

Opinnäytetyö AMK

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2018

Alexi Perälä

TRITON X-100 -JÄTTEEN KERÄYS- JA EROTUSMENETELMÄT

Alexi Perälä

TRITON X-100 JÄTTEEN KERÄYS- JA EROTUSMENETELMÄT

Työn tarkoituksena oli selvittää tuotantoprosesseissa muodostuvan Triton X-100 jäteliuoksen määrä sekä kartoittaa mahdolliset paikat, joista Triton X-100:a pääsee viemäroinnin kautta jätevesiin. Kartoituksessa käytiin läpi Tritonin X-100:n kiertokulku raaka-aineesta valmiiksi tuotteeksi. Tarkoituksena oli myös tutkia mahdollisia erotusmenetelmiä Triton X-100:n erottelemiseksi jäteliuoksista sekä analysoida jäteliuoksien Triton X-100 pitoisuutta.

Työssä perehdyttiin myös yleisesti pinta-aktiivisten aineiden käyttötarkoituksiin ja ominaisuuksiin, Triton X-100:n ominaisuuksiin ja haitallisuuteen, Suomen valtion ja Euroopan unionin lainsäädäntöön, Wallac Oy:n ympäristöpolitiikkaan sekä spektrofotometrian teoriaan.

Tulosten perusteella jätevesiin päätyvän Triton X-100:n vuotuinen määrä on hyvin pieni ja täten lähes haitatonta ympäristölle. Potentiaalisia erotusmenetelmiä ovat erilaiset suodatusmenetelmät sekä veden ylikriittiseen hapetukseen perustuvat erotusmenetelmät. Toimeksiantajalle sopivaa täysin Triton X-100 erottavaa erotusmenetelmää ei löytynyt.

ASIASANAT:

Erotusmenetelmät, kartoitus, pinta-aktiivinen aine, suodatus, Triton X-100, spektrofotometria, SCWO

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Process and Material Technology

2018 | 39 pages, 9 pages in appendices

Aleksi Perälä

COLLECTION AND SEPARATION METHODS FOR TRITON X-100 WASTE

The objective of the thesis was to determine the amount of waste solution containing Triton X-100 from manufacturing processes and to identify possible locations where solution containing Triton X-100 may end up in sewage. The mapping follows the life cycle of Triton X-100 from raw material to finished product. A further objective was also to research possible separation methods to separate Triton X-100 from waste solutions and to analyze the concentration of Triton X-100 in waste solutions.

The thesis also covers the uses and properties of surfactants, the properties and toxicity of Triton X-100, both Finnish and European Union legislation, the environmental policy of Wallac Oy, and the theory of spectroscopy.

Based on the results, the annual amount of Triton X-100 that ends up in wastewater is quite small and thus almost harmless to the environment. Different filtration methods and techniques based on SCWO technology are potential separation methods. A Suitable separation method that would separate Triton X-100 fully was not found for the commissioner.

KEYWORDS:

separation methods, mapping, surfactant, filtration, Triton X-100, spectroscopy, SCWO

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET	6
1 JOHDANTO	7
2 WALLAC OY	8
2.1 Ympäristöpolitiikka	9
3 SURFAKTANTIT	10
3.1 Triton X-100	11
3.2 Triton X-100:n haitallisuus	11
4 LAINSÄÄDÄNTÖ	13
4.1 Suomen lainsäädäntö	13
4.2 EU:n lainsäädäntö	14
5 EROTUSMENETELMÄT	15
5.1 Kalvosuodatus	15
5.1.1 Normaalisuodatus	18
5.1.2 Poikkivirtaussuodatus	19
5.1.3 Nanosuodatus	19
5.1.4 Ultrasuodatus	19
5.2 Super critical water oxidation	20
6 MENETELMÄT	22
6.1 Spektrofotometrinen määrittäminen	22
6.1.1 Analysointi spektrofotometrillä	23
6.2 Kartoitus	26
7 TULOKSET JA TARKASTELU	30
8 POHDINTA	36
8.1 Jatkokehitys	37
LÄHTEET	38

