

PROJEKTIRAPORTTI:

Energiatuotannon tuhkien, jätteenpolton tuhkan ja betonimurskeen jäteluokitus - menettely kriittisten vaaraominaisuuksien tutkimuksessa



Valokuva: Itävyyskoe, SYKE, 2015

Kirjoittajat: Margareta Wahlstöm, Jutta Laine-Ylijoki, Tommi Kaartinen & Elina Merta

Projektin lyhyt nimi: FINHAZ

Sisältö

1	Esipuhe.....	3
2	Tausta ja tavoitteet	4
3	Vaaraominaisuuksien arviointi jäteluokituksessa	4
3.1	Vaaraominaisuuksien arviointi ja uudistettu jäteluokitus	5
3.2	Vaaraominaisuuksien HP4 (ärsyttävä) ja HP8 (syövyttävä) todentaminen	5
3.3	Vaaraominaisuuden HP14 (ympäristölle vaarallinen) todentaminen.....	6
4	Toteutus ja tulokset	7
4.1	Vaaraominaisuuksien HP4 (ärsyttävä) ja HP8 (syövyttävä) todentaminen alkalireservimenetelmällä	8
4.2	Ekotoksisuustutkimukset	8
5	Yhteenveto ja suosituksia.....	10
6	Jatkoselvitystarpeet	11
7	Kirjallisuus	11

1 Esipuhe

Tämän hankkeen tavoitteena oli selvittää ja jakaa kansallisella tasolla tietoa energiatuotannon tuhki- en, jätteenpolton pohjakuonan ja betonimurskeen jäteluokituksesta ja siihen liittyvistä mahdollisista li- sätiedontarpeista sekä vaikuttaa EU-komissiossa projektin aikana vielä avoinna oleviin päätöksiin, eri- tyisesti vaaraominaisuuteen HP4 (ärsyttävä), HP 8 (syövyttävä) ja HP14 (ympäristölle vaarallinen) liit- tyen. Hanke on jatkoa aikaisempiin VTT:n vetämiin jäteluokituksen uudistustyöhön liittyviin hankkei- siin. Näissä kaikissa hankkeissa tavoitteena on ollut tuottaa tausta-aineistoa Suomen edustajien käyt- töön EU-komissiossa käytäviin jäteluokitusta koskeviin neuvotteluihin sekä kansallisten päätösten pe- rustelujen taustamuistioiksi.

Hankkeessa tuotettiin myös uutta kokeellista tietoa kalsiumoksida ja -hydroksidia sisältävien jättei- den jäteluokituksen arvioinnista ja yleistä tietoa ekotoksisuuden huomioonottamisesta. Hankkeen tu- loksia esiteltiin Suomen edustajien toimesta myös eurooppalaisella tasolla, millä pyrittiin varmista- maan, että osoitettavat menetelmät ja menettelytavat soveltuisivat myös kansalliseen toimintaympäris- töömme ja ettei suurina määrinä syntyvien jätteiden käsittely ja hyödyntäminen hankaloituisi tulevai- suudessa perusteettomasti jäteluokituksen seurauksena.

Hankkeen puitteissa järjestettiin kansainvälinen työpaja 12.5.2015, jossa esitettiin hankkeen tuloksia sekä meneillään olevia luokitukseen liittyviä komission konsulttitöitä. Liitteessä 1 on esitetty työpajan ohjelma ja osallistujat. Lisäksi hankkeen tuloksien pohjalta toimitettiin jätealan teknisen adaptaatiokom- iteetan (TAC) jäsenille lyhyt tiivistelmä hankkeen tuloksista.

Hanketta rahoittivat Ympäristöpoolin (Energiateollisuus ry:n koordinoima) lisäksi Metsäteollisuus ry, Rudus Oy, Suomen Erityisjäte Oy, Jätelaitosyhdistys ry, Metallijalostajat ry ja Oy Nordkalk Ab.

Hankkeen johtoryhmään kuuluivat:

Rea Oikonen, Pohjolan Voima Oy, puheenjohtaja
Kati Takala, Energiateollisuus
Katja Kurki-Suonio, Energiateollisuus
Jukka Makkonen, Energiateollisuus
Sari Väätäjä, HELEN
Eevaleena Häkkinen, SYKE
Maija Heikkinen, Metsäteollisuus ry
Kristiina Veitola, Stora Enso
Timo Hämäläinen, JLY
Katja Lehtonen, Rudus
Juha Ylimaunu, Outokumpu Oy
Pia Voutilainen, Scandinavian Copper Development Association
Annika Sormunen, Suomen Erityisjäte Oy
Anne-Mari Aurola, Oy Nordkalk Ab
Eevaleena Häkkinen, SYKE
Margareta Wahlström, VTT, sihteeri

VTT:llä hankkeen projektipäällikkönä toimi erikoistutkija Margareta Wahlström ja tutkimusryhmässä olivat mukana erikoistutkija Tommi Kaartinen, erikoistutkija Jutta Laine-Ylijoki ja tutkija Elina Merta.

2 Tausta ja tavoitteet

Jätteet luokitellaan joko tavanomaisiksi tai vaarallisiksi jätteiksi. Vaarallisia jätteitä ovat jätelain mukaan sellaiset jätteet, jotka kemiallisen tai muun ominaisuutensa vuoksi voivat aiheuttaa vaaraa tai haittaa terveydelle tai ympäristölle. Jätteiden vaaraominaisuuksien kriteerit on juuri uusittu EU:ssa komission asetuksella 1357/2014 jätedirektiivin liitteen III muuttamisesta. Valtioneuvoston asetuksessa jätteistä annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta (86/2015) tuli muutoksia jäteluetteloon asetuksen liitteeseen 4. Asetukset tulivat näiltä osin voimaan 1. kesäkuuta 2015:

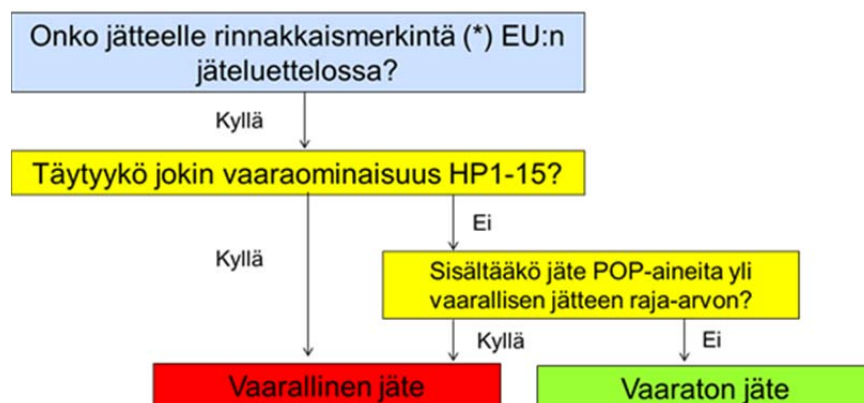
- <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R1357&from=FI> (luokitelukriteerit)
- <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2012/20120179> (jäteluettelo)

Jäteluokituksella on niin tuhkien kuin muidenkin jätteiden osalta merkittävä vaikutus koko jätteen käsittely- ja hallintaketjuun. Useiden EU-säännösten sisältämien erityisvaatimusten kautta jätteen luokitus vaaralliseksi aiheuttaa tiukennuksia mm. jätettä käsittelevien laitosten lupa- ja YVA-menettelyihin, jätteen siirtoihin, vientiin, prosessointiin, sekoittamiseen muihin jätteisiin, energiahyödyntämiseen sekä kaatopaikkasijoitukseen. Jätteen mahdollinen luokittelu vaaralliseksi myös heikentää ja vaikeuttaa sen asemaa ja haluttavuutta kierrätysmarkkinoilla.

