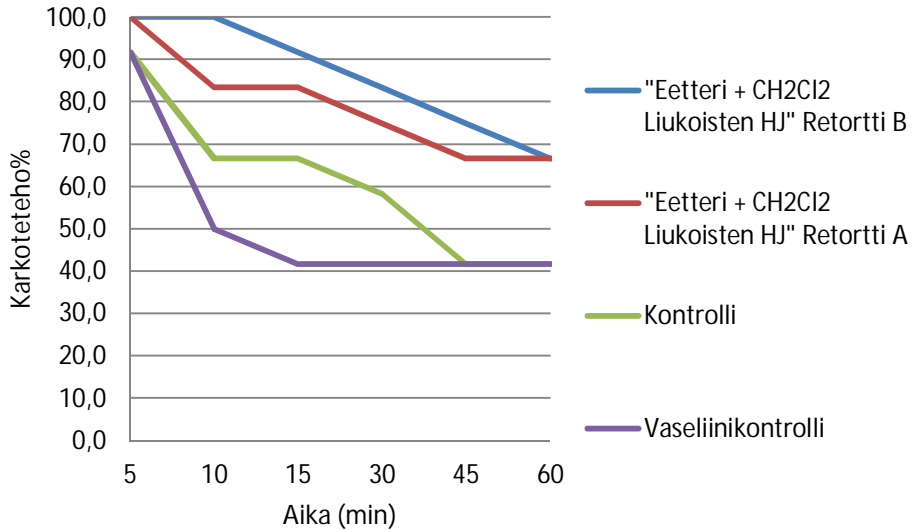
## 6. Tisleen ympäristövaikutukset

Sen sijaan retortin B tisleestä saatu sokeriaines ei toiminut samalla tavalla (kuva 6.13).

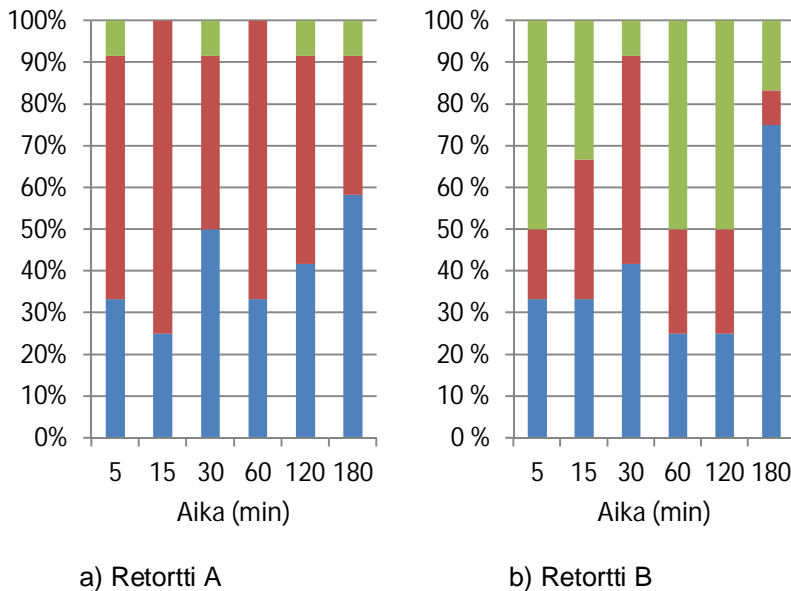
Säilytysajan vaikutusta koivutisleen karkotetehoon tutkittiin vertaamalla samojen aineiden tehoa 0, 8 ja 14 kk säilytyksen jälkeen. Vertailua vaikeutti vuodenaikojen vaihtelun vaikutus lehtokotiloiden aktiivisuuteen. Tulosten mukaan 8 ja 14 kk säilytettyjen näytteiden karkoteteho ei eronnut toisistaan. Tuoreiden (0 kk) näytteiden karkoteteho kokeen ensimmäisten 60 minuutin aikana oli suurempi kuin säilytettyjen näytteiden. Tämän jälkeen karkoteteho ei eronnut säilytetyistä näytteistä.



**Kuva 6.11.** Kotiloiden sijoittuminen petrimaljoilla. Punainen väri kuvaa kontrollisuodatinpaperilla olleiden kotiloiden osuutta, vihreä kotiloiden osuutta eetteri/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-haihdutusjäännöstä (20-prosenttinen liuos) sisältävällä suodatinpaperilla ja sininen väri alustalta poistuneiden, astian kanteen siirtyneiden kotiloiden osuutta ajan suhteen.



**Kuva 6.12.** Eri retorttien tisleistä tehtyjen eetteri/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-liukoisten aineiden (20-prosenttinen liuos) karkotekyky ajan suhteen. HJ = haihdutusjäännös.



**Kuva 6.13.** Kotiloiden sijoittuminen petrialjoilla ajan suhteen. Punainen väri kuvaa kontrollisuodatinpaperilla olleiden kotiloiden osuutta, vihreä kotiloiden osuutta tisleiden sokeriainesta sisältävällä suodatinpaperilla ja sininen väri alustalta poistuneiden, astian kanteen siirtyneiden kotiloiden osuutta.

### 6.2.3 Tisleen kulkeutuminen suodosveteen

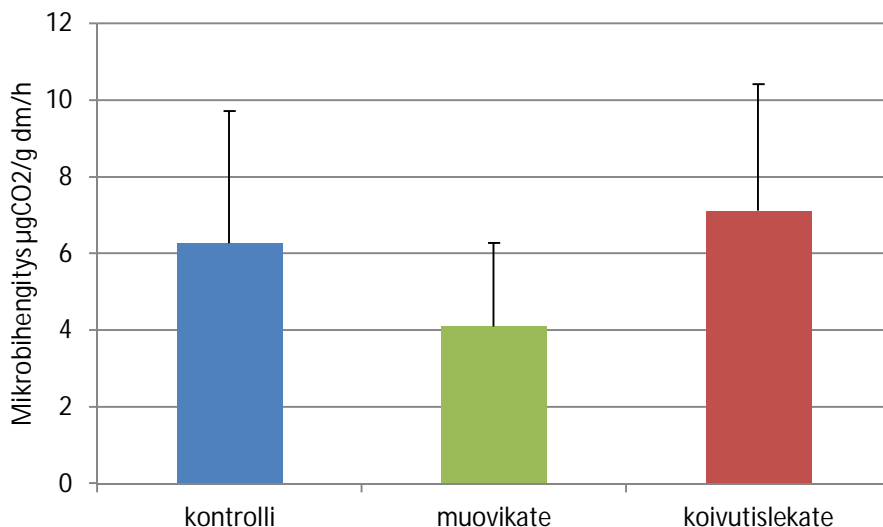
Tisle nosti koemaiden läpi valuneiden suodosvesien pH:ta kaikilla näytteenottokerroilla (4, 27 ja 83 vrk kokeen aloituksesta). Vesien pH:n nousu oli kuitenkin pieni, alle 0,15 mittayksikköä. Tisle vaikutti suodosvesien sähkönjohtokykyä laskevasti (lasku noin 25 %) 4 ja 27 vrk kokeen perustamisesta, mutta 83 vrk kokeen aloituksesta suodosvesien sähkönjohtavuus ei enää eronnut kontrollista. Ensimmäisellä näytteenottokerralla suodosveden TOC oli merkitsevästi suurempi tisleellä käsiteltyjen maiden läpi suodattuneissa vesissä kuin kontrollimaiden suodosvesissä. Toisella ja kolmannella näytteenottokerralla tisleellisten maiden läpi valuneiden suodosvesien TOC ei enää eronnut kontrollista. Tisleellä ei havaittu olevan vaikutusta suodosvesien glyfosaattimäärään millään näytteenottokerralla. Tisleen ei havaittu vaikuttavan myöskään maan ravinnepitoisuuksiin (82 vrk perustamisesta otetut näytteet).

Suodosvesinäytteistä ei löytynyt tisleen pääkomponentteja millään näytteenottokerralla (4, 27 ja 83 vrk kokeen aloituksesta). Tulosta tukee myös akuuteissa toksisuustesteissä saatu tulos, jonka mukaan vesikirppujen selviytyminen tisleellä käsiteltyjen maiden läpi suodattuneissa vesissä ja kontrollivesissä ei eronnut toisistaan millään näytteenottokerralla.

Maanäytteistä määritettiin 4, 27 ja 82 vrk kokeen aloituksesta mikrobiaktiivisuus ja sukkulamatojen määrä. Poiketen aiemmista tuloksistamme [23] tisleellä ei havaittu olevan vaikutusta mikrobiaktiivisuuteen. Tisle ei vaikuttanut sukkulamatojen määriin millään näytteenottokerralla. Lisäksi maanäytteiden kokoomanäytteistä määritettiin glyfosaatti/AMPA-suhde. Tisleen havaittiin laskevan maan glyfosaatti/AMPA-suhdetta (kontrolli 3.7 vs. tisleellä käsitelty maa 2.9).

### 6.2.4 Ympäristövaikutukset – kenttäkoe

Kerran tai useasti suoritetulla tislerruiskutuksella ei havaittu olevan vaikutusta maaperän mikrobiotoimintaan. Sen sijaan katteella oli vaikutus maahengitykseen. Tislesahanpuruseoksella ja muovilla katettujen maiden mikrobihengitys erosi merkitsevästi toisistaan. Tislekate ei kuitenkaan eronnut merkitsevästi kontrollista. Muovikatteen ja kontrollin ero oli melkein merkitsevä. Muovilla katettujen maiden mikrobihengitys oli alhaisin (kuva 6.14).



