

# **Pyrolyysituotteiden PAH-analytiikan kehittä- minen GC-MS-menetelmällä**

**Koivun tuohen biohiilen esikäsittely ja analysointi**

LAB-ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

2023

Ville Bröijer

## Tiivistelmä

Tekijä Bröijer, Ville	Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK Sivumäärä 55	Valmistumisaika 2023
Työn nimi <b>Pyrolyysituotteiden PAH-analytiikan kehittäminen GC-MS-menetelmällä</b> Koivun tuohen biohiilen esikäsittely ja analysointi		
Tutkinto ja koulutusala Insinööri (AMK), energia- ja ympäristötekniikan koulutus		
Toimeksiantajaorganisaatio LAB-ammattikorkeakoulu / Teknologia-yksikkö / Analyysilaboratorio		
Tiivistelmä <p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää kvantitatiivinen analyysimenetelmä polysyklisen aromaattisten hiilivetyjen (PAH) määrittämiseksi biohiilestä. Biohiili on pyrolyysiprosessista saatava tuote, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi maanparannukseen, vesi ja ilman puhdistukseen ja jopa ilmastonmuutoksen hillitsemiseen.</p> <p>Pyrolyysiprosessissa syntyvät PAH-yhdisteet tuottavat haasteita biohiilen hyötykäyttöön. Ne ovat ympäristössä erittäin pysyviä yhdisteitä ja monet niistä ovat karsinogeenisiä. Analyysimenetelmä PAH-yhdisteiden määrittämiseksi toimii työkaluna biohiilen turvallisuuden arvioinnissa. Koska pyrolyysiprosessin optimointi ja raaka-aineen ominaisuudet vaikuttavat suuresti PAH-yhdisteiden muodostumiseen, voidaan analyysimenetelmillä ja pyrolyysiprosessien optimoinnilla luoda kuluttajalle turvallisia biohiilituotteita.</p> <p>Biohiili on näytematriisina haastava analysoida, sillä se adsorboi tehokkaasti PAH-yhdisteitä. Menetelmäkehityksessä sovellettiin standardia SFS-EN 17503, joka opastaa erilaisten maa-ainesten analysointiin hyödyntämällä LLE-uittoa tai Soxhlet-uittoa. Biohiilestä uutettuja PAH-yhdisteitä analysoitiin GC-MS-laitteistolla ulkoisten ja sisäisten standardien avulla. Analyysin laadunvarmistusta tuki kolmannen osapuolen sertifioidun laadunvalvontanäytteen käyttö.</p> <p>Opinnäytetyössä kehitettiin TIC- ja SIM-menetelmät GC-MS-laitteistolle, sekä esikäsittelymenetelmä, jossa hyödynnettiin LLE-uittoa. Lisäksi pohdittiin pyrolyysilaitteiston toiminnan kehittämistapoja. Esikäsittelymenetelmää ja pyrolyysiprosessin laadunvarmistusta tulisi edelleen kehittää analyysin luotettavuuden ja oikeellisuuden saavuttamiseksi.</p>		
Asiasanat biohiili, PAH-yhdisteet, pyrolyysi, menetelmäkehitys, kaasukromatografia		

## Abstract

Author Bröijer, Ville	Type of Publication Thesis, UAS	Published 2023
	Number of Pages 55	
Title of Publication <b>PAH analysis development of pyrolysis products using the GC-MS method</b> Biochar pretreatment and analysis of biochar made of birch bark		
Degree, Field of Study Engineer (UAS), Energy and environmental engineering		
Organisation of the client LAB University of Applied Sciences / Technology Unit / Analysis Laboratory		
Abstract <p>The purpose of this thesis was to develop a quantitative analysis method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar. Biochar is a product obtained from the pyrolysis process, and it can be used, for example, in soil improvement, water and air purification, and even in mitigating climate change.</p> <p>PAH compounds generated during the pyrolysis process pose challenges to the utilization of biochar. They are highly persistent in the environment, and many of them are carcinogenic. The analysis method for determining PAH compounds serves as a tool for evaluating the safety of biochar. By utilizing analysis methods and optimizing pyrolysis processes, it is possible to create biochar products that are safe for consumers. Optimization of the pyrolysis process and the properties of the raw material affect greatly the formation of PAH compounds.</p> <p>Biochar is a challenging matrix to analyze because it efficiently adsorbs PAH compounds. The method development followed the standard SFS-EN 17503, which provides guidance for the analysis of various soil materials using liquid-liquid extraction (LLE) or Soxhlet extraction. PAH compounds extracted from biochar were analyzed using a GC-MS equipment using external and internal standards. The quality assurance of the analysis was supported using a third-party certified quality control sample.</p> <p>In the thesis, Total Ion Chromatogram (TIC) and Selected Ion Monitoring (SIM) methods were developed for the GC-MS system, as well as a sample preparation method utilizing LLE. Additionally, ways to improve the operation of the pyrolysis apparatus were considered. The sample preparation method and quality assurance of the pyrolysis process should be further developed to achieve better yield and accuracy of the analysis.</p>		
Keywords biochar, PAH compounds, pyrolysis, method development, gas chromatography		

## Sisällys

1	Johdanto.....	1
2	Pyrolyysi ja pyrolyysituotteet.....	3
2.1	Pyrolyysi.....	3
2.2	Biohiili.....	6
2.3	Pyrolyysiöljy.....	8
3	Biohiileen liittyvät standardit, lainsäädäntö ja sertifikaatit.....	10
3.1	Standardit SFS-EN 17503 ja SFS-ISO 18287.....	10
3.2	EU:n lannoitelainsäädäntö.....	10
3.3	Kansallinen lannoitelainsäädäntö.....	11
3.4	Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11.....	12
3.5	REACH- ja CLP-asetukset.....	12
3.6	Ympäristönsuojelulaki 527/2014.....	12
3.7	Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.....	13
3.8	Jätelaki 646/2011.....	13
3.9	Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017.....	14
3.10	Sertifikaatit.....	15
4	PAH-yhdisteet.....	18
4.1	PAH-yhdisteiden ominaisuuksia.....	18
4.2	EPA:n määrittelemät 16 PAH-yhdistettä.....	19
5	GC-MS-menetelmä.....	20
5.1	Kromatografian periaate.....	20
5.2	Kaasukromatografia.....	21
5.3	Massaspektrometria.....	21
5.4	Yhdistelmätekniikka.....	22
6	Pyrolyysiajo ja näytteenkäsittely.....	24
6.1	Pyrolyysiajo, näytteiden varastointi ja näytteenotto.....	24
6.2	Pyrolyysiajon ja näytteenkäsittelyn laadunvarmistus.....	25
7	Biohiilen analysointi.....	27
7.1	Välineet ja laitteet.....	27
7.2	Analyysin laadunvarmistus.....	28
7.3	Liuosten valmistus.....	30
7.4	GC-MS-laitteen ajoparametrit ja ajomenetelmän kehittäminen.....	33

7.5	Biohiilen esikäsittelyn menetelmäkehitys .....	34
8	Tulokset ja niiden analysointi .....	41
9	Yhteenveto .....	47
	Lähteet .....	49

Liite 1. Pitoisuudeltaan 1000 µg/l olevan kalibrointistandardiliuoksen ja laadunvalvontanäytteen kromatogrammit

Liite 2. SPE-patruunoiden epäpuhtauden vaikutus kromatogrammissa

Liite 3. Biohiilinäytteen kromatogrammi

## Termit

**Biomassa:** Orgaaninen aine, joka on peräisin biologisista lähteistä. Biomassoja ovat esimerkiksi kasvit, puut, eläinten jätökset ja mikro-organismit.

**Biosaatavuus:** Biohiilen haitta-aineiden siirtyminen ympäristöön ja ravintoketjuihin.

**CLP-asetus:** Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures. EU:n asetus, joka määrittää säännöt kemikaalien luokitukseen, merkintöihin ja pakkaamiseen EU-markkinoille.

**EBC:** European Biochar Certificate. Eurooppalainen vapaaehtoinen biohiilen sertifiointijärjestelmä.

**EPA:** United States Environmental Protection Agency, Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto.

**Edustavuus:** Kuvastaa näytteen todenmukaisuutta tilanteessa, jossa näytteitä otetaan.

**Epäpuhtaus:** Näytteessä tai liuoksessa oleva ei-toivottava toinen kemikaali, partikkeli tai esine.

**Evira:** Elintarviketurvallisuusvirasto.

**Faasi:** Aineen tai materiaalin homogeeninen olomuotoalue, joka eroaa selkeästi muista olomuodoista, esim. vesi- tai öljyfaasi.

**Fraktio:** Jokin tietty osa, ”jae, jakotisle”.

**GC-MS:** Gas Chromatography-Mass Spectrometry, kaasukromatografi-massaspektrometri. Mittalaite, johon on yhdistetty massaselektiivinen ilmaisim ja jolla voidaan tutkia hajomatta haihtuvia yhdisteitä.

**HS:** HeadSpace, ts. höyrytilauutto. Tekniikka haihtuvien yhdisteiden analyysiin.

**Hulevesi:** Sade- ja sulamisvedet, jotka muodostuvat rakennetulla alueella vettä läpäisevillä pintoilla.

**IBI tai IBI-BS:** International Biochar Initiative tai the Biochar Standard of the International Biochar Initiative. Kansainvälinen biohiilituotteiden vapaaehtoinen sertifiointijärjestelmä (vain maaperäkäyttöön).

**Inertti:** Aine on kemiallisesti inertti, kun se ei osallistu kemiallisiin reaktioihin tai reagoi muiden aineiden kanssa merkittävästi. Esimerkiksi helium, joka ei muodosta kemiallisia sidoksia muiden alkuaineiden kanssa.

**Integrointi:** Kromatogrammin piikkien pinta-alan laskenta. Pinta-ala kuvaa yhdisteen pitoisuutta näytteessä.

**Kasvualusta:** Kiinteitä tai nestemäisiä aineita tai valmisteita, joita käytetään kasvien ja sienten kasvattamiseen, ja jotka poikkeavat paikan päällä olevasta maaperästä.

**Kationinvaihtokyky:** Viljelysmaan kyky vastaanottaa ravinteita.

**Kvalitatiivinen:** Laadullinen analyysi, esim. näytteessä olevien yhdisteiden tunnistaminen.

**Kvantitatiivinen:** Määrällinen analyysi, esim. tutkittavan yhdisteen pitoisuus.

**LLE:** Liquid-Liquid Extraction, neste-neste-uutto, ts. liuotinuutto. Näytteiden esikäsittelymenetelmä, jossa käytetään keskenään eri poolisuusvakion omaavia liuottimia, esimerkiksi heksaania ja vettä.

**L/S-suhde:** Liukoisuuskokeessa veden ja kiintoaineksen uuttosuhde, yksikkönä toimii monesti esim. l/kg. Käytetään esimerkiksi raskasmetallien tutkimiseen maaperänäytteistä.

**Maanparannus:** maan tai kasvualustan fysikaalisten tai kemiallisten ominaisuuksien, rakenteen tai biologisen aktiivisuuden parantaminen.

**MARA-asetus:** Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017.

**Näytematriisi:** Näytteen luonnetta kuvaava käsite, esim. maa, vesi, sedimentti.

**PIMA-asetus:** Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.

**Poolisuus:** Molekyylin tai aineen kyky muodostaa tai reagoida polaaristen yhdisteiden kanssa. Polaarisuus liittyy molekyylin tai yhdisteen sähkövarauksen epätasapainoon, mikä voi johtua esimerkiksi atomien välisistä elektronegatiivisuuseroista.

**PTFE:** PolyTetraFluoroEthene, polytetrafluorieteeni, muovimateriaali.

**REACH-asetus:** Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. EU:n asetus, jonka tarkoituksena on parantaa ihmisten terveyden ja ympäristön suojelua kemikaalien riskeiltä ja vahvistaa EU:n kemikaaliteollisuuden kilpailukykyä.

**Referenssimateriaali:** Kolmannen osapuolen sertifioitu vertailutuote. Tuote on käyttökelppoinen esimerkiksi kalibrointiin, jos sen on todennettu olevan riittävän laadukas ja sen tiettyjen materiaalien tai yhdisteiden yksi tai useampi arvo on riittävän homogeeninen.

**Saanto:** Näytteeseen lisättyjen ISTD-yhdisteiden lopullinen erottuminen analyysissä suhteessa esikäsittelyn alussa syötettyyn määrään.

**SIM:** Selected Ion Monitoring. Massaspektrometrin menetelmä, jossa seurataan yhden tai muutaman tietyn massaluvun massasignaalia. Tämä menetelmä on selektiivinen ja hyvä tiettyjen tunnettujen yhdisteiden kvantitatiiviseen mittaamiseen.

**SPE:** Solid Phase Extraction, kiinteäfaasiuutto. Uuttomenetelmä, jossa yhdisteet adsorboidaan kiintomateriaaliin (sorbenttiin), ja vapautetaan sopivalla liuottimella.

**TIC:** Total Ion Chromatogram. Massaspektrometrin menetelmä, jossa mitataan kaikkien ionien kokonaismäärää ionisaattorissa. Tämä menetelmä on hyvä yhdisteiden tunnistamiseen näytteessä.

**Tukes:** Turvallisuus- ja kemikaalivirasto.

## 1 Johdanto

Erilaisten hiilten hyötykäyttö juontaa Valmarin & Wainion (1913, 8) mukaan varhaisimmat juurensa jopa tuhansia vuosia ajanlaskua edeltävään aikaan, jolloin puhuttiin hiilestä myös nimellä sysi. Ozin (2018) mukaan jo muinaiset egyptiläiset tiesivät hyödyntää pyrolyysiä saadakseen metanolia ihmisruumiin palsamointiin. Biohiiltä esiintyy luonnostaan maapalolla erilaisten ruohikko- tai maastopalojen seurauksena. Sen on arveltu olevan syy joidenkin tiettyjen viljelyalueiden hyvään satoisuuteen esimerkiksi Yhdysvalloissa. Biohiilen teolla on pitkä historia, ulottuen jopa tuhansien vuosien taakse. Viime aikoina pyrolyysituotteita on tutkittu kiihtyvällä tahdilla, ja niitä voidaan valmistaa ympäristöystävällisemmin kuin koskaan ennen. (Elo 2020a.)

Viimeaikaisen tieteellisen tutkimuksen keskiössä on ollut biohiilen hyödyntämismahdollisuudet viherrakentamisessa ja maanparannuksessa. Sitä voidaan myös hyödyntää esimerkiksi nesteen sitojana hulevesien hallinnassa, tai jätevesien puhdistajana. Biohiilen raaka-aineena voidaan käyttää monenlaista biomassaa puusta, risuista ja heinistä biojätteisiin ja jopa jätevesilietteisiin. (Elo 2020b.) Koivun tuohesta tehdystä biohiilestä löytyy toistaiseksi vähän tutkimustietoa. Se on usein ongelmallinen polttoainemateriaali erilaisissa käsittely- ja syöttölaitteissa heterogeenisyytensä takia (VTT 2016). Jos koivun tuohet eriteltäisiin ja polton sijaan pyrolysoitaisiin, voisi se mahdollisesti parantaa esimerkiksi polttolaitosten energiatehokkuutta ja edistää samalla kiertotaloutta.

Vaikka biohiilelle on nykyään paljon kysyntää, sen saatavuus on Sohlon (2022) mukaan edelleen verrattain heikkoa. Eri puolilla Suomea kehitetään parhaillaan biohiilen tuotantolaitoksia. Esimerkiksi LAB-ammattikorkeakoulun kiertotalouslaboratorio on yksi monista. Sen tarkoituksena on pilotoida erilaisia pyrolyysin syötteitä ja ajoparametrejä. Pyrolyysilaitteisto on hankittu osana Energia- ja kiertotalouden toimintaympäristöt -hanketta vuonna 2021. Hankkeen tavoitteena on vastata LAB-ammattikorkeakoulun TKI-toiminnan ja erilaisten yritysten tavoitteisiin kierto- ja biotalouden edistämisessä. (LAB-ammattikorkeakoulu.) Pyrolyysin etuna on erilaisten sivu- ja jätevirtojen ohjaamismahdollisuus polttamisen sijaan hyötykäyttöön. Haasteita pyrolyysituotteiden hyödyntämiselle ovat kuitenkin erilaiset haitta-aineet, kuten PAH-yhdisteet, joiden muodostuminen tuotteisiin riippuu vahvasti käytettyjen raaka-aineiden lisäksi pyrolyysin tuotantoparametreistä. Biohiilituote voidaan todeta PAH-yhdisteiden osalta turvalliseksi, kun tietyt raja-arvot alittuvat. (Elo 2020b.)

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää analyysimenetelmä PAH-yhdisteiden määrittämiseksi biohiilestä GC-MS-laitteistolla, sekä pohtia pyrolyysilaitteiston laadunvarmistuksen kehittämistapoja. Tätä varten perehdyttiin pyrolyysiin ja sen lopputuotteiden, PAH-yhdisteiden ja GC-MS-tekniikan teoriaan, sekä biohiilen käyttöön liittyvään lainsäädäntöön,

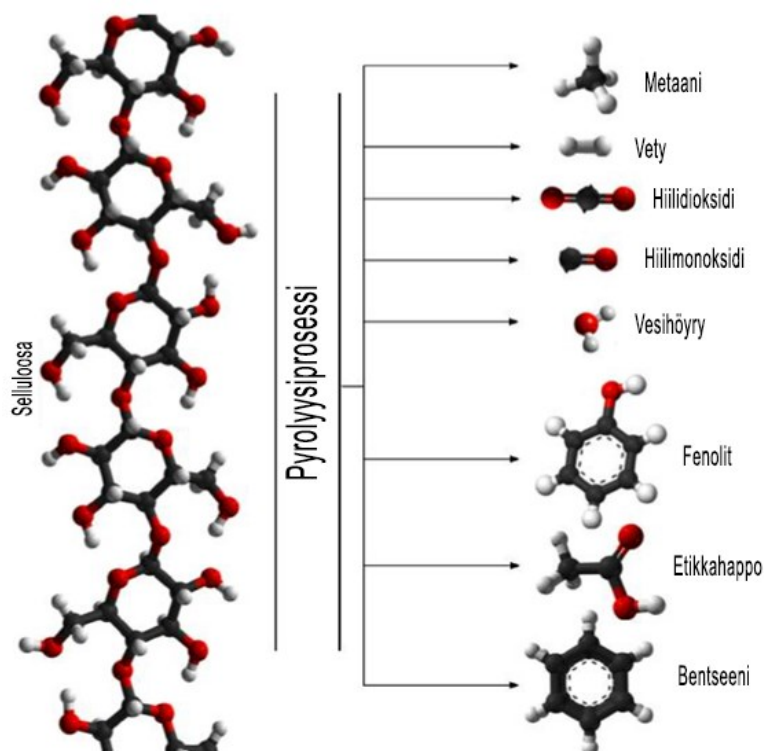
standardeihin ja sertifikaatteihin. Työn rajaamiseksi keskityttiin biohiilen esikäsitteilyyn ja GC-MS-ajoparametrien kehittämiseen. Lopussa tarkastellaan menetelmäkehityksen tuloksia, menetelmän toimivuutta, toistettavuutta ja luotettavuutta. Toimeksiantajana toimi LAB-ammattikorkeakoulun Teknologia-yksikön analyysilaboratorio.

## 2 Pyrolyysi ja pyrolyysituotteet

### 2.1 Pyrolyysi

Pyrolyysillä, eli kuivatuslauksella, tarkoitetaan biomassan tai muun syötteen lämpökemiallista hajottamista hapettomissa olosuhteissa. Siinä monet isot ja monimutkaiset biomassan molekyylit hajotetaan verrattain pienemmiksi komponenteiksi, jolloin lopputuotteina syntyvät nesteitä, kaasua sekä kiinteää jäännöstä. Pyrolyysissä olennaista on korkea lämpötila, joka vaihtelee 300–800 °C välillä. (Basu 2013, 147; Elo 2020b.)

Kun syötettä kuumennetaan pyrolyysissä, muodostuu tuotekaasua eli pyrolyysikaasua, joka sisältää erilaisia kaasumaisia molekyylejä sekä mahdollisesti myös jäämiä kiintoaineksesta. Tyypillisesti näillä kaasuilla on kevyt molekyylipaino. Kaasuja voi muodostua eri suhteissa, ja tähän vaikuttaa monet muuttujat pyrolyysiprosessissa, kuten lämmön syötön nopeus ja maksimilämpötila. Pyrolyysikaasu lauhdutetaan reaktorista poistumisen jälkeen, jolloin se tiivistyy pyrolyysiöljyksi, jota voidaan kutsua myös bioöljyksi. Usein pyrolyysiöljyn yhteydessä muodostuu myös etikkahappoa ja alkoholeja. Reaktoriin jää syötteen hajoamisen seurauksena kiinteää, kuivaa hiiliainesta, jota kutsutaan biohiileksi. (Basu 2013, 149–152.) Kuviossa 1 on esitetty havainnollistava esimerkki selluloosan hajoamisesta pyrolyysin seurauksena erilaisiksi orgaanisiksi alkuaineiksi ja yhdisteiksi.







Kuvio 1. Selluloosamolekyylin hajoaminen pienemmiksi molekyyleiksi pyrolyysin aikana (mukailtu Basu 2013, 148)

Pyrolyysimenetelmiä on monenlaisia, ja ne eroavat toisistaan muun muassa reaktoritekniikan, lämpötilojen ja niiden vaihtelunopeuden, tai reaktorissa käytettävien kaasujen suhteen. Muita pyrolyysimenetelmiä ja vastaavanlaisia tekniikoita ovat muun muassa keskinopea pyrolyysi, nopea pyrolyysi, flash-pyrolyysi, torrefiointi ja märkäpyrolyysi (Basu 2013, 154.)

