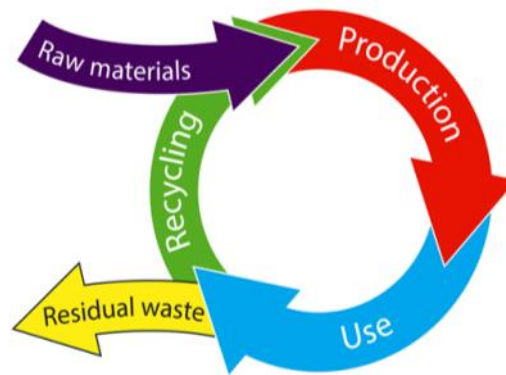


POP-yhdisteiden **käytön vaikutukset** materiaalien kierrätykseen



Timo Seppälä
Ylitarkastaja
SYKE/haitalliset aineet

Kemikaalit ja kiertotalous
24.11.2016

Sisällys

- POP-yhdisteet
 - Palonsuoja-aineet
 - PFOS
 - SCCP
- POP-asetuksen asettamat rajoitukset kierrätykselle
 - LPCL
 - UTC
- Mitä haasteita ja vaikeuksia tästä kaikesta seuraa

Tukholman POP-sopimus

- tavoitteena on suojella ihmisten terveyttä ja ympäristöä pysyvien haitallisten orgaanisten yhdisteiden (Persistent Organic Pollutant) haittavaikutuksilta.
- Käsittää tällä hetkellä **26 kemikaalia** ja tahattomasti muodostuvaa päästöä
 - Kieltää tai rajoittaa käyttöä
 - Edellyttää päästöjenvähennystoimia
 - Edellyttää jätteen hävittämistä niin, että POP-sisältö tuhoutuu
- Astui voimaan 2004
- Noin 180 osapuolta
- EU:ssa toimeenpantu POP-asetuksella 850/2004, jossa myös SCCP:t

”Vanhat” POPit

Kemikaali	Torjunta-aine	Teollisuus-kemikaali	Sivutuote
Aldriini	+		
Klordaani	+		
DDT	+		
Dieldriini	+		
Endriini	+		
Heptakloori	+		
Mireksi	+		
Toksafeeni	+		
Heksaklooribentseeni	+	+	+
PCB:t		+	+
Klooratut dioksiinit			+
Klooratut furaanit			+

”Uudet POPit”

Kaupallinen PentaBDE (tetraBDE+pentaBDE)

Kaupallinen OktaBDE (heksaBDE+heptaBDE)

lindaani (gamma-HCH), sekä sen sivutuotteet
alfa- HCH ja beta-HCH

PFOS-yhdisteet

Heksabromibifenyylit (HBB)

Klordekoni

Pentaklooribentseeni (PeCB)

Endosulfaani

Heksabromisyklododekaani (HBCD(D))

Pentakloorifenoli (PCP)

Heksaklooributadieeni (HCBD)

Klooratut naftaleenit (CN)

Lyhytketjuiset klooriparafiinit (SCCP)*

Kaupallisten BDE-valmisteiden koostumus

BDE homologue group	BDE congener a	Great Lakes			
		Commercial pentaBDE product		Commercial octaBDE product	
		2002 DE-71b	Late 1970s – early 1980s Product	2002 DE-79b	Late 1970s – early 1980s Product
DecaBDE (1 congener)	BDE-209	–	0.8	<0.70%	1.6%
NonaBDE (3 congeners)	–	–	0.2	<10%	13.0%
OctaBDE (12 congeners)	–	–	0.3	<33%	30.7%
HeptaBDE (24 congeners)	–	–	2.6	<45%	45.1%
HexaBDE (42 congeners)		4–12%	13.3	<12%	8.5%
	BDE-154	(4%)		(2%)	
	BDE-153	(6%)		(14%)	
PentaBDE (46 congeners)		50–62%	58.1	<0.50%	1.1%
	BDE-100	(8%)		(ND)	
	BDE-99	(43%)		(<1%)	
	BDE-85	(–)		(–)	
TetraBDE (42 congeners)		24–38%	24.6	–	–
	BDE-66	(<1%)		(ND)	
	BDE-49	(<1%)		(ND)	
	BDE-47	(28%)		(<1%)	
TriBDE (24 congeners)		0–1%	–	–	–
	BDE-28/33	(>1%)		(ND)	