Tämän projektin tavoitteena oli selvittää tiettyjen jätteiden ja niiden jäteluokituksen kannalta EU:n taholta osoitettavien menetelmien ja menettelytapojen sekä kansallisesti tehtävien päätösten vaikutusta kolmeen vaaraominaisuuteen, joiden todentamiseen on liittynyt epäselvyyttä. Hankkeessa tarkasteltiin erityisesti vaaraominaisuuksia HP4 (ärsyttävä), HP8 (syövyttävä) ja HP14 (ympäristölle vaarallinen ts. ekotoksisuus). Hanke keskittyi kokeellisen tiedon tuottamiseen erilaisista jätteenäytteistä sekä tämän kautta tuomaan tietoja mahdollisten menetelmien soveltuvuudesta sekä luokituksen vaikutuksista tutkittujen jätteiden hyötykäyttöön ja käsittelyyn. Tutkimuksessa ei kuitenkaan ollut tavoitteena avioida eri jätetyyppien luokitusta yleensä, koska tutkimuksissa käytettiin kertainäytteitä, jotka eivät välttämättä edusta tuhkia yleisesti. Hanke tukee samalla Pohjoismaiden ministerineuvoston rahoittamaa hanketta (2013-2015), jonka tavoitteena on yleisellä tasolla tuottaa tietoa jätteiden luokituksesta sekä tuoda esille luokituksen liittyviä tulkintaongelmia ja haasteita avoimena olevien vaaraominaisuuksien osalta.

3 Vaaraominaisuuksien arviointi jäteluokituksessa

Vaaralliseksi luokiteltavat jätelajit on nimetty valtioneuvoston asetuksessa jätteistä (179/2012, muutettu 86/2015) liitteessä 4. Kyseisen luettelon mukainen luokitus perustuu EU:n jätteiden ja vaarallisten jätteiden luetteloon. Useissa tapauksissa jätteelle on luettelossa ns. rinnakkaisnimike eli vaarallisen jätteen ja tavanomaisen jätteen nimikepari. Näissä tapauksissa luokittelu tehdään perustuen yhteensä 15 vaaraominaisuuden ("Hazard Property" eli HP-tunnukset) arviointiin. Kuvassa 1 on esitetty yksikeräistetty kaavio jäteluokitusmenettelystä.



Kuva 1. Rinnakkaismerkinnällä olevien jätteiden luokitusmenettelyn periaate (POP = pysyvät orgaaniset yhdisteet).

Jäteluokitusmenettelyyn liittyen Suomen ympäristökeskus valmistelelee tällä hetkellä ympäristöministeriön toimeksiannosta vuonna 2002 julkaistun jätteiden luokitteluoppaan ”*Jätteiden luokittelu ongelma-jätteeksi – arvioinnin perusteet ja menetelmät*” (Dahlbo, Ympäristöopas 98/2002) päivitystä vastaamaan komission päätöksiä. Päivitetty opas on tällä hetkellä lausuntokierroksella: <http://www.ym.fi/download/noname/%7B85D855B5-42FA-4A1D-9A31-370BA7ED3A5F%7D/110540>. Myös EU-komission toimesta ollaan valmistelemaan jäteluettelon tulkintaohjetta.

3.1 Vaaraominaisuuksien arviointi ja uudistettu jäteluokitus

Vaaraominaisuuksiin perustuvassa luokitusarvioinnissa on käytävä läpi ja tutkittava kaikki 15 vaaraominaisuutta (HP 1-15). Arviointi perustuu pitkälti kemikaalilainsäädännön eli CLP-asetuksen¹ mukaisiin kemikaalien vaaraluokkiin ja se tehdään jätteen sisältämän aineen tai yhdisteen ns. vaaralausekkeen (Hazard statement – H) perusteella. Lähes kaikki vaaraominaisuudet (pl. HP1-HP3, HP12, HP15, HP9) voidaan periaatteessa arvioida laskennallisesti jätteen syntyprosessin ja jätteestä analysoitujen koostumustietojen pohjalta. Laskentaa varten koostumusmäärittämisessä saadut alkuainepitoisuudet muutetaan stökiometristen kaavojen avulla jätteen mahdollisesti sisältämiksi yhdisteiksi ja niille etsitään vastaavat mahdolliset vaaralausekkeet. Jos näitä vaaralausekkeitä omaavia yhdisteitä on jossain jätteissä useita, laskennassa huomioidaan kuitenkin aineista vain ne, joiden pitoisuudet ylittävät tietyn ns. ”cut-off” pitoisuuden. Haasteena jätteiden kohdalla kuitenkin usein on, että yhdisteen esiintymismuotoa ei tunneta eikä sitä yleensä pystytä jälkeensä tarkasti määrittämäänäkään. Epävarmoissa tapauksissa jätteen lisäanalysointi ja testaus on myös mahdollista, joskin yksiselitteistä ohjeistusta vaaraominaisuuksien arviointiin testauksen kautta on saatavilla niukalti.

Suuria muutoksia vaaraominaisuuksien arviointiin ei uudistetussa jäteluokituksessa verrattuna aiempaan tullut. Uuden säännöksen (komission asetus 1357/2014) mukaan ympäristövaarallisuuden, ts. ekotoksisuuden (HP14), arviointiin tulee jatkossa yhtenäiset arviointikriteerit aikaisemman kansallisen arviointimenettelyn sijaan. Lisäksi vaaraominaisuuksien HP9 (tartuntavaarallinen) sekä osin HP15 (toista ainetta tuottava) soveltaminen jätettiin kansallisesti päätettäväksi.

Epäselvyydet uudistetussa jäteluokituksessa ovat liittyneet ja liittyvät edelleen tiettyjen vaaraominaisuuksien todentamiseen, mitä tässä raportissa tarkastellaan erityisesti seuraavien kolmen vaaraominaisuuden osalta:

- HP4 (ärsyttävyys – ihoärsytys ja silmävauriot: jätteet, jotka voivat aiheuttaa ihoärsytystä tai silmävaurion),
- HP8 (syövyttävyys - jätteet, jotka voivat aiheuttaa ihon syöpymistä) sekä
- HP14 (ympäristölle vaarallinen ts, ekotoksisuus: jätteet, jotka aiheuttavat tai voivat aiheuttaa välittömästi tai myöhemmin vaaraa yhdelle tai useammalle ympäristön osa-alueelle).

3.2 Vaaraominaisuuksien HP4 (ärsyttävä) ja HP8 (syövyttävä) todentaminen

Monet jätteet, erityisesti tuhkat ja betonimurske, sisältävät kalsiumoksidiä ja –hydroksidiä, joiden pitoisuustaso voi vaikuttaa jäteluokitukseen. Kalsiumoksidi ja –hydroksidi ovat eri pitoisuuksissa syövyttäviä tai ärsyttäviä. A.o. tyyppisten jätteiden mahdolliseen luokitukseen vaaralliseksi on viimeisten vuosien aikana kiinnitetty huomiota.

Vaaraominaisuuksien HP4 ja HP8 tutkimisesta ei ole esitetty käytännön ohjeistusta eikä aiempia tutkimustuloksia. Jätteen pH-arvon käyttö indikaattorina vaaraominaisuuksille HP4 ja HP8 poistettiin komission asetuksesta, vaikka maa-alkali- ja alkalimetallien oksidien/-hydroksidien esiintyminen jätteessä korreloi hyvin jätteen pH:n kanssa. Jätteiden emäksisyyttä on monissa tapauksissa kuitenkin jatkokäsittelyn ja hyödyntämisen kannalta pidetty hyvänä ominaisuutena, sillä korkea pH-arvo vähentää useiden metallien liukoisuutta ja siten myös haitallisia ympäristövaikutuksia sijoitus- tai käyttökohteessa. Lisäksi lannoite- ja maanparannuskäytössä alkalisuus on nimenomaan tavoiteltu ominaisuus.