Hitaassa pyrolyysissä lämpötilaa nostetaan hyvin hitaasti, noin 6–60 °C/min, ja koko prosessi kestää tunneista jopa päiviin. Hidas pyrolyysi on vanhin tunnettu pyrolyysimenetelmä sen yksinkertaisuuden vuoksi. Hitaan pyrolyysin raaka-aineeksi käy teoriassa mikä vain orgaaninen materiaali, mutta käytännössä siinä hyödynnetään monenlaisia biomassoja tuoreina, jatkojalostustuotteina tai jätteinä. Yleisin raaka-aine on metsäteollisuuden tuotteet, mutta Bridgwaterin & Peacocken (2000) mukaan on mahdollista hyödyntää myös muun muassa muovia, biojätettä ja jopa rengaskumia. (Al-Rumaihi ym. 2022; Soikkonen 2022, 3.)

Eri pyrolysointimenetelmät tuottavat pyrolyysituotteita eri suhteissa. Hitaat pyrolyysimenetelmät tuottavat eniten biohiiltä, ja nopeat vastaavasti pyrolyysiöljyä. Kuviossa 2 on esitetty hitaan pyrolyysin, nopean pyrolyysin ja havainnollistamisen vuoksi myös kaasutuksen lopputuotteiden fraktioitumissuhteet. Kaasutusta ei luokitella pyrolyysiksi, vaikka kaasutusprosessissa hyödynnetäänkin sitä. (Hornung 2014, 102–106; Elo 2020b; Soikkonen 2022, 3.)

Fraktioituminen (massa-%)

		Kiinteä 	Neste 	Kaasu 
 Lämpö	Hidas pyrolyysi	35*	30	35
	Nopea pyrolyysi	10	70*	20
	Kaasutus	10	5	85*

\*Haluttu tuote

Kuvio 2. Prosessien nopeuden vaikutus fraktioitumiseen (mukailtu Mohan ym. 2014)

On myös olemassa useita erilaisia pyrolyysilaitteistoja. Kaikista yleisin pyrolyysitekniikka on niin sanottu leijupetireaktoritekniikka, jossa syöte liikkuu ja lämpenee reaktorissa kaasun avulla. Vamvuka (2011) mainitsee merkittävimpinä reaktoritekniikoina leijupetireaktorin lisäksi pyörivä kartio -reaktorin, vakuumireaktorin ja ablatiivisen reaktorin. (Mankonen 2014, 15–19.)

LAB-ammattikorkeakoulun pyrolyysilaitteisto hyödyntää sekä hidasta pyrolyysiä että vakuu-  
mireaktoritekniikkaa. Vakuumireaktorin etuja ovat mahdollisuus pyrolysoida suuria partik-  
keleja, sen mahdollisuus toimia matalissa lämpötiloissa, sekä sen yksinkertaisuus verrat-  
tuna muihin reaktoritekniikoihin. Toisaalta vakuumireaktorin haasteina mainitaan matalat  
lämmönsiirtokertoimet, pitkä pyrolysointiaika ja pyrolyysinesteen pieni saanto. (Vamvuka  
2011, Mankosen 2014, 18–19 mukaan.) Toisaalta kuten aiemmin mainittiin, erilaiset pyro-  
lyysimenetelmät mahdollistavat tuotteiden saannon eri suhteissa, joten nämä mainitut  
haasteet voidaan toisaalta nähdä myös tarpeellisina ominaisuuksina haluttaessa vain jotain  
tiettyä tuotetta, kuten hitaan vakuumireaktorin tapauksessa biohiiltä. Kuvassa 1 on opinnäy-  
tetyössä käytetty LAB-ammattikorkeakoulun pyrolyysilaitteisto.



Kuva 1. Pyrolyysireaktori ja sen lauhdutuskolonnit (Henttonen 2021b; Henttonen 2021c)

Pyrolyysitekniikalla on merkitystä PAH-yhdisteiden muodostumisessa. Yleisesti voidaan to-  
deta, että PAH-yhdisteiden määrään lopputuotteissa vaikuttavat suuresti käytetty raaka-  
aine sekä pyrolysointiolosuhteet, kuten lämpötila, paine ja reaktorityyppi. (Alharbi ym.  
2023). Pyrolyysissä muodostuneet PAH-yhdisteet kerääntyvät eniten tervamaisiin fraktioi-  
hin pyrolyysiöljyssä, etenkin jos käytössä on tekniikka, jossa mahdollinen reaktorikaasu kul-  
jettaa muodostuneita PAH-yhdisteitä pois biohiilestä. Lisäksi pyrolyysissä näyttäisi muodos-  
tuvan eniten kevyen molekyylipainon omaavia PAH-yhdisteitä. Ne ovat vesiliukoisempia ja

täten helpommin kaasufaasiin irtoavia. Kevyimmän molekyylipainon omaavia PAH-yhdisteitä muodostuu matalammissa lämpötiloissa ja vastaavasti raskaampia korkeammissa lämpötiloissa. Vakuumireaktorin tapauksessa PAH-yhdisteiden määrä biohiilessä voi olla korkeampi muihin tekniikoihin verrattuna, koska kantokaasua ei käytetä. (Riikonen 2019, 15–16.) PAH-yhdisteiden muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä on kuitenkin monia, eikä kaikkia tekijöitä vielä tarkasti tunneta. (Zhou 2015; Greco ym. 2021.)

## 2.2 Biohiili

Biohiili on huokoista, kiinteää hiilipitoista ainetta, jota on saatu pyrolyysin tuloksena. Tuote voidaan määritellä biohiileksi käyttötarkoituksen ja syntyvän mukaan, sillä biohiiltä käytetään ensisijaisesti maanparannusaineena, eikä esimerkiksi grillihiilenä. Lisäksi biohiili sitoo hiiltä ilmakehästä sen toimintamekanismin kautta; biomassa, joka toimii pyrolyysin syöteenä, on sitonut itseensä elämänsä aikana ilmakehän hiilidioksidia. Kun tätä biomassaa pyrolysoidaan, sitoutuu teoriassa jopa puolet kaikesta biomassan hiilidioksidista biohiileen, ja puolet pyrolyysikaasuihin ja -öljyihin. Näitä kaasuja ja öljyjä voidaan sitten hyödyntää esimerkiksi energiana tai uusiokemikaaleina. Yksi olennaisimmista biohiilen ominaisuuksista on sen kestävä rakenne ja pitkäikäisyys. Lisättäessä biohiiltä maaperään sitoutuvat hiiliatomit pitkäksi aikaa maaperään ilmakehän sijasta. Tällä menettelyllä voidaan vähentää hiilidioksidin ilmastovaikutuksia, eli puhutaan niin sanotusta hiilensidonnasta. (Söderqvist 2019, 2; Elo 2020a.)

Biohiilellä on monia hyviä ominaisuuksia maanparannuksen suhteen. Se on hyvin hiilipitoista ja sillä on kevyt sekä hyvin huokoinen rakenne pinta-alan ollessa jopa 1000 m<sup>2</sup>/g. Tämä vastaa tenniskentän kokoista alaa. Biohiilen rakenne muistuttaa eräänlaista hunajakennoa, sillä hiili on säilyttänyt alkuperäisen biomassan solurakenteen. Koska sillä on paljon aktiivista pinta-alaa ja suuri kationinvaihtokyky, kykenee biohiili sitomaan maaperästä paljon erilaisia yhdisteitä ja vettä. Maanparannusaineena tällä on merkitystä, sillä biohiileen sitoutuvia haitta-aineita ovat muun muassa erilaiset raskasmetallit ja kasvinsuojeluaineet. Hyvä kosteudenpidätyskyky taas pitää maaperää eloisana ja tehostaa mikrobitoimintaa. Koska biohiili kuohkeuttaa maaperää ja kykenee pidättämään vettä jopa viisinkertaisesti massaansa nähden, auttaa se pitämään maaperän kuivuutta loitolla edistäen näin maaperän kasvutoimintaa. Biohiilen on arvioitu pysyvän maaperässä hajoamatta ainakin 300 vuotta, parhaimmillaan jopa tuhansia vuosia, eli sillä on hyvin pysyvä rakenne. (Biolan Oy; Elo 2020a; Hyötykasviyhdistys ry 2023.)

Biohiili on merkityksellinen materiaali maanparannuksen kannalta kaikilla maalajeilla, etenkin karkeilla kivennäismailla. Sillä on kuitenkin myös monia muita, lähes 60 eri tunnistettua käyttökohdetta. Biohiiltä on perinteisesti hyötykäytetty veden suodatuksessa,

kompostoinnissa ja sanitaatiossa. Nykyään käyttökohteita on kuitenkin yhä enemmän niin rakennusten eristyksissä, vaatteiden ja ruokapakkausten materiaalina kuin ilmanpuhdistuksessa. (Schmidt & Wilson 2014.) Elon (2020c) mukaan esimerkiksi jätevedenpuhdistamojen lietteiden biokaasuhyödyntämisen yhteydessä syntyy kuivajaetta, joka sisältää haitallisia aineita kuten hormoneja, lääkkeitä ja muoveja. Tästä syystä kuivajakeen hyödyntäminen esimerkiksi lannoitekäytössä on ongelmallista. Tätä kuivajaetta voidaan kuitenkin pyrolysoida, jolloin näitä haitallisia aineita hajoaa, ja biohiiltä voidaan tämän jälkeen hyödyntää.

Biohiilen ominaisuuksiin ja siten käyttötarkoituksiin vaikuttavat raaka-aineen ja tuotantoteknologian ominaisuudet. Raaka-aineen ominaisuuksista etenkin kosteus, partikkelikoko, koostumus ja huokoskoko määrittävät biohiilen ominaisuuksia. Lisäksi pyrolyysisyötteen esikäsittelyllä, kuten kuivauksella, aktivoinnilla ja pelletöinnillä, on merkitystä. Pyrolyysin yhteydessä voidaan aktivoida biohiiltä lisäämällä siihen erilaisia ravinteita, säätämällä pH:ta tai lisäämällä metalleja. (Basu 2013, 158–160; Elo 2020a.) Kuvassa 2 nähdään LAB-ammattikorkeakoulun pyrolyysireaktorista saatua biohiiltä.



Kuva 2. Pyrolyysireaktorista saatua biohiiltä (Henttonen 2021a)

### 2.3 Pyrolyysiöljy

Pyrolyysistä saatava pyrolyysiöljy on tummaa, usein tervamaista, vahvan hajuista, juoksevaa ainetta. Sitä voidaan myös kutsua bioöljyksi, sillä bioöljyksi voidaan luokitella mikä vaan polttoneste, joka on johdettu hiljattain eläneestä organismista, kuten kasveista ja niiden jäämistä, tai esimerkiksi eläinuutoksista. Bioöljyn tyypillinen kemiallinen koostumus on esitetty kuviossa 3. Pyrolyysiöljyn koostumukseen vaikuttaa käytettävä raaka-aine sekä pyrolyysiprosessin ominaisuudet. Se sisältää tyypillisesti paljon vettä, happea, fenolisia yhdisteitä, tervaa ja raskaita hiilivetyjä. Vettä voi olla jopa 30 %, mikä tekee sen jatkokäytöstä haastavampaa kuin esimerkiksi maaöljypohjaisten öljyjen, joissa ei ole vettä juurikaan. Pyrolyysiöljy eroaakin merkittävästi ominaisuuksiltaan maaöljyn jatkojalosteista. Pyrolyysiöljy on maaöljystä jalostettuja öljyjä sekä vettä tiheämpää, ja sillä on taipumus muuttua ominaisuuksiltaan varastoitaessa. Mohanin ym. (2006) mukaan sen viskositeetti kasvaa ja haihtuminen vähenee, ja faasimuutoksia voi ilmetä polymerisaation, kondensaation, esteröitymisen ja eetteröitymisen takia. Lisäksi bioperäinen öljy ei sekoitu maaöljyn jatkojalosteisiin kovin hyvin. Sillä on alhainen lämpöarvo, lähes puolet tavanomaisiin nestemäisiin polttoaineisiin verraten, mutta toisaalta sillä on samankaltaiset leimahdus- ja jähmettymispisteet. (Basu 2013, 151–152, 380–382.)

Pyrolyysiöljy on merkityksellinen tuote maailman kierrätystavoitteiden, kiertotalouden, biotalouden sekä ympäristönsuojelun näkökulmasta. Sitä voidaan valjastaa esimerkiksi jätteen kierrätyksen yhteyteen, sillä monia eri jätteitä voidaan pyrolysoida. Tällaisilla integroiduilla laitoksilla voidaan parantaa resurssi- ja energiatehokkuutta. Lisäksi jätteenkäsittelyn aiheuttamat ympäristövaikutukset voivat pienentyä. Pyrolyysiöljyä voidaan käyttää esimerkiksi energianlähteenä tai lähtöaineena kemikaaliteollisuudessa. Sitä onkin kaavailtu lupaavaksi vihreän kemian biokemikaalien ja uusiutuvien yhdisteiden raaka-aineeksi, sekä potentiaalliseksi kilpailijaksi maaöljylle. Moni yritys, kuten esimerkiksi Ensyn Corporation ja Chevron Corporation, sekä suomalaiset Green Fuel Nordic Oy ja Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy ovat tutkineet erilaisten bioöljyjen sovellutuksia niin energian tuotannossa, kuin myös esimerkiksi ruoka-aromien ja mausteiden tuotannossa. Pyrolyysiöljy voi toimia raaka-aineena muun muassa hartsien, lannoitteiden, liimojen, säilöntäaineiden, etikkahapon ja säilöntäaineiden tuotannossa. Haasteina sen käytölle ovat kuitenkin edelleen tutkimuksen ja tuotantolaitosten vähyyys sekä jalostusmenetelmien korkeat hinnat. (Basu 2013, 384; Machado ym. 2022.) Pyrolyysiöljy on sellaisenaan perinteisten polttoaineiden korvaajana haasteellinen sen korkean happipitoisuuden, suuren viskositeetin, epästabiliuden ja korkean kiintoainepitoisuuden takia (Bridgwater 2011, Mankosen 2014, 24 mukaan).

<b>Bioöljyn koostumus</b>		
<b>Pääryhmä</b>	<b>Yhdisteet</b>	<b>Massa (%)</b>
Vesi		20–30
Ligniinijäänteet	Liukenematon pyrolyyttinen ligniini	15–30
Aldehydit	Formaldehydi, asetaldehydi, hydroksi-asetaldehydi, glyoksaali, metyyli glyoksaali	10–20
Karboksyylihapot	muurahais-, etikka-, propioni-, butyyri-, pentaani-, heksaani- ja glykolihapot	10–15
Hiihihydraatit	sellobiosaani, $\alpha$ -D-levoglukosaani, oligosakkaridit, 1.6-anhydroglukofuranoosi	5–10
Fenolit	Fenolit, kresolit, guajakolit, syringolit	2–5
Furfuraalit		1–4
Alkoholit	Metanoli, etanoli	2–5
Ketonit	Asetoli (1-hydroksi-2-propanoni), syklopentanoni	1–5

Kuvio 3. Bioöljyn tyypillinen koostumus (mukailtu Basu 2013, 381)

### 3 Biohiileen liittyvät standardit, lainsäädäntö ja sertifikaatit

#### 3.1 Standardit SFS-EN 17503 ja SFS-ISO 18287

PAH-analytiikan menetelmäkehitystyö aloitettiin perehtymällä Suomen Standardisoimisliiton standardeihin. Standardit toimivat yleisesti hyvänä pohjana analyttiseen menetelmäkehitykseen, sillä ne sisältävät usein tietoa muun muassa tutkittavista yhdisteistä ja niiden ominaisuuksista, esikäsittelymenetelmistä, laboratoriovälineistä sekä tuloksien laskennasta (Pulkkinen 2023).

Biohiilen analysointiin valikoitui eurooppalainen standardi SFS-EN 17503, joka on nimeltään ”*Soil, sludge, treated biowaste and waste. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC)*”. Kyseinen standardi on viimeisin PAH-analytiikkaa käsittelevä standardi, johon on koottu yhteen useita aiempia käytössä olleita standardeja eri näytematriiseille. Täten standardi katsottiin soveltuvan hyvin biohiilen PAH-analytiikan kehittämiseen. Näytematriiseille osoitetut uuttomenetelmät oli osoitettu näytematriisien kuivuusasteen ja alkuperän perusteella. Koska biohiili on erittäin kuivaa, valittiin esikäsittelymenetelmäksi LLE-uutto.

Yksi standardissa SFS-EN 17503 mainituista aiemmista standardeista oli SFS-ISO 18287, joka on nimeltään ”*Soil quality. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)*”. Tätä vanhemmaa standardia on hyödynnetty laajasti kiinteän maa-aineksen PAH-analytiikassa Suomessa, ja se onkin yhä Suomen lainsäädännön vaatima esimerkiksi MARA- ja PIMA-asetuksissa.

#### 3.2 EU:n lannoitelainsäädäntö

Biohiilen hyödyntämiselle on asetettu käyttökohteiden mukaan erilaisia kriteerejä eurooppalaisessa lainsäädännössä. Koska biohiili on hyvin käyttökelpoinen lannoite jo itsessään, mutta myös lupaava ainesosa lannoitevalmisteissa ja kasvualustoissa, tulee siihen soveltaa Euroopan Unionin ja Suomen lannoitelainsäädäntöjä. (Bioenergia 2022; SYKE 2022, 28.) Biohiili on saanut 16.7.2022 alkaen EU:n lannoitelainsäädännössä statuksen turvallisena lannoitevalmisteissa hyödynnettävänä materiaalina. Tämän ansiosta CE-merkityt lannoitevalmisteet voivat sisältää jatkossa biohiiltä. Lannoitevalmisteasetus (1009/2019, I luku 3 artikla, III luku 19 artikla, Liite II osa) antaa EU-lannoitevalmisteille laatuksiterit ja sallitut syötteen, kriteerit raaka-aineiden jätestatusten poistumiselle sekä takaa lannoitteiden vapaan liikkuvuuden EU-alueilla. Asetuksessa puhutaan yleisesti pyrolyysi- ja

kaasutusmateriaaleista, jotka käytännössä tarkoittavat lannoitteiden osalta biohiiltä. (Bioenergia ry 2022; SYKE 2022, 3, 7; Ruokavirasto 2023a.)

Biohiilen sisältämille haitta-aineille asetetut raja-arvot ovat keskeisiä biohiilen turvallisuuden takaamiseksi. Lannoitevalmisteasetus (1009/2019, Liite II osa) määrittelee biohiilen suurimmaksi sallituksi 16 PAH-yhdisteen summapitoisuudeksi 6 mg/kg kuiva-ainetta kohti. Lisäksi määritellään muitakin yhdisteitä, kuten PCDD/F-yhdisteet ja ei-dioksiinin kaltaiset PDB:t. Biohiiltä sisältävä EU-lannoitevalmiste saa sisältää enintään 30 g klooria, sekä 2 mg talliumia kuiva-ainekiloa kohti, jos valmisteeseen on lisätty pyrolyysiprosessissa käytettäviä lisäaineita yli 5 % syötemateriaalin tuoreen aineksen massaa kohti. Lisäksi vedyn ja orgaanisen hiilen suhde on oltava biohiilessä alle 0,7.

### 3.3 Kansallinen lannoitelainsäädäntö

Lannoitelaki (711/2022) määrittelee ehdot lannoitevalmisteiden ja niiden ainesosien valmistukselle, markkinoille saattamiselle, käytölle, varastoinnille, kuljetukselle, tuonnille ja viennille. Lannoitelain (711/2022, 2 luku 5 §) mukaan *lannoitevalmiste ei saa sisältää sellaisia määriä haitallisia aineita, yhdisteitä tai eliöitä, että sen käyttöohjeiden mukaisesta käytöstä voi aiheutua vaaraa ihmisten tai eläinten terveydelle tai turvallisuudelle, kasvien terveydelle taikka ympäristölle*. Lisäksi lannoitevalmisteiden tulee täyttää joko lannoitelain (711/2022) tai EU:n lannoitevalmisteasetuksen (1009/2019) mukaiset vaatimukset. Koska biohiili voi sisältää haitallisia PAH-yhdisteitä, on huomioitava biohiiltä valmistettaessa, ettei sen käytöstä koidu riskejä kuluttajille, eikä haittaa ympäristölle. Lannoitteita voidaan tuottaa ja myydä noudattamalla kansallista lainsäädäntöä, joka voi asettaa erilaisia vaatimuksia tuotteelle. On huomioitava kuitenkin, ettei kansallisen lainsäädännön mukaiselle tuotteelle voi saada CE-merkintää, jos se ei täytä EU:n lannoitevalmisteasetuksen (1009/2019) vaatimuksia. (Ruokavirasto 2023a.)

Ennen lannoitelain (711/2022) voimaantuloa sovellettiin lannoitevalmistelakia (539/2006), jonka mukaisia Eviran ylläpitämiä lannoitevalmisteiden tyyppinimiä ei enää sovelleta uudessa lannoitelaisissa. Jatkossa Ruokavirasto hyväksyy lannoitevalmisteiden valmistuksessa käytettävät ainesosat. Uuden lain tavoitteena oli muun muassa yhdenmukaistaa lannoitevalmisteiden tuotenimiä EU:n lainsäädännön kanssa ja sujuvoittaa uusien materiaalien käyttöönottoa. Vanhoja tyyppinimiä voi kuitenkin käyttää valmistettaessa lannoitevalmisteita 31.12.2023 saakka, ja aiemman lannoitevalmistelain soveltamisaikana vireille tulleet asiat käsitellään sen mukaisesti. Biohiili kuuluu nykyään kyseiseen tyyppinimiluetteloon nimellä ”kasvuperäinen kasvuvalustahiili”. Vaikka uusi laki onkin jo otettu käyttöön, esimerkiksi lannoitekäytön osalta biohiileen sovelletaan maa- ja metsätalousministeriön asetusta lannoitevalmisteista 24/11. Maa- ja metsätalousministeriö valmistelee kuitenkin parhaillaan

asetuksia, joilla säädetään yksityiskohtaisemmin lannoitevalmisteiden valmistus- ja laatu-kriteereistä, toiminnan järjestämisestä sekä tiedoista mitä lannoitevalmisteista tulee antaa. (Valtioneuvosto 2022; Ruokavirasto 2023b.)