Source: ENVIRON 2003b

Monia POP-yhdisteitä käytetään edelleen

- Uusia POP-yhdisteitä jopa niin, että niistä aiheutuu suoria päästöjä
 - Metallien pintakäsittely
 - Sammutusvaahdot
 - Kemiallinen öljyntuotanto
 - Huonekalut, nahkatuotteet ja vaatteet
 - Styrox ja XPS-eristeet
- ”Uudet POPit” usein tuotteissa, joiden käyttöaika voi olla hyvinkin pitkä
 - Sähkölaitteet
 - Rakennusmateriaalit, huonekalut
 - Vaatteet, matot
 - Kumit, muovit, eristeet

Jätehuolto on suurempi haaste kuin tuotannosta aiheutuvat päästöt

Kierrätettävissä materiaaleissa

Kaupallinen PentaBDE (tetraBDE+pentaBDE)

Kaupallinen OktaBDE (heksaBDE+heptaBDE)

PFOS-yhdisteet

Heksabromibifenyylit (HBB)

Pentaklooribentseeni (PeCB)

Heksabromisyklododekaani (HBCD(D))

Pentakloorifenoli (PCP)

Heksaklooributadieeni (HCBD)

Lyhytketjuiset klooriparafiinit (SCCP)

Käytännössä meillä jäljellä

Kaupallinen **PentaBDE**
(tetraBDE+pentaBDE)

Kaupallinen **OktaBDE**
(heksaBDE+heptaBDE)

PFOS-yhdisteet

Heksabromisyklododekaani
(HBCD(D))

Lyhytketjuiset klooriparafiinit
(SCCP)

C-pentaBDE tausta

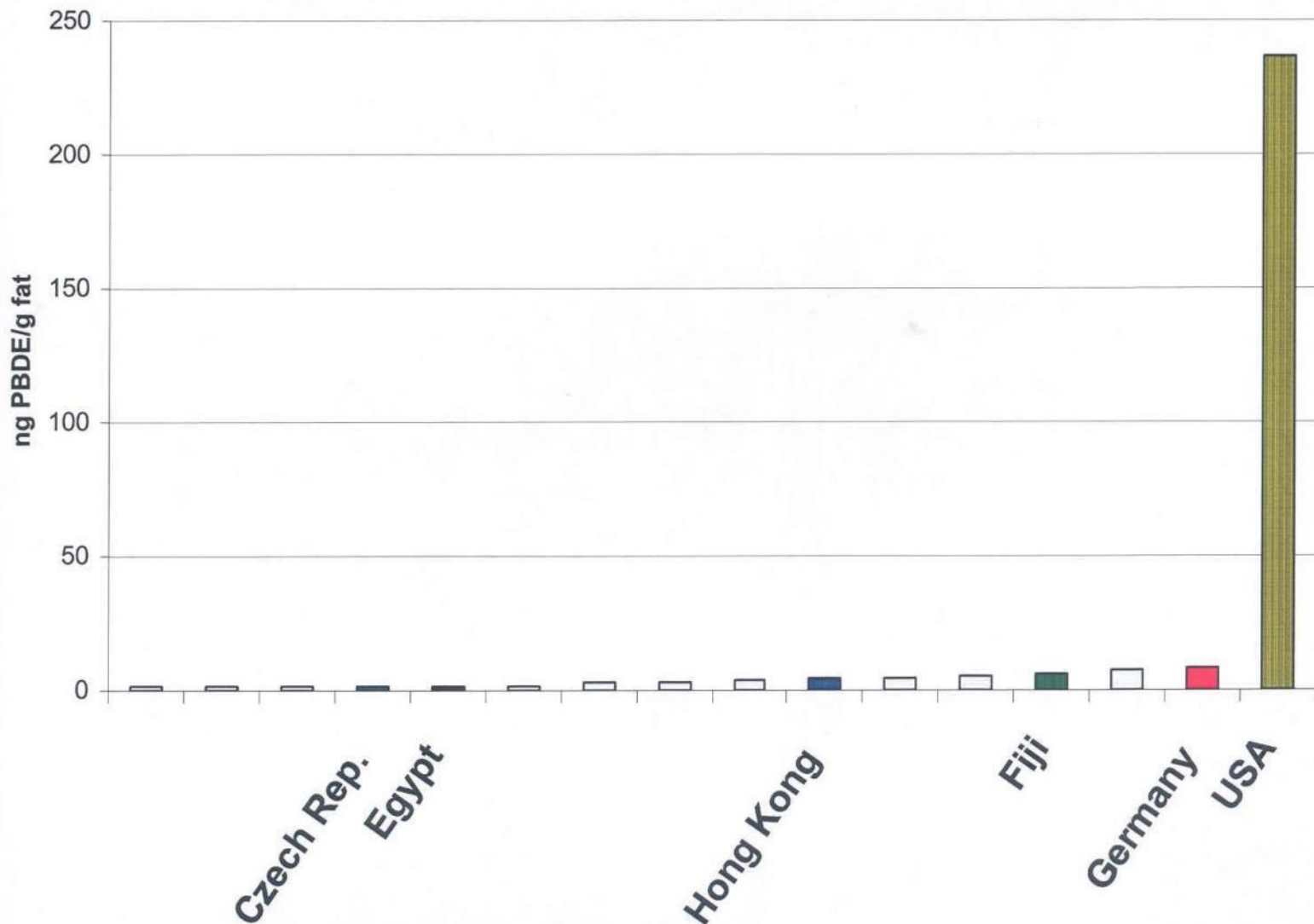
- Kielletty EU:ssa 2004
- Ei tuotettu Suomessa
- Käytetty EU:ssa erityisesti joustavissa PU-vaahdoissa huonekaluissa ja autoteollisuudessa.
 - Pitkän käyttöiän tuotteita
 - Euroopan autoteollisuuden mukaan poistunut käytöstä 2000
- Käyttö huonekaluissa (PUR) huonosti tunnettu
 - Tuoteturvallisuuslaki 1986
 - Asetus pehmustettujen istuinhuonekalujen paloturvallisuusvaatimuksista 743/1990 (muutos 479/1996)
 - “Pehmustettu istuinhuonekalu ei saa syttyä kytevästä savukkeesta.” (SFS-EN 1021-1 tai jos sen paloturvallisuus voidaan luotettavasti osoittaa muulla tavoin)
 - Asetus patjojen paloturvallisuusvaatimuksista 57/1991
 - Patja ei saa syttyä kytevästä savukkeesta (NORDTEST FIRE 037)
- **Ei tiedetä millä paloturvallisuus saavutetaan**