**Kuva 6.14.** Tisle- ja muovikatteen vaikutus maaperän mikrobihengitykseen (keskiarvo ja standardipoikkeama).

## 6.3 Tulosten tarkastelu

### 6.3.1 Tisleen laatu ja tehoaineet

Tuotteiden laadun vakioimiseksi ja tehoaineiden tunnistamiseksi kehitetyt menetelmät näyttivät toimivan hyvin. Lehtokotilon herkäät hajusensorit havaitsivat erot tisleiden laadussa jo 2,5-prosenttista liuosta käytettäessä. Tisleen lehtokotiloita karkottava vaikutus selittyy osaksi tisleiden sisältämällä etikkahapolla ja furfuraalilla, mutta tisleiden karkoteteho on kuitenkin suurempi kuin pelkän etikkahapon tai furfuraalin karkottava vaikutus, mikä osoittaa tisleiden karkotetehon johtuvan usean eri yhdisteen yhteisvaikutuksesta. Tulosta tukee myös havainto tisleistä tehtyjen haihdutusjäännösten (mm. etikkahappo haihtunut) karkotetehosta. Erot sekä alkuperäisten tisleiden että haihdutusjäännösten karkotetehosta eri tisleinäytteiden välillä johtuvat pitkälti eroista eri retorttien hiiltoprosesseissa ja tisleiden vesipitoisuuksissa.

### 6.3.2 Tisleen vaikutukset maaperään ja vesistöihin

Suodosvesissä ei havaittu tislejämiä (15 suurimman yhdisteen osalta) missään tutkimuksen vaiheessa, mikä viittaa tisleen sisältämien yhdisteiden joko hajoavan nopeasti tai sitoutuvan tiukasti maaperään. Suodosveden TOC-pitoisuuden kasvu

5 vrk kokeen perustamisen jälkeen saattaa johtua tisleen maaperässä aiheuttaman mikrobitoiminnan kiihtymisestä sekä tisleen itsensä sisältämien hiiliyhdisteiden kulkeutumisesta suodosveteen. Vesikirppujen selviytyminen tisleellisten maiden läpi suodatetuissa vesissä ei eronnut kontroleista, joten mikäli tisetä kulkeutuu suodosveden mukana, määrät ovat tämän tutkimuksen aikana käytettyjen kemiallisten ja ”biologisten” mittareiden ulottumattomissa.

Tisleellisten maiden läpi valuneen veden sähkönjohtokyvyn lasku selittynee tisleen aiheuttamalla mikrobitoiminnan kiihtymisellä, jonka seurauksena maaperän vapaita ioneja sitoutuu mikrobibiomassaan eikä näin ollen päädy suodosveteen. Johtokyvyn aletessa vapaiden ionien määrä maaperässä laskee ja pH nousee. pH:n nousua suodosvesissä voidaan selittää myös tisleen mahdollisesti käynnistämien mikrobiprosessien aineenvaihdunnan tuotteilla.

Kentällä ja kasvihuoneessa suorittamissamme tutkimuksissa tisleellä ei havaittu olevan negatiivista vaikutusta maaperän mikrobien toimintaan, mikä tulos tukee osaksi aikaisempia tutkimuksiamme. Oletettu positiivinen vaikutus maan mikrobiaktiivisuuteen (ja glyfosaatin hajoamiseen) menetettiin luultavasti maan liiallisen kosteuden sekä myöhäisen (4 vrk tislekäsittelystä) näytteenottoajankohdan vuoksi. Havaittu tisleen aiheuttama lasku glyfosaatti/AMPA-suhteessa viittaa tisleen nopeuttavan glyfosaatin hajoamista maaperässä.

Kentällä saadussa tuloksessa muovikatteisen maan mikrobihengitys oli alhaisempi kuin tislekatteisten, mikä viittaa siihen, että maataloudessa yleisesti käytetty muovikate voi vaikuttaa negatiivisesti mikrobien toimintaan.



## 7. Tuotteiden rekisteröinti

### 7.1 Taustaa

Kemiallisten aineiden valmistusta ja käyttöä säätelee tänä päivänä EU:ssa erityisesti kaksi asetusta ja direktiiviä, biosididirektiivi ja kemikaaliasetus (REACH). Ne velvoittavat valmistajia, maahantuojia ja REACHin osalta myös ns. jatkokäyttäjiä rekisteröimään tai ilmoittamaan viranomaisille aineiden valmistuksesta, maahantuonnista tai sen käytöstä. Biosidit eivät kuulu REACH-asetuksen piiriin. Lisäksi kasvinsuojeluaineita säätelee kasvinsuojeluainedirektiivi.

Sekä kemikaaliasetus että biosididirektiivi vaativat rekisteröijältä tietojen antamista rekisteröitävästä aineesta, sen valmistuksesta, käytöstä ja luonnollisesti rekisteröijästä. Nämä tietovaatimukset ja niiden ilmoittaminen vaihtelevat rekisteröintitarkoituksen mukaan. REACH-rekisteröinti voidaan tehdä yksin tai yhdessä muiden kanssa, ja tietovaatimukset ovat porrastettuja aineiden ominaisuuksien ja tuotantomäärien (valmistus tai maahantuonti) suhteessa. Yhteiseen rekisteröintiin osallistuminen edellyttää aina sopimusta päärekisteröijän kanssa oikeudesta viitata tarvittavaan tietopakettiin aineesta. Kyseinen tietopaketti saattaa olla jo toimitettu Euroopan kemikaalivirastolle suuremman tonnimäärän rekisteröinnin yhteydessä tai vastaavasti tekeillä Tietojenvaihtofoorumi (SIEF) -ryhmässä seuraavaa rekisteröintimääräaikaan silmällä pitäen.

Aineen rekisteröintiä ei biosididirektiivin mukaan voi tehdä yhdessä, mutta jos aine esimerkiksi on rekisteröity REACHiin, on aineesta olemassa ominaisuustietoja, joiden hankkiminen rahalla on myös aina neuvoteltavissa. Tietovaatimukset, jotka koskevat sekä biosidejä että REACH-rekisteröitäviä aineita, käsittävät tietoja aineiden fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista, ympäristökohtalosta sekä ekotoksikologisista ja toksikologisista ominaisuuksista. REACH antaa rekisteröijälle mahdollisuuden jakaa aineen ominaisuustietoja ja näin ollen säästää huomattavia kustannuksia rekisteröinnin saamisessa. Kommunikointi SIEF-ryhmässä ja johtavan rekisteröijän kanssa on oleellinen osa yrityksen rekisteröintityötä, sillä yhteisrekisteröinnin vaatimien tietojen tuottaminen on tehtävä yhteisesti soveltuvien sääntöjen mukaan. Viranomaisille maksettava rekisteröintimaksu on biosidien rekisteröinnissä moninkertainen verrattuna REACH-rekisteröintiin.

Tutkimuksessa tavoitteena oli selvittää hidaspolylyysituotteiden kaupallistamiseen vaadittavat EU-lainsäädännön luvat ja rekisteröinnit mukaan lukien REACH-

asetus sekä biosidi- ja kasvinsuojeluinerektiivit, tehdä projektiin osallistuvien yritysten pyrolyysituotteille REACH-esirekisteröinti sekä suorittaa projektin puitteissa mahdollisia REACH-rekisteröintiin liittyviä toimenpiteitä. REACH-rekisteröintitoimenpiteitä ovat kemikaalin maahantuojan tai valmistajan vastuulla olevat rekisteröinti IUCLID5-ohjelmistotyökalulla, SIEF-työskentely, kommunikointi ja mahdollinen konsortiotyöskentely sekä kemikaaliturvallisuusraporttien, altistumisskenaarioiden ja käyttöturvallisuustiedotteiden laatiminen.

### 7.2 Biosididirektiivi

Biosidivalmiste on yhtä tai useampaa tehoainetta sisältävä kemiallinen tai biologinen valmiste. Se on tarkoitettu tuhoamaan, torjumaan tai tekemään haitattomaksi haitallisia eliöitä, estämään niiden vaikutusta tai rajoittamaan muulla tavoin niiden esiintymistä, kun torjuttavat eliöt ovat muualla kuin kasveissa tai eliöllisessä kasvustossa. Tehoaine voi olla kemiallinen aine tai pieneliö [34].

Biosidivalmisteet jaetaan 23 eri valmisteryhmään käyttötarkoituksensa mukaan. Biosideja ovat esimerkiksi desinfiointiaineet, tuholaistorjunta-aineet, teollisuudessa käytettävät säilytys- ja suoja-aineet sekä alusten kiinnittymisenestoaineet. Kasvinsuojeluaaineet, lääkevalmisteet, kosmetiikka ja elintarvikkeet tai niiden lisäaineet eivät ole biosideja.

Biosidivalmisteiden markkinoille luovuttamisesta säädetään Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivillä 98/8/EY biosidituotteiden markkinoille saattamisesta [35]. Markkinoille luovuttaminen tarkoittaa tuotteen myyntiä, maahantuontia ja varastointia, lukuun ottamatta tullin alueella tapahtuvaa varastointia ennen hävittämistä tai vientiä EU-alueen ulkopuolelle. Markkinoille luovuttamiseksi katsotaan myös biosidien käyttö ja siihen liittyvä varastointi.