LIITTEET

- Liite 1. Luokittelu kategoriat
- Liite 2. Kantaliuoksen ja laimennosten spektrit
- Liite 3. Näytteiden spektrit
- Liite 4. Koontiviemärinäytteiden spektrit

KAAVAT

Kaava 1. Triton X-100:n pitoisuuden laskeminen 1	30
Kaava 2. Triton X-100:n pitoisuuden laskeminen 2	32

KUVAT

Kuva 1. Pinta-aktiivisten aineiden käyttö (Farn 2006. 3–31).	10
Kuva 2. Triton X-100 -rakennekaava (Polysciences. 2018.)	11
Kuva 3. Miselli, (Mariana Ruiz Villarreal. 2018.)	16
Kuva 4. Normaalisuodatuksen laitteisto (Cornelis ym. 2005. 7652–7658.)	17
Kuva 5. Poikkivirtausuodatuksen laitteisto (Cornelis, G. ym. 2005. 7652–7658.)	18
Kuva 6. Normaalisuodatus	18
Kuva 7. Poikkivirtausuodatus	19
Kuva 8. Triton X-200:n standardisuora	24
Kuva 9. Standardisuora 50 %:ssa metanolissa	25
Kuva 10. Triton X-100:n kulku Wallac Oy:ssä	26
Kuva 11. Triton X-100:n jäteliuosastia	28

TAULUKOT

Taulukko 1. Transmittanssi- ja absorbanssiarvojen välinen yhteys (Jaarinen, S. & Niiranen, 2000, 51).	23
Taulukko 2. Triton X-100 standardien pitoisuudet	24
Taulukko 3. Kantaliuoksen spektrit ja absorptiomaksimit	30
Taulukko 4. Näytteiden absorbanssit ja pitoisuudet	31
Taulukko 5. Koontiviemärinäytteiden absorbanssit ja pitoisuudet	32
Taulukko 6. Instrumenttien määrä osastoittain	33
Taulukko 7. Instrumenteista kertyvä jäte vuodessa	34
Taulukko 8. Liuosvalmistus- ja pullotusprosessissa kertyvä jäte	34
Taulukko 9. Hävityksen kustannukset	35

KÄYTETYT LYHENTEET

Lyhenne	Lyhenteen selitys
A	Liuos A
AD	AutoDELFIÄ määrittäslaitte
B	Liuos B
CMC	Critical micellar concentration
DX	DELFIÄ Xpress määrittäslaitte
GSP	GSP määrittäslaitte
HSE	Health, Safety and Environment
SCWO	Super Critical Water oxidation

1 JOHDANTO

Toimeksiantajana toimiva Wallac Oy on turussa toimiva *in vitro*- diagnostiikan tuotteita valmistava yritys. Wallac Oy on osa PerkinElmer konsernia, joka on maailmanlaajuinen markkinajohtaja vastasyntyneiden seulonnassa. Yritys käyttää tuotteissaan raaka-aineena 4-(1,1,3,3-tetrametyyli)butyyli)fenoli-polyetyleeniglykoli, eli Triton X-100:a. Euroopan unionin komission asetuksessa (EU 2017/999), jossa käsitellään kemikaalien rekisteröintiä, arviointia, lupamenettelyjä ja rajoituksia (REACH), luokitellaan Triton X-100 hajoamisen kautta hormonitoimintaa häiritseväksi ja ympäristölle haitalliseksi aineeksi, jolloin sen laskeminen jätevesiin on kokonaan kielletty.