C-octaBDE



- Kielletty EU:ssa 2004
- Tuotanto EU:ssa loppunut 1996/1998
- Markkinoilleluovuttamista sähkö- ja elektroniikkalaitteissa rajoitettu RoHS-direktiivissä
 - maksimipitoisuudet
- Ei tuotettu Suomessa
- Pääasiallinen käyttö sähkölaitteiden ABS-muovissa (10-18%)
 - Käytöstäpoistoa läpi 1990-luvun
 - ABS elektronisissa laitteissa korvautunut PC/ABS ja HIPS:llä
- SER-muovien kierrätys → uusiokäyttöön

PBDE in human milk (WHO study 2000-2003)



HBCD EPS- ja XPS-muovieristeissä

- Ensimmäiset havainnot Suomessa jo 1960-luvun puolivälissä
- Pääasiallinen käyttö EPS-eristeiden palosuojaus
 - Suomessa yksi valmistaja (EPS raaka-aine)
 - 10+ ns. konvertteria, jotka valmistavat pääasiassa EPS-eristeitä
 - Noin 10% EPS:stä on ns. ”ässä-laatua”
 - Routaeriste suurin käyttö – ei palosuojattua
 - Seinissä ja tuulettuvissa välipohjissa käytettävä palosuojattua laatua
 - Historiallinen käyttö tuntematonta
 - Poistunut käytöstä 2015 – tuontia tapahtuu!
 - Rakennusten pitkä käyttöikä