### 3.4 Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11

Lannoitelaisissa (711/2022, 2 luku 7 §) viitataan maa- ja metsätalousministeriön asetukseen, jossa säädetään erikseen tarkemmista säännöksistä liittyen kansallisten lannoitevalmisteiden tuoteluokkien laatuvaatimukseen, ainesosaluokkiin sekä laatu- ja käsittelyvaatimukseen, sekä lannoitevalmisteiden ja lannan käytöstä. Viimeisin tällainen asetus on maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11.

Tällä hetkellä Suomessa voidaan tuottaa biohiiltä kasvualusta- ja maanparannustarkoitukseen ainoastaan kasviperäisestä biomassasta. Kunnes toisin säädetään, biohiilen tuoteselosteessa on ilmoitettava kokonaisfosfori ja kokonaiskalium, vesiliukoinen fosfori ja kalium, sähkönjohtavuus, pH, kosteus, tuhkapitoisuus, haitallisten metallien pitoisuudet, hiiltämislämpötila ja viipymä, sekä raaka-aineet ja niiden alkuperä (Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11). Asetuksessa (24/11) ei mainita PAH-yhdisteitä, vaan niiden osalta tulee soveltaa esimerkiksi maanparannus- tai rakennusasioissa PIMA-tai MARA-asetusta (Riikonen 2019, 14).

### 3.5 REACH- ja CLP-asetukset

Koska biohiilen raaka-aineen kemiallinen koostumus muuttuu pyrolyysireaktiossa, kuuluu valmis biohiili REACH-asetuksen piiriin. Jos biohiiltä tuotetaan EU/ETA-alueelle tai sitä maahantuodaan EU/ETA-alueen ulkopuolelta yli tonnin verran vuodessa, tulee yrityksen rekisteröidä aine REACH-IT-tietojärjestelmään. (ECHA 2023; Tukes a.)

Biohiili luokitellaan kemikaaliksi CLP-asetuksen perusteella. Jos biohiiltä halutaan myydä tai maahantuoda EU-markkinoille, tulee biohiili luokitella, merkitä ja pakata CLP-asetuksen säännösten mukaisesti. Tukes toimii CLP-asetuksen viranomaisena ja antaa muun muassa neuvontaa ja ehdotuksia luokituksille ja merkinnöille. (Tukes b.)

### 3.6 Ympäristönsuojelulaki 527/2014

Ympäristönsuojelulaki (527/2014) toimii yleisenä lakina ympäristön pilaantumisen, päästöjen ja vaarojen ehkäisemiseksi, sekä luonnonvarojen kestäväen käytön edistämiseksi. Toiminnanharjoittajalla on selvilläolovelvollisuus, eli hänen tulee olla tietoinen toimintansa ympäristövaikutuksista ja sen mahdollisesti aiheuttamista ympäristöriskeistä ja haitallisista vaikutuksista, sekä niiden hallinnasta. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 1 §, 6 §.)

Pilaantumisen torjuntavelvollisuudesta sanotaan, että jos toiminnasta aiheutuu ympäristön pilaantumista, joka on omiaan aiheuttamaan haittaa terveydelle tai luonnolle, luonnonvarojen käytölle, ympäristön yleiselle viihtyisyydelle, omaisuudelle tai muuhun rinnastettavaan yleiseen tai yksityiseen etuun, on toiminnanharjoittajan korjattava tilanne viipymättä ja rajoitettava mahdollisten jo tapahtuneiden vahinkojen lisääntymistä. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 14 §.) Mahdollisessa ympäristön pilaantumistilanteessa on toiminnanharjoittaja velvollinen puhdistamaan pilaantunut alue ympäristönsuojelulain (527/2014, 133 §) mukaisesti.

### 3.7 Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007

Biohiiltä käytettäessä tulee soveltaa erilaisten haitta-aineiden arviointiin soveltuvia lakeja, sillä biohiilen PAH-yhdisteille ei ole olemassa yhtä selkeää säännöstöä. Yleisesti biohiilen haitta-aineille voidaan soveltaa liukoisuus- ja pitoisuusrajoja, jotka on asetettu esimerkiksi valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuudesta ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007).

Valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuudesta ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007) on annettu kynnsarvot, sekä ohjearvot, jotka on vielä jaettu alempaan ja ylempään ohjearvoon. Kynnsarvo kuvaa yleisesti alinta pitoisuutta, jolloin pilaantuneisuus ja puhdistustarve on arvioitava. Ohjearvot kuvaavat suurimpia pitoisuuksia, jotka ovat yleisesti hyväksytyjä. Ylempää ohjearvoa sovelletaan, mikäli aluetta käytetään *teollisuus-, varasto- tai liikennealueena taikka muuna vastaavana alueena*. Alemmaa ohjearvoa sovelletaan muilla kuin ylempään ohjearvon alueilla. (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuudesta ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007, 3–4 §, Liite.) Näin ollen biohiilen PAH-yhdisteisiin voitaisiin tämän asetuksen nojalla soveltaa esimerkiksi katupuiden kasvu- alustoissa, kaatopaikoilla tai maisemoinnissa ylempää ohjearvoa 100 mg/kg, kun taas vastaavasti alemmaa ohjearvoa 30 mg/kg esimerkiksi maanparannusaineissa, jotka ovat kosketuksissa ruokaan. PAH-yhdisteille on annettu ohjearvot EPA:n määrittelemälle 16 PAH-yhdisteen summalle, sekä vielä erikseen seitsemälle yksittäiselle yhdisteelle (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuudesta ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007, Liite).

### 3.8 Jätelaki 646/2011

Käytetty biohiili ylös kaivettuna maaperästä, tai esimerkiksi hulevesisuodatuksen jälkeen, voi olla lakiteknisesti jätettä (Jätelaki 646/2011, 5 §). Tällöin on sovellettava jätelakia (646/2011, 8 §), jossa säädetään yleisestä etusijajärjestyksestä seuraavaa:

*Ensisijaisesti on vähennettävä syntyvän jätteen määrää ja haitallisuutta. Jos jätettä kuitenkin syntyy, jätteen haltijan on ensisijaisesti valmistettava jäte uudelleenkäyttöä varten tai toissijaisesti kierrätettävä se. Jos kierrätys ei ole mahdollista, jätteen haltijan on hyödynnettävä jäte muulla tavoin, mukaan lukien hyödyntäminen energiana. Jos hyödyntäminen ei ole mahdollista, jäte on loppukäsiteltävä.*

Koska biohiili ei käytännössä kulu käytössä, ja sen moniin hyviin ominaisuuksiin kuuluu muun muassa hiilensidonta ja haitta-aineiden adsorbointi, on sitä tarkoituksenmukaista kierrättää ja uusiokäyttää. Biohiili voidaan ajatella suodatuskäytön jälkeen kuitenkin jätteenä, vaikka tuote olisi edelleen käyttökelpoinen muihin tarkoituksiin, kuten viherrakentamiseen, kaatopaikalle tai maisemointiin. Jos käytetyn biohiilen on osoitettu sisältävän maanparannuksen kannalta haitallisia aineita, voidaan sitä esimerkiksi hygienisoinnin myötä jälleen hyödyntää. (Heikkinen 2021, 72.) End-of-Waste- tai EoW-päätös mahdollistaa jätestatuksesta luopumisen. Sen kriteereitä ovat, että jäte on käynyt läpi hyödyntämistoimen, sillä on yleinen käyttötarkoitus, sillä on markkinat tai kysyntää, sillä on käyttötarkoituksensa mukaiset tekniset vaatimukset ja on verrattavissa vastaavanlaisiin tuotteisiin ja sen käyttö ei aiheuta vaaraa eikä haittaa ympäristölle tai terveydelle. Kun materiaali on lakannut olemasta jätettä, sovelletaan siihen jälleen tuotevalvonnan asianomaisia viranomaisia, kuten Tukes ja Ruokavirasto. Lisäksi materiaalia koskee jälleen REACH- ja CLP-asetukset, ja tuotteiden vientiä ja tuontia valvoo Tulli. Jos jätestatuksen omaavaa biohiiltä aiotaan hyödyntää lannoitekäytössä, voidaan uudelleenhyödyntämistä ja käsittelyvaatimuksia arvioitaessa soveltaa POP-asetusta (1021/2019). (Ympäristöministeriö 2019, 4, 9; SYKE 2022, 28.)

### 3.9 Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017

Jos biohiiltä sisältävää maa-ainesta kaivetaan ylös ja hyödynnetään esimerkiksi maanrakentamisessa, tulee soveltaa valtioneuvoston asetusta eräiden jätteiden hyödyntämisestä maanrakentamisessa (843/2017). MARA-asetuksen (843/2017, 1 §) mukaan jätteitä voidaan hyödyntää ilman ympäristönsuojelulaissa (527/2014, 27–28 §) määriteltyä ympäristölupaa. Edellytykset maa-aineksen käytölle on alle 30 mg/kg pitoisuus kuiva-ainetta kohti 16 PAH-yhdisteen summalle, ja 5 mg/kg pitoisuus naftaleenia kuiva-ainetta kohti. Oletettavasti liuennut orgaaninen hiili (DOC) tulee määrittää liukoisuustestillä, jonka L/S-suhde on 10 l/kg. Lisäksi on huomioitava suurin sallittu kerrospaksuus erilaisille rakennettaville rakenteille. (Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa, Liite 2 Taulukko 1.)

### 3.10 Sertifikaatit

Biohiillelle on luotu useita vapaaehtoisia sertifiointiohjelmia, jotka kertovat niiden laadusta, alkuperästä, tuotantotavoista ja lopputuotteen haitta-aineiden raja-arvoista. Biohiilen ominaisuudet ja sen tuotannon ekologiset jalanjäljet vaihtelevat suuresti pyrolyysin tuotantoparametrien ja raaka-aineiden ominaisuuksien mukaan. Koska biohiillelle ei ole olemassa yhtä selkeää laatujärjestelmää, biohiilitutkijat ja -tuottajat ovat perustaneet erilaisia sertifiointiohjelmia, jotka perustuvat viimeisimpään tutkittuun tietoon ja teknologioihin. Näiden sertifikaattien avulla saadaan tuotettua luotettavia ja ympäristöystävällisiä biohiilituotteita. On myös tarkoituksenmukaista, että sertifikaateilla edistetään biohiilitoiminnan kestävyttä. Kriteerit kestäväälle toiminnalle kuitenkin vaihtelevat eri sertifikaateissa. Näitä voi olla esimerkiksi puiden kasvatustavat, muiden pyrolyysituotteiden ja lämmön talteenotto sekä biohiilen polttamiskielto. Lisäksi erilaiset lait antavat haitta-aineille, kuten PAH-yhdisteille, eriäviä raja-arvoja, ja tässäkin on vaihtelua sertifikaattien välillä. (Bioenergia 2022; EBC 2023.) Taulukossa 1 on havainnollistettu eri lakien, asetusten ja sertifikaattien raja-arvoja 16 PAH-yhdisteen summapitoisuudelle.

Laki tai sertifikaatti	Raja-arvot 16 PAH-yhdisteen summapitoisuudelle (mg/kg kuiva-ainetta kohti)
Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007	Ylempi ohjearvo: 100 Alempi ohjearvo: 30
European Biochar Certificate (EBC)	6 ± 2,4
The Biochar Standard of the International Biochar Initiative (IBI-BS)	6–300
Biochar Quality Mandate (BQM)	<20

Taulukko 1. Eri lakien ja sertifikaattien määrittelemiä raja-arvoja PAH-yhdisteille

Biohiillelle on myös olemassa hiilinielusertificaatteja, jotka toimivat niin sanottujen hiilikrediittien avulla. Yksi tonni CO<sub>2</sub>e:n suuruista hiilen poistoa ilmakehästä vastaa 1 hiilikrediittiä. Hiilinielusertificaatteja ovat Bioenergian (2022) mukaan esimerkiksi:

- EBC: C-sink

- *Compensate: Biochar Project Criteria*
- *Puro.earth: Biochar Methodology*
- *Verra, Verified Carbon Standard (VCS).*

Suomalaisen biohiilitoiminnan kannalta olennaisin sertifiointijärjestelmä on EBC. Se on vapaaehtoinen Euroopan laajuinen sertifiointijärjestelmä, jota ylläpitää sveitsiläinen Ithaka Institute. Se määrittelee biohiilen tuottajille tärkeimmät vaiheet, menetelmät ja kynnyksarvot, joiden perusteella EBC-sertifikaattia voidaan hakea. EBC sanelee tarkkoja kriteereitä liitetyn tuotantoparametreihin, näytteenottoon ja näytteiden säilytykseen, biohiilen raaka-aineeseen, pyrolyysin sivutuotteiden hyödyntämiseen, biohiilen ominaisuuksiin sekä terveyteen ja turvallisuuteen. EBC korostaa, että toiminta on oltava kestävä, ympäristöystävällistä ja eettistä. Sertifikaatti vaatii jopa allekirjoituksen sertifiointia hakevan yrityksen työntekijöiltä, että heitä on tiedotettu työpaikan mahdollisista vaaratekijöistä ja että heillä on käytössään riittävät suojavarusteet. Raaka-aineen hankinnallekin on määritelty erilaisia kriteerejä. Muutamit maat, kuten Itävalta, Ruotsi ja Unkari, hyväksyvät biohiilen käytön, kunhan EBC-sertifiointia on käytetty. EBC-sertifiointissa on määritetty biohiilen 16 PAH-yhdisteen summalle enimmäispitoisuudeksi  $6 \pm 2,4$  mg/kg. (EBC 2023, 4–7, 12, 15.)

Muita merkittäviä sertifiointiohjelmia ovat IBI ja BQM. IBI, eli International Biochar Initiative, on EBC:stä poiketen kansainvälinen ja toimii esimerkiksi Yhdysvaltojen ja Kanadan sertifiointijärjestelmänä. IBI on keskittynyt biohiilen sertifiointiin ainoastaan maaperäkäyttöön. Se antaa EBC:n tavoin tarkkoja määryksiä raaka-aineen ominaisuuksille ja alkuperälle, pyrolyysiprosessille, biohiilen näytteenotoille, laboratoriomääryyksille ja ilmoitettaville ainesosille ja haitta-aineille. Sen PAH-yhdisteiden raja-arvot tosin poikkeavat merkittävästi EBC:stä, ollen 6–300 mg/kg 16 PAH-yhdisteen summapitoisuudelle. (IBI 2015, 7, 15.)

BQM, eli Biochar Quality Mandate, on englantilainen sertifiointiohjelma, ja sen omistaa British Biochar Foundation (BBF). Se on myös keskittynyt ainoastaan biohiilen maaperäkäyttöön, ja lähinnä oman maansa markkinoille. BQM:n sertifiointiohjelman erityisenä tarkoituksena on

- antaa määryksillään takeet turvallisuudesta ja laadukkaasta biohiilestä
- avustaa EoW-kriteerien soveltamisessa biohiilen suhteen
- kehittää yleisesti maansa biohiilituotantoa
- tuoda yleistä perspektiiviä biohiilen ostajille biohiilen laatuksymyksissä
- suojella ihmisten terveyttä ja turvallisuutta ympäristöhaitoilta. (Shackley ym. 2014, 6–7.)

BQM vaatii muidenkin sertifiointiohjelmien tavoin raaka-aineen alkuperätietoja muun muassa eettisyyden ja vastuun perusteella. Se antaa myös tarkkoja määreitä raaka-aineen ja lopputuotteen säilytykseen, käsittelyyn ja käyttöön (Shackley ym. 2014, 40). BQM korostaa luonnollisesti muidenkin sertifiointiohjelmien tavoin haitta-aineiden ja laadukkaan biohiilen korrelaatiota, ja asettaa esimerkiksi 16 PAH-yhdisteen summapitoisuuden raja-arvoksi 20 mg/kg. (Shackley ym. 2014, 2, 22.)

Eri sertifiointiohjelmat hyödyntävät erilaisia standardeja esimerkiksi laboratorioanalyysissä. Siinä missä EBC hyödyntää tällä hetkellä eurooppalaisia standardeja PAH-analytiikassaan (DIN EN 17503), IBI hyödyntää EPA:n omaa menetelmää US EPA 8270 (IBI 2015, 15; EBC 2023, 54.) Toistaiseksi odotetaan tietoa siitä, mitä standardeja ja analyysimenetelmiä esimerkiksi EU:n ja Suomen lannoitelainsäädännöt tulevat vaatimaan (Riikonen 2019, 15).

## 4 PAH-yhdisteet

### 4.1 PAH-yhdisteiden ominaisuuksia

PAH-yhdisteet, eli polysykliset aromaattiset hiilivedyt, ovat tasomaisia hiilivety-yhdisteitä, jotka koostuvat toisiinsa eri tavoin yhdistyneistä aromaattisista renkaista. Ne ovat pääosin rasvaliukoisia ja heikosti haihtuvia, mutta kevyimmän molekyylipainon ja höyrynpaineen omaavat PAH-yhdisteet, kuten naftaleeni ja asenafteeni, ovat herkästi haihtuvia. PAH-yhdisteet ovat ihmiselle, ympäristölle ja vesieliöille haitallisia. Ihmisen terveydelle ne ovat haitallisia erityisesti niiden karsinogeenisuuden ja mutageenisuuden vuoksi. Ihminen altistuu PAH-yhdisteille niiden kemikaaliluonteen vuoksi niin hengityksen, ruoansulatuksen kuin ihokontaktinkin välityksellä. (Bandeira & Meneses 2013, VII-VIII, 5–7; Työterveyslaitos 2010, 4.)

PAH-yhdisteet kuuluvat niin sanottuihin POP-yhdisteisiin (Persistent Organic Pollutants), jotka ovat kansainvälisesti rajoitettuja, helposti kaukokulkeutuvia ympäristömyrkkyjä. Ne syntyvät usein muiden kemikaalien epäpuhtauksina tai epätäydellisen palamisen yhteydessä esimerkiksi teollisuudessa. POP-yhdisteet aiheuttavat ihmisille, ympäristölle ja etenkin vesieliöille haittaa jo pieninä pitoisuuksina. Ne ovat tyypillisesti hyvin rasvaliukoisia ja adsorboituvat pölyhiukkasiin kulkeutuen laajasti ilmapvirtausten mukana, jopa Maan napaluille saakka. (EPA 2023.)

PAH-yhdisteitä syntyy luontaisesti esimerkiksi tulivuoren purkauksissa ja metsäpaloissa, mutta myös ihmistoiminnan seurauksena. Liikenne ja teollisuus ovat suurimmat PAH-päästöjen aiheuttajat, mutta tupakansavu on kuitenkin ihmisille merkittävin PAH-yhdisteiden päästölähde. Ihmisperäisesti PAH-yhdisteitä syntyy orgaanisen materiaalin epätäydellisessä palamisessa polttomootoreissa, puun poltossa, jätteenpoltossa, tupakoinnissa ja asfaltin tuotannossa. Lisäksi niitä voi muodostua elintarvikkeisiin niiden valmistusvaiheessa grillauksen, savustuksen, kuivauksen tai paahtamisen yhteydessä. (Bandeira & Meneses 2013, 5–7.) Pyrolyysissä PAH-yhdisteitä syntyy muun muassa ksylaanin, selluloosan, ligniinin ja tärkkelysten hajoamisen seurauksena (Zhou ym. 2015). Standardin SFS-EN 17503 (2022, 8) mukaan PAH-yhdisteet adsorboituvat muoviastioihin ja hajoavat valon vaikutuksesta. Tätä yhdistelmää tulisi siis välttää analytiikan kaikissa vaiheissa ja etenkin näytteen säilytyksessä, jotta analyysin lopputulos olisi mahdollisimman edustava.

PAH-yhdisteiden pitoisuuden tunteminen biohiilessä ennen sen käyttöä on oleellista edellä mainittujen haittavaikutusten vuoksi. Kun biohiiltä laitetaan maaperään, voi PAH-yhdisteet levitä ympäristöön aiheuttaen näin terveysriskin ihmisille. Koska biohiiltä käytetään etenkin maanparannukseen ja lannoitteena, on tällä erittäin suuri merkitys, sillä PAH-yhdisteet

voivat sitoutua myös viljeltyyn ruokaan. Biohiiltä valmistettaessa tuleekin optimoida pyrolysointitekniikka sekä syötemateriaali niin, että PAH-yhdisteitä syntyisi mahdollisimman vähän. (Wang ym. 2019; Alharbi ym. 2023.) Lisätutkimuksia PAH-yhdisteiden biosaatavuuteen tarvitaan, jotta voidaan luotettavasti arvioida biohiilen turvallisuutta. Toistaiseksi biohiilen 16 PAH-yhdisteen kokonaispitoisuuden raja-arvot ovat kuitenkin keskeisessä asemassa turvallisuuden arvioinnissa. (Riikonen 2019, 16.)