¹ Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1272/2008 aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta sekä direktiivien 67/548/ETY ja 1999/45/EY muuttamisesta ja kumoamisesta ja asetuksen (EY) N:o 1907/2006 muuttamisesta

Alkaalisuutta ts. emäksisyyttä liittyen vaaraominaisuuksiin HP4 ja HP8 voidaan periaatteessa arvioida stökiometristen kaavojen avulla muuttamalla koostumusmäärityksessä saadut alkuainepitoisuudet alkaalisuutta aiheuttaviksi yhdisteiksi, esimerkiksi kalsiumoksidiksi tai -hydroksidiksi. Tämä edellyttää kuitenkin, että ao. alkuaineen esiintymismuodosta näytteessä on täysi varmuus, mikä ei yleensä ole tilanne jätteiden kohdalla. Esimerkiksi tuhkissa ja betonimurskeissa monet kalsiumyhdisteet esiintyvät silikaatteina eikä emäksisyyttä aiheuttavina yhdisteinä. Tätä kalsiumin kokonaispitoisuutta koskeva analyysitulokset ei luonnollisestikaan erottele tai kuvaa vaan edustaa kaikkien näytteessä esiintyvien kalsiumyhdisteiden sisältämää kalsiumin kokonaismäärää. Lisäksi emäksisyyttä aiheuttavat alkali- ja maa-alkalimetallien oksidien/-hydroksidien lisäksi monien muidenkin aineiden yhdisteet.

Taulukossa 1 on yhteenveto mahdollisista menetelmistä, joilla voidaan tutkia jätteen alkaalisuutta tai analysoida yksittäisten emäksisyyttä aiheuttavien yhdisteiden pitoisuuksia. Monet standardoidut menetelmät eivät ole suoraan sovellettavissa jätteille, joissa mukana voi olla useita emäksisyyttä aiheuttavia yhdisteitä. Lisäksi yksittäisen yhdisteen (mm. CaO tai Ca(OH)₂) pitoisuutta ei aina voida edes ylipäätään analysoida tai määrittää.

Taulukko 1. Alkaalisuuden ja emäksisyyttä aiheuttavien yhdisteiden määrittäminen.

Menetelmä	Standardi	Soveltamisala
Yhdistetty pH:n ja happo-/alkalireservin määrittäminen*	-	Tuotteet (kemikaalilainsäädäntö)
Vapaan CaO:n määrittäminen lentotuhkista	EN 451-1	Lentotuhka
CaO:n, MgO:n, Al ₂ O ₃ :n, Na ₂ O:n ja K ₂ O:n määrittäminen sementistä	EN 196-2	Sementti
Aktiivisen kalkin (CaO ja Ca(OH) ₂) määrittäminen poltetusta ja sammutetusta kalkista	SFS 5188	Poltettu ja sammutettu kalkki teollisuuskäyttöön
Termovaaka (esim. Ca(OH) ₂)	-	-

* ECHA:n mainitsema menetelmä (Guidance on the Application of the CLP Criteria. Version 4.0. European Chemicals Agency, Nov. 2013)

3.3 Vaaraominaisuuden HP14 (ympäristölle vaarallinen) todentaminen

Ympäristövaarallisuuden ts. ekotoksisuuden (HP14) arviointi tapahtuisi tämän hetkisen tulokannan mukaan jätenäytteistä analysoidujen kokonaispitoisuustuloksien (ts. näytteiden koostumuksen) ja niihin liittyvien laskentamallien ja/tai ekotoksisuustestauksen kautta. Kokonaispitoisuuden pohjalta tapahtuvassa HP14 -arvioinnissa käytettävää laskentamallia ei ole vielä päätetty. Lisäksi auki on vielä ns. M-kertoimien (Multiplying factor) käyttö. Ns. M-kertoimella korostetaan aineen "haitallisuutta" luokituksessa². Suomessa, kuten esimerkiksi Ranskassa, ei ole luokituksessa tähän asti käytetty M-kertoimia. Tällä hetkellä CLP-asetuksen harmonisoidussa aineluettelossa vain kahdelle metalliyhdisteelle on esitetty ns. M-kertoimet, mutta on hyvinkin mahdollista, että tulevaisuudessa Euroopan kemikaalivirasto (ECHA) julkaisee kemikaaleille uusia M-kertoimia, joiden vaikutusta jäteluokitukseen ei voida vielä ennustaa.

Taulukossa 2 on esimerkinomaisesti tarkasteltu erään tuhkan luokitusta vaaraominaisuuden (HP14) suhteen eri M-kertoimilla sekä neljällä tällä hetkellä esitetyllä ja meneillään olevassa komission konsulttityössä tarkastellulla laskentamenetelmällä. Tässä esimerkklaskennassa on huomioitu aineina vain sinkki ja kupari, joiden kokonaispitoisuuksiksi tuhkassa on sinkin osalta määritetty 2900 mg/kg ja kuparin osalta 2000 mg/kg. Laskentaesimerkissä oletetaan, että polttoprosessissa syntyvässä tuhkas- sinkki ja kupari esiintyvät oksideina. Kuten taulukosta voidaan nähdä, suurin osa laskentamenetelmistä jo sinällään ilman M-kerrointakin tekisi esimerkkituhkasta jo em. sinkin ja kuparin pitoisuuksilla ympäristölle vaarallista ja sitä kautta vaarallista jätettä.

² M-kertoimet kuvaavat kuinka monta kertaluokkaa myrkyllisempiä kyseiset vesiympäristölle vaaralliset aineet ovat kuin alin sovellettava yleinen pitoisuusraja.

Taulukko 2. Esimerkkituhan vaaraominaisuuden HP14 koostumukseen perustuva arviointi tällä hetkellä komission konsulttityössä esitetyillä laskentamenetelmillä olettaen, että sinkki ja kupari esiintyvät oksideina vaaralausekkeella H410 ja oletetuilla M-kertoimilla 1 tai 10.

Menetelmä	Menetelmä 1	Menetelmä 2	Menetelmä 3	Menetelmä 4
M-kertoimet	sum. 100 x H410 > 25 %	sum. M x 10 x H410 > 25 %	sum. H 410 > 0,1 %	Sum. M x H410 > 2,5 %
M = 1 (ZnO) M = 1 (CuO)	ympäristölle vaarallinen (HP14)	ei ympäristölle vaarallinen (HP14)	ympäristölle vaarallinen (HP14)	ei ympäristölle vaarallinen (HP14)
M = 10 (ZnO) M = 1 (CuO)	ympäristölle vaarallinen (HP14)	ympäristölle vaarallinen (HP14)	ympäristölle vaarallinen (HP14)	ympäristölle vaarallinen (HP14)

Toisaalta ekotoksisuustestimenetelmien soveltuvuudesta eri jätteille sekä niiden antamasta tiedosta ja vaikutuksesta jäteluokitukseen vaaraominaisuuden HP14 ei juurikaan ole tietoa. Myös näytteiden esikäsittelyssä ja testisuodosten valmistelussa on eroja kemikaalilainsäädännössä esitettyyn. Tuhkien osalta esimerkiksi näytteen vesiuutteen valmistelu tutkimuksiin saattaa olla oleellinen tekijä ekotoksisuuden määrittämisessä, kuten myös korkeahko pH-arvo tuoreiden tuhkien kohdalla. Luokituksen osalta ekotoksisuustestien tulokset voivat myös joissain tilanteissa tuottaa erilaisen tuloksen kuin tarkastelu pitoisuustietojen pohjalta. Ekotoksisuustestauksen käyttöä arvioinnissa puolestaan hankaloittaa se, että jäteluokituksen arviointiin tähtäviä tutkimuksia vesi- tai ympäristötesteillä ei ole kattavasti julkaistu, eikä tulosten luotettavuudesta ja arvioinnista ole EU-tason suosituksia. Lisäksi kemikaalilainsäädännön menetelmien soveltuvuus ekotoksisuusominaisuuksien arviointiin jäteluokituksen yhteydessä ei ole tiedossa.