Yritys on aloittanut Triton X-100 jätteen keräämisen, mutta laajan käytön vuoksi on mahdollista, että sitä pääsee viemäroinnin kautta jätevesiin. Yrityksen ympäristöpolitiikan ja lainsäädännön vuoksi on tärkeää kartoittaa muodostuvan jäteliuoksen kokonaismäärä sekä mahdolliset lähteet, joista Triton X-100:a mahdollisesti pääsee jätevesiin. Triton X-100:a sisältävät jätteenä luokitellut liuokset kerätään jätessäiliöihin ja kuljetaan Fortum Waste Solutions Oy:lle, jossa ne hävitetään polttamalla.

Työssä tutkittiin potentiaalisia erotusmenetelmiä Triton X-100:n erottelun vuoksi. Potentiaalisia erotusmenetelmiä ovat erilaiset suodatusmenetelmät sekä SCWO- tekniikkaan perustuvat menetelmät. Mikäli jäteliuoksista saataisiin eroteltua Triton X-100, voitaisiin liuokset viemäroidä, suojella ympäristöä sekä säästää jätteenhävitysmaksuissa. Työssä perehdyttiin myös Triton X-100:n kemiallisiin ominaisuuksiin, käyttöön teollisuudessa sekä lainsäädäntöön sen suhteen. Työssä pyrittiin myös analysoimaan spektrofotometrisellä menetelmällä jäteliuosten Triton X-100 pitoisuutta.

2 WALLAC OY

Wallac Oy on Turussa toimiva in vitro- diagnostiikan tuotteita valmistava yritys. Wallac Oy on kuulunut vuodesta 1999 amerikkalaisen PerkinElmer konsernin Life Sciences- yksikköön, ja onkin nyt yksi konsernin merkittävimpiä tuotekehityksen, tuotannon ja markkinoinnin toimipisteitä. Perkin Elmerin myynnistä 35 % tulee instrumenteista sekä niiden vuokrauksesta, 30 % kemiantuotteiden kuten kuoppalevyistä sekä liuoksista ja 35 % palveluista sekä ohjelmistoista. PerkinElmerin Turun yksikön Wallac Oy:n toiminta perustuu kliinisen seulonnan, lääkekehityksen ja bioanalyttisen tuotteiden kehitykseen ja valmistukseen. Riippuen asiakkaiden tarpeista Wallac Oy toimittaa asiakkailleen tarvittavat laitteistot, ohjelmistot sekä reagenssit. (Steinhoff 2018)

PerkinElmer on maailmanlaajuinen markkinajohtaja vastasyntyneiden seulonnoissa. PerkinElmerin toiminta ei rajoitu ainoastaan vastasyntyneiden seulontaan, sillä yritys tarjoaa muun muassa koko raskausaikaan perustuvia seulontaratkaisuja, joilla voidaan tutkia esimerkiksi kromosomipoikkeamia ja kehityshäiriöitä raskauden aikana. Perkin Elmerin tuotteilla on seulottu yli 600 miljoonaa vastasyntynyttä ja päivittäin pystytään pelastamaan noin 70 vastasyntynyttä. Vastasyntyneiden seulonta on tehokas ennalta ehkäisevä toimenpide, jonka avulla vakavat sairaudet voidaan todentaa. Kun sairaus todetaan nopeasti lapsen syntymän jälkeen, voidaan hoito aloittaa ennen oireiden ilmaantumista ja ennen kuin pysyvää haittaa ehtii muodostua. (Steinhoff 2018)

Useimmat PerkinElmerin tuotteilla seulottavista sairauksista ovat joko perinnöllisiä tai synnynnäisiä aineenvaihdunnan häiriöitä, tällaisia sairauksia ovat esimerkiksi SCID, LSD ja X-ALD. Useat näistä sairauksista aiheuttaa vastasyntyneelle tilan, joka hoitamattomana voi johtaa kehitysvammaisuuteen tai jopa kuolemaan. Seulonnan avulla sairas pystytään havaitsemaan hyvin varhaisessa vaiheessa, jolloin lapsen hoito voidaan aloittaa ajoissa. Tällöin hoitokeinot ovat useimmin helpompia sekä myös taloudellisesti kannattavampia. Vakavasti sairastuneet ihmiset voivat seulonnan ja aikaisen hoidon avulla elää täysin normaalia elämää. (Steinhoff 2018)