#### 4.2 EPA:n määrittelemät 16 PAH-yhdistettä

Biohiilen ja pyrolyysiöljyn PAH-analytiikassa hyödynnettiin kaupallista standardiliuosta, joka sisälsi 16 eri PAH-yhdistettä. Nämä yhdisteet on valikoitu liuokseen edustamaan kollektiivisesti erilaisten PAH-yhdisteiden olemassaoloa, eroten keskenään esimerkiksi molekyylipainonsa perusteella. Nämä 16 PAH-yhdistettä ovat naftaleeni, asenaftyleeni, asenafteeni, fluoreeni, fenantreeni, antraseeni, fluoranteeni, pyreeni, bentso[a]antraseeni, kryseeni, bentso[b]fluoranteeni, bentso[k]fluoranteeni, bentso[a]pyreeni, dibentso[a,h]antraseeni, bentso[g,h,i]peryleeni ja indeno[1,2,3-cd]pyreeni. (SFS-EN 17503 2022, 5.)

EU:n ja Suomen lainsäädännöt hyödyntävät tätä 16 PAH-yhdisteen summaa muun muassa MARA-asetuksessa, PIMA-asetuksessa ja EU:n lannoitevalmisteasetuksessa. Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluvirasto EPA julkaisi tämän summan vuonna 1976 käytettäväksi yleisesti PAH-analytiikassa. Priorisointi perustui pääasiassa sen aikaiseen analytiikan taito- ja resurssitasoon, tietoisuuteen PAH-yhdisteiden jakautumisesta ympäristössä ja niiden haitallisuuteen sekä 16 PAH-yhdisteen summan sujuvaan analyysitekniiseen käytettävyyteen. Analyyttisten menetelmien kehityttyä tätä priorisointia on kritisoitu, sillä nykyään tunnetaan vieläkin haitallisempia PAH-yhdisteitä. 16 PAH-yhdisteen summapitoisuutta käytetään kuitenkin edelleen, koska listan päivittäminen ei toisi todennäköisesti merkittävää lisäarvoa ympäristöanalytiikalle tai terveydensuojelulle. Erilaisia summia kuitenkin sovelletaan, kuten esimerkiksi elintarvikkeissa 4 PAH-yhdisteen summaa. (Andersson & Achten 2015; Riikonen 2019, 14; Ruokavirasto 2023c.)

## 5 GC-MS-menetelmä

### 5.1 Kromatografian periaate

Kromatografia on fysikaalinen erotusmenetelmä, jolla voidaan erotella näyte komponenteiksi niiden tunnistamista ja analyyttien pitoisuuksien määrittämistä varten. Komponenttien erottuminen tapahtuu kromatografiakolonnissa tai -levyllä, jossa vuorovaikuttavat keskenään kaksi toisiinsa liukenematonta faasia, stationääri- ja liikkuva faasi. Stationäärifaasi voi olla kiinteää tai nestemäistä ainetta, ja liikkuva faasi joko nestettä tai kaasua. Kromatografia jaetaan liikkuvan faasin perusteella yleisesti joko kaasu- tai nestekromatografiaan. (Jaarinen & Niiranen 2005, 140.)

Keskeistä kromatografiassa on näytemolekyylien vaihteleva tasapaino kahden eri faasin välillä. Ensin näyte lisätään liikkuvaan faasiin, jonka jälkeen sen molekyylit kulkevat stationäärifaasia sisältävässä levyssä tai kolonnissa. Aika-ajoin molekyylit tarttuvat stationäärifaasiin, jolloin yhdisteet erottuvat toisistaan. Stationäärifaasiin voimakkaasti sitoutuvat yhdisteet liikkuvat samassa ajassa hitaammin kuin heikosti sitoutuvat yhdisteet. Yhdisteet siis kulkevat keskenään eri nopeuksilla, mikä mahdollistaa lopuksi eri yhdisteiden tunnistamisen yleisesti tunnettujen retentioaikojen avulla. (Halonen & Penttilä 2004, 100; Jaarinen & Niiranen 2005, 140.)

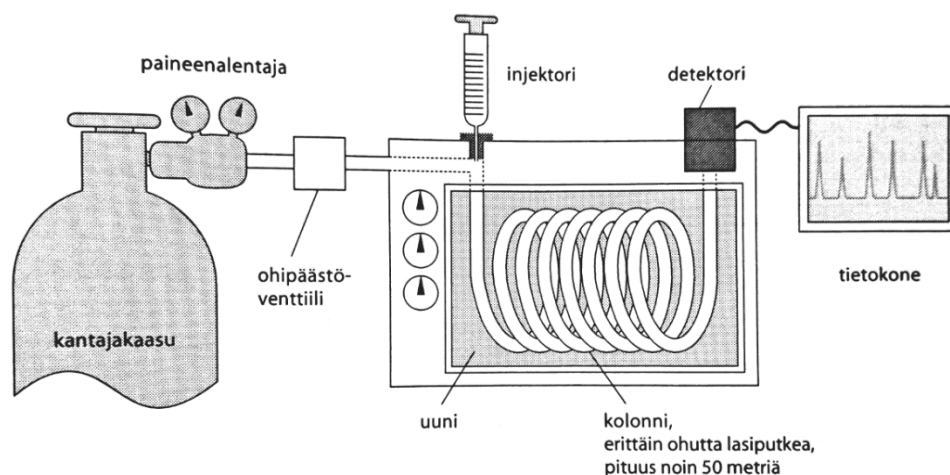
Retentioaika ( $t_r$ ) kuvastaa sitä aikaa, joka kuluu näytteen syöttöhetkestä näytteen huippupitoisuuden havaitsemiseen detektorilla eli havaitsimella. Resoluutio ( $R$ ) eli erotuskyky mittaa yhdisteiden erottumista ajon aikana. Erotuskyky saadaan, kun lasketaan piikkien huippujen välisen etäisyyden ja piikkien leveyksien keskiarvon välinen suhde. Erotuskyky on täydellinen, kun  $R$ -luku on suurempi kuin 1,25. Erotuskykyyn vaikuttavia suureita ovat tehokkuus, kapasiteetti ja selektiivisyys. Kolonnin tehokkuus ilmaistaan pohjaluvulla ( $N$ ), joka on suoraan verrannollinen kolonnin pituuteen. Pohjaluku kertoo määrällisesti molekyylin kiinnitymisestä ja irtoamisesta. Suurempi pohjaluku johtaa kapeampiin kromatogrammin piikkeihin ja parempaan erottuvuuteen, eli mittauksen herkkyyteen. Tätä kahden yhdisteen todellista retentioaikojen suhdetta voidaan kuvata erotustekijällä ( $\alpha$ ) eli selektiivisyydellä. Kapasiteetti eli retentiotekijä ( $k$ ) taas kertoo yhdisteen pidäytymisestä stationäärifaasiin, eli molekyylin viipymäajasta kolonnissa. (Halonen & Penttilä 2004, 100–101; Jaarinen & Niiranen 2005, 144–146.)

lhannetilanne saavutetaan, kun kromatogrammin piikit ovat Gaussin käyrän muotoisia. Näin ei kuitenkaan aina käy, vaan piikit voivat olla epäsymmetrisiä. Tällöin puhutaan joko piikin etuosan levenemisestä tai piikin häntimisestä. Epäsymmetrisyys voi olla seurausta huonosti optimoiduista kromatografiaolosuhteista, kuten näyteliuoksen liiallisesta väkevyydestä tai

epähomogeenisuudesta, matriisivaikutuksesta tai stationäärifaasin soveltumattomuudesta näytteelle. (Jaarinen & Niiranen 2005, 146–147.)

## 5.2 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia on orgaanisen analytiikan tekniikka, jolla voidaan analysoida hajomatta höyrystyviä yhdisteitä. Kuviossa 4 on havainnollistettu kaasukromatografilaitteiston osat. Näyte syötetään ensin injektoriin, jonka jälkeen se kulkeutuu kolonnin läpi detektorille, joka havaitsee eri yhdisteet. Tämän jälkeen signaali saadaan luettua tietokoneella, ja yhdiste tunnistettua. Kaasukromatografi hyödyntää inerttiä kaasua liikkuvana faasina, ja stationäärifaasina yleensä nestettä. Kaasuina käytetään tyypillisesti typpeä, heliumia, vetyä tai argonia. Yhdisteiden erottuminen perustuu niiden höyrönpaineisiin ja erilaisiin liukoisuuksiin stationäärifaasiin. Käytännössä yhdisteet eluoituvat kiehumispistejärjestyksessä. Toisaalta stationäärifaasin ominaisuudet, kuten poolisuus, saattavat muuttaa järjestystä. Tyypillisesti kolonnissa käytetään maksimissaan 400 °C:n lämpötilaa. (Jaarinen & Niiranen 2005, 183; Lehtonen & Sihvonen 2004, 145.)



Kuvio 4. Kaasukromatografialaitteiston havainnekuva (Lehtonen & Sihvonen 2004, 145)

## 5.3 Massaspektrometria

Kaasukromatografiassa voidaan hyödyntää erilaisia detektointitekniikoita, joilla tunnistetaan analyytit niiden kolonnissa erottautumisen jälkeen. Massaspektrometria on menetelmä, jossa molekyylit ionisoidaan, jolloin ne saavat ylimääräistä energiaa. Laite havaitsee vain varautuneita elektroneja, eikä ollenkaan neutraaleja yhdisteitä. Ionisoinnin seurauksena molekyylin kemialliset sidokset katkeavat, jolloin massaspektrometri saa eroteltua

massafragmentit toisistaan ja luotua molekyyllistä massaspektrin. Tämän jälkeen tunnistuksessa hyödynnetään massa-varaussuhteita ( $m/z$ ), joiden avulla tutkitaan fragmenttien massoja keskenään ja verrataan niitä tietokoneella automaattisesti kirjastospektriin. Vertailun oikeellisuus voidaan tarkastaa mittaamalla vertailuaineen spektri samalla laitteella. Kyse on siis käytännössä massajakauman analysoinnista. Massaspektrometrissä voidaan hyödyntää erilaisia laitteita, joilla ohjataan ionien liikettä laitteessa. (Jaarinen & Niiranen 2005, 122–125.)

#### 5.4 Yhdistelmätekniikka

Kaasukromatografiin on mahdollista yhdistää suoraan massaspektrometri, jolloin ne tukevat toisiaan. Tällöin puhutaan yleisesti GC-MS-tekniikasta, jolla on mahdollista tunnistaa analyyttejä nopeasti ja luotettavasti. Tällaisessa yhdistelmätekniikassa kromatografian erottelemat yhdisteet lentävät retentioaikojensa mukaisesti kapillaarikolonnista massaspektrometrin ionisaattoriin, joka ionisoi jatkuvasti sille tulevaa kaasuvirtaa. Ionisaattori mittaa kaasusta massaspektrejä tietyin väliajoin, ja nämä spektrit tallentuvat laitteeseen yhdistetylle tietokoneelle. Tästä muodostetaan sitten varsinainen luettava kromatogrammi, josta selviää muun muassa yhdisteiden retentioajat. (Jaarinen & Niiranen 2005, 207.) Käytännön työkentelyssä tarkastellaan tietokoneelta sekä TIC- että SIM-näkymiä. Laitteisto luo automaattisesti ajettujen kalibroitistandardiliuosten avulla kalibroitisuoran, jonka avulla voidaan laskea tutkituille yhdisteille pitoisuudet. (Jernberg 2023.)

PAH-yhdisteitä määritettäessä hyödynnettiin LAB-ammattikorkeakoulun analyysilaboratoriossa sijaitsevaa Shimadzu Nexis GC-2030 kaasukromatografia. Siihen on yhdistettyä Shimadzu GCMS-QP2020 NX-massaspektrometri, joka hyödyntää kvadrupoli-analyysaattoria. Kuvassa 3 on nähtävissä analyysilaboratorion GC-MS-laitteisto.



Kuva 3. Analysilaboratorion GC-MS-laitteisto

## 6 Pyrolyysiajo ja näytteenkäsittely

### 6.1 Pyrolyysiajo, näytteiden varastointi ja näytteenotto

Pyrolyysiajossa raaka-ainesyötteen tulisi olla mahdollisimman tasalaatuista etenkin kokoja-kaumansa osalta parhaan lopputuloksen saamiseksi. Syötepartikkelien tulisi olla halkaisijaltaan alle 10 cm kokoisia, sillä pyrolyysireaktio ei ulotu tätä syvemmälle. Pyrolyysiajoa varten syöte on kuivattava mielellään alle 20 % kosteuteen, sillä kosteus lisää pyrolyysiajon energiankulutusta ja aikaa sekä heikentää biohiilen laatua. (Elo 2020b; VTT 2021, 7.)

Koivun tuohen pyrolyysiajo suoritettiin 14.9.2022. Ajossa oli syötettä 28,6 kg. Koska koivun tuohet olivat tulleet kosteina pyrolysoitavaksi, kuivattiin ne ajoa edeltävänä päivänä pyrolyysireaktorissa 140 asteessa kolmen tunnin ajan. Höyrystynyttä vettä kerättiin talteen noin litra. Tämän jälkeen suoritettiin varsinainen pyrolyysiajo, joka kesti kuusi tuntia. Lämpötilaa nostettiin 50 asteesta n. 550 asteeseen. Lämpötilaa nostettiin 50 asteen välein, jolloin kerättiin aina talteen sen hetkinen kolonneihin kertynyt pyrolyysineste. 350 asteen kohdalla alkoi tulla ensimmäisiä havaintoja tummanruskeasta paksusta tervamaisesta öljystä. Lopullinen pitoaika yli 500 asteessa oli n. kolme tuntia, ja yli 550 asteessa 20 minuuttia. Lopullinen biohiilisaanto oli 3,5 kg.

Pyrolyysiöljyt saatiin varastoitua jo seuraavana päivänä pyrolyysiajosta, sillä pyrolyysikaasujen lauhtumisen seurauksena nesteet olivat jo viileitä. Pyrolyysiöljyt kerättiin nestekolonneista muovisiin suljettaviin kastelukannuihin ja jätettiin säilytykseen nestekolonnihuoneeseen huoneenlämpöön.

Biohiilien annettiin ajon jälkeen jäähtyä reaktorissa viikon ajan. Koska pyrolyysilaitteistossa ei ole minkäänlaista jäähdytystoimintoa, on näytteenoton turvallisuuden kannalta tärkeää antaa biohiilien viilentyä riittävästi. Jos reaktorin avaa liian aikaisin ja biohiili ei ole kauttaaltaan viilentynyt, voi biohiili syttyä palamaan hapen saannin seurauksena.

Kun biohiili oli jäähtynyt riittävästi, ne kerättiin varastointia varten. Näytteenotto tapahtui tietynlaisella tarkoitukseen sopivalla teollisuusimurilla, jolla imettiin biohiilet reaktorista tarkasti pois. Tämän jälkeen biohiilet kerättiin imurista muovilapiolla muovisiin antistaattisiin läpinäkymättömiin säilytyslaatikoihin. Biohiilet jätettiin huoneenlämpöön säilytykseen. Kuvassa 4 näkyy biohiilivarasto näytelaatikoineen, sekä teollisuusimuri.



Kuva 4. Hiilivarasto ja tehdasimuri

Koska analyysilaboratoriossa on tarkoituksena tehdä sekä biohiili- että pyrolyysiöljytuotteiden PAH-analytiikkaa, otettiin sekä biohiili- että pyrolyysiöljynäytteitä pienempiin astioihin analyysilaboratorion jääkaappeihin. Näytteet kerättiin 23.2.2023. Näytteenotoissa käytettiin Työterveyslaitoksen pyrolyysiöljylle suositeltuja henkilökohtaisia suojavarusteita, kuten A2B2-P3-yhdistelmäsuodattimella varustettua hengityssuojainta, suojahaalareita, nitrilihansikkaita ja suojakenkiä. Koska pyrolyysiöljy on syövyttävää, sen pH on 2–3, ja se sisältää erilaisia haihtuvia yhdisteitä, on suojautuminen ensiarvoisen tärkeää terveys- ja turvallisuusriskien minimoimiseksi. (Työterveyslaitos 2017.) Pyrolyysiöljyä kaadettiin kastelukannuista muovikämpäriin, jossa sitä sekoitettiin mahdollisimman tasalaatuisiksi. Sitten näytettä kerättiin ruskeisiin lasisiin 1 litran näytepulloihin käyttäen muovikauhua ja lasisuppiloa. Biohiiltä otettiin näytelaatikosta lasipurkkeihin kokoomanäytteenä teräslusikalla.

## 6.2 Pyrolyysiajon ja näytteenkäsittelyn laadunvarmistus

LAB-ammattikorkeakoulun tiloissa on hyvät edellytykset laadukkaalle pyrolyysitoiminnalle ja -analytiikalle. Kuitenkin itse ajon ja näytteenottoon sisältyy monia epävarmuustekijöitä, jotka saattoivat vaikuttaa osaltaan PAH-analytiikan tuloksiin.

Biohiilet ja pyrolyysiöljyt olivat olleet menetelmäkehitystyötä aloittaessa varastoituna suljetuissa muovisissa näyteastioissa valolta suojattuna noin 6 kuukautta. Normaalissa

huonelämpötilassa ja suhteellisessa kosteudessa biohiili ei juuri muuta ominaisuuksiaan, mutta vastaavasti pyrolyysiöljyssä voi esiintyä kerrostumista, vesipitoisuuden kasvua, ja toisaalta myös viskositeetin kasvamista. Lisäksi PAH-yhdisteet adsorboituvat muoviasiastioihin. (Lehto ym. 2013, Diepold & Czernik 1997, Siposen 2016, 10–13 mukaan; SFS 17503 2022, 8).

Huomioitavaa on, että imurin käyttö näytteenotossa kontaminoi tuoreet biohiilet vanhojen pyrolyysiajosten hiilillä ja niiden mahdollisesti sisältämällä PAH-yhdisteillä, koska imuria ei puhdisteta käyttöjen välissä. Pyrolyysilaitteistolla on pyrolysoitu alusta alkaen monenlaisia syötteitä. Myöskään pyrolyysilaitetta ei ole tehokkaasti puhdistettu ajosten välissä, vaan suoritettu vain näytteenotot ja jätetty laitteistot lopuksi tuulettumaan. Saadakseen todellisen ja edustavan PAH-analyysin jostakin tietystä pyrolyysiin menevästä raaka-aineesta, tulisi kaikki laitteet puhdistaa joka ajon jälkeen huolellisesti. Tätä varten tulisi pyrolysoida esimerkiksi vettä tai jotain liuotinseosta, sekä jotain kiinteää PAH-vapaata materiaalia ”nollanäytteenä”, ja analysoida niistä PAH-yhdisteet. Näin voitaisiin todentaa laitteiston kontaminaatiopitoisuudet PAH-yhdisteille ja vähentää ne seuraavan ajon tuloksista. Imurin käyttöä tulisi harkita, ja pohtia esimerkiksi kertakäyttöisten lapioiden tai vastaavien käyttöä näytteen keräämisessä reaktorista. Tällainen menettely olisi ensiarvoisen tärkeää analytiikan laadunvarmistuksen kannalta, sillä jos kiertotalouslaboratoriossa tehdään analyysyjä jonkun syötemateriaalin PAH-pitoisuuksista, on voitava luottaa tulosten oikeellisuuteen.

## 7 Biohiilen analysointi

### 7.1 Välineet ja laitteet

Opinnäytetyön alkuvaiheessa kartoitettiin mitä välineitä, laitteita ja reagensseja analyysilaboratoriolta löytyi. Esikäsittelyssä käytettiin seuraavia välineitä:

- teräslusikoita tai spatuloita
- headspace-näytepulloja
- sentrifugiputkia
- pipettejä (automaattipipettejä, lasisia pasteur-pipettejä, mittapipettejä)
- mittalaseja
- mittapulloja
- lasisia päärynäkolveja
- kaasukromatografian ruskeita näyteampulleja (1,5 ml)
- kaasukromatografian näyteampullin korkkeja, joissa PTFE-päällysteinen septumi
- SPE-patruunoita (Phenomenex Strata EPH 500 mg/3mL)
- lasisia Durex-koeputkia.

Esikäsittelyssä hyödynnettäviä laitteita olivat

- analyysivaaka
- staattisuuden poistaja
- vortex-sekoittaja
- kaasukromatografi
- tasoravistelijä
- sentrifugi
- vakuumanifoldi
- typpihaihduttaja.

Koska analyysilaboratoriolla on tavoitteena analysoida jatkossa PAH-yhdisteitä myös pyrolyysiöljystä, tilattiin samalla tuotteita sen esikäsittelyyn. Standardissa SFS-EN 17503 (2022, 19) suositeltiin, että pyrolyysituotteiden uutokset on hyvä puhdistaa ennen GC-MS-analyysiä silikageelillä, alumiinioksidilla tai geelipermeaatiomenetelmällä. Standardin mukaan kertakäyttöisiä kaupallisia puhdistuskolonneja voi myös käyttää, jos ne voidaan osoittaa toimiviksi. Lopulta päätettiin kokeilla SPE-patruunoita, jotka ovat kemialtaan vastaavanlaisia kuin standardissa mainitut itse tehtävät silikageelikolonnit. Laitteet ja näyteastiat tilattiin sen koisina, että ne sopivat standardin mukaisille näytemäärille. Kuitenkaan esimerkiksi SPE-patruunoita ei löytynyt silikapuhdistukseen standardin mukaisena kokona (10 g

silikasorbenttia), joten päädyttiin tilaamaan patruunoja puolitetulla sorbenttimäärällä (5 g/20 ml). Puolitetusta näytemäärästä huolimatta saataisiin Karhun (2022) mukaan todennettua puhdistuksen toimivuus ja esikäsiteltyä näytteitä. Alumiinioksidipatruunoita löytyi standardin mukaisella 2 g sorbenttimäärällä.