Biosididirektiivi (98/8/EY) tuli voimaan 13.5.2000 [35]. Direktiivi toimeenpantiin Suomessa kemikaalilain muutoksella (1198/1999). Seuraavissa kansallisissa säädöksissä annetaan yksityiskohtaiset määräykset biosidivalmisteiden hyväksymismenettelyistä, hakemuksiin ja ilmoituksiin liitettävistä tiedoista sekä pakkaamisesta ja merkinnöistä:

- valtioneuvoston asetus 466/2000 (ns. biosidiasetus)
- ympäristöministeriön asetus 467/2000 biosidivalmisteita ja niiden tehoaineita koskevista hakemuksista ja ilmoituksista
- sosiaali- ja terveysministeriön asetus 422/2000 biosidivalmisteiden pakkaamisesta ja merkinnöistä.

Säädösten lisäksi on annettu neljä komission asetusta, joilla säädetään direktiivin voimaan tullessa markkinoilla olleiden tehoaineiden arviointiohjelmasta. Nämä säädökset ovat suoraan EU-jäsenmaita sitovia. Arviointiohjelmaa koskevat komission asetukset 1896/2000/EY, 2032/2003/EY, 1048/2005/EY ja 1849/2006/EY löytyvät komission ympäristöpääosaston internetsivulta tai Eurlex-tietokannasta.

Suomessa hyväksymistä haetaan Turvallisuus- ja kemikaalivirastolta (Tukes). Hyväksymistä voi hakea yritys tai sen edustaja, jolla on pysyvä toimipaikka Euroopan yhteisön alueella, Norjassa tai Sveitsissä.

### 7.3 Kasvinsuojeluinemedirektiivi

Kasvinsuojeluinaineilla tarkoitetaan tehoaineita ja valmisteita, joita käytetään [36]

- suojelemaan kasveja tai kasvituotteita haitallisilta eliöiltä tai estämään sellaisten eliöiden vaikutus (insektisidit, fungisidit)
- vaikuttamaan kasvien elintoihintoihin muulla tavoin kuin ravinteina (kasvunsääteet)
- vaikuttamaan kasvituotteiden säilyvyyteen (fungisidit)
- tuhoamaan haitallisia kasveja tai tuhoamaan kasvin osia tai estämään kasvien haitallista kasvua (herbisidit).

Kasvinsuojeluinaineet ovat niin sanottuja ennakkohyväksyttäviä kemikaaleja, joiden tulee olla Tukesin hyväksymiä ennen valmisteiden markkinoille pääsyä ja käyttöä. Sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontaviraston (Valvira) tehtävänä on arvioida kasvinsuojeluinaineen terveysvaikutukset toksikologisen tutkimusaineiston perusteella sekä työntekijän altistumisriski ja antaa lausunto valmisteen hyväksyttävyydestä sekä luokituksesta ja varoitusmerkinnöistä (STMp 979/1997). Kasvinsuojeluinaineiden toksikologiset tutkimusvaatimukset käyvät ilmi maa- ja metsätalousministeriön päätöksestä (MMMp 98/1996). Kasvinsuojeluinaineen rekisteröintiä haetaan myös Tukesilta.

Kasvinsuojeluinainelakiin (1259/2006) [37] on sisällytetty kasvinsuojeluinaineiden markkinoille saattamisesta annetun direktiivin 91/414/EEC (PPP-direktiivi) [38] vaatimukset. Kyseinen direktiivi sekä uusi asetus kasvinsuojeluinaineiden markkinoille saattamisesta (EY N:o 1107/2009) [39] antavat puitteet kasvinsuojeluinaineiden sisältämien tehoaineiden eurooppalaiselle hyväksymiselle. PPP-direktiivin tarkoituksena on ehkäistä kaupan teknisiä esteitä harmonisoimalla jäsenvaltioiden kasvinsuojelussa käytettäviä valmisteita koskevat vaatimukset ja menettelytavat.

Kasvinsuojelussa käytettävät tehoaineet arvioidaan niiden hyväksymiseksi PPP-direktiivin liitteeseen I, EU:n yhteiseen "positiiviluetteloon". Uuden tehoaineen valmistaja tai maahantuoja voi hakea tehoaineen hyväksymistä EU:n positiiviluetteloon mistä tahansa jäsenmaasta, mutta ns. markkinoilla olevien tehoaineiden arviointityö on jaettu jäsenmaiden kesken. Arviointityö oli tehtävä 31.12.2009 mennessä, jolloin kaikkien markkinoilla olevien tehoaineiden hyväksyttävyydestä oli oltava EU:n yhteinen päätös. Kasviperäisten aineiden arviointi jatkuu osittain edelleen.

Sen jälkeen, kun tehoaine on hyväksytty positiiviluetteloon, tulee jäsenvaltioiden tietyn ajan kuluessa saattaa voimaan tehoaineen liittämisdirektiivissä mainitut määräykset ja tarpeen mukaan muuttaa tehoainetta sisältävän valmisteen hyväksymisehtoja tai peruuttaa hyväksyminen. Jäsenvaltiot arvioivat kyseistä tehoainetta

ta sisältävän valmisteen hakemuksen ja myöntävät valmisteelle kansallisen rekisteröinnin noudattaen kuitenkin ns. vastavuoroisen hyväksymisen periaatetta.

Kasvinsuojeluaineeksi tarkoitettua ainetta tai valmistetta, jota ei ole hyväksytty kasvinsuojelueläinlainsäädännön mukaisesti, saa valmistaa, varastoida tai tuoda maahan vain tutkimus- ja koetoimintaa tai maastavientiä varten. Jos aine tai valmiste on hyväksytty toisessa Euroopan unionin jäsenvaltiossa kasvinsuojeluaineita koskevan yhteisön lainsäädännön mukaisesti, saadaan sitä kuitenkin valmistaa, varastoida ja tuoda maahan kyseiseen jäsenvaltioon vientiä varten. Hyväksymättömiä kasvinsuojeluaineita voidaan käyttää tutkimus- ja kehitystarkoituksiin suoritettavissa hyväksymättömän kasvinsuojeluaineen päästämistä ympäristöön edellyttämässä kokeissa vain, jos Evira on antanut siihen luvan siten kuin 26. §:ssä säädetään.

Kasvinsuojeluaineen hyväksymistä hakevalla on oltava pysyvä toimipaikka josakin Euroopan unionin jäsenvaltiossa.

Hakijan tulee toimittaa hakemuksen yhteydessä tiedot ja tutkimukset

- 1) valmisteen käyttötarkoituksesta, käyttötavasta ja tehokkuudesta
- 2) käytöstä aiheutuvista jäämistä
- 3) valmisteen ja tehoaineen kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista, myrkyllisyydestä ja muista terveysvaikutuksista
- 4) valmisteen käyttäytymisestä ja vaikutuksista ympäristössä
- 5) turvallisen käytön edellyttämistä varotoimista
- 6) muista tarvittavista tiedoista, joita yhteisön lainsäädännössä edellytetään kasvinsuojeluaineiden hyväksymisedellytysten arvioinnissa.

Hakemukseen tulee liittää esitys valmisteen myyntipäällykseen tehtäviksi merkinnöiksi ja ehdotus käyttöturvallisuustiedotteeksi, jos kemikaalilaisissa edellytetään valmistelle käyttöturvallisuustiedotetta.

Tarkemmat säännökset hakemusmenettelystä, hakemuksesta ja sen yhteydessä toimitettavista tiedoista ja tutkimuksista, joita edellytetään kasvinsuojeluaineita koskevassa yhteisön lainsäädännössä, sekä tarvittavista näytteistä annetaan maa- ja metsätalousministeriön asetuksella MMM a 57/07 liitteet 1–4. Asetus koskee kasvinsuojeluaineen hyväksymisen hakemista ja hyväksymistä sekä näihin liittyviä menettelyitä. Ajantasaiset tiedot hakemusmenettelystä löytyvät Tukesin verkkopalvelusta (<http://tukes.fi>).

Euroopan komission internetsivuilla on saatavana tietoa ja opastusta biosideihin ja kasvinsuojeluaineisiin liittyvissä asioissa: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/biocides/>.

### 7.4 REACH-asetus

REACH, Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus N:o 1907/2006 [20] kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista, tuli voimaan 1.6.2007. REACH-asetus on sellaisenaan sitovaa lainsäädäntöä kaikissa EU:n jäsenmaissa eikä vaadi kansallisesti säädettyjä lakeja, kuten direktiivit vaativat. REACH velvoittaa valmistajia, maahantuojia ja jatkokäyttäjiä rekisteröimään aineet asetuksen mukaisesti joko siirtymäaikojen määräaikoja noudattaen tai uutena

aineena ennen valmistuksen tai maahantuonnin aloittamista. REACH koskee kaikkia enemmän kuin tonnin vuodessa valmistettuja tai maahantuotuja aineita sellaisenaan, seoksissa ja esineissä.