HBCD:tä on myös muualla

- Lisäksi käytetty verhoilukankaissa, huonekaluissa ja pakkausmateriaaleissa



- Käyttöikä on pitkä → tavaraa muuttuu jätteeksi vuosikymmeniä kiellon jälkeen

Rakennustekniikka vaikuttaa



PFOS

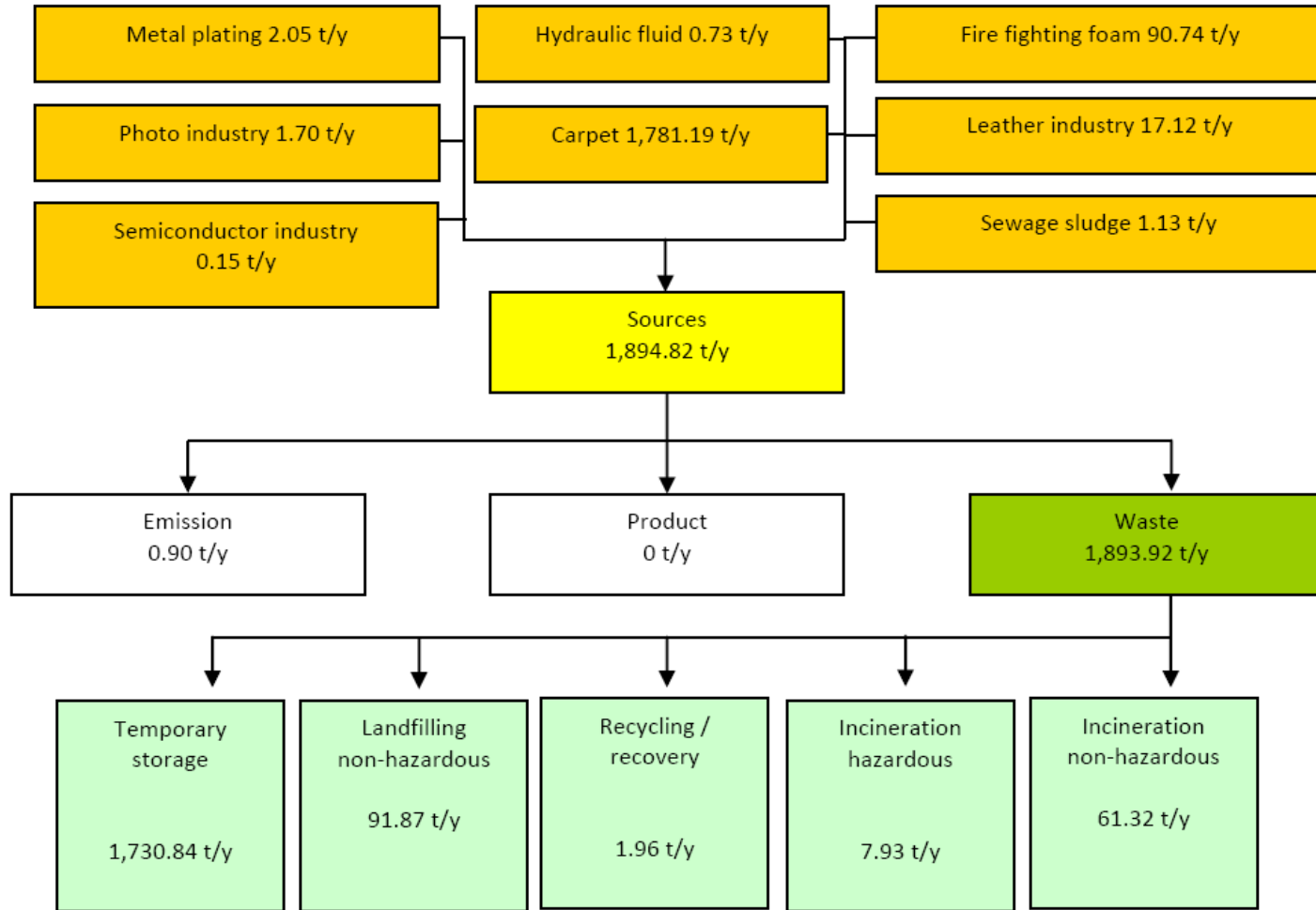


Figure 2-3: Overall mass flow from PFOS from sources to current disposal/recovery operations in the EU

SCCP:t

- Todellinen yleiskemikaali
 - Muovinpehmennin, jolla palosuojausvaikutus
 - Lisäaine erityisen haastavissa voiteluoloissa
 - Metallien työstöneste
 - Kaivosten kuljetushihnat
 - Patojen tiivisteet
 - Tekstiilit, muovit, maalit

POP-asetus 850/2004

7 Artikla Jätehuolto

- ”...liitteessä IV mainituista aineista koostuva, niitä sisältävä tai niiden saastuttama jäte on loppukäsiteltävä tai hyödynnettävä viipymättä liitteessä V olevan 1 osan mukaisesti ja tällöin *on varmistettava jätteen sisältämien pysyvien orgaanisten yhdisteiden hävittäminen tai niiden muuntaminen palautumattomasti siten, että jäljelle jäävillä jätteillä ja päästöillä ei ole pysyvien orgaanisten yhdisteiden ominaisuuksia.*”
- ”Sellaiset loppukäsittely- tai hyödyntämis*menetelmät, jotka voivat johtaa* liitteessä IV lueteltujen aineiden hyödyntämiseen, *kierrätykseen*, talteenottoon tai *uudelleenkäyttöön, ovat kiellettyjä.*”

POP-asetus määrittää kierrätyksen kannalta kaksi keskeistä raja-arvoa

Liite IV määrittää kemikaalille pitoisuuden, jolloin se katsotaan POP-jätteeksi (Low POP Content Limit)

- BDE-summa 1000 mg/kg (0,1%)
 - HBCD 1000 mg/kg (0,1%)
 - PFOS 50 mg/kg (0,005%)