## 7.2 Analyysin laadunvarmistus

Analyysin oikeellisuus riippuu ennen kaikkea näytteen edustavuudesta, mutta myös huolellisesta esikäsitelystä. Kuten Laiho ym. (2009, 192–194) kirjassaan toteavat, hyvinkin toteutettu analyysi voi vääristää todellista tutkittavaa tilannetta, jos näyte ei ole edustava. Esikäsitelyssä tapahtuvaa pientä yhdisteen hajoamista, konsentroitumista tai hävikkiä voidaan ehkäistä käyttämällä sisäisen standardin menetelmää. Lisäksi puhtaat ja inertit reagenssit ja astiat esikäsitelyssä kuuluvat olennaisesti laadukkaaseen analytiikkaan.

### **Sisäisen standardin menetelmä**

Sisäisen standardin menetelmällä voidaan kompensoida mahdollista tutkittavan aineen hävikkiä, joka aiheutuu esimerkiksi esikäsitelyn toimenpiteistä, laitevioista tai haasteellisesta näytematriisista. Inhimilliset virheet, kuten pipetointien injektioilavuuden vaihtelut, eivät vaikuta lopullisiin tuloksiin, kun hyödynnetään sisäistä standardia. Menetelmässä kalibrointistandardiliuoksiin ja kaikkiin esikäsiteltäviin näytteisiin lisätään sama tarkka määrä yhdistettä, joka käyttäytyy fysikaalisesti ja kemiallisesti mahdollisimman samanlaisesti tutkittavan analyytin kanssa. Näin voidaan turvallisesti olettaa, että mahdolliset hävikit vaikuttavat tutkittavaan analyysiin ja sisäiseen standardiyhdisteeseen samalla tavalla. Koska sisäistä standardia on kaikissa näytteissä ja kalibrointistandardeissa sama määrä, voidaan hävikit kompensoida lopputulokseen. Yhdisteen on kuitenkin erotuttava kromatogrammissa riittävän selkeästi, että se voidaan tunnistaa sisäiseksi standardiksi. Riittävä erottuminen saavutetaan käyttämällä esimerkiksi deuteroituja yhdisteitä. Ne ovat luonnollisten yhdisteiden kaltaisia, mutta niiden vetyatomit on korvattu deuteriumatomeilla, jolla on eri molekyyli-massa. Näin ne saadaan erottumaan kromatogrammissa varsinaisen yhdisteen lähelle tunnetulla pitoisuudella, jolloin ne voidaan tunnistaa ja niitä voidaan käsitellä kuin viereistä tutkittavaa yhdistettä. Sisäisen standardin menetelmä perustuu olettamukseen, että käytetyillä pitoisuuksilla sekä tutkittavan yhdisteen, että ISTD-yhdisteiden signaalit ovat suoraan verrannollisia lopullisiin pitoisuuksiin. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 85–88; Laiho ym. 2009, 193; Bandeira & Meneses 2013, 278–279.)

### **Sisäisen- ja ulkoisen standardin kalibrointimenetelmä**

PAH-analyysissä hyödynnettiin sisäisen ja ulkoisen standardin kalibrointimenetelmää. Jaarisen & Niirasen (2005, 20) mukaan ulkoisen standardin kalibrointimenetelmä on yleisin

käytössä oleva kalibrointimenetelmä, ja sen avulla yhdisteet saadaan luotettavasti ja kvantitatiivisesti määritettyä. Ulkoisen kalibroinnin menetelmässä luodaan ensin kaasukromatografilla ajettavia kalibrointiliuoksia eli standardiliuoksia, joissa on keskenään eri määrät tutkittavia yhdisteitä. Näiden liuosten sisältämien yhdisteiden pitoisuudet tunnetaan tarkasti, mikä mahdollistaa niiden käytön kalibrointina. Kaasukromatografian antamista vastesignaaleista luodaan lineaarisen regressiofunktion avulla kalibrointisuora. Tämä alue luodaan niin laajaksi, kuin voidaan olettaa näytteissä olevan tutkittavilla yhdisteillä pitoisuutta. Luotettava kalibrointisuora saadaan määritettyä ajamalla riittävä määrä eri väkevyisiä liuoksia mittalaitteella. Käytettäessä rinnakkain sisäistä ja ulkoista standardia, voidaan tutkittavan analyytin ja sisäisen standardin suhde määrittää, jolloin tutkittavan analyytin pitoisuus voidaan laskea kalibrointisuoran avulla. Kalibrointisuoralta lasketaan analyytin ja sisäisen standardin signaalisuhdetta vastaava pitoisuus. Tämä kalibrointimenetelmä soveltuu sellaiseen menetelmään, jossa näytemäärä on aina vakio, tai näytemäärän vaihteluväli on huomioitu tarkasti muilla keinoilla. Käytettäessä lineaarista aluetta ei tarvitse välttämättä kalibroida mittalaitetta jokaisen näytesarjan kohdalla uudestaan, vaan voidaan hyödyntää erillisiä, usein rinnakkaisnäytteinä ajettavia laaduntarkkailunäytteitä. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 85; Jaarinen & Niiranen 2005, 20–22.)

### **Laadunvarmistus**

Laadunvalvontaliuoksella voidaan tarkistaa kalibrointisuoran luotettavuus. Laadunvalvontaliuoksessa yhdisteiden tarkat määrät tunnetaan, ja lisäksi käytetään vielä eri valmistajan kaupallista tuotetta tutkittavista yhdisteistä kuin standardiliuoksissa. Tällä varmistetaan menetelmän ja kalibroinnin toimivuus hyödyntäen kolmannen osapuolen sertifioitua tuotetta, jolloin laadunvarmistus saa lisäarvoa. Yleensä laadunvalvontanäytteelle on määritelty kalibroinnin yhteydessä suoritettujen toistokokeiden avulla sallittu vaihteluväli, jossa on pysyvä jokaisen ajon yhteydessä. Mikäli pitoisuus ylittää sallitun vaihteluvälin, on mittaukset joko keskeytettävä ja selvitettävä syy, tai suoritettava kalibrointi uudelleen. Laadunvalvontanäytteiden analyyttien lopullinen pitoisuusero tunnettuun tavoitepitoisuuteen olisi suotavaa olla  $\pm 5\text{--}10\%$ . (Lehtonen & Sihvonen 2004, 85; Jaarinen & Niiranen 2005, 38–39.)

### **Nollanäyte ja rinnakkaisnäytteet**

Nollanäyte ajetaan aina samassa näytesarjassa samalla tavalla kuin muutkin näytteet, mutta ilman tutkittavia yhdisteitä näytteessä. Tällöin voidaan varmistaa käytettyjen reagenssien ja laitteiden oikeellinen toiminta, ja poissulkea esimerkiksi mahdolliset kontaminaatiot. Rinnakkaisnäytteitä voidaan hyödyntää esikäsittelyssä esimerkiksi toistettavuuden todentamiseksi ja laadunvalvontanäytteiden käytössä. Rinnakkaisnäytteet sisältävät tarkalleen

saman määrän näytettä keskenään, tai niiden näytemäärät huomioidaan keskenään muilla tavoilla. (Jaarinen & Niiranen 2005, 38.)

### **Kontaminaatiot ja muut virhelähteet**

Laboratoriossa voi syntyä kontaminaatioita monella tavalla. Tärkeää on käyttää esimerkiksi pipetoitaessa kertakäyttöisiä automaattipipetin kärkiä. Jos samassa laboratoriossa tehdään useita eri analyysimenetelmiä, tulee huolehtia, että kaikki astiat ja laitteet ovat puhtaita eivätkä vääristä tutkimustuloksia. Koska LAB-ammattikorkeakoulun opetus- ja analyysilaboratorioissa hyödynnetään keskenään joitakin samoja astioita, tulee kaikki konepesun käyneet astiat huuhdella asetonilla ennen PAH-esikäsittelyä. Asetoni puhdistaa astiat tehokkaasti esimerkiksi erilaisista alifaattisista hiilivedyistä, joita voi syntyä opetuslaboratorion harjoitustöistä, kuten mineraaliöljyanalytiikan harjoituksista. Puhdistuksilla säästetään myös kaasukromatografia kontaminaation aiheuttamalta likaantumiselta. Huomioitavaa on, että huoneilma, lämpötila ja kosteus voi myös vaikuttaa analyysin tuloksiin. Esimerkiksi biohiilen PAH-analytiikassa käytetty heksaani on herkkä keräämään itseensä ilman epäpuhtauksia. Näiden lisäksi analyysivaaka tulee olla jäljitettävästi kalibroitu ja sen toiminta tulee tarkistaa aika-ajoin tarkastuspunnuksilla, joille on asetettu sallittu vaihteluväli. (Jaarinen & Niiranen 2005, 44; Pulkkinen 2023.) Koska PAH-yhdisteet adsorboituvat muoviasioihin, käytettiin esikäsittelyssä pääosin lasi- ja teräsastioita (SFS-17503 2022, 8). Sentrifugissa hyödynnettiin muovisia sentrifugiputkia, koska lasisia tarpeeksi isoja astioita ei löytynyt, ja lasisten pienien koeputkien käyttö olisi lisännyt kohtuuttomasti työaika.

### **7.3 Liuosten valmistus**

Ennen liuosten valmistusta kalibroitiin automaattipipetit analyysivaalla standardin ISO 8655 mukaisesti (Kuva 5). Kun standardiin SFS-EN 17503 oli perehdytty, päästiin tekemään ensimmäisiä kalibroitiliuoksia. Esikäsittelyssä käytettiin seuraavia reagensseja:

- heksaani (HPLC-laatu), Chromanorm
- asetoni (HPLC-laatu), Supelco
- dikloorimetaani (HPLC-laatu), Chromanorm
- aktiivihilli, JT.Baker ja Clean Carbon
- vedetön Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, JT.Baker
- kalibroitistandardiliuos PAH MIX 1, EPA 610, VWR (100 mg/l, MeOH:DCM 1:1)
- laadunvalvontaliuos EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix, Sigma-Aldrich (100-2000 mg/l, MeOH:DCM 1:1)

- deuteroidut ISTD-yhdisteliuokset pitoisuudeltaan 2000 mg/l DCM:ssä, Sigma-Aldrich: naftaleeni-d8, asenafteeni-d10, fenantreeni-d10, antraseeni-d10, kryseeni-d12 ja peryleeni-d12
- SPE-patruunoita, Phenomenex EPH 500mg/3mL
- verkostovesi.



Kuva 5. Automaattipipettien kalibrointi

### Standardiliuosten valmistus

Standardiliuosten tekoon käytettiin sellaisia analyyttejä, jotka olivat valmiiksi liuosmuodossa metanolissa tai dikloorimetaanissa. Jotta GC-MS:lle saatiin kehitettyä toimiva ajomene- telmä, ajettiin ensin TIC-menetelmällä VWR:n 16 PAH-yhdisteen kalibrintistandardiliuok- sesta (STD-kantaliuos) valmistettua liuosta, johon oli lisätty sisäisiä standardeja. Kaikki me- netelmäkehityksessä valmistetut kalibrintistandardiliuokset valmistettiin suoraan GC-näy- tepulloihin 1 ml:n tilavuuteen.

Ensin valmistettiin ISTD-käyttöliuos 4 mg/l:n pitoisuuteen. Tällä pitoisuudella saataisiin pi- petoitua automaattipipetillä kaikkiin näytteisiin ja kalibrintistandardeihin sama määrä deuteroituja yhdisteitä vähintään 100 µl injektio-tilavuudella, kuten standardissa SFS-EN 17503 suositeltiin. Kaikkien sisäisten standardien loppupitoisuudeksi päätettiin 400 µg/l. Koska yhdisteet olivat omina kantaliuoksinaan 2000 mg/l:n pitoisuudessa, tehtiin laimen- nuskertoimen pienentämiseksi ensin välilaimennokset pitoisuuksiin 400 mg/l, joista sitten

pipetoitiin kaikkia kuutta ISTD-yhdistettä sisältävä heksaanipohjainen käyttöliuos. Laimennoksien ja käyttöliuoksen valmistamisessa hyödynnettiin kaavaa 1:

$$V_1 = \frac{c_2 \times V_2}{c_1} \quad (1)$$

jossa

$V_1$  = väkevän ISTD-liuoksen pipetointilavuus (ml)

$c_2$  = tavoitepitoisuus (mg/l)

$V_2$  = tavoitetilavuus (ml)

$c_1$  = lähtöpitoisuus (mg/l).

Kalibrintistandardit valmistettiin laimentamalla ensin STD-kantaliuoksesta kaksi välilaimennosta eri pitoisuuksiin: 20 mg/l ja 1 mg/l. Tämän jälkeen valmistettiin kalibrintistandardiliuokset viiteen eri pitoisuuteen: 40, 100, 400, 1000 ja 2000 µg/l. Kalibrintistandardiliuoksiin pipetoitiin tarkat määrät STD-välilaimennoksia ja ISTD-käyttöliuosta.

Välilaimennoksia hyödyntämällä saatiin pipetoitua STD- ja ISTD-liuokset kaikista luotettavimmin lopullisiin kalibrintistandardeihin. Tällä on iso merkitys, koska standardien määrittämä pitoisuusalue on laaja. Automaattipipetit ovat yleensä tarkimmillaan mitta-asteikoidensa yläpäässä. Esimerkiksi alle 10 µl kokoisia pipetointimääriä tulisi etenkin kalibrintistandardeja valmistettaessa välttää, jos mahdollista, ja pipetoida sen sijaan laimeampaa liuosta isompi määrä. Näin mahdollisen mittausvirheen vaikutus on vähäisempi. (Pulkkinen 2023.) Kalibrintistandardien pipetointimäärät on esitetty taulukossa 2.

Standardin pitoisuus µg/l	STD-välilaimennosta (määrä/pitoisuus)	Heksaania (µl)	ISTD-käyttöliuosta (µl)
40	40 µl / 1 mg/l	860	100
100	100 µl / 1 mg/l	800	100
400	400 µl / 1 mg/l	500	100
1000	50 µl / 20 mg/l	850	100
2000	100 µl / 20 mg/l	800	100

Taulukko 2. Kalibrintistandardiliuosten valmistus

Kalibrointistandardien lisäksi valmistettiin laadunvalvontaliuos, joka sisälsi 16 PAH-yhdisteen summan eri pitoisuuksilla välillä 100–2000 µg/l, sekä sisäiset standardit. Ajamalla tämä laadunvalvontaliuos samalla ajo-ohjelmalla kuin kalibrointistandardit, voitiin sen pitoisuuksia verrata kalibrointistandardien pitoisuuksiin, ja näin todentaa kalibrointisuoran luotettavuus.

Deuteroiduista ISTD-yhdisteistä antraseenia päätettiin käyttää niin sanottuna saantostandardina, joka ajetaan GC-MS:n ajo-ohjelmassa tuntemattomana näytteenä, eli niin sanottuna targettina. Vertaamalla deuteroidun antraseenin pitoisuutta samassa ISTD-ryhmässä olevaan deuteroituun fenantreeniin, voidaan yhden tietyn ISTD-yhdisteen osalta arvioida esikäsitellyn toimivuutta.

#### 7.4 GC-MS-laitteen ajoparametrit ja ajomenetelmän kehittäminen

Ajoparametrien ja ajomenetelmän kehittämistä varten tehtiin muutama standardiliuos, joilla saatiin kehitettyä ajomenetelmää sopivaksi. Nämä liuokset sisälsivät 16 PAH-yhdisteen summan sekä kaikki kuusi ISTD-yhdistettä. Ajoparametrejä optimoimalla pyrittiin luomaan ajo-ohjelma, jossa kaikki 16 PAH-yhdistettä erottuisivat hyvin toisistaan kromatogrammissa. Parametrien optimoimiseen hyödynnettiin sekä standardia SFS-EN 17503, että Phenomenexin valmiita applikaatioita. Lopulta saatiin kehitettyä sopivan pituinen ajo-ohjelma, jolla saavutettiin lähes kaikkien yhdisteiden osalta hyvä erottuvuus. Kuitenkaan esimerkiksi nافتaleenin ja deuteroidun nافتaleenin välillä ei saatu kunnollista erottuvuutta, mutta tämä tilanne hyväksyttiin, koska kyseiset yhdisteet erottuvat eri massalukujensa ansiosta riittävästi SIM-ajossa. GC-MS:n ajo-ohjelmassa käytettiin seuraavia tarvikkeita ja parametrejä:

- kolonni: Zebron ZB-5MSplus 30m x 0,25 mm x 0,25 µm
- uunin lämpötilaohjelma:
  - 60 °C, 2 min
  - 15 °C/min → 120 °C
  - 4 °C/min → 310 °C
  - 310 °C, 0,5 min
- injektorin lämpötila 270 °C
- suorainjektio, 1 µl
- kantokaasu helium, 1,03 ml/min
- ionikammion lämpötila 230 °C
- siirtolinjan lämpötila 300 °C
- detektori: massaspektrometri.

## 7.5 Biohiilen esikäsittelyn menetelmäkehitys

Menetelmäkehitys aloitettiin valikoimalla ensin näytesarjojen nollanäytteinä hyödynnettävä matriisimateriaali, joka ei sisällä tutkittavia analyyttejä, mutta toimii biohiilen tavoin. Näytesarjoihin on hyvä ottaa mukaan joku tällainen materiaali, jotta lopullisista tuloksista voidaan vähentää erilaiset mahdolliset matriisivaikutukset. Jos näytematriisin kaltaista materiaalia ei ole käytettävissä, hyödynnetään liuotinnollaa. (Pulkkinen 2023.) Materiaaleiksi valikoitui Clean Carbonin ja JT.Bakerin aktiivihielet.

Biohiilen esikäsittelyn periaatteena on uuttaa biohiilistä irti PAH-yhdisteet sopivalla liuottimella ja analysoida ne sitten GC-MS-laitteella. Menetelmäkehityksessä sovellettiin standardia SFS-EN 17503 pienentämällä ohjeistettua näytesarjojen mittakaavaa. Näin menetelmällä voitaisiin todentaa ensin ISTD-yhdisteiden riittävät saannot, jonka jälkeen voisi mittakaavaa suurentaa ja parantaa analyysin edustavuutta ja vähentää epävarmuutta. Esikäsitelyssä kokeiltiin monenlaisia astioita, kuten koeputkia ja HS-putkia, ja optimoitiin liuottimien ja näytteiden määrää astioissa. Näytesarjoissa päädyttiin hyödyntämään HS-putkia niiden riittävän kapasiteetin (20 ml) takia, sillä uuttoliuosta tuli n. 10 ml näytettä kohti. HS-putkien korkit olivat sisältä pinnoitettuja PTFE:llä, joka on analyyttien ja reagenssien suhteen inerttiä materiaalia. Tämän ansiosta uuttovaihe voitaisiin suorittaa hyvin ilman kontaminaatiovaaraa.

Biohiilinäytesarjoja tehtiin kolme kappaletta, joista ensimmäinen suoritettiin TIC-menetelmällä, ja loput SIM-menetelmällä. Näytesarjoissa testattiin muun muassa eri pituisia uutto-aikoja ja eri liuotinmääriä, sekä SPE-puhdistuksen ja eri materiaalia olevien astioiden käytön vaikutusta saantoihin. Ennen näitä kolmea näytesarjaa ajettiin TIC-menetelmällä erilaisia nollanäytetestejä, joissa verrattiin SPE-patruunoiden ja muoviastioiden vaikutusta analyysiin liuotinnollissa ja hiilinollissa. Näissä koesarjoissa voitiin todentaa, ettei SPE-patruunoiden käyttö vaikuttanut merkittävästi sisäisten standardien pinta-aloihin. Tarkemmat pitoisuudet etenkin tutkittavilla analyyteillä jäivät kuitenkin epäselviksi, minkä takia SPE-patruunaa testattiin vielä myöhemmin SIM-näytesarjoissa. Liitteessä 2 on esitetty kromatogrammi, jossa näkyy rinnakkain analysoitu liuotinnollanäyte SPE-puhdistuksen kanssa ja ilman puhdistusta (SPE-puhdistus on merkitty oranssilla).

Biohiilinäytteiden TIC-näytesarjassa tutkittiin ennen kaikkea eri näytemäärien pitoisuustietoja, sisäisten standardien erottumista kromatogrammissa ja muoviastioiden vaikutusta saantoihin. Sarjassa tehtiin lisäksi rinnakkainen näyte, jotta näytesarjaan saatiin mukaan vähän toistettavuutta. Sarjassa analysoitiin seuraavat näytteet näytemäärineen:

- liuotinnolla
- hiilinolla, 1 g (Clean Carbon)
- biohiilinäyte, 1 g
- biohiilinäyte, 0,5 g
- biohiilinäyte, 0,5 g (rinnakkaisnäyte)
- biohiilinäyte, 0,2 g.

Ensimmäisessä SIM-näytesarjassa tutkittiin heksaanuuttoajan vaikutusta PAH-yhdisteiden uuttumiseen kahdella eri näytemäärällä. Lisäksi tehtiin SPE-puhdistus rinnakkaisena 6 tunnin uuttoajan näytteille, jotta saatiin tutkittua patruunan vaikutusta saantoihin. Muut näytteet todettiin tarpeettomiksi puhdistaa, koska analyyttien pitoisuudet on jo aiemmassa TIC-ajossa todettu pieniksi, eikä analyyttien määrittämistä häiritseviä yhdisteitä juuri ole biohiilissä. Hiilinollaan punnittiin vain 0,5 g JT.Bakerin hiiltä, sillä se oli todella kevyttä ja vei paljon tilaa näytepullost. Sarjassa kaikkiin näytteisiin lisättiin standardia SFS-EN 17503 (2022, 16) mukailleen 5 ml asetonia ja 5 ml heksaania. Sarjassa ajettut näytteet näytemäärineen ja uuttoaikoineen olivat seuraavat:

- liuotinnolla, 12 h
- hiilinolla, 0,5 g, 12 h (JT.Baker)
- biohiilinäyte, 0,2 g, 1 h
- biohiilinäyte, 0,2 g, 6 h
- biohiilinäyte, 0,2 g, 6 h (SPE-puhdistuksen kanssa)
- biohiilinäyte, 0,2 g, 12 h
- biohiilinäyte, 1 g, 1 h
- biohiilinäyte, 1 g, 6 h
- biohiilinäyte, 1 g, 6 h (SPE-puhdistuksen kanssa)
- biohiilinäyte, 1 g, 12 h.