REACH-asetuksen menettelyt käynnistyivät 1.6.2008 ja tulevat vähitellen voimaan täydessä laajuudessaan kymmenen vuoden kuluessa. Esirekisteröintiäika umpeutui 1.12.2008, jonka jälkeen määräaikaan mennessä esirekisteröityjen aineiden valmistus tai maahantuonti saa jatkua aina tonnimäärää säättävän määräjän loppuun. Mikäli yritys aloittaa ensimmäistä kertaa aineen valmistamisen tai maahantuonnin esirekisteröintiäajan umpeutumisen jälkeen, on yrityksellä mahdollisuus tietyin edellytyksin hyödyntää edellä mainittuja siirtymäaikoja. Jos yritys on laiminlyönyt esirekisteröintivelvoitteen vaiheittain rekisteröitävän aineen osalta, on rekisteröinti tehtävä välittömästi ennen aineen valmistuksen tai maahantuonnin jatkamista.

Varsinaista rekisteröintiä edeltävät vaiheet ovat esi-SIEF-vaihe, jonka aikana varmistetaan, että aineen määrittäminen on oikea, ja varsinainen SIEF-vaihe, jonka tarkoitus on saada aikaan yhteinen rekisteröinti johtavan rekisteröijän (Lead Registrant, LR) johdolla. SIEF on ainekohtainen yhteisö (Substance Information Exchange Forum, Tietojenvaihtofoorumi), jossa kommunikoidaan sekä valmistajien ja maahantuojien kesken että jatkokäyttäjien kanssa. Jatkokäyttäjät ovat tärkeässä asemassa, kun aineen käyttötavat ja ns. altistumisskenaariot tulevat ajankohtaisiksi. Rekisteröintiäsiakirjassa on esitettävä aineen käyttö ja altistumisskenaarioon perustuvat riskienhallintatoimenpiteet (Risk Management Measures, RMM). SIEFiin kuuluvat kaikki saman aineen esirekisteröineet yritykset (Legal Entity, oikeushenkilö), ja osa näistä yrityksistä voi perustaa ns. konsortion, jonka tarkoituksena on edistää ryhmän rekisteröintityötä ja näin ollen edesauttaa SIEF-joukon yhteisiä tavoitteita. Konsortioissa on yleensä tarkoin määritellyt säännöt ja kustannusten jako, joka myöhemmin saattaa heijastua muihin SIEF-ryhmään kuuluvien esirekisteröijien kesken jaettavaan kustannuksiin.

Varsinainen rekisteröinti tapahtuu porrastetusti. Ainetta yli 1 000 tonnia vuodessa valmistava tai maahantuova yritys oli velvollinen rekisteröimään aineen 1.12.2010 mennessä. Tämä määräaika koski myös ns. CMR-aineita (karsinogeenisia, perimää vaurioittavia tai lisääntymisvaarallisia aineita) ilman tonnirajaa. Seuraava määräaika on 1.6.2013, joka koskee 100–1 000 tonnia vuodessa valmistettuja tai maahantuotuja aineita. Viimeinen määräaika 1.6.2018 rekisteröinnille koskee vuotuista 1–100 tonnin määrää. Ainekohtaiset tietovaatimukset on asetuksessa säädetty myös tonnirajoja ja ominaisuuksia noudattaen. Asetuksen liitteissä VI–X esitetään seikkaperäiset tietovaatimukset. Mitä suurempi tonnimäärä, sitä laajempi tietopaketti vaaditaan rekisteröinnin liitteeksi.

#### **7.4.1 Esirekisteröinti**

Esirekisteröinnin yhteydessä projektiin osallistuville hiilen- ja tisleentuottajille avattiin tili Euroopan kemikaaliviraston (ECHA) REACH-IT-portaaliin, jonne ilmoitettiin myös mahdollisesti tulevaisuudessa valmistettavat aineet.

Esirekisteröineet yritykset olivat Biopuisto Oy, Charcoal Finland Oy, Osikonmäen Tila Oy, Pirtamo Oy, Raussin Energia Oy, Rytlyn Hiili, Sarkaniemen Hiilitila, Tisle Suomi Oy ja T.mi Kaarlo Impola (Impolan Hiilitila). Esirekisteröidyt aineet EINECS-numeroineen olivat seuraavat: pyrolygneous acids (232-450-0); pyrolygneous acids, aq. phase (300-268-1); pyrolygneous acids, reaction products with ET alc., distillates (232-449-5); wood, hydrolyzed (302-678-6); distillates, wood-tar (295-321-8); distillates (peat tar) (302-628-3); tar, wood (294-436-0); tar, softwood (307-057-3); tar, pine (232-374-8), tar oils (232-305-1); charcoal, activated (264-846-4); charcoal (240-383-3) ja charcoal, plant, ext. (307-008-6). Yritykset ovat siten jäseniä kyseisten esirekisteröityjen aineiden SIEF-ryhmissä.

Pakollinen esirekisteröinti tehtiin ennen määräaika (1.12.2008) ja vastaavat esirekisteröintinumero saatiin kemikaalivirastosta. Esirekisteröintinumero antaa valmistajille oikeuden valmistaa ja markkinoida kyseisiä aineita sellaisinaan tai seoksissa, kunnes varsinainen rekisteröintiasiakirja on luovutettu kemikaaliviraston tietojärjestelmään ja hyväksytty tai kunnes kyseisen aineen rekisteröintimääräaika umpeutuu.

REACH-IT-portaalin (<http://reach-it.echa.europa.eu/>) sivuille pääsee käyttäjätunnuksella ja salasanalla, jotka määritettiin järjestelmään esirekisteröinnin yhteydessä.

### 7.4.2 SIEF-vaihe ja kommunikointi

Esirekisteröintivaiheen jälkeen alkanut Tietojenvaihtoforumivaihe (SIEF-vaihe) on yhteiseen rekisteröintiin tähtäävä kommunikointi- ja yhteistyövaihe. SIEF-vaiheen tehtävänä on auttaa saman aineen rekisteröijä jakamaan tietoja aineesta ja siten välttämään päällekkäisiä testauksia. Esirekisteröineiden yritysten tehtävänä on liittyä tietojenvaihtoforumeihin ja osallistua niiden toimintaan mahdollisimman pian.

REACH-IT-portaali sijoitti automaattisesti yritykset, joiden esirekisteröimillä aineilla oli joko sama nimi tai samat kemialliset tunnistetiedot, samaan esirekisteröintifoorumiin. Näiden yritysten on itse päätettävä aineen tunnistetietojen yksityiskohtaisen tarkastelun tuloksena, voidaanko kyseistä ainetta todella pitää samana. Tämä keskustelu esi-SIEF-ryhmässä on käytävä ennen kuin varsinainen rekisteröintityö aloitetaan.

Projektissa seurattiin SIEF-ryhmien aktiviteetteja. Seuraamista helpotti kemikaaliviraston REACH-IT-portaali, jonka avulla mahdolliset yhteyshenkilöt (SIEF Formation Facilitator, SFF) tai johtavat rekisteröijät (Lead Registrant, LR) saattoivat kommunikoida esirekisteröineiden kanssa. Kaikilla SIEF-ryhmillä ei vielä ollut johtavaa rekisteröijää, mikä oli selitettävissä kyseisen aineen määräajan ajankohdalla. Ne yritykset, jotka joutuvat rekisteröimään vuoteen 2013 tai 2018 mennessä, eivät vielä olleet aktivoituneet.

Grillihien (Charcoal) päärekisteröijäksi ilmoitettiin Vescon Solutions GmbH (jäljempänä Vescon). Kommunikointia Vesconin edustajien kanssa tehtiin yritysten puolesta aktiivisesti. Koska osan grillihien esirekisteröineistä yrityksistä valmistus

tai tuonti ylitti 1 000 tonnia vuodessa, rekisteröinti niiden osalta oli toimitettava kemikaalivirastolle viimeistään 30.11.2010.

Vescon toimi aktiivisesti SIEF-ryhmässä ja piti grillihiilen esirekisteröijä ajan tasalla sekä tiedotti asianmukaisesti SIEF-yhteistyön etenemisestä. Vescon lähetti mm. tiedoston SIEF-ryhmän yhteisestä määritelmästä grillihiilestä aineena. REACH-asetus edellyttää keskusteluja (Sameness discussions) saman aineen esirekisteröineiden keskuudessa, jotta puhutaan samasta aineesta. Näiden keskustelujen pohjalta johtava rekisteröijä hyväksyy valmistajan tai maahantuojan jäseneksi kyseiseen SIEF-ryhmään. Vescon lähetti myös säännöllisesti SIEF-ryhmän jäsenille kyselyjä, joihin vastattiin projektiin osallistuvien yritysten puolesta ja välitettiin tietoa Saksasta suomalaisille valmistajille.

Valmistajille lähetetyn kyselyn avulla Vescon pyrki arvioimaan, kuinka monta yritystä tulee osallistumaan yhteisten rekisteröintikulujen maksamiseen, mikä epäsuorasti tulisi vaikuttamaan Letter of Access (LoA) -sopimuksen hintaan. Vesconin kanssa käytiin keskusteluja LoA:n hinnasta. LoA on pakollinen, mikäli yritys haluaa osallistua yhteiseen rekisteröintiin (Member Joint Registration) ja saada oikeuden viitata johtavan rekisteröijän laatimaan rekisteröintidokumenttiin (Registration Dossier). Tämä ns. "Dossier" pitää sisällään kaikki ne tietovaatimukset, jotka kyseisen tonnimäärän rekisteröiminen edellyttää. Yhteiseen rekisteröintiin osallistuneiden yritysten lukumäärä oli noin 30. Vesconille tehtiin kirjallinen ilmoitus siitä, minä vuonna projektiin osallistuvat yritykset olisivat ostamassa LoA:ta, ja varmistuttiin siitä, ettei yrityksille tässä vaiheessa aiheudu kustannuksia.