2.1 Ympäristöpolitiikka

Ympäristönsuojelu on nouseva trendi, jolloin myös organisaatiot pyrkivät hyvään ympäristönsuojeluun oman ympäristöpolitiikan sekä ohjaavien standardien myötä. Wallac Oy:n kuten monen muunkin organisaation HSE-politiikka pohjautuu ympäristöstandardiin SFS-EN ISO 14001, jonka tarkoituksena on auttaa parantamaan ympäristönsuojelua. Standardisoidussa ympäristöjärjestelmässä on organisaation määriteltävä tarkasti ympäristöpolitiikkansa ja järjestettävä toimintansa sen mukaiseksi.

HSE koostuu englanninkielien sanoista Health, Safety ja Environment. HSE-politiikalla on tarkoituksena kuvata yrityksen toimintatapoja ja antaa ohjenuorat oikeanlaiselle toiminnalle. Wallac Oy:ssä käytössä oleva HSE-käsikirja kuvaa käytössä olevat toimintatavat turvalliseen ja terveelliseen työskentelyyn sekä työskentelytavat ympäristön turvaamiseksi. Wallac Oy:n HSE-ryhmä arvioi vuosittain työturvallisuus- ja ympäristöriskit, joiden pohjalta luodaan tarvittavat toimenpiteet.

Wallac Oy sitoutuu HSE-politiikallaan toimimaan vastuullisesti turvatakseen työntekijöiden terveyttä, ympäröivää yhteisöä ja suojelemaan ympäristöä sekä noudattamaan lakeja ja viranomaismääräyksiä. Wallac Oy pyrkii välttämään muun muassa ympäristölle haitallisia raaka-aineita, mikä on otettu huomioon jo tuotekehitysvaiheessa. Jatkuvasti muuttuvan lainsäädännön vuoksi tulee myös yrityksen HSE-politiikan ja sen myötä yrityksen toiminnan kehittyä jatkuvasti.

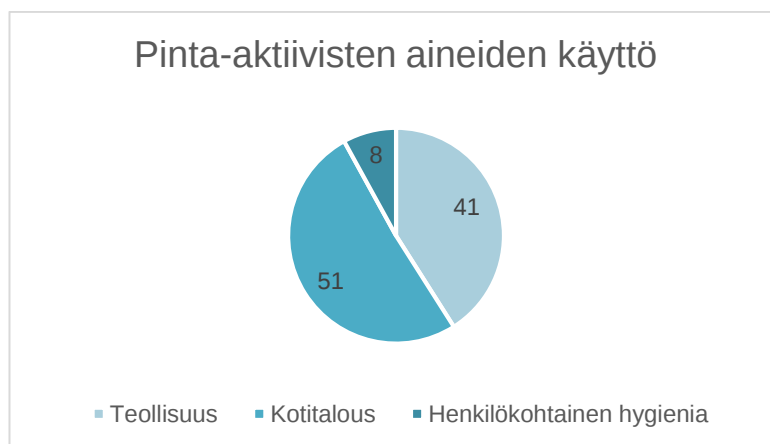
Hyvään lopputulokseen päästään ennakoivalla toimintatavalla sekä kestävän kehityksen periaatteella. Ennakoimalla onnettomuus- ja ympäristöriskit sekä suunnittelemalla toimintatavat tapaturmien sattuessa, voidaan ennaltaehkäistä sekä lieventää tapaturmien vaikutuksia. Jatkuvalla ympäristöjärjestelmän seuraamisella voidaan todentaa järjestelmän toimivuutta. Esimerkiksi jätevesien laatua arvioidaan kaksi kertaa vuodessa. Tärkeänä osana HSE-poliittisiin tavoitteisiin pääsemisessä on henkilöstön koulutus. Henkilöstö koulutetaan tunnistamaan työskentelyn vaikutukset ympäristöön sekä toimimaan oikealla tavalla sen suojelemiseksi. Koulutus ei rajoitu ainoastaan yrityksen omaan henkilöstöön, sillä myös asiakkaita opastetaan oikeanlaiseen toimintaan. (Buss 2018)