4 Toteutus ja tulokset

Tuhkien ja betonimurskeen ärsyttävyyden/syövyttävyyden (HP 4 ja HP 8) sekä ympäristövaarallisuuden (HP14) sekä testimenetelmien soveltuvuuden alustavaa arviointia varten hankkeessa tutkittiin esimerkinomaisesti kuuden hankkeeseen osallistuvan tahon yksittäisiä, kertaluonteisia jätenäytteitä. Näistä neljä oli energiatuotannon tuhkia, yksi jätteenpolton pohjakuona ja yksi betonimurske. Tutkitut näytteet ja niistä tehdyt tutkimukset olivat:

Tutkitut näytteet	Polttoaineet (tuhkat ja kuonat)	Tutkimukset (vaaraominaisuuksien tutkimiseen käytetyt menetelmät kuvattuna kohdissa 4.1-4.2)		
		Kemialliset analysit – epäorgaaniset aineet ³	pH:n ja alkalireservin määrittäminen* (HP4, HP8)	Ekotoksisuustutkimukset (HP14)
Lentotuhka 1	SRF	X	X	
Lentotuhka 2	Kivihiili	X	X	
Lentotuhka 3	SRF, turve, bio	X	X	
Lentotuhka 4	SRF (40 %), kierrätyspuu (60 %)	X	X	X
Lentotuhka 5	Turve, bio, liete	X	X	
Lentotuhka 6	SRF, bio, liete	X	X	X
Jätteenpolton pohjakuona	Sekajäte	X		X
Betonimurske	-	X	X	X

*) ECHA:n mainitsema menetelmä (Guidance on the Application of the CLP Criteria. Version 4.0. European Chemicals Agency, Nov. 2013)

³ Epäorgaanisten aineiden pitoisuudet määritettiin puolikvantitatiivisesti epäorgaanisella röntgenfluoresenssianalyysillä (XRF) tai massaspektrometrisesti (ICP-MS) happouuttoon (SFS-EN 13656) perustuen.

4.1 Vaaraominaisuuksien HP4 (ärsyttävä) ja HP8 (syövyttävä) todentaminen alkalireservimenetelmällä

Näytteiden alkaalisuutta vaaraominaisuuksien HP4 ja HP8 todentamiseksi tutkittiin kemikaalilainsäädännössä mainitulla ns. "alkalireservimenetelmällä", jota Englanti on ehdottanut menetelmäksi ärsyttävyyden ja syövyttävyyden arviointiin. Menetelmässä mitataan jätteen uuttoveden pH (L/S suhteessa 10) ja jätteen puskurikapasiteetti pH-arvossa 10. Näiden tulosten perusteella lasketaan yksinkertaisella kaavalla ns. vertailuluku, jota verrataan kahteen raja-arvoon. Mikäli ylempi raja-arvo (vertailuarvo 14,5) ylittyy, on jäte syövyttävä. Mikäli taas alempi raja-arvo (vertailuarvo 13) ylittyy, on jäte ärsyttävä.

Alkalireserviä arvioitiin tässä myös käyttäen jätteille standardoitua CEN-menetelmää (TS 14497), jolla saadaan vastaavat tiedot kuin englantilaisella alkalireservimenetelmällä. Lisäksi vertailun vuoksi tutkittiin vapaan kalkin määrä myös muutamilla lentotuhkanäytteillä standardin EN 451-1 mukaisesti. Yksittäisten näytteiden tulokset on koottu liitteeseen 2.

Tulosten arviointi

Tulosten perusteella kemikaalilainsäädännössä mainitulla "alkalireservimenetelmällä" ja CEN-menetelmällä (CEN/TS 14497) saatavat tulokset ovat vertailukelpoisia, mutta CEN-menetelmän yksityiskohtaisempi ohjeistus mahdollistaa tulosten paremman toistettavuuden. Saatujen kokemusten perusteella VTT suosittelee CEN-menetelmän käyttöä ensisijaisena testausmenetelmänä alkali/maalkalioksiedeja sisältävien jätteiden alkaalisuuden tutkimiseen.

Tutkituista lentotuhkista puolet todettiin alkalireservimenetelmällä ärsyttäväiksi, mutta ei syövyttäväiksi. Tässä yhteydessä on hyvä korostaa, että monilla jätteillä, jotka eivät jäteluettelon mukaan ole vaarallisia jätteitä, on myös samanlaisia ominaisuuksia. Betonimurskenäyte ei alkalireservitarkastelun perusteella ollut syövyttävä eikä ärsyttävä.

Vapaalle CaO:lle saatu tulos alitti sille esitetyn raja-arvon (10 %), mutta luokituksessa tulee ottaa huomioon myös muut alkaalisuutta aiheuttavat aineet. Yhteenvedona voidaan siten todeta, että ärsyttävyyden ja syövyttävyyden todentamisessa vapaan kalkin analyysi ei yksinään riitä.

4.2 Ekotoksisuustutkimukset

Näytteiden ekotoksisuutta tutkittiin taulukon 3 mukaisilla menetelmillä, joista kolme on vesiympäristön testejä ja yksi maaympäristötesti. Käytettävät menetelmät valittiin ranskalaisen tutkimuslaitoksen (INERIS) eurooppalaisella tasolla esitellystä raportista yhteistyössä Suomen ympäristökeskuksen asiantuntijan kanssa. VTT suoritti näytteiden esikäsittelyn ja suodosten valmistelun vesiympäristötesteihin, ja varsinainen ekotoksisuustestien suorittaminen ja tulosten arviointi toteutettiin Suomen ympäristökeskuksessa.

Taulukko 3. Ekotoksisuuden tutkimisessa käytetyt menetelmät.

Testi-ympäristö	Testi	Menetelmä	Kuvaus
Vesi	ISO 11348-3 (Inhibition of the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> , luminescent bacteria test)	Valobakteeritesti	Meriympäristö- ja yleistoksisuustesti Mitataan bakteerin bioluminesenssia EC50 – tuloksena pH-alue testissä 6-8, tarvittaessa pH-säätö (2 % HCl)
Vesi	ISO 6341 (Inhibition of the mobility of <i>Daphnia Magna</i>)	Vesikirpputesti	Suhteellisen herkkä liikkuvuustesti Mitataan kirppujen liikkuvuutta EC50 - tuloksena pH-alue testissä 6-8; tarvittaessa pH:n säätö Suolojen lisäys Kesto 48 h
Vesi	ISO 8692 (Freshwater algal growth inhibition test with <i>Desmodesmus subspicatus</i> or <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Levätesti	Kasvutesti, joka herkää orgaanisille aineille ja ravinteille Mitataan klorofyllin fluoresenssia EC50 - tuloksena pH-alue testissä 6-8, tarvittaessa pH-säätö Kesto 3 vrk
Kiinteä	ISO 11296-2:2013 (Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants, <i>Avena sativa</i> , <i>Brassica napus</i>)	Itävyystesti	Testi mittaa kasvun estymistä veden välityksellä ja on herkkä orgaanisille aineille.2 Voidaan mitata itävien siementen lukumäärää, josta saadaan inhibiitiprosentti. Käytetään eri lajeja mm. 1- ja 2- sirkkaisia sekä palkokasveja. Kesto 5-6 vrk

Vesiympäristötesteissä tarvittavat suodokset valmistettiin vertailun vuoksi kahdella eri tavalla, joista toinen on jätteiden laadunvalvontaan standardoitu CEN-menetelmä (SFS-EN 12457-2) ja toinen ruotsalaisten tutkijoiden kehittämä, CLP-menetelmään perustuva menetelmä. Keskeisenä erona näissä menetelmissä on vesi/kiintoaine-suhde eli L/S-suhde, joka ensimmäisessä on 10 ja toisessa 1 000. Lisäksi ruotsalainen menetelmä tehdään säädetyssä pH-arvossa 6 ja sen kesto 48 h eli kaksi kertaa pidempi kuin CEN-menetelmän. Ruotsalaiset tutkijat ehdottavat tätä menetelmää lähinnä ns. seulontamenetelmäksi, jolla arvioidaan tarvetta laajempiin ekotoksisuustutkimuksiin.

Ennen vesiympäristötestien suorittamista kaikkien suodosten pH:ta jouduttiin säätämään, sillä suodosten korkea pH oli jo sinänsä toksinen eliölle (pH säädön jälkeen 7,1 – 7,2). Suodosten pH-säädöllä saattaa olla vaikutusta testituloksiin, sillä joidenkin aineiden osalta pH-säätö aiheuttaa uudelleen liukenemista tai saostumista, mikä osaltaan vaikuttaa tuloksiin. Näin ollen myös testitulosten korrelaation kokonaispitoisuuksien kanssa voi olettaa heikenevän.