Myös tisleen SIEF-ryhmän aktiviteetteja seurattiin REACH-IT-portaalin kautta. Projektissa valittiin tisleen rekisteröitäväksi aineeksi "Pyroligneous acid, aqueous phase" (EINECS No. 300-268-1; CAS 93924-72-2) ja vaihtoehtoisesti "Pyroligneous acids" (EINECS 232-450-0; CAS 8030-97-5). Näiden aineiden SIEF-ryhmiin kuului noin 35 esirekisteröijää, joista yksi kolmasosa oli konsultteja, toinen kolmasosa suomalaisia yrityksiä ja loput eurooppalaisia valmistajia tai maahantuojia. Oli oletettavaa, että konsultit inaktivoivat oman esirekisteröintinsä ja jäljelle jäävät valmistajat ja maahantuojat joutuvat yhdessä löytämään johtavan rekisteröijän mahdollisen SIEF-ryhmän tai konsortion johtoon. Koska SIEF-ryhmien jäsenet olivat varsin pieniä yrityksiä, on todennäköisesti erittäin vaikea löytää johtavaa rekisteröijää konsortiolle. Tonnimäärästä riippuva määräaika oli vielä kaukana, mikä tosiasia myös vaikutti suuresti yritysten motivaatioon lähteä aktiivisesti mukaan konsortio- tai SIEF-työhön. Jatkoa ajatellen voisi fasilitaattorin rooli sopia suomalaiselle tisleentuottajalle tai projektille, joka edustaisi Suomen pyrolyysinesiteitä tuottavaa yhteenliittymää.

Johtavaa rekisteröijää tisleen ("Pyroligneous acids") SIEF-ryhmälle ei ollut vielä nimetty eikä mikään yritys ollut vielä aktiivisesti kiinnostunut tisleen rekisteröinnistä, sillä esirekisteröityjen aineiden valmistusmäärät olivat alle 1 000 tonnia vuodessa eikä rekisteröinnin määräaika siksi ollut ajankohtainen. Näiden syiden takia projektissa pyrittiin selvittämään senhetkinen tilanne ja yritysten status aineen rekisteröintiaikomusten suhteen. Sähköpostikysely lähetettiin kaikille "pyroligneous acidsin" esirekisteröineille REACH-IT-portaalin tietoihin perustuen. Kyselyjä lähe-

tettiin 17 yritykselle ja kyselyyn vastanneet kaksi yritystä ilmoittivat aikovansa rekisteröidä aineen vuoteen 2018 mennessä ja seuraavat tilannetta toistaiseksi.

Koska SIEF-vaihe kaikkien aineiden osalta jatkuu aina vuoteen 2018, on oletettava, että SIEF- ja konsortiorühmien muodostuminen edelleen jatkuu ja että johtavat rekisteröijät ottavat jossain vaiheessa vastuun yhteyshenkilöiltä ja varsinainen rekisteröintityö pääsee alkamaan määräajan lähestyessä. Johtavan rekisteröijän vastuu ja konsortiotyön johtaminen on vaativa osa varsinaista rekisteröintityötä ja vaatii myös puuttuvien tietojen tuottamista.

Konsortiot ovat rekisteröijien välisen yhteistyön virallisempi muoto. Niiden on tarkoitus tarjota käytännön apua tietojen yhteiskäyttöön liittyvien velvollisuuksien täyttämässä ja rekisteröintien valmistelussa. REACH-asetuksessa ei kuitenkaan säädetä velvollisuudesta muodostaa konsortioita. Yhden tietojenvaihtofoorumin jäsenet voivat muodostaa useita konsortioita, tai yhteen konsortioon voi kuulua rekisteröijä useasta tietojenvaihtofoorumista esimerkiksi silloin, kun on kyse samankaltaisista aineista. Vesconin nimittämään konsortiota kevyempään CPO (Contractual Partner Organisation) -yhteistyöhön osallistui noin 30 grillihiilen tuottajaa. Toistaiseksi ei tisleiden osalta ole syntynyt konsortioita.

### 7.4.3 Rekisteröinti

Esirekisteröinnin jälkeen seuraa varsinainen REACH-rekisteröinti. Rekisteröinti on maksullinen ja tehdään sähköisesti kemikaalivirastolle REACH-IT-portaalin kautta. Rekisteröinti tehdään kaikille vaiheittain rekisteröitäville aineille (phase-in-aine sisältyy Euroopassa kaupallisessa käytössä olevien kemiallisten aineiden EINECS-luetteloon) ja myös tietyissä erikoistapauksissa.

”Dossier”-rekisteröintiasiakirjan keskeisin osa on aineesta tehty tietopaketti, joka kootaan IUCLID5-nimisen ohjelman avulla ja lähetetään kemikaalivirastolle varsinaisen rekisteröintiasiakirjan liitteenä. Myös tarvittavat kemikaaliturvallisuusraportti, altistumisskenaario ja arvio riskienhallintatoimenpiteistä tulee liittää rekisteröintiasiakirjaan. Kemikaaliturvallisuusraportti (CSR) on tehtävä aineista, joita valmistetaan tai tuodaan maahan enemmän kuin kymmenen tonnia vuodessa.

Päärekisteröijä toimii muiden hyväksyntänsä antavien rekisteröijien suostumuksella ja toimittaa kemikaalivirastolle yhteisen rekisteröintiasiakirjan, jossa on aineiden luontaisiin ominaisuuksiin liittyviä tietoja. Muiden rekisteröijien tarvitsee toimittaa vain yrityskohtaiset tietonsa eli tehdä ns. yrityskohtainen jäsenyhteisrekisteröinti (Individual Member Joint Registration) REACH-IT-portaalin kautta määräaikaan mennessä. Rekisteröinti on valmis, kun virasto on vastaanottanut rekisteröintimaksun. Rekisteröijä saa vasta silloin rekisteröintinumeron.

Esirekisteröityjen aineiden osalta ainoastaan grillihiilen (EINECS No: 240-383-3, CAS No: 98615-67-9) rekisteröintityölle oli nimetty johtava rekisteröijä (Lead Registrant, LR). REACH-rekisteröinti toimitettiin kemikaalivirastolle Vesconin toimesta ennen määräaikaan 30.11.2010. Koska Hidaspyro-projektiin osallistuvien yritysten tuotanto- tai maahantuontimäärät eivät ylitä 1 000 tonnia vuodessa, tämä ensimmäinen määräaika ei vielä koskettanut heitä. Muiden esirekisteröityjen ai-



neiden osalta ei vielä johtavaa rekisteröijää ollut nimetty, mikä johtui myöhäisemmästä määräajasta. Seuraava määräaika 31.5.2013 koskee yli sata tonnia valmistettua tai maahantuotua ainetta.

Myöhemmin tehtävä grillihiilen REACH-rekisteröinti voidaan joko tehdä yksin tai osallistuen yhteiseen rekisteröintiin. Yhteiseen rekisteröintiin osallistuminen on monelle pk-yritykselle ainoa mahdollisuus, sillä lakisääteisen rekisteröintityön tekeminen on käytännössä mahdollista vain kustannuksia jakamalla. Projektiin osallistuville yrityksille laadittiin ohje siitä, mitä tietoja yrityksestä ja valmistusprosessista on annettava yrityskohtaisessa rekisteröintiasiakirjassa. Samalla lähetettiin yrityksille vastauslomake, jonka avulla yritys- ja ainekohtainen IUCLID5-tiedosto voitiin laatia. Tämä asiakirja lähetettiin yrityksille i5z-muotoisena sähköpostiliitteenä hyödynnettäväksi tulevaan määräaikaan mennessä.

Grillihiilen lisäksi yrityskohtainen rekisteröinti on tehtävä ja LoA:n kautta oikeus yhteisrekisteröinnin tietopakettiin viittaamiseen saatava myös tisleen osalta, mikäli halutaan jatkaa pyrolyysinesteiden laillista tuottamista rekisteröintimääräajan jälkeen. Toistaiseksi johtavaa rekisteröijää ei ole nimetty, mikä luonnollisesti johtuu kaukaisesta määräajasta. Koska yhteiseen pyrolyysinesteiden rekisteröintiin osallistuminen on ainoa vartenotettava rekisteröintivaihtoehto, laadittiin projektiin puitteissa tisleentuottajille yrityskohtaiset rekisteröinti-asiakirjat (Individual registration) IUCLID5-ohjelman avulla ja täten valmistauduttiin yhteisrekisteröinnin jäseninä (Member of Joint registration) yrityskohtaisen rekisteröinnin tekemiseen.

Rekisteröintikustannukset jaetaan todennäköisesti seuraavan rekisteröintimääräajan yhteydessä uudella tavalla, kunhan uudet rekisteröijät aktivoituvat SIEF-yhteistyöhön. LoA:n hinta tulee ennen seuraavaa tonnirajamääräaikaan varmasti tippumaan, sillä tietovaatimukset ovat myös pienemmät ensimmäisen määräajan jälkeen rekisteröitäville aineille.