Liite I määrittää pitoisuuden, joka katsotaan tahattomaksi jäämäksi

- BDE:t 10 mg/kg (0,001 %)
- POIKKEUS: 0,1 painoprosenttia, kun ne on valmistettu osittain tai kokonaisuudessaan kierrätysmateriaalista tai uudelleenkäyttöä varten valmistellusta jätteestä saadusta materiaalista*
- HBCD 100 mg/kg (0,01%)
 - PFOS 10 mg/kg (0,001 %)
 - SCCP aineet ja valmisteet 10 000 mg/kg (1%),
tavarat 1500 mg/kg (0,15%)

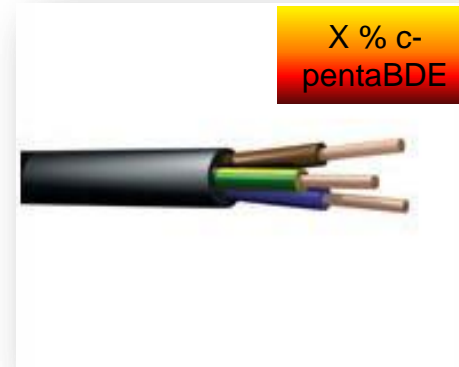
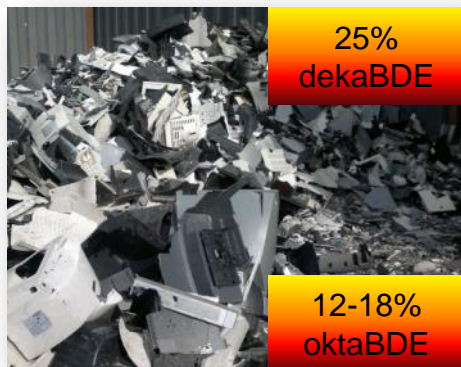
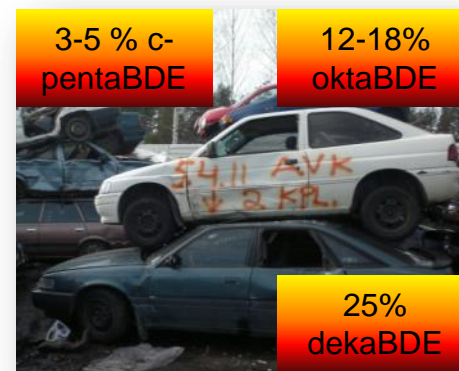
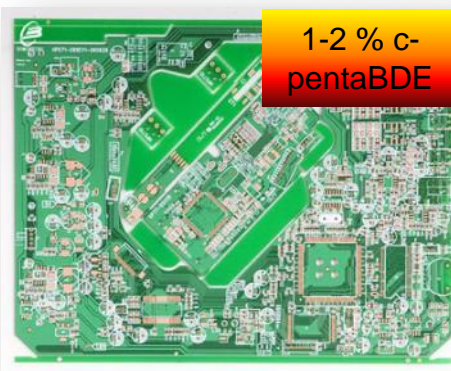
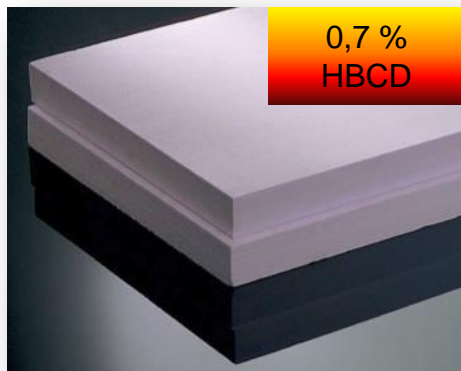
Artiklan 7 rajoituksista siis seuraa, että:

- POP-yhdistettä sisältävää materiaalia ei saa kierrättää, jos pitoisuus ylittää liitteen IV raja-arvon
 - Esim. PUR ja ABS, jotka on palosuojattu penta-/okta-BDE:llä
 - EPS-eristeet ja pakkausmateriaalit, HIPS ja tekstiilit, jotka on palosuojattu HBCD:llä
 - POP-yhdisteen erottelu sallittua
- Markkinoille luovutettavan tavaran POP-pitoisuus ei saa ylittää tahattoman jäämän pitoisuutta
- POP-jäte on hävitettävä niin, että POP-ominaisuudet häviävät
 - Yleensä poltto joko korkeassa lämpötilassa (PFOS, BDE, HBCD) tai yhdyskuntajätteen polttolaitoksessa (HBCD)
 - Baselin sopimus määrittelee mitkä hävitysmenetelmät ovat sallittuja POP-yhdisteelle (technical guideline)