Toisessa SIM-näytesarjassa tutkittiin asetoin määrän vaikutusta PAH-yhdisteiden uuttumiseen biohiilinäytteistä heksaanin määrän pysyessä vakiona. Tässä sarjassa uuttoajaksi valittiin kaikille näytteille 16 tuntia. Lisäksi tehtiin yksi liuotinnollanäyte SPE-puhdistuksen kanssa, koska sarjassa esiteltiin samalla koko kehitetty esikäsittelymenetelmä opinnäytetyön ohjaajalle. Näytesarjassa ajettiin seuraavat näytteet näytemäärineen:

- liuotinnolla
- liuotinnolla (SPE-puhdistuksen kanssa)
- hiilinolla, 1 g (Clean Carbon)
- biohiilinäyte, 1 g (3 ml asetonia)

- biohiilinäyte, 1 g (5 ml asetonia)
- biohiilinäyte, 1 g (7 ml asetonia).

### **Esimerkki biohiilien esikäsittelystä, TIC-näytesarja**

Näytesarjan aloituksessa punnittiin biohiiltä HS-putkiin tarkat määrät analyysivaa'alla. Tämän jälkeen astioihin pipetoitiin ISTD-käyttöliuosta. Esikäsittelyä kokeiltiin standardin SFS-EN 17503 opastuksen mukaisesti LLE-utolla. Standardin mukainen uuttoaika oli ensin 30 minuuttia 5 ml:lla asetonia, jonka jälkeen lisättiin 5 ml heksaania ja uutettiin vielä tunnin ajan. Tämän jälkeen näytteiden annettiin seistä hetken, jonka jälkeen seurasi uuttoliuoksen erotus kiintoaineksesta. Kuvissa 6 ja 7 näkyy näytesarja HS-putkissa LLE-uuton aikana ja uuton jälkeen.



Kuva 6. Näytteet LLE-uutossa vaakaravistelijassa



Kuva 7. Ensimmäinen biohiilinäytesarja uuttoluosten kanssa

Tässä kohtaa kokeiltiin sentrifugoida astioita sekä lasisissa että muovisissa astioissa. Muoviset 50 ml:n sentrifugiputket osoittautuivat esikäsitteilyn kannalta viisaimmiksi käyttää, koska sentrifugiin ei ollut saatavilla yhtä isoja lasisia sentrifugiputkia. Pienet 10 ml:n lasiset koeputket tuottivat paljon ylimääräistä työtä. Työmäärä tulisi lisäksi vain lisääntymään entisestään, kun esikäsitteilyn mittakaavaa mahdollisesti nostettaisiin myöhemmin.

Sentrifugoinnin jälkeen seurasi asetonin erotus, joka suoritettiin päärynäkolveissa, koska käytössä ei ollut tarpeeksi pieniä (100 ml) erotussuppiloita. Asetoni erotettiin verkostovehdellä, koska se ei sisällä PAH-yhdisteitä, jotka häiritseivät analyysiä. Asetoni on liuottimena osittain poolinen sekä pooliton, minkä vuoksi se liukenee hyvin veteen, toisinkuin heksaani, joka on täysin pooliton (Pulkkinen 2023). Näin asetoni saatiin kahdella veden lisäyksellä erotettua tehokkaasti heksaanista. PAH-yhdisteet jäivät menetelmässä heksaaniin. Kuvassa 8 nähdään vesi- ja heksaanikerrokset selkeästi omina faaseinaan, vasemmalla erotussuppilossa ja oikealla päärynäkolvissa.

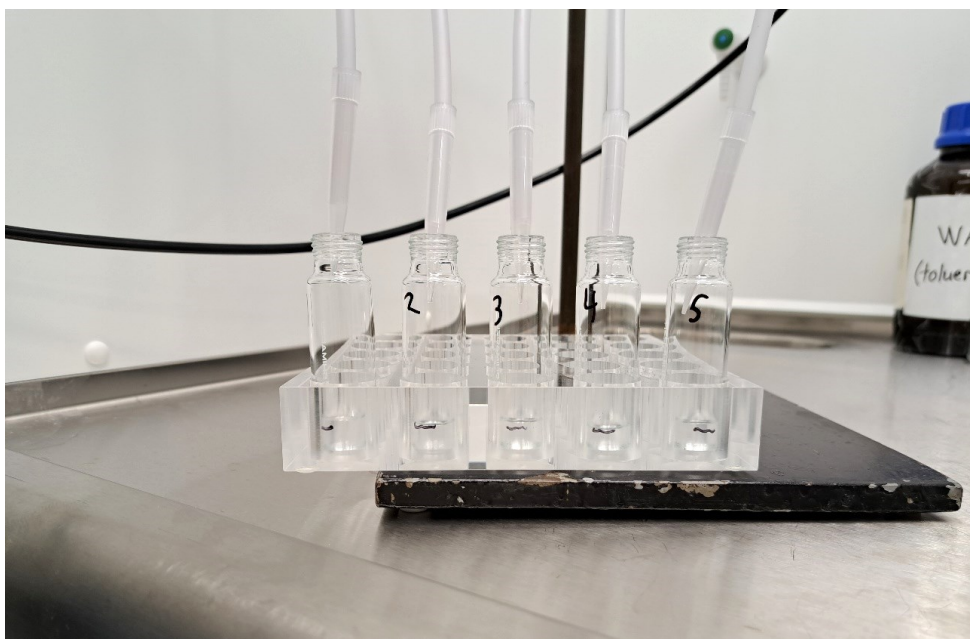


Kuva 8. Heksaani- ja vesikerrokset erottuneina erotussuppilossa ja päärynäkolvissa

Tämän jälkeen heksaanikerros pipetoitiin lasiseen koeputkeen, jossa se kuivattiin natriumsulfaattilla. Kuivauksen jälkeen heksaani siirrettiin uuteen HS-putkeen, ja konsentroidiin typpivirrassa lopputilavuuteen. Typpi toimii inerttinä kaasuna liuottimien haihdutuksessa, kun halutaan konsentroida jokin liuos tiettyyn tilavuuteen. Kevyimmät PAH-yhdisteet, kuten naf-taleeni, asenaftyleeni, asenafteeni ja fluoreeni voivat herkästi hävitä esikäsitelyssä esimerkiksi haihtumalla (Bandeira & Meneses 2013, 266). Tämän takia näytteiden ei saisi antaa olla avonaisissa astioissa turhaan. Lisäksi typpihaihdutuksen tehossa tulee olla varovainen, ettei heksaanin tai dikloorimetaanin lisäksi haihtuisi näitä PAH-yhdisteitä. Kuvissa 9 ja 10 näkyy typpihaihdutuslaitteisto ja heksaaniliuosten konsentroitivaihe.



Kuva 9. Typpihaihdutuslaitteisto



Kuva 10. Heksaaniliuosten konsentrointi typpivirralla

### Uutosten puhdistus SPE-patruunoilla

Standardin SFS-EN 17503 (2022, 19) mukaan kaupallisia puhdistuskolonnejä voidaan hyödyntää analysissä, jos ne soveltuvat käyttötarkoitukseen riittävän hyvin. Koska LAB-ammattikorkeakoulu on tehnyt aiemminkin yhteistyötä Phenomenexin kanssa, päätettiin tilata

heiltä menetelmään soveltuvia SPE-patruunoita. SPE on Laihon ym. (2009, 271) mukaan helposti toteutettava ja yksinkertainen menetelmä, jota voidaan hyödyntää sekä LLE:n korvaajana, että uutosten puhdistamisessa. Menetelmä perustuu yhdisteiden adsorptioon kiinteään faasiin eli sorbenttiin, jonka jälkeen yhdisteet eluoidaan toisella liuottimella. Tämä menetelmä voi säästää runsaasti liuottimien määrää uutoissa, ja se on lisäksi hyvin skaalattavissa eri kokoisille näytemäärille. SPE-tekniikka toimii sekä kiinteille, että nestemäisille näytteille; sitä voidaan hyödyntää joko nestenäytteiden uuttoon sellaisenaan, tai puhdistaa uuttoliuottimia erilaisista analyysiä häiritsevistä yhdisteistä.

Näytesarjoihin valikoitui Phenomenexiltä vuonna 2010 tilatut EPH 500mg/3mL-patruunat. Menetelmäkehityksessä huomattiin, että ne aiheuttavat pientä kontaminaatiota TIC-ajoissa. PAH-analytiikan tulosten kannalta tilanne ei kuitenkaan ollut ongelmallinen, koska kontaminaatiot eivät retentoituneet tutkittavien analyyttien kanssa samaa aikaa eikä samoilla massaluvuilla. Koska massaspektrometri skannaa tiettyjä massalukuja, ei puhdistamisesta ollut tulosten osalta varsinaista lisähyötyä, muttei myöskään haittaa. Kuvassa 11 on nähtävissä vakuumimanifoldi, jossa SPE-puhdistus voidaan tehdä.



Kuva 11. Vakuumimanifoldi, jossa kiinni SPE-patruunoita ja sisällä koeputkia

## 8 Tulokset ja niiden analysointi

PAH-yhdisteiden pitoisuudet laskettiin kaavan 2 mukaisesti:

$$c_b = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \quad (2)$$

jossa

$c_b$  = biohiilinäytteen PAH-yhdisteiden pitoisuus (mg/kg ka)

$c$  = standardisuorasta laskettu PAH-yhdisteiden pitoisuus biohiilinäytteelle ( $\mu\text{g/l}$ )

$c_0$  = standardisuorasta laskettu nollanäytteen PAH-yhdisteiden pitoisuus näytteelle ( $\mu\text{g/l}$ )

$V$  = loppuliuottimen tilavuus (1 ml = 0,001 l)

$m$  = punnitun biohiilinäytteen massa kuiva-ainetta kohti (g ka). (mukailtu SFS-EN 17503 2022, 24.)

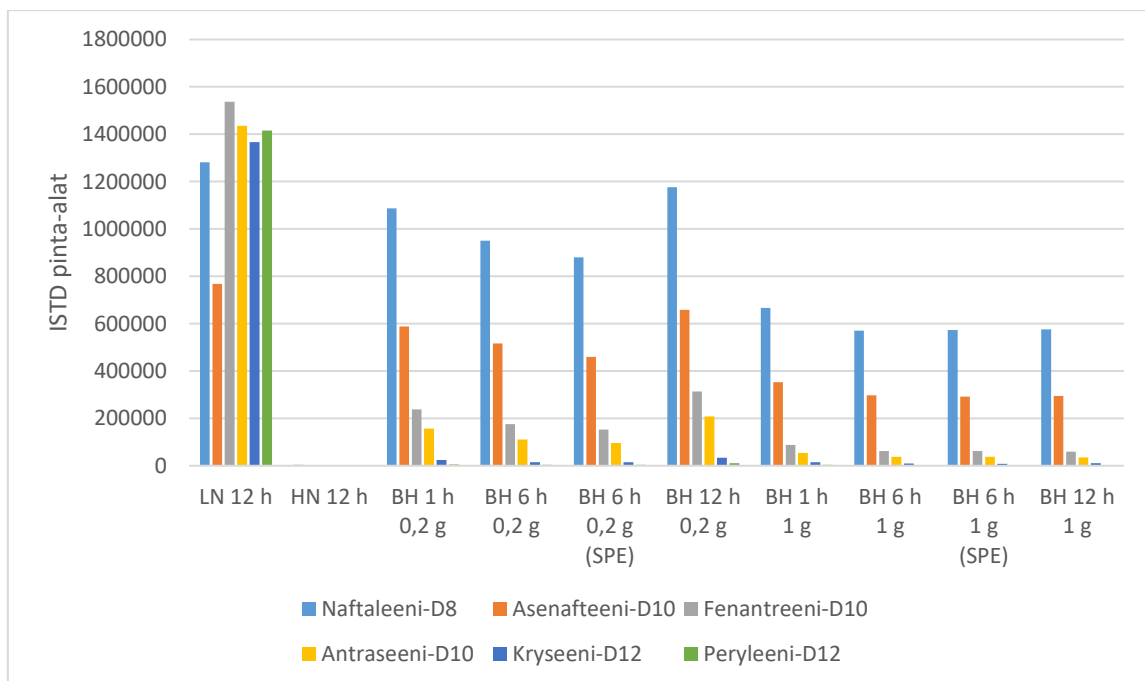
Biohiilen SIM-näytesarjojen mittauksista laskettiin lopulliset tulokset Excel-tilukkolaskentaohjelmalla. Tulokset ilmoitettiin yksiköissä mg/kg kuiva-ainetta kohti, jota käytetään myös lainsäädännöissä ja sertifikaateissa. Tämä mahdollistaa tulosten suoran vertailun. Esimerkin vuoksi tulosten tarkastelussa on käytetty EBC:n biohiilisertifikaatissa alinta hyväksyttävää raja-arvoa 16 PAH-yhdisteen summalle, joka on  $6 \pm 2,4$  mg/kg kuiva-ainetta kohti.

### Ensimmäinen SIM-näytesarja

Taulukossa 3 on esitetty ensimmäisen SIM-näytesarjan pitoisuudet. Pitoisuuksien havainnollistamiseksi yli 1 mg/kg pitoisuudet on merkattu oranssilla ja EBC:n raja-arvon ylittävät 3,6 mg/kg pitoisuudet punaisella. Lisäksi jokaisen näytteen 16 PAH-yhdisteen summapitoisuudet on laskettu yhteen. Kuviossa 5 on esitetty näytesarjan ISTD-yhdisteiden pinta-ala. Tämän näytesarjan erään biohiilinäytteen kromatogrammi on esitetty liitteessä 3.

Yhdiste	LN 12 h	HN 12 h	BH 1 h 0,2 g	BH 6 h 0,2 g	BH 6 h 0,2 g (SPE)	BH 12 h 0,2 g	BH 1 h 1 g	BH 6 h 1 g	BH 6 h 1 g (SPE)	BH 12 h 1 g
	PAH-yhdisteiden pitoisuudet (mg/kg ka)									
Naftaleeni	0,016	1,121	0,084	0,124	0,000	0,078	0,077	0,095	0,000	0,095
Asenaftyleeni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,171	0,000	0,035	0,035	0,035	0,034
Asenaftteeni	0,024	0,000	0,026	0,033	0,033	0,029	0,017	0,023	0,020	0,028
Fluoreeni	0,000	0,000	0,000	0,142	0,143	0,142	0,029	0,029	0,030	0,029
Fenantreeni	0,023	0,000	0,049	0,073	0,164	0,039	0,040	0,045	0,084	0,058
Antraseeni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,170	0,000	0,039	0,000	0,000	0,042
Fluoranteeni	0,000	0,000	0,211	0,000	0,228	0,000	0,048	0,048	0,056	0,000
Pyreeni	0,045	0,000	0,010	0,012	0,035	0,004	0,010	0,006	0,019	0,007
Bentso[a]antraseeni	0,000	0,000	0,000	0,335	0,000	0,179	0,095	0,000	0,000	0,060
Kryseeni	0,006	0,000	0,000	0,176	0,000	0,039	0,059	0,000	0,032	0,030
Bentso[b]fluoranteeni	0,032	0,000	0,258	9,334	5,829	3,374	3,060	0,000	1,707	0,000
Bentso[k]fluoranteeni	0,000	0,000	0,000	2,054	1,652	2,023	2,819	0,000	1,862	0,000
Bentso[a]pyreeni	0,047	0,000	0,326	0,318	0,000	0,198	0,171	0,000	0,225	0,000
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	0,000	0,000	0,703	1,035	0,771	0,420	0,828	0,000	0,609	0,000
Dibentso[a,h]antraseeni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bentso[g,h,i]peryleeni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>PAH16 yhteensä</b>	<b>0,193</b>	<b>1,121</b>	<b>1,666</b>	<b>13,637</b>	<b>9,198</b>	<b>6,525</b>	<b>7,326</b>	<b>0,281</b>	<b>4,678</b>	<b>0,383</b>

Taulukko 3. PAH-yhdisteiden pitoisuudet 1, 6 ja 12 tunnin uuttoajoilla ensimmäisessä SIM-näytesarjassa



Kuvio 5. ISTD-yhdisteiden pinta-alat ensimmäisessä SIM-näytesarjassa

Tämän näytesarjan perusteella biohiilessä oli eniten bentso[b]- ja bentso[k]fluoranteenia, sekä vähän indeno[1,2,3-cd]pyreeniä. Taulukosta 3 voidaan havaita, että useilla näytteillä 16 PAH-yhdisteen summapitoisuus ylitti EBC:n raja-arvon. Näin ollen punaiset ylitykset eivät täyttäisi kyseisen sertifiikaatin vaatimuksia. Hiilinollanäyte on aiempien mittaustulosten perusteella saattanut adsorboida ilmasta epäpuhtautena hieman naftaleenia. SPE-patruunaa käytettäessä PAH-yhdisteiden kokonaismäärä laski 0,2 g näytemäärällä, mutta sen sijaan 1 g näytemäärän kohdalla pitoisuudet nousivat. SPE-patruunasta itsestään ei pitäisi löytyä PAH-yhdisteitä, joten näin iso pitoisuuden vaihtelu rinnakkaisnäytteessä saattaa johtua esimerkiksi näytteen puutteellisesta homogenisoinnista, tai kontaminaatiosta.

Taulukosta nähdään, että käytetyt liuotinmäärät eivät ole riittäviä isommille näytemäärille. Isommilla näytemäärillä ilmeni mahdollisesti jopa yhdisteiden uudelleenadsorboitumista, sillä uuttoaajan pidentyessä pitoisuudet laskivat. Tämä voidaan todeta myös ISTD-yhdisteiden pinta-aloista. Kuviosta 5 on havaittavissa, että ISTD-yhdisteet erottuivat selkeästi paremmin pienemmällä näytemäärällä. Lisäksi voidaan havaita, että 12 tunnin uuttoaajalla on positiivinen vaikutus ISTD-yhdisteiden saantoon pienemmällä näytemäärällä, mutta ei isommalla. Epäselväksi jäi, minkä takia näytteiden ”BH 6 h 0,2 g” ja ”BH 6 h 0,2g (SPE)” ISTD-pitoisuudet eroavat nousutrendistä ja eroavat lisäksi keskenään. Huomioitavaa on, että näillä näytteillä oli myös korkeimmat PAH16-summapitoisuudet koko sarjassa. Näytteen ”BH 6 h 1 g” rinnakkainen SPE-puhdistettu näyte ei ole kärsinyt ISTD-yhdisteiden hävikistä samalla tavalla kuin pienemmän näytemäärän vastaava näyte.

### **Toinen SIM-näytesarja**

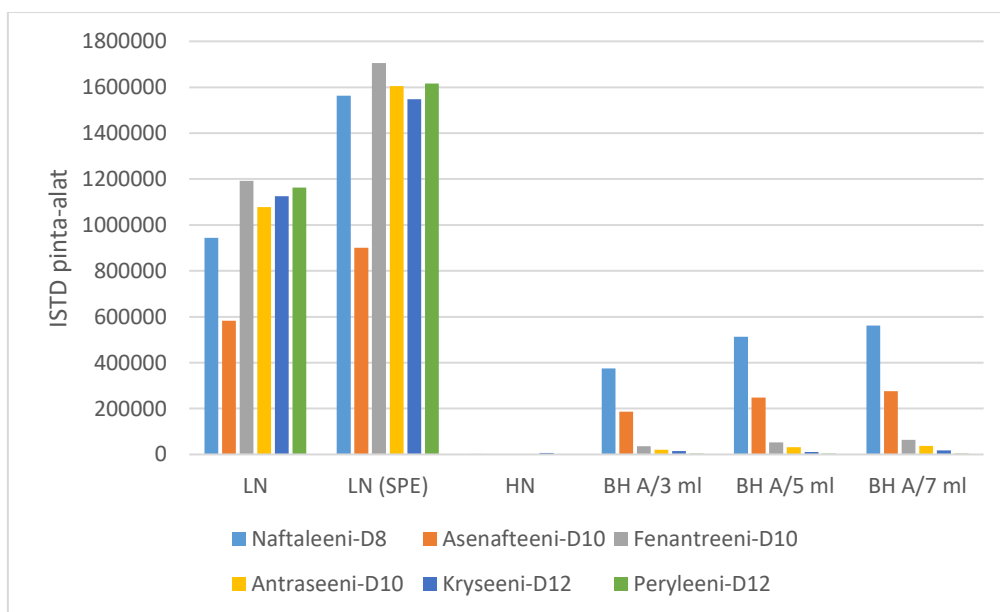
Taulukossa 4 on esitetty toisen SIM-näytesarjan tulokset samaan tapaan kuin ensimmäisen SIM-näytesarjan tulokset taulukossa 3. Tästä taulukosta on havaittavissa, että 16 PAH-yhdisteen summapitoisuuden EBC:n raja-arvo ylittyi sekä hiilinollassa, että näytteessä ”BH 16 h A/5 ml”. Hiilinollanäytteessä käytettiin Clean Carbonin aktiivihiiltä, ja varmentamatta jäi, sisältääkö kyseinen tuote todella PAH-yhdisteitä, vai onko kyseessä kontaminaatio.