Rekisteröintiin olennaisesti liittyvä tietopaketti ja sen tuottaminen tiedonhakuja, analyysien ja testien avulla on suurin rekisteröintikustannuksiin vaikuttava kustannuserä. Julkisten tietopankkien avulla pyrittiin ensisijaisesti selvittämään, mitä ominaisuus- tai toksikologista tietoa aineista "Pyroligneous acids, aqueous phase" ja "Pyroligneous acids" on saatavilla. Tulokset olivat erittäin niukkoja, sillä varsinkin toksikologisia tai ekotoksikologisia tietoja ei ole paljoa julkaistu. Vaadittavista ominaisuuksista joitakin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia määritettiin projektissa. Ekotoksikologisten ja toksikologisten testien suorittaminen vaatii tutkimuslaitoksilta GLP-akkreditointia. Vaadittavat ominaisuustiedot (End Points) tulee olla tiedossa, kun varsinainen REACH-rekisteröinti tulee ajankohtaiseksi.

#### 7.4.4 CLP

Kemikaalien luokituksista (Classification), merkitsemistä (Labelling) ja pakkaamista (Packaging) koskevan asetuksen (CLP-asetus) määräaika 3.1.2011 aineiden osalta asetti myös tisleiden tuottajille velvoitteita. Markkinoille saatettavat aineet, joilla on vaaralliseksi katsottuja ominaisuuksia, tuli ilmoittaa kemikaalivirastolle määräaikaan mennessä. Näihin aineisiin kuuluvat myös pyrolyysinesteet. Yritys-

kohtaiset CLP-ilmoitukset vaarallisista ominaisuuksista tehtiin projektissa REACH-IT-portaalin kautta projektiin osallistuvien yritysten puolesta. Ennen ilmoituksen tekemistä otettiin yhteyttä yrityksiin ja selvitettiin, mitkä aineet tulisi ilmoittaa ja kenen puolesta. Yritysten ilmoitusten perusteella luokitusilmoitukset tehtiin määräaikaan mennessä kemikaalivirastolle. Kyseiset yritykset saivat sähköpostitse kemikaaliviraston antaman raportin menestyksellisesti suoritetusta ilmoituksesta (Submission Report).

### **7.4.5 Käyttöturvallisuustiedote**

Projektin aikana tehtiin tisleelle (Pyroligneous acids) uusi käyttöturvallisuustiedote, sillä REACH-asetuksen myötä myös käyttöturvallisuustiedotteet on osittain uusittava. Tämä asiakirja laadittiin sekä suomeksi että ruotsiksi.

## 8. Johtopäätökset ja suositukset

Hidaspyrolyysi on potentiaalinen teknologia erilaisten biopohjaisten tuotteiden valmistamiseksi ja siten osa tietämyspohjaisen biotalouden tulevaisuutta.

Tutkimuksessa tuotettiin lehtipuuperäisten tisle- ja tervatuotteiden kaupallistamisessa tarvittavaa tietoa ja osaamista sekä lisättiin yhteistyötä alalla toimivien yritysten ja tutkimuslaitosten sekä yritysten kesken.

Tuotteistamisessa kaikkien tuotefraktioiden (hiili, tisleet, terva, kaasut) hyödyntäminen lisää hiiltoprosessin eli nykyisen grillihiilen valmistusprosessin kannattavuutta. Nesteiden ja kaasujen koostumuksesta ja yhdisteiden muodostumisesta prosessissa saatiin uutta yksityiskohtaista tietoa. Tisle- ja tervatuotteiden saannot ja koostumukset eivät merkittävästi eronneet eri panostoimisten retorttien välillä. Tervavapaa tisle, ns. puhdistisle, todettiin lupaavaksi ja markkinointikelpoiseksi tuotteeksi erilaisiin kaupallisiin tarkoituksiin. Se sisältää karkotekäytössä vaikuttavia aineosia, kuten etikkahappoa ja furfuraalia. Vahingollisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet ovat puhdistisleessä erittäin pieniä. Hidaspyrolyysissä muodostuvat PAH-yhdisteet rikastuvat prosessissa tervaosaan ja kaasuihin. Siten niiden määrä ja koostumus on otettava huomioon tervojen ja kaasujen käsittelyssä sekä hyödyntämisessä. Tervat ja kaasut voidaan esimerkiksi hyödyntää energiaksi itse prosessissa tai muissa kohteissa.

Kaikkia tislefraktioita voidaan tuotteistaa. Tisleen lehtokotiloita karkottava vaikutus selittyy osaksi etikkahapolla ja furfuraalilla, mutta toisaalta karkoteteho johtuu kuitenkin usean eri yhdisteen yhteisvaikutuksesta. Tisleiden tehot säilyvät useita vuosia, eli torjuntavalmisteet kestävät pitkäaikaisen varastoinnin ja kuljetuksen. Tisletuotteet ovat biohajoavia, mikä on merkittävä apu vähennettäessä talouden riippuvuutta fossiilisen öljyn käytöstä. Tuotteilla on kansallisesti merkittävät kaupallistamismahdollisuudet, koska puhtaita ja pyrolyysiin sopivia raaka-aineita on runsaasti tarjolla. Puumateriaalien logistiikkaperusta on lisäksi Suomessa erittäin hyvä.

Tuotteiden kaupallistamisessa tarvitaan pk-yritysten alueellista ja kansallista yhteistoimintaa, jotta tiedolliset ja taloudelliset resurssit riittävät tarkoin säädeltyjen aineiden rekisteröintiin, tuotekehitykseen ja markkinointiin. Julkista tukea tarvitaan innovatiivisten tuotteiden kaupallistamiseen, sillä kasviperäisten valmisteiden rekisteröinnissä vaaditaan samat turvallisuusnäytöt kuin markkinoilla olevilta synteettisiltäkin tuotteilta. Hankkeen tulokset voidaan nähdä esimerkkitapauksena kasviperäisten tuotteiden kaupallistamismahdollisuuksista ja pullonkauloista yritystasolla. Erityisen tärkeää on löytää kansalliset rahoituskeinot tuotekohtaiseen käyttäjäturvallisuuteen liittyvien tietojen hankintaan.

## Lähdeluettelo

1. Goldstein, I. S. *Organic chemicals from biomass*. CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL, 1983, pp. 64–95.
2. Fengel, D., Wegener, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter: Berlin–New York, 1984, pp. 527–529.
3. Antal, M. J. Jr. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1619–1640.
4. Tiilikkala, K., Fagernäs, L., Tiilikkala, J. History and use of wood pyrolysis liquids as biocide and plant protection product. *Open Agric. J.* **2010**, 4, 111–118.
5. Arpiainen, V., Kytö, M., Asplund, D., Äijälä, M. Metsäenergian käyttö ja jalostus. Osa 7. Pyrolyysiöljyn ja puuhiilen tuotantomahdollisuus metsätähteestä Suomessa. VTT Tutkimuksia 119, VTT: Espoo, 1982, 55 s.
6. Ranta, J. Puuhiilen valmistus, Käsikirja. Helsingin yliopisto, Maaseudun tutkimus- ja koulutuskeskus: Mikkeli, 1994, 107 s. + liitt. 23 s.
7. Sipilä, K., Asplund, D., Ekman, E. Aktiivihiihen tuotanto turpeesta. Teknisaloudelliset edellytykset. VTT Tutkimuksia 284, VTT: Espoo, 1984, 23 s.
8. Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L., Oasmaa, A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass Bioenergy* **1998**, 14, 103–113.
9. Oasmaa, A. Fuel oil quality properties of wood-based pyrolysis liquids. Ph.D. Thesis. Research Report series, Report: 99, University of Jyväskylä: Jyväskylä, 2003, 32 p. + app. 251 p.
10. Oasmaa, A., Kuoppala, E., Solantausta, Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy Fuels* **2003**, 17, 433–443.
11. Oasmaa, A., Peacocke, C. Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids. A guide. VTT Publications 731, VTT: Espoo, 2010, 79 p. and appendices.

12. Oasmaa, A., Elliott, D.C., Korhonen, J. Acidity of biomass pyrolysis bio-oils. *Energy Fuels* **2010**, 24, 6548–6554.
13. Fagernäs, L. Peat and bark extractives and their behaviour in drying processes. Doctoral thesis. VTT Publications 121, VTT: Espoo, 1992, 51 p. + app. 95 p.
14. Fagernäs, L., Sipilä, K. Emissions of biomass drying. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 1, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Eds., Blackie Academic & Professional: London, 1997, pp. 783–797.
15. Fagernäs, L., McKeough, P., Impola, R. Behaviour and emissions of forest fuels during storage and drying. In: *Proc. 15<sup>th</sup> European Biomass Conference, from research to market deployment*, Berlin, Germany, 7–11 May, 2007. 5 p.
16. Diebold, J. A review of the toxicity of biomass pyrolysis liquids at low temperatures. In: Bridgwater, A., Czernik, S., Diebold, J., Meier, D., Oasmaa, A., Peacocke, G., Piskorz, J. & Radlein, D. *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, Vol. 1. CPL Press, 1999, pp. 135–163.
17. Girard, P., Blin, J. Environment, health and safety aspects related to pyrolysis. In: *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, Vol. 3. Bridgwater, A.V., Ed., CPL Press, 2005, pp. 61–69.
18. Tiilikkala, K., Segerstedt, M. (toim.) Koivutisle – kasvinsuojelun uusi innovaatio. Maa- ja elintarviketalous 143, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus: Jokioinen, Finland, 2009, 129 s, <http://www.mtt.fi/met/pdf/met143.pdf>.
19. Lindqvist, I., Lindqvist, B., Tiilikkala, K., Hagner, M., Penttinen, O.-P., Pasanen, T., Setälä, H. Birch tar oil is an effective mollusc repellent: field and laboratory experiments using *Arianta arbustorum* (Gastropoda: Helicidae) and *Arion lusitanicus* (Gastropoda: Arionidae). *Agric. Food Sci.* **2010**, 19, 1–12.
20. REACH, EU:n uusi kemikaaliasetus, KENK Kemikaalineuvottelukunnan Julkaisuja 5, 2006, 14 s.