Toisin sanoen

- Materiaalia, jonka POP-pitoisuus on alle liitteen IV raja-arvon, saa kierrättää
 - BDE 1000 mg/kg
 - HBCD 1000 mg/kg
- Varmistuttava siitä, että pitoisuus valmiissa tavarassa on pienempi kuin tahattomaksi jäämäksi katsottava
 - BDE 1000 mg/kg
 - HBCD 100 mg/kg

Mitään näistä ei saa kierrättää koska ylittävät 0,1%



Jo saastuneet materiaali virrat ongelma

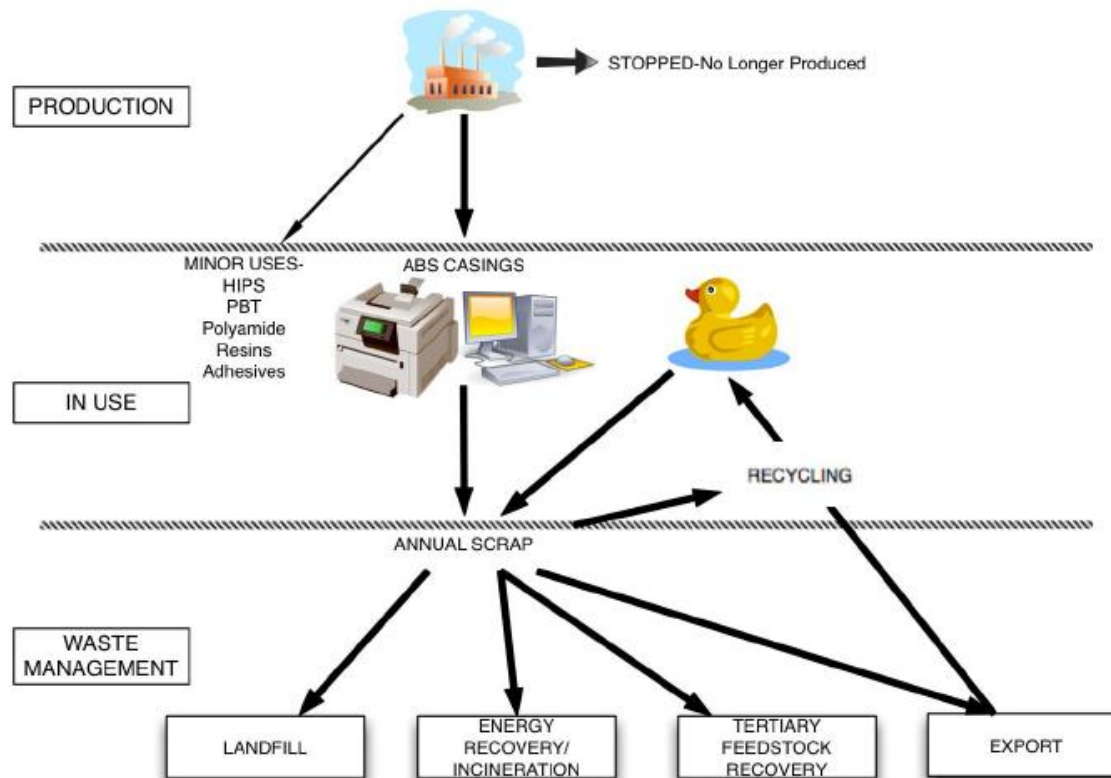


Figure 2-3: Schematic diagram of the life cycle of c-OctaPBDE and potential for emissions (adapted from Alcock et al., 2003)

Ristiriita kierrätystavoitteiden ja POP-jätehuollon kesken

TAKAISINVETO

Ruotsin kemikaaliviranomainen (Kemikalieinspektionen) on testeissään löytänyt Pud Bully III -kanastamme (tuotenro. 660275) lyhytketjuisia klooriparafiineja ja asettanut sen myyntikieltoon. Kaikkia tuotteen ostaneita pyydetään palauttamaan se myymäläämme. Tuotteen ostohinta hyvitetään asiakkaalle myös ilman ostokuittia palautuksen yhteydessä.