Tässä sarjassa testattiin asetonin määrän vaikutusta PAH-yhdisteiden siirtymiseen heksaaniin, ja tuloksena voidaan todeta, että tutkittavien analyyttien kohdalla ei ollut havaittavissa merkittävää eroa asetonin määrällä. Sen sijaan kuviosta 6 voidaan havaita ISTD-yhdisteiden saannon selkeä paraneminen asetonin määrän lisääntyessä, etenkin vesiliukoisemmillä PAH-yhdisteillä. Tämä selittyy mahdollisesti sillä, että esikäsitteilyn alussa lisätyt ISTD-yhdisteet eivät ole vielä kerenneet sitoutua biohiileen riittävän tiukasti, jolloin asetonin saa vielä irrotettua etenkin vesiliukoisemmat yhdisteet heksaaniin. Pylväistä on nähtävissä selkeä korrelaatio molekyylipainon lisääntymisen ja yhdisteiden heikommaksi erottumisen välillä. Tässä sarjassa oli tarkoituksena varmentaa SPE-patruunan vaikutusta liuotinnollalla,

mutta puhdistamattoman liuotinnollan esikäsittelyssä tuli harmittavasti pipetointivirhe, joka näkyy pienempinä pitoisuuksina pinta-aloissa.

Yhdiste	LN 16 h	LN 16 h (SPE)	HN 16 h	BH 16 h A/3 ml	BH 16 h A/5 ml	BH 16 h A/7 ml
	Pitoisuudet (mg/kg ka)					
Naftaleeni	0,016	0,016	1,477	0,123	0,107	0,105
Asenaftyleeni	0,000	0,034	0,000	0,035	0,035	0,035
Asenafteeni	0,025	0,019	0,000	0,048	0,025	0,033
Fluoreeni	0,000	0,029	0,000	0,030	0,030	0,029
Fenantreeni	0,023	0,026	0,000	0,082	0,077	0,065
Antraseeni	0,000	0,000	0,000	0,046	0,040	0,040
Fluoranteeni	0,000	0,043	0,000	0,054	0,050	0,049
Pyreeni	0,000	0,045	0,000	0,061	0,057	0,058
Bentso[a]antraseeni	0,027	0,027	0,000	0,032	0,042	0,028
Kryseeni	0,006	0,006	0,000	0,000	0,027	0,016
Bentso[b]fluoranteeni	0,031	0,033	5,241	0,665	2,894	0,857
Bentso[k]fluoranteeni	0,000	0,000	0,447	0,000	0,000	0,000
Bentso[a]pyreeni	0,000	0,000	0,291	0,170	0,235	0,123
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	0,000	0,000	0,000	0,813	0,926	0,851
Dibentso[a,h]antraseeni	0,000	0,000	0,000	0,239	0,000	0,172
Bentso[g,h,i]peryleeni	0,000	0,000	0,000	0,118	0,000	0,000
<b>PAH16 yhteensä</b>	<b>0,128</b>	<b>0,278</b>	<b>7,456</b>	<b>2,516</b>	<b>4,546</b>	<b>2,462</b>

Taulukko 4. Asetonin määrien vertailu toisessa SIM-näytesarjassa



Kuvio 6. ISTD-yhdisteiden pinta-alat toisessa SIM-näytesarjassa

Kuvion 5 näytettä "BH 12 h 1 g" voidaan verrata kuvion 6 näytteeseen "BH 16 h A/5 ml" tarkasteltaessa 12 ja 16 tunnin uuttoaikoja keskenään muuten samanlaisten näytteiden kesken. Vertailemalla voidaan todeta, ettei ISTD-yhdisteiden saannoissa ollut merkittävää eroa 12 tunnin ja 16 tunnin uuttoaikojen välillä. Pinta-alat jopa vähän pienentyivät uuttoaajan pidentyessä, mutta ero on hyvin pieni. Toisaalta verrattaessa samojen näytteiden pitoisuuksia huomataan raju nousu, mutta näiden näytesarjojen tulosten epävarma kokonaiskuva huomioiden yksiselitteistä syy-seuraussuhdetta ei voida todeta vain uuttoaajan pidentymisen ja pitoisuuden nousun välille. Lisäksi näytteet on esikäsitelty ja analysoitu eri päivinä, joka voi vaikuttaa tuloksiin.

Aktiivihiihi osoittautui hankalaksi referenssimatriisiksi, sillä se adsorboi biohiiltäkin tehokkaammin käytetyt ISTD-yhdisteet, kuten taulukoista 3 ja 4 nähdään. Lisäksi Clean Carbonin luontaisten PAH-yhdisteiden määrä jäi epäselväksi. Aktiivihiihi ei näin ollen toimi hyvänä referenssimateriaalina biohiillelle, ja sen sijaan tulisi käyttää liuotinnollaa.

Yleisesti tuloksissa tulee huomioida, että deuteroidun antraseenin saannot olivat ensimmäisessä SIM-näytesarjassa jokaisella näytteellä välillä 65–74 %, mikä kielii uuttoaajan tehottomuudesta ainakin deuteroidun fenantreenin ISTD-ryhmän kohdalla. Tulosten vaihtelevuuteen voi osaltaan vaikuttaa esimerkiksi pieni näytemäärä; hyvälläkään homogenisoinnilla ei saada välttämättä riittävän edustavaa kuvaa koko reaktorista saadun 3,5 kg:n kollektiivisesta PAH-yhdisteiden määrästä näytemäärän ollessa 1 g tai vähemmän. Näytteiden homogenisointia tulisi tehostaa esimerkiksi huumareen käytöllä. Epävarmuustekijänä tulosten tulkinnassa on voinut lisäksi olla kontaminaatiot liuottimissa, käytetyissä esikäsitelyasti-oissa tai GC-MS-laitteistossa. Tulosten laaja yleistettävyyys paransi kontaminaatioiden eliminoimisella. Toistettavuuden ja luotettavuuden lisäämiseksi tulisi lisätä myös rinnakkaisten näytteiden määrää. Yleisesti voidaan huomioida myös kaasukromatografian kolonni; juuri PAH-yhdisteille tarkoitettu kolonni, kuten esimerkiksi Zebon ZB-35HT Inferno, voisi taata PAH-yhdisteille paremman erottuvuuden ja siten luotettavamman lopputuloksen (Karhu 2022). Kuvioista 5 ja 6 huomataan, että ISTD-yhdisteet uuttuvat keskenään hyvin vaihtelevasti. Koska jokaista yhdistettä on kuitenkin pipetoitu samat määrät, voidaan yksiselitteisesti todeta uuttoaikojen olevan riittämätön kaikkien 16 PAH-yhdisteen luotettavaan analysointiin.

### **Laadunvalvonta**

Käytettäessä kalibrointisuoraa näytteiden pitoisuuksien mittaamiseen, tulisi tarkistaa sen toimivuus erillisillä laadunvalvontanäytteillä, joiden alkuperä on eri kuin kalibroinnissa käytetyillä analyteilla, ja joissa analyttien pitoisuudet tunnetaan tarkasti.

Menetelmäkehityksen yhteydessä ajettiin laadunvalvontanäyte, jossa analyyttien pitoisuudet vaihtelivat välillä 100–2000 µg/l. Laadunvalvontanäytteen tulokset osoittivat, että kalibrointi toimii suuremmilla pitoisuuksilla, mutta pienemmillä tulokset ylittyivät Lehtosen & Sihvosen (2004, 85) suosittelemasta 5–10 %:sta merkittävästi. Tämä luo siis tuloksille pienimpien pitoisuuksien osalta epäluotettavuutta. Taulukossa 5 on esitetty laadunvalvontamittauksen tulokset. Punaisella merkityt luvut ovat ylittäneet suositellun 10 % rajan. Liitteessä 1 on esitetty erään kalibrointistandardin sekä laadunvalvontaliuoksen kromatogrammit.

Tavoitepitoisuus µg/l	Mitattu pitoisuus µg/l	Erotus-%
1000	1014,5	1,5
2000	2070,9	3,5
1000	1032,0	3,2
200	209,2	4,6
100	108,5	8,5
100	32,4	-67,6
200	212,8	6,4
100	127,1	27,1
100	120,3	20,3
100	100,3	0,3
200	207,8	3,9
100	189,4	89,4
100	126,7	26,7
100	129,0	29,0
100	208,5	108,5
200	207,2	3,6

Taulukko 5. Laadunvalvontamittauksen tulokset

## 9 Yhteenveto

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää analyysimenetelmä, jolla voidaan määrittää biohiilen sisältämien PAH-yhdisteiden määrät. Lisäksi pohdittiin pyrolyysilaitteiston laadunvarmistusta. Opinnäytetyön toimeksiantajana oli LAB-ammattikorkeakoulun Teknologia-yksikön analyysilaboratorio, jossa voidaan esikäsitellä ja analysoida pyrolyysituotteita. LAB-ammattikorkeakoulun kiertotalouslaboratoriossa sijaitsevalla pyrolyysilaitteistolla voidaan pyrolysoida monenlaista biomassaa, joita saadaan eri yrityksiltä. Laitteistolla voidaan pyrolysoida pilottimaisesti erilaisia raaka-aineita erilaisilla ajoparametreilla. Näillä on oleellinen vaikutus pyrolyysin lopputuotteiden laatuun ja PAH-yhdisteiden määrään. (Basu 2013, 158–160.)

Biohiilen PAH-yhdisteiden määrien analysointi on tärkeää, sillä ne ovat terveydelle haitallisia ja ympäristössä erittäin pysyviä yhdisteitä. Käytettäessä biohiiltä maanparannusaineena voivat PAH-yhdisteet mahdollisesti siirtyä esimerkiksi viljeltävään ruokaan. PAH-yhdisteiden biosaatavuudesta on olemassa jonkun verran tutkimuksia, mutta pääosin turvallisuuden arvioinnissa käytetään yhä kokonaispitoisuutta. (Riikonen 2019, 16.)

PAH-yhdisteille on asetettu vaihtelevia raja-arvoja eri lakeihin, asetuksiin ja vapaaehtoiisiin sertifiointiohjelmiin. Kokonaispitoisuudet vaihtelevat välillä 6–300 mg/kg kuiva-ainetta kohti. Yleisesti maanparannusaineena käytettävään biohiileen sovelletaan EU:n ja Suomen lannoitelainsäädäntöjä, jotka asettavat myytävälle tuotteille raja-arvot. REACH- ja CLP-asetukset määrittävät myytävälle tuotteille tuoteseloste- ja pakkausohjeet. Yleisesti biohiilen haitta-aineita käsittelee muun muassa ympäristönsuojelulaki 527/2014, PIMA-asetus, jätelaki 646/2011 sekä MARA-asetus.

Opinnäytetyössä kehitettiin ajoparametrit GC-MS-laitteelle, jonka kalibroinnissa käytettiin kaupallisia sertifioituja standardiliuoksia. Standardiliuoksista valmistettiin kalibrintistandardiliuokset, joiden avulla muodostettiin kalibrintisuora. Tämän suoran avulla laskettiin PAH-yhdisteiden pitoisuudet sisäisen ja ulkoisen standardin kalibrintimenetelmällä. Kalibroinnin luotettavuus tarkistettiin toisen valmistajan sertifioidusta liuoksesta tehdyllä laadunvalvontanäytteellä, sekä asettamalla sisäisen standardin käyttöliuoksessa ollut deuteroitu ant-raseeni tuntemattomaksi näytteeksi ajo-ohjelmassa. Deuteroidun antraseenin pitoisuudesta voitiin arvioida samassa ISTD-ryhmässä olevan deuteroidun fenantreenin saantoa esikäsitelyssä, sillä deuteroidun fenantreenin pitoisuus on asetettu keinotekoisesti tiettyyn pitoisuuteen.

GC-MS-ajomenetelmän avulla kehitettiin biohiilelle esikäsitelymenetelmä hyödyntämällä standardia SFS-EN 17503, joka on viimeisin PAH-yhdisteiden analysointia käsittelevä

standardi. Esikäsitteilyn periaatteena oli uuttaa PAH-yhdisteet irti biohiilestä LLE-utolla ja analysoida liuottimen sisältämät pitoisuudet. Esikäsitteilyssä tutkittiin erilaisten välineiden toimivuutta, reagenssien keskinäisiä määriä sekä vaihtelevia uuttoaikoja.

Analyysien lopputuloksena saatiin tietoa biohiilen PAH-yhdisteiden pitoisuuksista, joita verrattiin EBC-sertifikaatin määrittelemiin PAH-yhdisteiden raja-arvoihin. Analyysien perusteella biohiilet sisälsivät EBC:n tiukimpia raja-arvoja ylittäviä määriä PAH-yhdisteitä. Tuloksissa on kuitenkin huomioitava, ettei uutto ollut riittävän tehokas, ja todelliset pitoisuudet ovat todennäköisesti vieläkin korkeampia.

Analyysin tulosten toistettavuutta voitaisiin parantaa käyttämällä erotussuppiloita esikäsitteilyssä, sillä heksaani voitaisiin erottaa asetonista suoraan erotussuppilossa astian vaihdon sijaan. Saantojen parantamiseksi voitaisiin esimerkiksi lisätä asetonin määrää ja etsimällä optimaalinen näytemäärän ja liuottimen määrän suhde sekä uuttoaika. Analyysin luotettavuutta parantaisi tehostetun näytteen homogenisoinnin lisäksi esikäsitteilyn mittakaavan suurentaminen, jolloin näytteen sisältämät pienet pitoisuudet saataisiin varmemmin määritettyä. Lisäksi Soxhlet-uuttoa tolueenilla tulisi kokeilla. Soxhlet-uuton laajempi käyttöaste biohiilianalytiikassa kielii siitä, että se on todennäköisesti tehokkaampi vaihtoehto PAH-yhdisteiden uuttamiseen.

Pyrolyysin laadunvarmistusta tulisi kehittää, jotta raaka-aineista saataisiin todenmukaisia tietoja. Jos on epäily siitä, että jokin näytteenkäsitteilyn tai analyysin osa on kontaminoitunut, tulisi nämä kontaminaatiot mahdollisuuksien mukaan vähentää lopullisista tuloksista. Lisäksi biohiilen näytteenotto tulisi suorittaa ilman imuria, sillä siitä voi mahdollisesti irrota jätteitä edellisistä ajoista, jolloin analyysin oikeellisuus on kyseenalaistettava.

## Lähteet

Alharbi, H. A., Alotaibi, K. D., EL-Saeid, M. H. & Giesy, J. P. 2023. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Metals in Diverse Biochar Products: Effect of Feedstock Type and Pyrolysis Temperature. *Toxics (Basel)*. Vol. 11 (2), 96. Viitattu 9.3.2023. Saatavissa <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9968133/>

Al-Rumaihi, A., Shahbaz, M., Mckay, G., Mackey, H. & Al-Ansari, T. 2022. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 167. Viitattu 2.4.2023. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122006049>

Andersson, J. T. & Achten, C. 2015. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*. Vol. 35 (2-4). 330–354. Viitattu 12.4.2023. Saatavissa <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10406638.2014.991042?src=recsys>

Bandeira, G. & Meneses, H. 2013. *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Occurrence and Health Issues*. E-kirja. New York: Nova Science Publishers, Incorporated. Primo.

Basu, P. 2013. *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction*. E-kirja. Amsterdam; Boston: Elsevier/AP. Primo.

Bioenergia ry. 2022. Biohiili. Tietopankki. Viitattu 2.5.2023. Saatavissa <https://www.bioenergia.fi/biohiili/>

Biolan Oy. Maanparannus. Viitattu 2.5.2023. Saatavissa <https://www.biolan.fi/artikkelit/maanparannus.html>

EBC. 2023. European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. Carbon Standards International (CSI). Viitattu 6.5.2023. Saatavissa [https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version\\_en\\_10\\_3.pdf](https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_10_3.pdf)

ECHA. 2023. REACH-asetus tutuksi. European Chemicals Agency. Viitattu 6.5.2023. Saatavissa <https://echa.europa.eu/fi/regulations/reach/understanding-reach>

Elo, A. 2020a. Biohiili osa 1 Kiertotalous AMK cc lisenssit. KiertotalousAMK -hanke. Hämeen ammattikorkeakoulu. Video. Viitattu 24.1.2023. Saatavissa <https://kultura.hamk.fi/media/Biohiili+osa+1+Kiertotalous+AMK+cc+lisensseill%C3%A4/0bw7mcda3>

Elo, A. 2020b. Biohiili osa 2 Kiertotalous AMK cc lisenssit. KiertotalousAMK -hanke. Hämeen ammattikorkeakoulu. Video. Viitattu 24.1.2023. Saatavissa

[https://kaltura.hamk.fi/media/Biohiili+osa+2+Kiertotalous+AMK+cc+lisenssit/0\\_2qbarsji](https://kaltura.hamk.fi/media/Biohiili+osa+2+Kiertotalous+AMK+cc+lisenssit/0_2qbarsji)

Elo, A. 2020c. Biohiili osa 3 Kiertotalous AMK cc lisenssit. KiertotalousAMK -hanke. Hämeen ammattikorkeakoulu. Video. Viitattu 24.1.2023. Saatavissa

[https://kaltura.hamk.fi/media/Biohiili+osa+3+kiertotalousAMK+cc+lisensoitu/0\\_rbmd47yl](https://kaltura.hamk.fi/media/Biohiili+osa+3+kiertotalousAMK+cc+lisensoitu/0_rbmd47yl)

EPA. Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response. United States Environmental Protection Agency. Viitattu 12.4.2023. Saatavissa

<https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response#pops>

EU-Lannoitevalmisteasetus 1009/2019. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus EU-lannoitevalmisteiden asettamista saataville markkinoilla koskevien sääntöjen vahvistamisesta ja asetusten (EY) N:o 1069/2009 ja (EY) N:o 1107/2009 muuttamisesta sekä asetuksen (EY) N:o 2003/2003 kumoamisesta. Viitattu 8.5.2023. Saatavissa

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A02019R1009-20220716>

Greco, G., Videgain, M., Di Stasi, C., Pires, E. & Manyà, J. J. 2021. Importance of pyrolysis temperature and pressure in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in wood waste-derived biochars. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol. 159. Viitattu 23.4.2023. Saatavissa

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237021003235>

Halonen, T. & Penttilä, I. 2004. Kliiniset laboratoriotutkimukset. Helsinki: WSOY.

Heikkinen, E. 2021. Biohiilen jatkohyödyntäminen maanparannusaineena huleveden suodattamisen jälkeen. Itä-Suomen yliopisto. Opinnäytetutkielma. Viitattu 6.5.2023.

Saatavissa [https://erepo.uef.fi/bitstream/handle/123456789/25397/urn\\_nbn\\_fi\\_uef-20210818.pdf](https://erepo.uef.fi/bitstream/handle/123456789/25397/urn_nbn_fi_uef-20210818.pdf)

Henttonen, S. 2021a. Biohiili pyrolyysireaktorista. Viitattu 7.5.2023. Saatavissa

<https://lut.pictures.fi/kuvat/LAB+Press+Images/LABORATORIES/lab-kiertotalouslaboratorio-biohiili-12-2021-016.jpg>

Henttonen, S. 2021b. Pyrolyysilaitteen lauhdutuskolonit (lauhduttaa pyrolysointiprosessissa syntyvät kaasut öljyiksi). Viitattu 7.5.2023. Saatavissa

<https://lut.pictures.fi/kuvat/LAB+Press+Images/LABORATORIES/lab-kiertotalouslaboratorio-pyrolyysi-12-2021-014.jpg>

Henttonen, S. 2021c. Pyrolyysi, reaktori. Viitattu 7.5.2023. Saatavissa <https://lut.pictures.fi/kuvat/LAB+Press+Images/LABORATORIES/lab-kiertotalouslaboratorio-pyrolyysi-12-2021-013.jpg>

Hornung, A. 2014. Transformation of biomass: theory to practice. E-kirja. Chichester, England: Wiley. Primo. Viitattu 21.2.2023. Saatavissa [https://lut.primo.exlibrisgroup.com/permalink/358FIN\\_LUT/b5ag28/alma991946495706254](https://lut.primo.exlibrisgroup.com/permalink/358FIN_LUT/b5ag28/alma991946495706254)

Hyötykasviyhdistys ry. Biohiilen käyttö. Viitattu 16.2.2023. Saatavissa <https://hyotykasviyhdistys.fi/puutarhatieto/biohiilen-kaytto/>

IBI. 2015. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. Product Definition and Specification Standards. Viitattu 6.5.2023. Saatavissa [https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2020/06/IBI\\_Biochar\\_Standards\\_V2.1\\_Final2.pdf](https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2020/06/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final2.pdf)

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. uudistettu painos. Helsinki: Edita Publishing Oy.

Jernberg, J. 2023. Myyntipäällikkö. Berner Oy. GC-MS-laitteen menetelmäkoulutus 19.4.2023.

Karhu, M. 2022. RE: Kysymyksiä välineistä PAH-analytiikkaan liittyen. Sähköpostiviesti. Vastaanottaja Ville Bröijer. Lähetetty 4.10.2022.

LAB-ammattikorkeakoulu. Energia- ja kiertotalouden toimintaympäristöt - EKI. Viitattu 8.5.2023. Saatavissa <https://lab.fi/fi/projekti/eki>

Laiho, J., Perämäki, P. & Sirén, H. 2009. Esikäsittelyn käsikirja. Helsinki: Kemian kustannus Oy.

Laitinen, A. 2015. Kolmivaiheisen pyrolyysiprosessin mallintaminen. Jyväskylän yliopisto. Pro gradu -tutkielma. Viitattu 5.3.2023. Saatavissa <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/48787/URN%3aNBN%3afi%3ajyu-201602151576.pdf>

Lannoitelaki 711/2022.

Lehtonen, P. & Sihvonen, M.-L. 2004. Laboratorioalan analyttinen kemia. Helsinki: Opetushallitus.

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11.