Valittua maaympäristötestiä ei ollut ao. tyyppiselle näytteelle mahdollista suorittaa näytteen korkean pH-arvon vuoksi. Käytettävissä ei ollut menettelyä laskea kiinteän näytteen pH-arvoa testikasvien siemämälle tasolle. Yksittäisten näytteen tulokset on koottu liitteeseen 2.

Ekotoksisuustestitulosten arviointi

Vesiympäristötesteissä saatuja tuloksia on alla olevassa taulukossa tulkittu molempiin suodosten valmistustapoihin liitettyjen kriteerien pohjalta. CEN-menetelmällä saatuja tuloksia on tulkittu saksalaisten/ranskalaisten tutkijoiden eurooppalaisella tasolla ehdottamien kriteerien perusteella. Kemikaalilainsäädäntöön pohjautuvan menetelmän kriteeriksi ruotsalaiset tutkijat ehdottavat, että suodokset eivät saa olla toksisia testieliöille ts. mitään vaikutuksia testieliöillä ei saa testin aikana esiintyä.

Taulukko 4. Ekotoksisuustutkimusten tulosten arviointi.

Vesiympäristötesti	Kaasutuksen lentotuhka (SRF, kierrätyspuu)	Seospolton lentotuhka (SRF, metsätähde, liete)	Jätteenpolton pohjatuuhka	Betonimurske
<i>Suodosten valmistus CEN-menetelmällä (EN 12457-2), L/S 10</i>				
Valobakteeritesti	ei toksinen	ei toksinen	ei toksinen	ei toksinen
Levätesti	toksinen	ei toksinen	toksinen	ei toksinen
Vesikirpputesti	toksinen	ei toksinen	ei toksinen	ei toksinen
<i>Suodosten valmistus ruotsalaisella menetelmällä (L/S 1000; pH 6)</i>				
Valobakteeritesti	Tulkinta?	Tulkinta?*	Tulkinta?*	Tulkinta?
Levätesti	ei toksinen	*	*	Tulkinta?
Vesikirpputesti	ei toksinen	*	*	ei toksinen

* Testitulosten tulkinta epäselvä, utteissa todettiin 50 %:n laimennoksessa jonkin verran toksisuutta.

5 Yhteenveto ja suosituksia

Jätteiden vaaraominaisuuksien, kuten myös tässä raportissa keskeisten vaaraominaisuuksien (HP4, HP8 ja HP14) arvioinnin lähtökohtana on, että kemiallisissa koostumusmäärityksessä saadut alkuainepitoisuudet muutetaan stökiometristen kaavojen avulla jätteen mahdollisesti sisältämiksi yhdisteiksi ja niille etsitään vastaavat mahdolliset vaaralauseet. Tämä edellyttää kuitenkin, että ao. yhdisteen esiintymismuodosta jätenäytteessä on täysi varmuus, mikä ei yleensä ole tilanne jätteiden kohdalla. Esimerkiksi tuhkissa ja betonimurskeissa monet kalsiumyhdisteet esiintyvät silikaatteina eikä emäksisyyttä aiheuttavina yhdisteinä, mitä kalsiumin kokonaispitoisuutta koskeva analyysitulokset ei luonnollisestikaan erottele tai kuvaa.

Hankkeessa käytetty "alkalireservimenetelmä" on yksinkertainen ja luotettava menetelmä jätteen emäksisyyden ja alkaliteetin arviointiin. VTT suosittelee käytettäväksi tässä CEN-menetelmää (CEN/TS 14497), joka on jätteille standardoitu. Kemikaalilainsäädännössä mainittu alkalireservimenetelmä ei ole standardoitu, eikä sen suoritustapa siten yhtä tarkasti ohjeistettu ja jätteillä testattu.

Kun tässä hankkeessa käytettiin vaaraominaisuuksien HP4 (ärsyttävä) ja HP8 (syövyttävä) arviointiin Englannin esittämää alkalireservimenetelmää, havaittiin, että tuhkanäytteet olivat ärsyttäviä ja siten vaaralliseksi jätteeksi luokiteltavia. Sen sijaan tutkittu yksittäinen betonimurskenäyte ei tässä yhteydessä ollut ärsyttävä. On kuitenkin huomattava, että koska tutkimuksen tavoitteena oli selvittää erityisesti testimenetelmien soveltuvuutta vaaraominaisuuksien arviointiin eikä arvioida vaaraominaisuutta, käytettiin tutkimuksessa tuoreesta tuhkasta kerta-äytteitä, jotka eivät varsinaisen vaaraominaisuuksien arvioinnin kannalta kuvaa riittävän luotettavasti polttoaineiden tai poltto-olosuhteiden merkitystä tuhkan luokitteluun eivätkä tutkitut näytteet edusta tuhkia yleensä. Lisäksi on huomioitava, että varastoinnin aikana näytteiden emäksisyys pienenee karbonoitumisen seurauksena.

Ympäristövaarallisuuden ts. ekotoksisuuden (HP14) arviointi tapahtuisi tämän hetkisen tulkinnan mukaan jätenäytteistä analysoitujen kokonaispitoisuustuloksien (ts. näytteiden koostumuksen) ja niihin liittyvien laskentamallien ja/tai ekotoksisuustestauksen kautta. Tämän hankkeen tulosten pohjalta moni tuhka voisi olla sekä kokonaispitoisuuksiin perustuvan laskentamenettelyn että ranskalaisten ehdottamienvesiympäristötestien perusteella luokiteltavissa vaaralliseksi jätteeksi myös vaaraominaisuuden HP14 (ympäristölle vaarallinen) osalta. Näin ollen tuhkien osalta jätteen osoittaminen oikeaan jätteenimikkeeseen on tärkeää.

Tuloksien perusteella voidaan todeta, että ekotoksisuustestien käyttöönottoon liittyy vielä sekä lukuisia epävarmuustekijöitä ja niiden käyttö jatkossa edellyttääkin tarkempaa ohjeistusta esimerkiksi testien suorittamiseen, liittyen mm. pH-säätöön, happea kuluttavien jätteiden tutkimiseen sekä värillisten vesiuutteiden käsittelyyn. Ennen kaikkea tarvitaan ohjeistusta testihierarkiaan eli miten menetellä, jos yksi tai osa testeistä antaa positiivisen tuloksen ja osa ei, sekä tarkat, yhdenmukaiset ohjeet, menetelykuvaukset ja tulkintaohjeet eli miten menetellään, jos näyte ei sovellu testiin esimerkiksi happipitoisuutensa vuoksi. Tulosten valossa on siis aivan liian ennenaikaista asettaa ekotoksisuustutkimuksia ja niillä saatavia tuloksia korkealle jäteluokituksen arviointihierarkiassa.

Keskeistä vaaraominaisuuksien arviointia kehitettäessä ja luokitusta pohdittaessa on myös huomata, että jäteluettelo ja vaaraominaisuuksien arviointi ovat toisistaan täysin irrallisia. Näin ollen voi olla, että jäteluettelossa ilman rinnakkaisnimikettä oleva jäte (vaarallinen tai tavanomainen) näyttäytyisikin vaaraominaisuuksien arvioinnissa ristiriitaisesti suhteessa jäteluettelon luokitteluun.

Yhteenvedon voidaan todeta, että vaaraominaisuus HP14 (ekotoksisuus) nousee useiden jätteiden kohdalla kriittiseksi johtaen niiden luokittumiseen vaarallisiksi jätteiksi, mikä käytännössä estää tai ainakin merkittävästi rajoittaa näiden jätteiden hyödyntämis- ja kierrättämismahdollisuuksia. Euroopan kiertotalouden tavoitteissa jätteet sisältävät merkittävän raaka-ainepotentiaalin. Jätteiden hyötykäytölle on myös esitetty kunnianhimoisia tavoitteita eurooppalaisessa ja kansallisessa jätestrategiassa sekä useissa direktiiveissä. Kemikaalilainsäädännöstä johdettuna vaaraominaisuus HP14 ei selkeästi ilmennä ympäristöriskejä jätteen käsittelyketjussa, minkä vuoksi sen aseman jäteluokituksessa ei tulisi olla ylikorostunut. Vaaraominaisuuden HP14 merkittävä vaikutus jätteiden hyödyntämiseen kiertotalouskontekstissa tulisikin ottaa huomioon päätettäessä vaaraominaisuuteen liittyvistä arviointimenetelyistä.