Food Additives
<http://dx.doi.org>

Occurrence
purchased

J. Samsonek*

Institu pro testov

(Received 7 Sep

In order to
(WEEE),
combining
spectrometry
Secondly,
bromine-p
as tetrabro
bromodip
(PBBs),

Polymer is
The result
such as ad

Keyword
contact m



Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

and selected kitchen utensils

electric and electronic equipment
an analytical method was applied
matography coupled with mass
to distinguish bromine-positive samples.
by absorption GC-MS. Generally, the
BFRs (BFR-E). Newer types of BFRs such
as TBBPA-BDBPE and deca-
brominated diphenyls
cyclododecane (HBCD) found.
measurement (FTIR) on all samples.
chlorine-based food-contact materials,

additives; polymer recycling; food-

in the Stockholm... knowledge, this is the first publically available investigation of PBDEs in
crawling on

Haasteet ja vaikeudet

Säädökset vaikeuttavat kierrättämistä

- Pitää tunnistaa materiaalit, jotka kelpaavat kierrätettäväksi
 - Alkuperä
 - Valmistusaika
- Edellyttää usein jonkinlaista analytiikkaa
 - Kallista
 - Aikaa vievää
- Standardimenetelmien puute

Täytyy ylläpitää hävityskapasiteettia

- Yleensä edellytetään korkean lämpötilan polttoa
- HBCD-jätteen voi polttaa yhdyskuntajätteen polttolaitoksessa (ASWI)

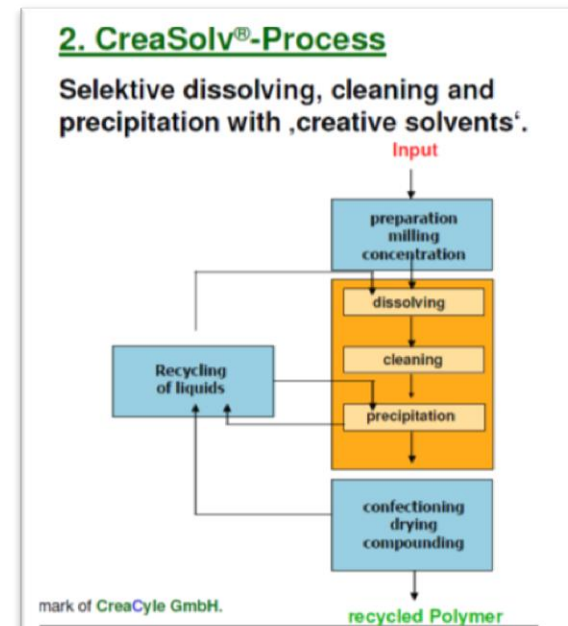
Kun tiedetään, missä POP-yhdisteitä on käytetty, voidaan erotella ne, mutta materiaalien uusiokäytön seurauksena materiaalit ovat jo saastuneet

Tekstiilit? Huonekalut? Ajoneuvot? Saastuneet maat?

POP-yhdisteitä tulee lisää (DekaBDE)

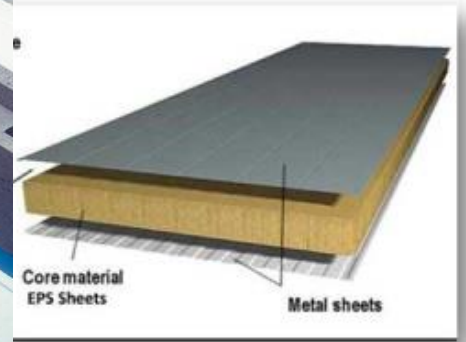
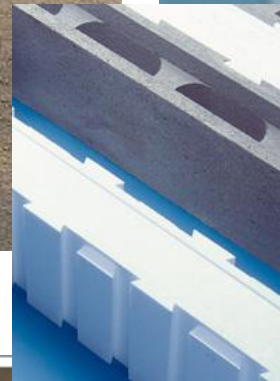
Ratkaisuja

- Kansainvälisten rajoitusten samanaikainen voimaantulo ja toteuttaminen
 - Esim. EPS tuonti Kiinasta
- Selkeät rajoitukset
 - Esim. rajatut käyttökohteet
- Materiaalien alkuperän ja valmistusajankohdan tunteminen
 - Merkinnät
- Analytiikan kehittyminen
 - Nopeat screening-tekniikat
 - Erit. perfluoratut ja SCCP?
- Tuotesuunnittelu
- POP-osien erottaminen laitteesta tms.
- POP-yhdisteen erottaminen halutusta materiaalista



Esimerkkinä polystyreeni

- PS kierrätysvaihtoehtoja:
 - Kierrätys eristeeksi (25%)
 - Kierrätys polystyreeninä (tarjottimet, kertakäyttöhaarukat)
- HBCD:llä palosuojattua polystyreeniä ei saa kierrättää (meillä yleensä 0.7% pitoisuus)
- XPS:n osalta ei ole yhtä selvää
- Tunnistaminen
 - Ennen vuotta 2015 Suomessa valmistettu seinä- ja ryömintätilaeriste (S-laatu)
 - Ulkomailta tuotu EPS ja XPS, ellei erikseen palosuojaamatonta
 - Elektroniikan pakkausmateriaali toistaiseksi
 - Keski-Euroopassa valmistetut huonekalut (esim. säkkituolit)
 - Vanhempi julkisten kulkuvälineiden verhoilumateriaali
- Mikäli PS sisältää bromia (XRF-analyysi) ja on vanhempaa kuin 2015, kyseessä on aina HBCD