3 SURFAKTANTIT

Surfaktantit eli pinta-aktiiviset aineet eli tensidit ovat kemikaaleja, jotka ovat laajasti osana arkipäiväistä elämää. Pinta-aktiivisia aineita käytetään laaja-alaisesti raaka-aineena kulutustavaroiden valmistuksessa sekä teollisuudessa. Pinta-aktiiviset aineet ovat tyypiltään kationisia, anionisia tai ionittomia. Pinta-aktiivisten aineiden käyttö teollisuudessa on jatkuvassa kasvussa ja sen on odotettu kasvavan 6,2 % vuoteen 2022 mennessä (grandviewresearch 2018).

Pinta-aktiivisilla aineilla on useita ominaisuuksia, riippuen siitä mihin tarkoitukseen niitä kussakin prosessissa käytetään. Pinta-aktiivisten aineiden laaja valikoima antaa niille myös laajalti erilaisia ominaisuuksia. Tyypillisesti pinta-aktiiviset aineet toimivat kostutusaineena, vaahtoamisen estoaineena, vaahtotusaineena, emulsioaineena, liukoisuutta edistävänä aineena taikka detergenttinä, joka on useiden ominaisuuksien kompleksiksi yhdistelmä. Esimerkiksi pesuaineissa pinta-aktiivisia aineita käytetään laskemaan puhdistettavan lian pintajännitystä, jolloin lika on helpommin irrotettavissa. (Farn 2006, 3–31.)

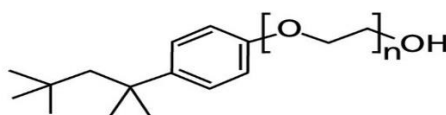
Pinta-aktiivisten aineiden käyttöä tuoteryhmittäin on havainnointu kuvassa 1 Kotitaloustuotteisiin luetaan muun muassa konepesuaineet sekä muut kodin yleiset puhdistusaineet sekä henkilökohtaisiin hygieniatuotteisiin lasketaan esimerkiksi shampoot, suuveidet, voiteet sekä hammastahnat. Teollisuuden saralla käyttökohteita on huomattavasti enemmän, mutta tyypillisesti pinta-aktiivisia aineita käytetään muun muassa asfaltin, sementin, paperin ja maalien valmistuksessa. (Farn 2006, 3–31.)



Kuva 1. Pinta-aktiivisten aineiden käyttö (Farn 2006, 3–31).

3.1 Triton X-100

Triton X-100 on ioniton pinta-aktiivinen aine, jolla on hydrofiilinen polyetyleeni-oksidi ketju ja rasvaliukoinen tai hydrofobinen aromaattinen hiilivetyryhmä, 4-(1,1,3,3-tetrametylibutyli)fenoli-polyetyleeniglykoli. Triton detergenttien X-sarja on valmistettu oktyyli-fenolista, joka on polymeroitu etyleenioksidilla. Numero 100 viittaa ainoastaan epäsuoraan etyleenioksidiyksiköiden määrään rakenteessa. Triton X-100 omaa keskiarvoisesti 9,5 etyleenioksidiyksikköä (N) sen rakenteessa. Laimentamaton Triton X-100 on kirkasta viskoosia nestettä sen hydrofiilisten polyetyleenioksidien osien vetysidosten vuoksi. (Aldrich 2018.)



Kuva 2. Triton X-100 -rakennekaava (Polysciences 2018).