6 Jatkoselvitystarpeet

Tässä hankkeessa on tullut esille useita yleisiä luokitukseen ja arviointiin vaikuttavia tekijöitä, joista tarvittaisiin ohjeistusta jätteiden tasavertaisen arvioinnin varmistamiseksi. Näitä ovat mm.:

- Käytännön ohjeistus keskeisille rinnakkaisnimikkeisille jätevirroille. Mitä tutkimuksia tarvitaan ja miten kaikki 15 vaaraominaisuutta tulee käydä arvioinnissa läpi?
- Arviointiin tulevat yhdisteet ja niiden oikea valinta on tärkeää, koska arviointi tehdään ensijaisesti alkuaineen kokonaispitoisuuden ja sen oletetun esiintymismuodon ts. yhdisteen perusteella. "Worst case" – lähestymistapa ja ns. varovaisuusperiaate eivät sovellu tähän yhteyteen. Miten kunkin keskeisen arviointiin tulevan jätevirran yhdisteet määritetään ja kuka niistä päättää?
- Kriteerille tulee olla osoitettuna selkeä menetelmä, esimerkiksi mineraaliöljyille hiiliketjialue ja tulostien ilmoitustavan tulee olla yksiselitteinen (toimitustilainen tai kuiva-ainetta kohti). Myös esikäsittely tulee kuvata ohjeissa.
- Mitä M-kerrointa käytetään ja mikä on ns. "cut-of" pitoisuus?
- Onko HP14-arvioinnilla nyt liian keskeinen asema jäteluokituksessa, joka ei ota huomioon käsittelytapaa eikä muuta säätelevää lainsäädäntöä (mm. muu ympäristölainsäädäntö, kuljetuksiin ja työturvallisuuteen liittyvä säätely, kaatopaikkalainsäädäntö jne.) ja vaikeutetaanko sillä näin perustetomasti kiertotaloutta ja jätteiden hyödyntämistä?

7 Kirjallisuus

Dahlbo H., 2002. Jätteen luokittelu ongelmajätteeksi – arvioinnin perusteet ja menetelmät. Ympäristöopas 98/2002. Suomen ympäristökeskus. Helsinki 2002.

Waste Hazardousness Assessment –Proposition of methods. INERIS 2013. France.

Häkkinen, E. 2015- Jätteiden vaaraominaisuuksien arviointi –opas, luonnos 1.6.2015



LIITE 1



INVITATION WORKSHOP:

HAZARDOUS WASTE CLASSIFICATION – ASSESSMENT TOOLS AND CONSEQUENCES OF NEW LEGISLATION

Date: May 12, 2015, starting time at 11.00 am

Place: VTT, Vuorimiehentie 3, Espoo, Finland

Background for the workshop:

- New regulation EC 1357/2014 for waste classification apply from 1 June 2015 based on criteria and hazard statements for assessment of hazardous properties in legislation on chemicals (CLP). Criteria for assessment of ecotoxic properties (HP14) are still lacking and under development.
- One challenge in waste classification is that there are no generally accepted tools for assessment. Also the link to CLP is not always evident and its criteria and test methods not easily applicable for the heterogeneous and variable chemical composition of waste.
- The background for this workshop is a Nordic project financed by the Nordic Council of Ministers and two national projects carried out on classification and management of ashes and construction and demolition waste.

Objective of the workshop:

- Discussions around assessment procedures and tools for waste classification. Special focus will be on assessment of the hazardous properties irritant/corrosive (HP4/8) and ecotoxicity (HP14).
- Presentation of ongoing European consultant studies on guidelines for harmonized assessment of hazardous waste and on harmonized criteria for assessment of ecotoxic properties (HP14).
- The workshop also aims to initiate a broader discussion about challenges identified in the classification process and consequences on waste recycling. The aim is also to present and discuss conclusions and the recommendations given in the Nordic/national projects.

The workshop is by invitation only and is free of charge

Programme:

Appr. time-table	10.30-11 am - Registration, coffee and networking 11 am - Workshop starts appr. 12.30 pm - Lunch 2.30 pm - Coffee 4.30 pm - Workshop ends	
11.00-11.15	Welcome and chair	Sajariina Toivikko, Finnish Water Utilities Association (FIWA), chair Presentation of meeting participants
11.15-11.30	Commission Regulation and background to the Nordic project	Eevaleena Häkkinen, Finnish Environment Institute
11.30-12:00	Hazardous Waste Classification Guidance	Alexander Potrykus/BiPro, Germany
12:00-12:30	Challenge of the implementation of some hazardous waste properties	Sonja Löw, Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Waste Management, Austria
12.30-12:45	Short discussion	
12.45-13.30	Lunch	
13.30-14.30	Results from Nordic/national projects <ul style="list-style-type: none"> • experience about methods/tools for the assessment (here focus on HP 4 irritant, HP 8 corrosive, HP 14 ecotoxicity) • consequences of hazard classification on waste management and recycling for selected waste streams 	Tommi Kaartinen, VTT, Finland Ola Wik, SGI, Sweden Ole Hjelmar, Danish Waste Solutions, Denmark
14.30-14:50	Coffee	
14:50-15:20	Study to assess the impacts of different classification approaches for hazard property "H 14" on selected waste streams (BioDeloitte & Ineris)	Nada Saidi / Mariane Planchon, Bio Deloitte, France
15:20-16.30	Discussion/Comments & "Elevator speech"*) (max. 5 min)	Interested to give an "elevator speech" are asked to contact Margareta/VTT in advance
16.30	Closing & wrap-up	

- a short concise speech covering critical or important aspects or new ideas related to the workshop topic

Additional information:

Margareta Wahlström, VTT, Finland, tel. +358 40 584 7390, margareta.wahlstrom@vtt.fi

Organization team: VTT (Finland), SGI (Sweden), DHI/Danish Waste Solutions ApS (Denmark)



INVITATION WORKHOP:

HAZARDOUS WASTE CLASSIFICATION – ASSESSMENT TOOLS AND CONSEQUENCES OF NEW LEGISLATION

Date: May 12, 2015, starting time at 11.00 am

Place: VTT, Vuorimiehentie 3, Espoo, Finland

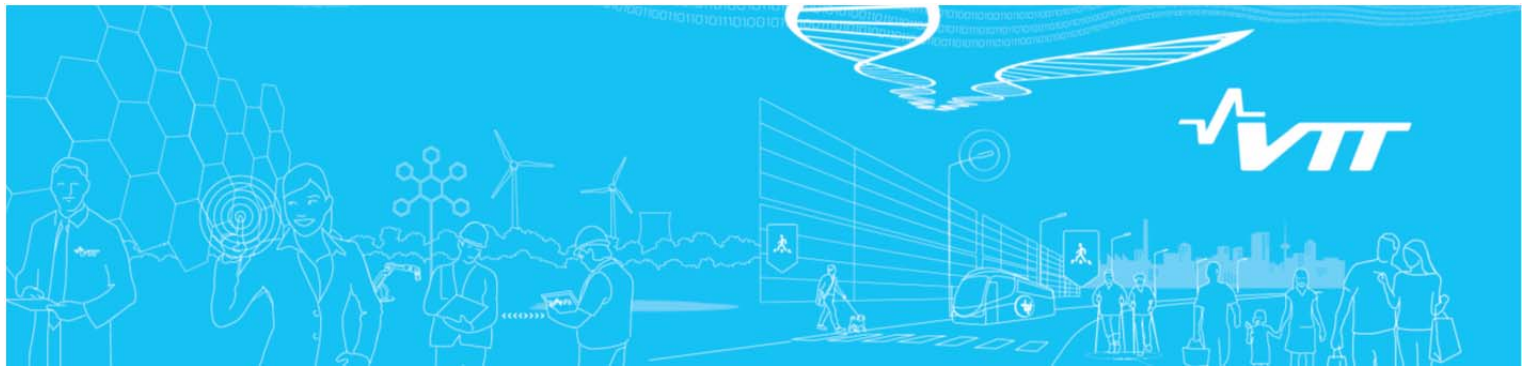
Participants registered:

<i>n</i>	<i>Name</i>	<i>Organization</i>	<i>Comment</i>
1.	Saijariina Toivikko	<i>Finnish Water Utilities Association (FIWA)</i>	<i>Chair</i>
2.	Eevaleena Häkkinen	<i>Finnish Environment Institute, Finland</i>	<i>Lecturer</i>
3.	Tommi Kaartinen	VTT	
4.	Ola Wik,	SGI, Sweden	
5.	Ole Hjelmar	Danish Waste Solutions ApS	
6.	Sonja Löw	Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management, Austria	
7.	Alexander Potrykus	BiPro, Germany	
8.	Nada Saida	Deloitte, France	
9.	Mariane Planchon	Deloitte, France	
10.	Margareta Wahlström	VTT	
11.	Jutta Laine-Ylijoki	VTT	
12.	Günther Wolff	<i>European Commission</i>	<i>Legislator</i>
13.	Sirje Sten	Finnish Ministry of the Environment	<i>Legislator</i>
14.	Axel Hullberg	Swedish EPA	
15.	Elisabeth Österwall	Swedish EPA	
16.	Ingebjørg Svindland	Norwegian Environment Agency	
17.	Lene Gravesen	Danish Ministry of the Environment	
18.	Rea Oikkonen	Pohjolan voima, Finland	<i>FinHaz</i>
19.	Tuula Väätäisen	Energiateollisuus/Savon Voima Oyj	
20.	Kati Takala	Energiateollisuus	
21.	Sari Väätäjä	HELEN - Helsingin Energia	
22.	Maija Heikkinen	Finnish Forest Industries	
23.	Timo Hämäläinen	Finnish Solid Waste Association	
24.	Katja Lehtonen	Rudus Ltd	
25.	Pia Voutilainen	Scandinavian Copper Dev. Ass.	
26.	Anne-Mari Aurola	Nordkalk	
27.	Lauri Tuomaala	Merox, SSAB Europe Oy	
28.	Annika Sormunen	Suomen Erityisjäte Oy	

29.	Sanna Pulkkinen	Metsä Group, Finland	
30.	Jouni Lind	The Federation of Finnish Technology Industries	
31.	Jonas Falck, Keml	Governmental Agency, Sweden	<i>SweHaz</i>
32.	Sara Stiernström	Ragnsells, Sweden	
33.	Kristian Peders	NOAH (Norway)	
34.	Anette Hälldahl	Vattenfall AB, Sweden	
35.	Martina Melander	Sakab AB, Sweden	
36.	Hitomi Lorentsson	STENA METALL AB, Sweden	
37.	Margareta Svensson	SITA/ENVIX NORD, Sweden	
38.	Elina Merta	VTT	<i>FinHaz</i>



LIITE 2



RESEARCH REPORT

VTT-R-05485-15

Experimental studies in FINHAZ-project

Authors: Tommi Kaartinen, Jutta Laine-Ylijoki & Margareta Wahlström

Confidentiality: Confidential

1. Background

The studies presented here were conducted as part of the Finnish FINHAZ-project. This report is to be attached into the final report of the NORDHAZ –project “Amendments to the European Waste Catalogue - classification of waste as hazardous – consequences for landfilling and recycling” financed by Nordic Council of Ministers, NAG group.

2. Samples and studies

Table 1. Samples included in the study and studies performed.

Sample	Studies			
	Elemental analysis (XRF + acid digestion EN 13656)	Determination of pH and alkali reserve (HP4, HP8)	Determination of free CaO (EN 451-1, HP4, HP8)	Ecotoxicity tests (HP14)
Fly ash from SRF incineration	X	X		
Fly ash from coal combustion	X	X		
Fly ash from co-incineration of SRF, peat and wood biomass	X	X	X	
Fly ash from gasification of SRF and recycled wood	X	X		X
Fly ash from combustion of peat, wood biomass and sludge	X	X	X	
Fly ash from co-incineration of SRF, wood biomass and sludge	X	X	X	X
Bottom ash from MSW incineration	X			X
C&D concrete	X	X		X

The semi-quantified X-ray fluorescence analysis was carried out with a Panalytical Axios mAX 3 kW X-ray spectrometer and a semi-quantified Omnian-software. The method is applicable for Fluorine and elements heavier than that. Typical detection limit is around 0.01 w-%.

For elementary analysis the samples were grinded in carbon steel bowl and digested in hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃), and hydrochloric (HCl) acid mixture assisted by microwaves according to SFS-EN 13656. Subsequently, the elements were analysed from the resulting eluate by ICP-MS.

The determination of alkali reserve (buffering capacity) was performed by two different protocols: titration to pH 10 (Young & How 1994) and CEN pH-dependence test CEN/TS 14997. Based on the alkali reserve, the following calculations were made to evaluate the irritancy and corrosivity of the material:

- If $\text{pH} + 1/12 \times \text{alkali reserve} \geq 14,5 \Rightarrow$ **corrosive**
- If $\text{pH} + 1/6 \times \text{alkali reserve} \geq 13,0 \Rightarrow$ **irritant**

In the method described by Young & How the alkali reserve is determined by preparing and aqueous dilution of the test material by weighing 10 g of the test material and adding distilled water to make a mixture with a weight of 100 g. The mixture is then stirred, the initial pH is recorded, and the mixture is then titrated with 0,5 M sulphuric acid to pH 10. The acid consumption is converted to alkali reserve, which is expressed as grams of NaOH equivalent per 100 g of the test material.

In the CEN pH-dependence test (CEN/TS 14997) the test sample (15, 30 or 60 g) is mixed with distilled water for 48-hours at L/S ratio 10. The pH-level of the mixture is kept at the predetermined pH-value (pH range 4-12) by using an automated pH-titrator. Similarly in this case, the acid consumption was converted to NaOH equivalents to yield the alkali reserve.

The determination of free CaO was performed according to EN 451-1. The scope of EN 451-1 is fly ash. In the method a test sample is placed to a flask and a mixture of butanoic acid, 3-oxo-ethyl ester (4.2) and butan-2-ol is added. The mixture is boiled for 3 hours, the warm mixture is filtered, and the filtrate titrated with hydrochloric acid and with the help of a bromophenol blue indicator to pH of around 3. The acid consumption is converted to the content of free CaO in the sample and expressed as percentages by mass of the dry fly ash.

Tests to measure ecotoxicity of eluates produced from the test materials or alternatively ecotoxicity of a solid material are shown in Table 2.

Table 2. Tests performed to measure ecotoxicity of the test materials.

Test environment	Test	Method	Preparation of eluate
Water	ISO 11348-3	Inhibition of the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test)	<ul style="list-style-type: none"> • CEN batch leaching test EN 12457-2 (L/S 10) • For comparison, leaching procedure (L/S 1000) at fixed pH 6
Water	ISO 8692	Freshwater algal growth inhibition test with <i>Desmodesmus subspicatus</i> or <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	<ul style="list-style-type: none"> • CEN batch leaching test EN 12457-2 (L/S 10) • For comparison, leaching procedure (L/S 1000) at fixed pH 6
Water	ISO 6341	Inhibition of the mobility of <i>Daphnia Magna</i>	<ul style="list-style-type: none"> • CEN batch leaching test EN 12457-2 (L/S 10) • For comparison, leaching procedure (L/S 1000) at fixed pH 6
Solid	ISO 11296-2:2013	Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants (<i>Avena sativa</i> , <i>Brassica napus</i>)	None

As shown in Table 2, the eluates for aquatic ecotoxicity tests were produced by two different methods. In CEN 12457-2 batch leaching the sample (particle size <4 mm) is agitated with de-mineralized water for 24 hours at a liquid-to-solid ratio (L/S) of 10. The eluate and the solid are separated by filtration (0.45 µm membrane). The leaching procedure performed at L/S 1000 (Swedish proposal) was done for a material with particle size <0,125 mm. The pH-level of the mixture was kept at pH6 by using an automated pH-titrator. Similarly to the CEN procedure, the eluate and the solid were separated by filtration (0.45 µm membrane).