- Machado, H., Cristino, A. F., Orišková, S. & Dos Santos, R. G. 2022. Bio-Oil: The Next-Generation Source of Chemicals. *Reactions*. Vol. 3(1). 118–137. Viitattu 11.3.2023. Saatavissa <https://www.mdpi.com/2624-781X/3/1/9>
- Mankonen, A. 2014. Bioöljy ja pyrolyysi. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kandidaatintyö. Viitattu 9.1.2023. Saatavissa [https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/96513/Kandidaatinty%c3%b6\\_Aleksi\\_M\\_bio%c3%b6ljy\\_ja\\_pyrolyysi.pdf](https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/96513/Kandidaatinty%c3%b6_Aleksi_M_bio%c3%b6ljy_ja_pyrolyysi.pdf)
- Mohan, D., Sarswat, A., Sik Ok, Y. & Pittman, C. U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*. Vol. 160. 191–202. Viitattu 7.5.2023. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096085241400145X>
- Ozin, G. 2018. Methanol Then and Now. *Advanced Science News*. Viitattu 23.4.2023. Saatavissa <https://www.advancedsciencenews.com/methanol-then-and-now/>
- Pulkkinen, M. 2023. Laboratoriovastaava. LAB-ammattikorkeakoulu. Haastattelu 3.1.2023.
- Riikonen, A. 2019. Biohiili ja sen käyttömahdollisuudet viherrakentamisessa. Kaupunkiympäristön julkaisuja 2019:19. Helsingin kaupunki. Viitattu 12.4.2023. Saatavissa <https://www.hel.fi/static/liitteet/kaupunkiymparisto/julkaisut/julkaisut/julkaisu-19-19.pdf>
- Ruokavirasto. 2023a. EU:n uusi lannoitevalmisteasetus (1009/2019). Viitattu 5.5.2023. Saatavissa <https://www.ruokavirasto.fi/kasvit/lannoitevalmisteet/eun-uusi-lannoiteasetus/>
- Ruokavirasto. 2023b. Lainsäädäntö. Viitattu 5.5.2023. Saatavissa <https://www.ruokavirasto.fi/kasvit/lannoitevalmisteet/lannoitelan-toiminta/lainsaadanto/>
- Ruokavirasto. 2023c. PAH-yhdisteet elintarvikkeissa. Viitattu 12.4.2023. Saatavissa <https://www.ruokavirasto.fi/elintarvikkeet/elintarvikeala/vierasaineet-ja-jaamat/vierasaineet/pah-yhdisteet/>
- Schmidt, H.-P. & Wilson, K. 2014. The 55 uses of biochar. *The Biochar Journal*. Viitattu 16.2.2023. Saatavissa <https://biochar-journal.org/en/ct/2>
- SFS-EN 17503. 2022. Soil, sludge, treated biowaste and waste. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC). Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

Shackley, S., Ibarrola Esteinou, R., Hopkins, D. & Hammond, J. 2014. Biochar Quality Mandate (BQM) version 1.0. British Biochar Foundation. Viitattu 6.5.2023. Saatavissa [https://www.pure.ed.ac.uk/ws/portalfiles/portal/17910590/BQM\\_V1.0.pdf](https://www.pure.ed.ac.uk/ws/portalfiles/portal/17910590/BQM_V1.0.pdf)

Siponen, T. 2016. Pyrolyysiöljyn käyttökohteet ja -teknologiat Suomessa. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kandidaatintyö. Viitattu 18.3.2023. Saatavissa [https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/124726/kandidaatintyo\\_tommi\\_siponen.pdf](https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/124726/kandidaatintyo_tommi_siponen.pdf)

Sohlo, M. 2022. Biohiili peltojen maanparannuksen ja päästökaupan näkökulmasta. ProAgria Oulu. Blogi. Viitattu 4.5.2023. Saatavissa <https://www.proagriaoulu.fi/fi/biohiili/>

Soikkonen, O. 2022. Biohiilen valmistusprosessit. Tampereen yliopisto. Kandidaatintyö. Viitattu 21.2.2023. Saatavissa <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/10024/139889/SoikkonenOskari.pdf;jsessionid=7BB49ED3597D73EAE3E46CE79617C257>

SYKE. 2022. Haitalliset aineet kierrätyslannoitteissa ja niiden raaka-aineissa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 27 | 2022. Viitattu 4.5.2023. Saatavissa [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/345153/SYKEra\\_27-2022\\_Haitalliset-aineet-kierratyslannoitteissa-ja-niiden-raaka-aineissa.pdf](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/345153/SYKEra_27-2022_Haitalliset-aineet-kierratyslannoitteissa-ja-niiden-raaka-aineissa.pdf)

Söderqvist, H. 2019. Carbon Stability of Biochar: Methods for assessment and indication. KTH Royal Institute of Technology. Väitöskirja. Viitattu 5.3.2023. Saatavissa <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:1334635/FULLTEXT01.pdf>

Tukes. a. Tiettyjä aineryhmiä koskevat poikkeukset REACH-asetuksen mukaisista velvoitteista. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. Viitattu 6.5.2023. Saatavissa <https://tukes.fi/kemikaalit/reach/soveltamisala/poikkeukset-ryhmittain>

Tukes. b. Luokitus, merkinnät ja pakkaaminen. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. Viitattu 6.5.2023. Saatavissa <https://tukes.fi/kemikaalit/clp-luokitus-merkinnat-ja-pakkaaminen>

Työterveyslaitos. 2010. PAH-yhdisteiden tavoitetasoperustelumuuisto. Tavoitetaso TY-01-2010. Helsinki. Viitattu 15.3.2023. Saatavissa <https://www.ttl.fi/file-download/download/public/879>

Työterveyslaitos. 2017. Kiertotalouden työperäiset altistumisriskit. Helsinki. Viitattu 11.3.2023. Saatavissa [https://ytpliitto.fi/wp-content/uploads/2017/10/kierto\\_f930dba\\_Kiertotalouden\\_tyoperaiset\\_altistumisriskit\\_j.pdf](https://ytpliitto.fi/wp-content/uploads/2017/10/kierto_f930dba_Kiertotalouden_tyoperaiset_altistumisriskit_j.pdf)

Valmari, J. & Wainio, W. 1913. Puun hiilto. Suomen Metsänhoitoyhdistys Tapion käsikirjasia N:o 4. Helsinki: J.Simelius' en perillisten kirjapaino osakeyhtiö.

Valtioneuvosto. 2022. Uusi lannoitelaki voimaan 16.7.2022. Tiedote. Viitattu 5.5.2023. Saatavissa <https://valtioneuvosto.fi/-/1410837/uusi-lannoitelaki-voimaan-16.7.2022>

Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017.

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.

Vilpunaho, T. 2014. Termisesti prosessoitujen puuainesten kemiallinen karakterisointi GC-MS-menetelmällä. Itä-Suomen yliopisto. Pro gradu -tutkielma. Viitattu 19.3.2023.

Saatavissa [https://erepo.uef.fi/bitstream/handle/123456789/14496/urn\\_nbn\\_fi\\_uef-20150022.pdf](https://erepo.uef.fi/bitstream/handle/123456789/14496/urn_nbn_fi_uef-20150022.pdf)

VTT. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Technology 258.

Viitattu 7.5.2023. Saatavissa

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T258.pdf>

VTT. 2021. Vesienpuhdistus ja jäteletteiden käsittely metsäteollisuuden sivuvirroista

valmistetulla biohiilellä – PurCar. Tutkimusraportti VTT-R-293-21. Viitattu 18.3.2023.

Saatavissa [https://mmm.fi/documents/1410837/12500944/PurCar\\_loppuraportti\\_VTT-R-293-21+\(1\).pdf/1a278b94-c273-596c-c659-e3eb7a558095/PurCar\\_loppuraportti\\_VTT-R-293-21+\(1\).pdf?t=1622460744362](https://mmm.fi/documents/1410837/12500944/PurCar_loppuraportti_VTT-R-293-21+(1).pdf/1a278b94-c273-596c-c659-e3eb7a558095/PurCar_loppuraportti_VTT-R-293-21+(1).pdf?t=1622460744362)

Vuori, E. & Kangas, N. 2017. Ihmeaine biohiili. Puutarha & Kauppa 5 | 2017. Viitattu 5.5.2023. Saatavissa

[https://energiayrittajyys.fi/sites/energiatehokkaasti/files/puutarhakauppa\\_biohiili\\_5\\_2017.pdf](https://energiayrittajyys.fi/sites/energiatehokkaasti/files/puutarhakauppa_biohiili_5_2017.pdf)

Wang, J., Odinga, E. S., Zhang, W., Zhou, X., Bing, Y., Waigi, M. & Gao, Y. 2019.

Polyaromatic hydrocarbons in biochars and human health risks of food crops grown in biochar-amended soils: A synthesis study. Environment International. Vol. 130. 1–3.

Viitattu 22.4.2023. Saatavissa

[https://www.researchgate.net/publication/335531656\\_Polyaromatic\\_hydrocarbons\\_in\\_biochars\\_and\\_human\\_health\\_risks\\_of\\_food\\_crops\\_grown\\_in\\_biochar-amended\\_soils\\_A\\_synthesis\\_study](https://www.researchgate.net/publication/335531656_Polyaromatic_hydrocarbons_in_biochars_and_human_health_risks_of_food_crops_grown_in_biochar-amended_soils_A_synthesis_study)

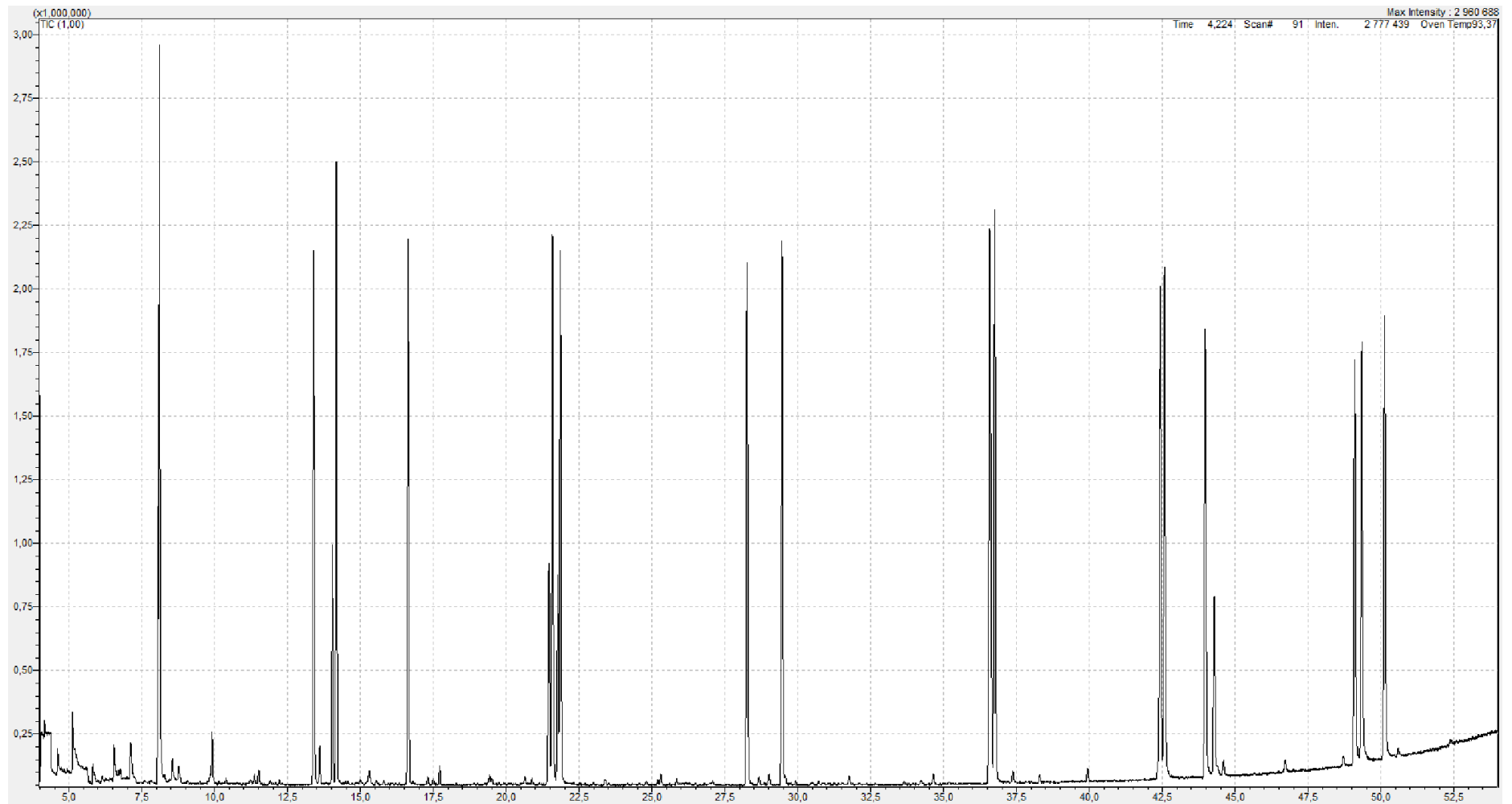
Ympäristöministeriö. 2019. Jätteen luokittelun päättymistä koskeva tapauskohtainen päätöksenteko. Muistio. Ympäristönsuojeluosasto. Viitattu 6.5.2023. Saatavissa

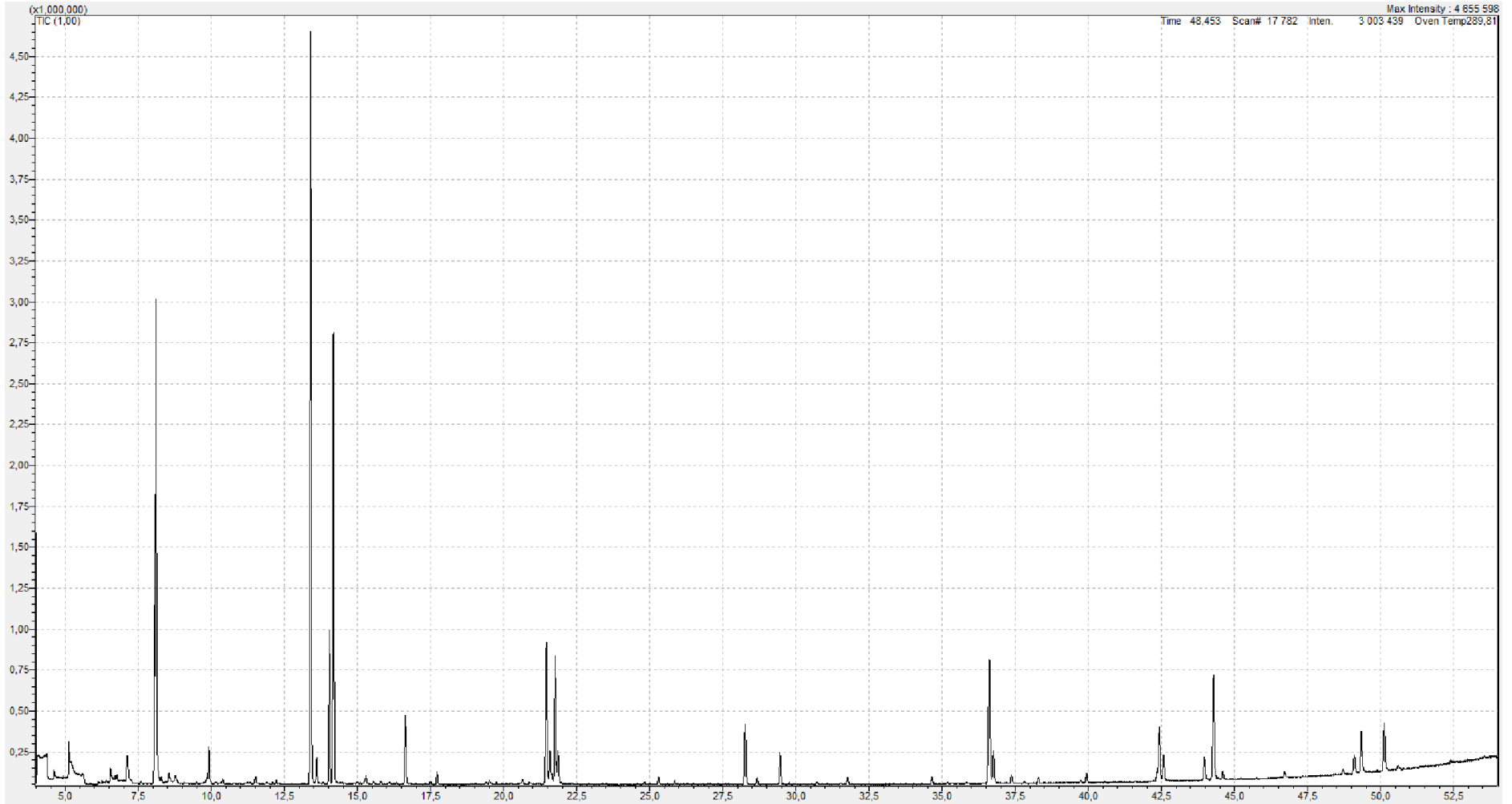
<https://kierratysteollisuus.fi/wp-content/uploads/2019/09/J%C3%A4tteen-luokittelun-p%C3%A4%C3%A4ttymist%C3%A4-koskeva-tapauskohtainen-p%C3%A4%C3%A4t%C3%B6ksenteko-1.pdf>

Zhou, H., Wu, C., Onwudili, J. A., Meng, A., Zhang, Y. & Williams, P. T. 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions. *Waste Management*. Vol. 36. 136–146. Viitattu 23.4.2023. Saatavissa <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X1400436X>

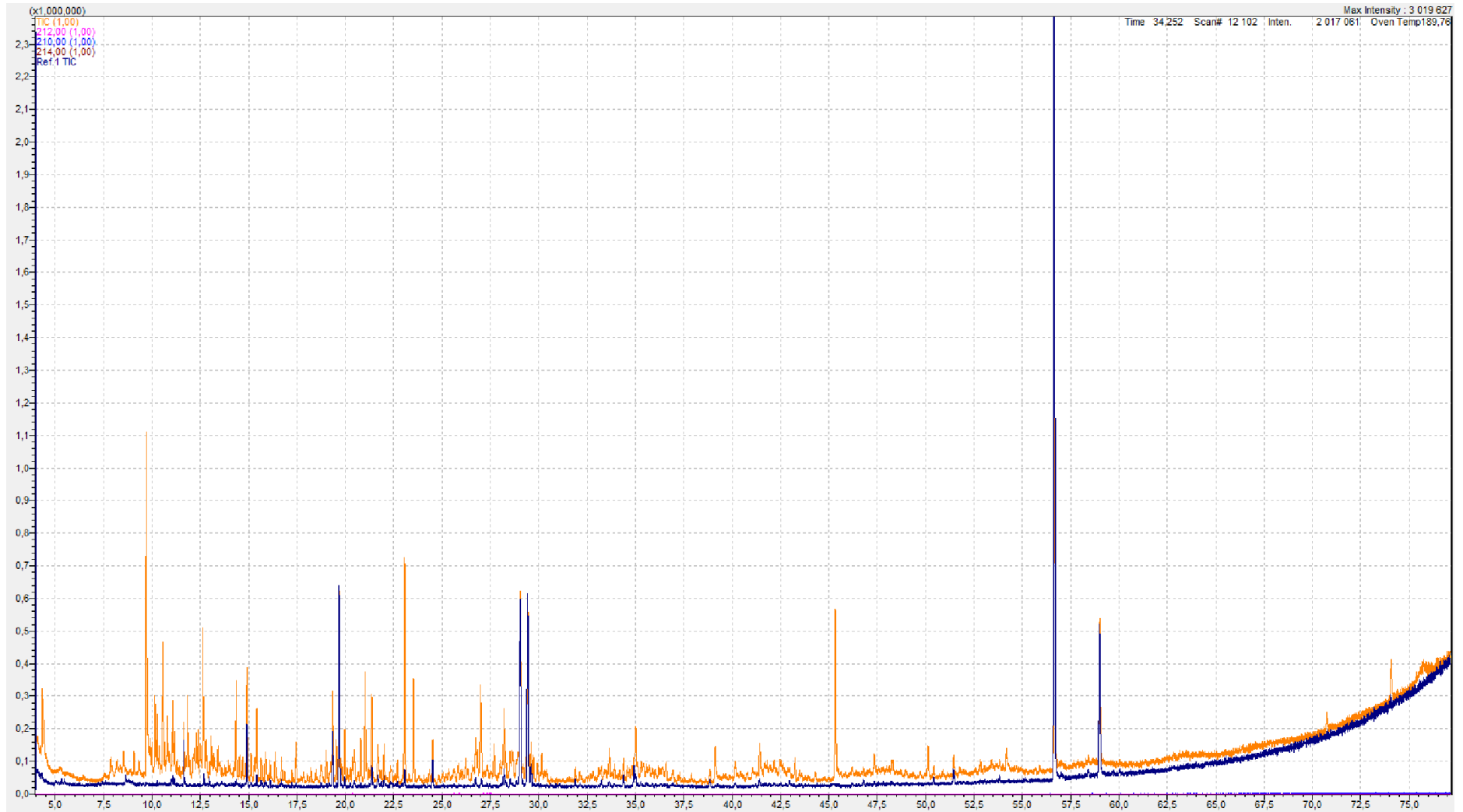
Ympäristönsuojelulaki 527/2014.

Liite 1. Pitoisuudeltaan 1000 µg/l olevan kalibrintistandardiliuoksen ja laadunvalvontanäytteen kromatogrammit





## Liite 2. SPE-patruunoiden epäpuhtauden vaikutus kromatogrammissa



## Liite 3. Biohiilinäytteen kromatogrammi