Triton X-100:a käytetään yleisesti detergenttinä eli veden pintajännitystä alentavana aineena, laboratorioissa muun muassa hajottamaan soluja, eristämään proteiineja tai läpäisemään elävien solujen solukalvoja. Triton X-100 käytetään myös joissakin puhdistusaineissa. Triton X-100 absorboi UV säteilyalueella ja sillä voi olla useita absorptiomaksimeja riippuen sen etyleenioksidi yksiköiden määrästä. Yksi Triton X-100:n absorptiomaksimeista on 277 nm, jolloin se voi häiritä proteiininmäärityksiä. (Aldrich 2018)

3.2 Triton X-100:n haitallisuus

Triton X-100:an myrkylliset ominaisuudet johtuvat pääosin sen sytolyttisistä ja hemolyttisistä toiminnoista, mitkä johtuvat solukalvon eheyden heikentymisestä, mitokondrion toiminnoista sekä solujen aineenvaihdunnasta. Tensidien haittavaikutuksista ihmisille on tutkittu hyvin vähän. Ionittomien tensidien kuten nonyylifenolin on havaittu jäljittelevän estrogeenia. Estrogeenia jäljittelevien yhdisteiden mahdolliset vaikutukset

ihmisiin ovat rintasyöpä sekä naisten aikainen murrosikä. Mahdollisia haittavaikutuksia miehille on kivessyöpä sekä matala siittiöiden määrä. (Larsson 2000, 2911–2917.) On osoitettu, että tensidien fysikaaliset ominaisuudet ovat pääasiallinen syy detergenttien toksisiin vaikutuksiin. Ionittomien tensidein myrkyllisyys yleensä vähenee hydrofiilisen ketjun pituuden kasvaessa ja kasvaa rasvaliukoisuuden suurentumisen myötä (Ernst ym. 1980, 233–242.)

Tensidit lisäävät yleensä fosfolipidikalvojen läpäisevyyttä aiheuttaen pienimolekyylisten yhdisteiden vuotamisen ulos solusta. Esimerkiksi ionien ja aminohappojen puuttuminen voivat johtaa solun vaurioitumiseen tai solukuolemaan. On yleisesti tunnustettu, että kasvanut läpäisevyys on seurausta membraanin hajoamisesta. Erään tutkimuksen mukaan supramolekyylliset tensidit kuten Triton X-100 hajottavat helposti munankeltuaisen fosfatidyylikoliinikalvot (Regen ym. 1989, 566–571). Tensidien konsentraatio ja aggregaatio vaikuttavat merkittävästi niiden kykyyn vahingoittaa kalvoa. Monomeerinen Triton X-100 aiheuttaa dipalmitoyylifosfatidyylikoliinin vesikkeleiden vuotamista, kun taas miselliset liuokset aiheuttava kalvon repeytymisen. (Liu ym. 1993, 708-713.)

Tensidit aiheuttavat entsyymien stimulointia sekä passivoitumista. Ionittomat tensidit sitoutuvat helposti erilaisiin proteiineihin ja sitoutuminen muuttaa proteiinien liukoisuutta ja rakennetta. Nämä muutokset voivat johtaa entsyymien biologisen aktiivisuuden stimulointiin tai kokonaan sen estymiseen. Esimerkiksi Triton X-100 stimuloi ATPaasi P-glykoproteiinin aktiivisuutta alhaisilla konsentraatioilla ja passivoi sitä korkeammassa pitoisuuksissa. (Doige ym. 1993, 65–72.) Esimerkiksi Triton X-100 aiheuttaa *Bacillus subtilisen* solukuoleman saaden aikaan solun autolyysin (Cho ym. 1990, 11–14). Ionittomat tensidit voivat siis edistää tai estää useita mikro-organismeja ja voivat muuttaa verisolujen läpäisevyyttä päästessään organismiin. Esimerkiksi Triton X-100 aiheuttaa ATP:n nopean vapautumisen ihmisen punasoluissa.