Kiitos

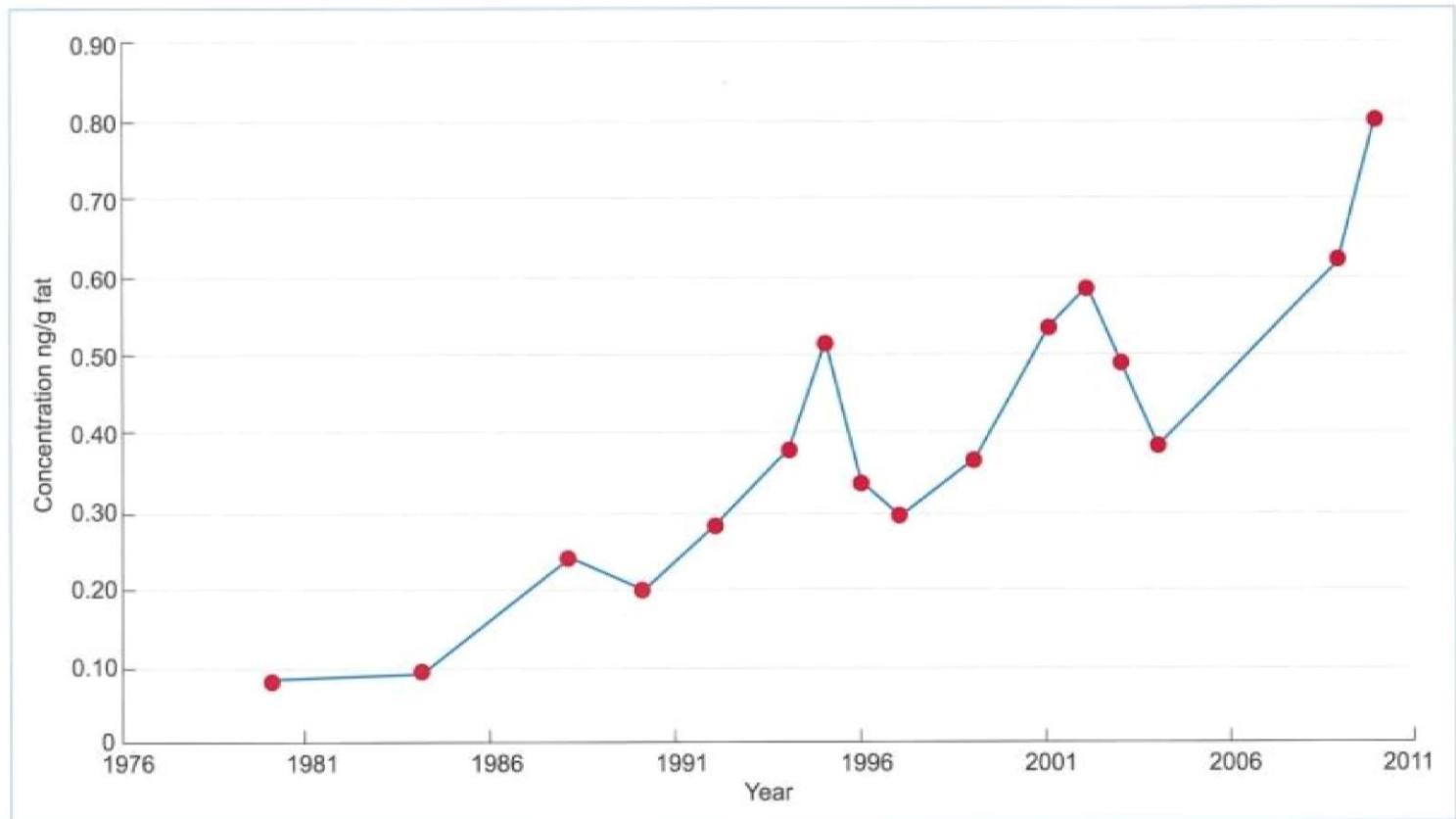


Figure 9 Time trend of hexabromocyclododecane (HBCDD) concentration in Swedish mothers' milk.

Source: Fängström *et al.* 2008; EFSA 2011