21. European Commission 2012. Innovating for sustainable growth. A Bioeconomy of Europe. [http://ec.europa.eu/research/bioeconomy/policy/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/research/bioeconomy/policy/index_en.htm).
22. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2009/128/EY, annettu 21 päivänä lokakuuta 2009, yhteisön politiikan puitteista torjunta-aineiden kestävä käytön aikaansaamiseksi. Euroopan unionin virallinen lehti, 24.11.2009, L309/71-86. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0071:0086:FI:pdf>.
23. Hagner, M., Pasanen, T., Lindqvist, B., Lindqvist, I., Tiilikkala, K., Penttinen, O.-P., Setälä, H. Effects of birch tar oil on soil organism and plants. *Agric. Food Sci.* **2010**, 19, 13–23.
24. Hagner, M., Penttinen, O.-P., Pasanen, T., Tiilikkala, K., Setälä, H. Acute toxicity of birch tar oil on aquatic organisms. *Agric. Food Sci.* **2010**, 19, 24–33.
25. Ståhlberg, P., Lappi, M., Kurkela, E., Simell, P., Oesch, P., Nieminen, M. Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifiers, VTT Research Notes 1903, VTT: Espoo, 1998, 49 p. and appendices. [www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1998/T1903.pdf](http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/1998/T1903.pdf).
26. Simell, P. Catalytic hot gas cleaning of gasification gas, VTT Publications 330, VTT: Espoo, Finland, 1997, 68 p. and appendices.
27. Fagernäs, L., Kuoppala, E., Tiilikkala, K., Oasmaa, A. Chemical composition of birch wood slow pyrolysis products. *Energy Fuels* **2012**, 26, 1275–1283.
28. Fagernäs, L., Kuoppala, E., Simell, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in birch wood slow pyrolysis products. *Energy Fuels* **2012**, 26, 6960–6970.
29. Tiilikkala, K., Lindqvist, I., Hagner, M., Setälä, H., Perdakis, D. 2011. Use of botanical pesticides in modern plant protection. In: *Pesticides in the modern world – Pesticides use and management*, Stoytcheva, M. (Ed.), InTech, 259–272. <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-pesticides-use-and-management/use-of-botanical-pesticides-in-modern-plant-protection>.

30. Ehlers, R.-U. Regulation of biological control agents. REBECA Project no. SSPE-CT-2005-022709, Final Activity Report, 2006.  
<http://www.rebeca-net.de/downloads/report/REBECA%20Final%20Acivity%20Report%20v5.pdf>.
31. Grunewald, K., Schmidt, W., Unger, C., Hanschmann, G. Behaviour of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany). *J. Plant Nutr Soil Sc.* **2001**, 164, 65–70.
32. OECD. OECD guidelines for testing of chemicals 211. *Daphnia magna* reproduction test. Adopted: 21<sup>st</sup> September 1998.
33. Sohlenius, B. A carbon budget for nematodes, rotifers and tardigrades in a Swedish coniferous forest soil. *Holarctic Ecology* **1979**, 2, 30–40.
34. Tukes. Suomessa hyväksytyt biosidivalmisteet. <http://www.tukes.fi/fi/Toimialat/Kemikaalit-biosidit-ja-kasvinsuojeluaineet/Biosidit/>.
35. Biosididirektiivi. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2009/107/EY annettu 16 päivänä syyskuuta 2009 , biosidituotteiden markkinoille saattamisesta annetun direktiivin 98/8/EY muuttamisesta tiettyjen määräaikaisten pidentämisen osalta. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32009L0107:FI:NOT>.
36. Tukes. Kasvinsuojeluaineet. <http://www.tukes.fi/fi/Toimialat/Kemikaalit-biosidit-ja-kasvinsuojeluaineet/Kasvinsuojeluaineet/>.
37. Laki kasvinsuojeluaineista (29.12.2011/1563). <http://www.edilex.fi/tukes/fi/lainsaadanto/20111563>.
38. Kasvinsuojeluinidirektiivi. 91/414/EEC, Plant Protection Products Directive (PPP-directive). <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31991L0414:FI:NOT>.
39. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1107/2009. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050:FI:PDF>.





Nimeke	<b>Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa</b>
Tekijä(t)	Leena Fagernäs, Eeva Kuoppala, Vesa Arpiainen, Kari Tiilikkala, Isa Lindqvist, Bengt Lindqvist, Outi Järvinen, Marleena Hagner, Heikki Setälä, Kenneth Bergroth
Tiivistelmä	<p>Tutkimusprojekti "Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa" toteutettiin Tekesin BioRefine – Uudet biomassatuotteet -ohjelmassa vuosina 2008–2011 VTT:n, MTT:n ja Helsingin yliopiston kesken. Grillihiilen valmistuksen sivutuotteena muodostuvan koivutisleen käyttö kasvinsuojelussa on uusi, suomalainen innovaatio. Tutkimuksen tavoitteena oli pk-yritysten hidaspyrolyysiliiketoimintojen tukeminen ja kehittäminen lehtipuupereäisten nestetuotteiden, lähinnä koivutisleen, kaupallistamiseksi. Tisle- ja tervatuotteiden tuoteistamispotentiaali on laaja käsittäen mm. kasvinsuojeluaineet, biosidit eli eliöntorjunta-aineet, karkotteet, puun pintakäsittelyaineet ja metallin pinnoitusaineet.</p> <p>Tutkimuksessa tehtiin koeajoja erilaisilla hiiltoretoilla, määritettiin aine- ja energiataaseet retorteille, tutkittiin nesteiden ja kaasujen muodostumista retortiajon aikana, määritettiin tisleen ja tervan ominaisuudet ja koostumus sekä tehtiin teknis-taloudelliset tarkastelut. Tuotteiden käyttötutkimus kohdistui etana- ja myyräkarkotteisiin sekä puunsuoja-aineeseen. Tuotteiden merkittävät bioaktiiviset tehoaineet tunnistettiin lehtokotiloiden ja vesikirppujen avulla ja määritettiin tuotteiden ympäristövaikutukset sekä maa- että vesiekosysteemeissä. Selvitettiin tuotteiden kaupallistamiseen vaadittavat EU-lainsäädännön luvat ja rekisteröinnit ja osallistuvien yritysten hiili- ja nestetuotteille tehtiin REACH-esirekisteröinti sekä muita REACH-rekisteröintiin liittyviä toimenpiteitä.</p> <p>Nesteiden ja kaasujen koostumuksesta ja yhdisteiden muodostumisesta prosessissa saatiin uutta yksityiskohtaista tietoa. Tisle- ja tervatuotteiden saannot ja koostumukset eivät merkittävästi eronneet eri panostoimisten retorttien välillä. Tisleet sisälsivät 15–30 % orgaanista ainesta, joka koostui useista yhdisteistä pääyhdisteen ollessa etikkahappo. Tervavapaa tisle todettiin lupaavaksi ja markkinointikelpoiseksi tuotteeksi erilaisiin tarkoituksiin. Tervaosat sisälsivät pääasiassa pyrolyyttistä ligniiniä. Prosessissa muodostuvat PAH-yhdisteet rikastuvat tervoihin ja kaasuihin, mikä on huomioitava niiden käsittelyssä ja hyödyntämisessä. Tervat ja kaasut voidaan hyödyntää energiaksi itse prosessissa tai muissa kohteissa. Tisleen tuottaminen karkotteeksi parantaa selkeästi grillihiilen tuotannon vuositulosta. Karkotteen hinnalla on kuitenkin suuri merkitys vuositulokseen. Lisäksi raaka-aineen hinta on merkittävä kustannustekijä. Tuoteistamisessa kaikkien tuotefraktioiden (hiili, tisleet, terva, kaasut) hyödyntäminen lisää prosessin kannattavuutta.</p> <p>Koivutisle toimi nilviäiskarkotteena kokeissa ja käytännössä. Eri retorttiprosessien tuotteiden välillä ei ollut suuria eroja. Karkoteaineissa ei tarvittu tervaosaa. Myyräkarkote toimi kuivissa oloissa. Karkote ei saa kastua, sillä vesiliukoiset tehoaineet menettävät tehonsa. Tisleen karkottava vaikutus selittyy osittain tisleiden sisältämällä etikkahapolla ja furfuraalilla sekä toisaalta usean eri yhdisteen yhteisvaikutuksella. Puunsuojauksessa tarvitaan tervan sisältämiä yhdisteitä. Tisleen kulkeutumisesta maaperästä suodosveteen ei havaittu merkkejä eikä tisleellä havaittu olevan negatiivista vaikutusta maaperän mikrobien toimintaan. Tuotekehityksessä on parempi käyttää tislettä raaka-aineena sellaisenaan kuin eristää siitä yksittäisiä tehoaineita. Olennaista on rekisteröidä tisle tehoaineena EU-tasolla ja valmistet kansallisesti jokaiselle torjuntakohteelle erikseen.</p>
ISBN, ISSN	<p>ISBN 978-951-38-7890-0 (nid.)          ISSN 2242-1211 (nid.)          ISBN 978-951-38-7891-7 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a>)          ISSN 2242-122X (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a>)</p>
Julkaisu-aika	Joulukuu 2012
Kieli	Suomi, englanninkielinen tiivistelmä
Sivumäärä	69 s.
Avainsanat	Slow pyrolysis, birch hardwood, charcoal, distillate, aqueous phase, wood vinegar, tar, pesticide, biocide, environmental effects
Julkaisija	VTT PL 1000, 02044 VTT, Puh. 020 722 111