4 LAINSÄÄDÄNTÖ

Lainsäädännön tehtävänä on ohjata toimijoita oikeanlaiseen toimintaan ja täten suojella esimerkiksi ympäristöä. Jätteisiin ja jätevesiin kohdistuvia säädöksiä ovat Suomessa muun muassa Ympäristönsuojelulaki 2014/527 sekä Jätelaki 646/72011.

4.1 Suomen lainsäädäntö

Ympäristönsuojelulaki velvoittaa toiminnanharjoittajaa ehkäisemään sekä rajoittamaan ympäristön pilaantumista. Toiminnanharjoittajan on järjestettävä toimintansa siten, että mahdollinen ympäristön pilaantuminen voidaan ehkäistä. Jos ympäristön pilaantumista ei voida ehkäistä kokonaan, on se rajoitettava mahdollisimman vähäiseksi. Tällöin on toiminnan päästöt viemäriverkostoon ja sitä kautta ympäristöön rajoitettava mahdollisimman pieniksi. Ympäristölle vaaraa aiheuttavassa toiminnassa on noudatettava jätelaissa säädettyjä yleisiä periaatteita sekä kemikaalilain ja Euroopan unionin kemikaalilainsäädännön mukaisia kemikaalien turvallista käyttöä koskevia velvoitteita. Toiminnanharjoittajan tulee ympäristön pilaantumisen ehkäisemiseksi menetellä toiminnan laadun edellyttämällä huolellisuudella ja varovaisuudella. Harjoittajan tulee ottaa myös huomioon todennäköisyydet ympäristön pilaantumisesta, onnettomuusriskit sekä mahdollisuudet onnettomuuksien estämiseen. (Ympäristönsuojelulaki 2014/527.)

Kemikaalia ei tulisi luvanvaraisessa toiminnassa käyttää siten, että siitä aiheutuu merkittävää ympäristön pilaantumisen vaaraa. Luvanvaraisen toiminnanharjoittajan on ympäristön pilaantumiseen ehkäisemiseksi valittava käyttöön olemassa olevista vaihtoehdoista kemikaali tai menetelmä, josta aiheutuu vähiten haittaa ympäristölle. Parasta käytökelpoista menetelmää valittaessa on otettava huomioon ainakin seuraavat seikat:

1. Jätteiden määrän ja haitallisuuden vähentäminen
2. Tuotannossa käytettävien raaka-aineiden ja siinä muodostuvien jätteiden hyötykäyttö
3. Mahdollisuus käyttää entistä haitattomampia raaka-aineita
4. Energian ja raaka-aineiden kulutus
5. Vaikutukset ympäristöön

(Ympäristönsuojelulaki 2014/527.)

4.2 EU:n lainsäädäntö

Euroopan unionin komission asetuksessa 2006/1907 (REACH), jossa käsitellään kemikaalien rekisteröimistä, arviointia sekä lupamenettelyjä on säädetty koko Euroopan unionin jäsenvaltioita koskevia säädöksiä, joilla varmistetaan korkeatasoinen terveyden- ja ympäristönsuojelu. Asetuksella pyritään myös edistämään kilpailukykyä, innovaatiota sekä vaihtoehtoisten menetelmien kehittämistä.

REACH-asetuksessa C1 aineiksi on luokiteltu aineet, jotka omaavat hormonitoimintaa häiritseviä ominaisuuksia taikka ovat hitaasti hajoavia ja biokertyviä sekä aineet joilla on vakavia vaikutuksia ihmisten terveyteen ja ympäristöön (Euroopan unionin komission asetus 2006/1907). EU:n komission asetuksessa 2017/999 on aineryhmä 4-(1,1,3,3-tetrametyyllibutyyli) fenoli-polyetyleeniglykoli, eli Triton X-100 luokiteltu hajoamisensa kautta hormonitoimintaa häiritseväksi aineeksi. Liuosmuotoiset jätteet on luokiteltava haitallisiksi, kun vähintään yksi sen ainesosista on luokiteltu haitalliseksi. Useammalle haitalliselle aineelle on asetettu jokin yleinen pitoisuusraja, mutta Triton X-100:n kohdalla sitä ei ole määritetty. (EU:n Komission asetus 2017/999.)