Before ecotoxicity testing for aquatic organisms, the pH of all the studied eluates prepared according to EN 12457-2 had to be adjusted with acid to <8,5.

The interpretation of ecotoxicity test results for the solid samples and for eluates prepared according to EN 12457-2 was done by applying the criteria proposed by INERIS in their national guidance document (Table 3).

Table 3. Criteria used to interpret ecotoxicity test results for solid samples and eluates prepared according to EN 12457-2.

Test	Endpoints	EC or LID limit values: the waste is HP 14 if	Duration	Standard
1. Aquatic tests				
Inhibition of the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test)	Eluate concentration which results in 50% inhibition of light emission (EC ₅₀), or Dilution step at which light emission is inhibited by more than 20% in comparison to the control	EC ₅₀ ≤ 10% LID > 8	30 min	EN ISO 11348-3(2007)
Freshwater algal growth inhibition test with <i>Desmodesmus subspicatus</i> or <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Eluate concentration which results in 50% inhibition of population growth (EC ₅₀), or Dilution step at which population growth is inhibited by more than 25% in comparison to the control	EC ₅₀ ≤ 10% LID > 8	72 h	EN ISO 8692 (2012)
Inhibition of the mobility of <i>Daphnia</i>	Eluate concentration which results in 50% inhibition of mobility (EC ₅₀), or Dilution step at which mobility is inhibited by	EC ₅₀ ≤ 10% LID > 8	48 h	EN ISO 6341
Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants (<i>Avena sativa</i> , <i>Brassica napus</i>)	Waste concentration which results in 50% inhibition of growth (EC ₅₀), or Dilution step at which growth is inhibited by more than 30%	EC ₅₀ ≤ 10% LID > 8	14 d	ISO 11269-2 (2012)

3. Results

Table 4. Results from elemental analysis performed according to EN 13656. Concentrations of elements are expressed as mg/kg.

	Fly ash from SRF incineration	Fly ash from coal combustion	Fly ash from co-incineration of SRF, peat and wood biomass	Fly ash from gasification of SRF and recycled wood	Fly ash from combustion of peat, wood biomass and sludge	Fly ash from co-incineration of SRF, wood biomass and sludge	Bottom ash from MSW incineration	C&D concrete
Ag	24,1	1,07	17,4	0,38	0,82	3,68	9,44	0,16
Al	8490	54500	12600	258	13100	9870	9280	13800
As	261	60,4	<50	<50	<50	<50	<50	<50
B	581	620	305	<10	331	597	525	20,9
Ba	2100	1820	1760	9,52	579	556	1670	305
Be	3	9,99	3,58	<1	4,08	<1	1,5	2,18
Bi	93,4	1,57	8,58	6,05	12,1	2,11	8,22	0,31
Ca	68600	22300	106000	820	37400	27500	56300	21900
Cd	30	<0.5	13,3	<0.5	<0.5	12,4	6,93	<0.5
Co	44	93,9	35,9	<0.2	11	22,6	45,1	6,85
Cr	541	<100	525	<100	<100	150	373	<100
Cu	5110	94,1	1340	8,6	86,5	2040	2270	22,1
Fe	46200	51800	59600	272	35600	12500	83700	19500
K	14500	12100	29800	638	27800	16300	17600	20900
Li	49,2	78,1	22,4	<20	54,7	<20	24,5	18,3
Mg	8320	2360	10800	114	5420	3070	7200	3900
Mn	1300	616	3890	<20	4920	3270	1320	366
Mo	40	16,3	34,7	40,7	6,42	15	16	1,09
Na	15000	9140	15500	389000	12500	17000	37600	16600
Ni	238	150	303	2,2	32,9	191	204	14
P	5580	3520	12100	187	10400	7150	8050	387
Pb	3060	54,5	485	35	51,6	502	1020	26,5
Rb	53	6,63	73,3	1,83	162	28,1	41,8	59,8
S	37500	8400	39000	158000	10100	27900	12500	<5000
Sb	573	3,82	168	45,8	1,6	182	76,3	0,42
Se	5	<5	7,41	<5	<5	<5	<5	<5
Si	123000	193000	144000	1050	181000	94000	195000	235000
Sr	505	954	686	4,2	528	171	374	157
Th	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	1,13
Tl	1	3	1,46	0,19	1,75	1,25	1,81	0,67
U	12,9	8	6,06	<0.1	10,1	2,19	2,94	2,86
V	114	148	119	<30	75,5	45,5	60,8	41,3
Zn	7480	325	2080	21,5	685	2860	2900	81,1

Table 6. Results from determination of alkali reserve and subsequent calculations.

Sample	pH	Alkali reserve, g NaOH/100 g	pH + 1/6 x alkali reserve	pH + 1/12 x alkali reserve	Interpretation
Fly ash from SRF incineration	10,3	0,08	10,3	10,3	Not irritant, not corrosive
Fly ash from coal combustion	11,6	0,9	11,7	11,7	Not irritant, not corrosive
Fly ash from co-incineration of SRF, peat and wood biomass	12,2	5,6	13,1	12,7	Irritant, not corrosive
Fly ash from gasification of SRF and recycled wood	10,5	1,3	10,7	10,6	Not irritant, not corrosive
Fly ash from combustion of peat, wood biomass and sludge	12,8	3,6	13,4	13,1	Irritant, not corrosive
Fly ash from co-incineration of SRF, wood biomass and sludge	11,8	8,2	13,2	12,5	Irritant, not corrosive
C&D concrete	11,7	2,8	12,1	11,9	Not irritant, not corrosive

Table 7. Free CaO contents of selected samples. Concentrations are expressed as percentages (%).

Sample	Fly ash from co-incineration of SRF, peat and wood biomass	Fly ash from co-incineration of peat, wood biomass and sludge	Fly ash from co-incineration of SRF, wood biomass and sludge
Free CaO, %	3,2	1,2	3,9

Table 8. Results from aquatic ecotoxicity testing with two different means of eluate preparation. The biotest results have been expressed as HW (hazardous waste) and NH (non-hazardous)

Biotest	Fly ash from gasification of SRF and recycled wood	Fly ash from co-incineration of SRF, wood biomass and sludge	Bottom ash from MSW incineration	C&D concrete
<i>Eluate prepared at L/S 10 according to EN 12457-2</i>				
Inhibition of the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test)	NH	NH	NH	NH
Freshwater algal growth inhibition test	HW	NH	HW	NH
Inhibition of the mobility of <i>Daphnia Magna</i>	HW	NH	NH	NH
<i>Eluate prepared at L/S 1000 (pH 6) according to a Swedish proposal</i>				
Inhibition of the light emission of <i>Vibrio fischeri</i> (Luminescent bacteria test)	Interpretation?*	Interpretation?*	Interpretation?*	Interpretation?*
Freshwater algal growth inhibition test	NH	**	**	Interpretation?*
Inhibition of the mobility of <i>Daphnia Magna</i>	NH	**	**	NH

* At 50 % dilution, the inhibition percentages were between 1-12 %. What is the limit of “any toxic response ?

Swedish proposal: “We have suggested the criteria that any toxic response at 50% dilution is a case for concern – If you use at chronic biotest. Eg you should not see any toxic response at all to fit the criteria for non-hazardous classification. But it is a very conservative test with a safety factor of 1000 during leaching. You should be able to use an acute biotest with the same purpose. The test can only predict “non-hazardous” wastes. That is, if the waste does not trigger classification you can be sure that it is not hazardous. If the criteria is exceeded your waste might still be non-hazardous due to the fact the safety factor during leaching is so large. “

** Also note, that according to the Swedish proposal, toxic effects observed in eluates prepared at L/S 1000 at fixed pH (6 or 8,5) are “ a case of concern” not necessarily a decision on Hazardous Waste.