Title	<b>Development of slow pyrolysis business operations in Finland</b>
Author(s)	Leena Fagnäs, Eeva Kuoppala, Vesa Arpiainen, Kari Tiilikkala, Isa Lindqvist, Bengt Lindqvist, Outi Järvinen, Marleena Hagner, Heikki Setälä, Kenneth Bergroth
Abstract	<p>The research project “Development of slow pyrolysis business operations in Finland” was carried out within the “BioRefine – New Biomass Products” programme of Tekes – the Finnish Funding Agency for Technology and Innovation, during the years 2008–2011 in co-operation between VTT Technical Research Centre of Finland, MTT Agrifood Research Finland and University of Helsinki. Use of birch distillate, a byproduct in charcoal production, in plant protection in Finland is a new innovation. The primary aim was to support and develop slow pyrolysis business operations of SMEs by overcoming barriers to commercialization of hardwood (mainly birch) based distillates. The potential use of distillates and tars is wide involving for example pesticides, biocides, repellents, wood preservatives and metal coatings.</p> <p>The research included test runs with different carbonization retorts, determination of mass and energy balances for the retorts, study of liquids and gases formation during the process, determination of characteristics and composition for distillates and tars, and techno-economic assessments. Efficacy tests focused on repellents for snails and field voles and on wood preservatives. Significant active ingredients were identified, and environmental impacts, both for terrestrial and aquatic systems, were determined for the products. The EU registration requirements for commercialization of the products were defined. REACH preregistration and other tasks related to REACH registration itself were carried out for charcoal and distillate products of the enterprises participating in the project.</p> <p>New detailed knowledge was obtained for the composition and formation of liquids and gases in the process. The yields and compositions of distillates and tars did not differ significantly between the different batch retorts. The organic content of distillates was 15–30 wt% including several compounds. The main compound was acetic acid. Tar-free distillate was found to be a promising and marketable product for various purposes. Tars were mainly composed of pyrolytic lignin. The PAHs formed in slow pyrolysis are enriched in tars and gases, which has to be considered in their handling and utilization. The annual economic profit of charcoal production is highly improved when distillates are applied for repellents. The price of repellent affects, however, considerably the annual profit. The price of feedstock is also a significant cost factor. Feasibility of the process is increased by utilization of all the main products (char, distillates, tars, gases).</p> <p>The birch distillate acted as a repellent in tests and in practice. The effects of the products did not differ much between the different retorts. Tar fraction was not needed in repellents. The distillates repelled field vole only in dry conditions: the repellent must retain dry because water-soluble substances lose their effects. The repellence effect of the distillate is partially due to acetic acid and furfural, but on the other hand to the interaction of many different compounds. In wood protection tar compounds are essential. The distillate was not sensitive to leaching from the soil and proved not to have negative effects on the activity of soil decomposer biota. In product development it is preferable to use the distillate as such rather than to separate the active ingredients. It is essential to register the distillate as an active ingredient in the EU level and the products nationally separately for all the control targets.</p>
ISBN, ISSN	ISBN 978-951-38-7890-0 (soft back ed.) ISSN 2242-1211 (soft back ed.) ISBN 978-951-38-7891-7 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> ) ISSN 2242-122X (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )
Date	December 2012
Language	Finnish, English abstract
Pages	69 p.
Keywords	Slow pyrolysis, birch hardwood, charcoal, distillate, aqueous phase, wood vinegar, tar, pesticide, biocide, environmental effects
Publisher	VTT Technical Research Centre of Finland P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland, Tel. 020 722 111



**VTT** on puolueeton, moniteknologinen tutkimusorganisaatio. VTT tuottaa yhdessä kotimaisten ja kansainvälisten asiakkaidensa ja yhteistyökumppaneidensa kanssa tieteelliseen tutkimukseen pohjautuvia innovaatioita ja luo näin edellytyksiä yhteiskunnan kestäväälle kehitykselle ja hyvinvoinnille.

Liikevaihto: 300 milj. euroa

Henkilöstö: 3 200

## **VTT:n julkaisut**

VTT:läiset julkaisevat tutkimustuloksia ulkomaisissa ja kotimaisissa tieteellisissä lehdissä, ammattilehdissä ja julkaisusarjoissa, kirjoina, konferenssisitelmänä, patenteina sekä VTT:n omissa sarjoissa. VTT:n julkaisusarjat ovat VTT Visions, VTT Science, VTT Technology ja VTT Research Highlights. Sarjoissa ilmestyy vuosittain noin sata korkeatasoista tiede- ja ammattijulkaisua. Julkaisut ilmestyvät verkossa ja suurin osa myös painettuna.

### **VTT Visions**

Sarja sisältää tulevaisuudennäkymiä ja ennakoiteja VTT:n näkemyksen mukaan merkittävistä teknologisista, yhteiskunnallisista ja liiketoiminnallisista teemoista. Sarja on suunnattu erityisesti yritysten ja julkishallinnon päättäjille ja asiantuntijoille.

### **VTT Science**

Sarja tuo esille VTT:n tieteellistä osaamista. Siinä ilmestyy väitöskirjoja ja muita vertaisarvioituja julkaisuja. Sarja on suunnattu erityisesti tutkijoille ja tiedeyhteisölle.

### **VTT Technology**

Sarja sisältää julkisten tutkimusprojektien tuloksia, teknologia- ja markkinakatsauksia, kirjallisuustutkimuksia, oppaita ja VTT:n järjestämien konferenssien esitelmää. Sarja on suunnattu ammattipiireille, kehittäjille ja soveltajille.

### **VTT Research Highlights**

Sarjassa esitellään tiiviissä muodossa VTT:n valittujen tutkimusalueiden uusimpia tuloksia, ratkaisuja ja vaikuttavuutta. Kohderyhmänä ovat asiakkaat, päättäjät ja yhteistyökumppanit.

## Hidaspyrolyysin liiketoimintojen kehittäminen Suomessa

Hidaspyrolyysissä grillihiilen valmistuksessa muodostuva sivutuote koivutisle on todettu tehokkaaksi aineeksi mm. tuholaisten karkotteena, rikkakasvihävitteenä ja puun suoja-aineena. Tutkimuksen tavoitteena oli tukea ja kehittää pk-yritysten hidaspyrolyysiliiketoimintoja lehtipuu-peräisten nestetuotteiden kaupallistamiseksi. Tutkimus toteutettiin Tekesin BioRefine-ohjelmassa yhteistyössä VTT:n, MTT:n ja Helsingin yliopiston kesken. Työssä tuotettiin kaupallistamisessa tarvittavaa tietoa ja osaamista sekä lisättiin yhteistyötä alan tekijöiden kesken.

Koeajoja tehtiin erilaisilla hiiltoretorteilla, tutkittiin nesteiden ja kaasujen muodostumista prosessissa, määritettiin tisleen ja tervan ominaisuudet ja koostumus sekä tehtiin teknis-taloudelliset tarkastelut. Käyttötutkimus kohdistui etana- ja myyräkarkotteisiin sekä puunsuoja-aineeseen. Tuotteiden merkittävät bioaktiiviset tehoaineet tunnistettiin ja tuotteiden ympäristövaikutukset määritettiin sekä maa- että vesiekosysteemeissä. Tuotteistamisessa kaikkien tuotefraktioiden (hiili, tisleet, terva, kaasut) hyödyntäminen lisää hiiltoprosessin kannattavuutta. Nesteiden ja kaasujen koostumuksesta ja yhdisteiden muodostumisesta prosessissa saatiin uutta yksityiskohtaista tietoa. Tervavapaa tisle todettiin lupaavaksi ja markkinointikelpoiseksi tuotteeksi erilaisiin kaupallisiin tarkoituksiin. Karkotetehoon vaikuttivat osittain etikkahappo ja furfuraali, mutta toisaalta usean eri yhdisteen yhteisvaikutus. Karkoteaineissa ei tarvita tervaosaa, mutta puunsuojauksessa tervaosa on tarpeellinen. Tislettuotteiden todettiin olevan biohajoavia. Prosessissa muodostuvat PAH-yhdisteet rikastuvat tervaosaan ja kaasuihin, mikä on huomioitava niiden käsittelyssä sekä hyödyntämisessä.

Tuotekehityksessä on parempi käyttää tislettä sellaisenaan kuin eristää siitä yksittäisiä tehoaineita. Olennaista on rekisteröidä tisle tehoaineena EU-tasolla ja valmisteeet kansallisesti jokaiselle torjuntakohteelle erikseen. Osallistuvien yritysten hiili- ja nestetuotteille tehtiin REACH-esirekisteröinti sekä muita rekisteröintiin liittyviä toimenpiteitä.

ISBN 978-951-38-7890-0 (nid.)

ISBN 978-951-38-7891-7 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

ISSN 2242-1211 (nid.)

ISSN 2242-122X (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