Vesiympäristölle ja sitä kautta vesieliöille välitöntä taikka kroonista vaaraa aiheuttavat aineet luokitellaan yhteen välittömän vaaran kategoriaan ja kolmeen kroonisen vaarallisuuden kategoriaan EC50 tai LC50 arvon avulla. Luokituskategoriat on esitetty liitteessä 1.

5 EROTUSMENETELMÄT

Detergenttien kuten Triton X-100:n erotusmenetelmiä on kehitelty jo pitkään, mutta tehokasta ja täysin Triton X-100:a poistavaa menetelmää ei ole toistaiseksi kehitelty. Teollisuuteen soveltuvimpia vaihtoehtoja ovat erilaiset kalvosuodatusmenetelmät sekä SCWO -tekniikkaan perustuvat ratkaisut. Myöskin haihdutukseen ja kemialliseen saostukseen perustuvia menetelmiä on testattu, mutta ne ovat hitaita sekä tehottomia ratkaisuja, sekä vaativat paljon tilaa.

5.1 Kalvosuodatus

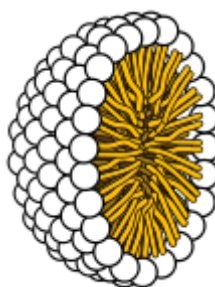
Kalvosuodatus on erittäin tärkeä erotustekniikan osa-alue. Kalvosuodatustekniikkaa käytetään muun muassa puhdistamiseen, erotteluun ja kuiva-ainepitoisuuden lisäämiseen. Erottelu perustuu paine-, lämpötila-, konsentraatioeroon tai sähköisen potentiaalieroon. Kalvosuodatus on ympäristöystävällinen erottelutekniikka, sillä suodatusprosessi ei vaadi juurikaan energiaa eikä lisättäviä kemikaaleja. Tiukentuneiden ympäristö-, ja jätevesimääräyksien myötä kalvosuodatustekniikka on otettu käyttöön kemianteollisuudessa jäte-, ja huuhteluvesien puhdistukseen. Suodattamalla voidaan myös mahdollisesti kerätä talteen arvokkaita komponentteja uudelleen käytettäväksi. (Halonen 1990, 28–29.)

Kalvosuodatuksessa käytetään nimensä mukaisesti kalvoja suodattimina. Kalvo toimii suodattimena, joka esimerkiksi päästää lävitseen puhtaan veden ja erottelee epäpuhtaudet ja kiinteät aineet kalvon toiselle puolelle. Erotusprosessin lopputuotteena on kaksi jaetyyppiä: suodos ja konsentraatti. Kalvosuodatusta voidaan suorittaa normaali- tai poikkivirtaustekniikalla (Mäkelä 2006).

EPE:n ja Wrocławin yliopiston tekemässä tutkimuksessa tutkittiin ionisten ja ionittomien pinta-aineiden erottelua normaali- ja poikkivirtaussuodatustekniikoilla. Tutkimuksessa käytettiin useita erilaisia 2-3 kilodaltonin MWCO (molecular weight cut-off) suodatinkalvoja sekä moduuleja. MWCO:lla viitataan suodatettavan liuoksen alimpaan molekyyli-massaan daltonneissa, jonka suodatinkalvo on kykenevä 90 prosenttisesti erottelemaan. (Cole-Parmer 2018.) Kalvosuodatusprosessien integrointi tuotantoprosessiin

mahdollistaa tuotannon tehostamisen sekä vähentää veden kulutusta, sekä muodostuvan jäteveden määrää, jolloin sillä on myös ympäristölle positiivinen vaikutus.

Yksi tärkeimmistä parametreista joka määrittelee pinta-aktiivisen aineen erottumisen painekäyttöisten kalvojen avulla, on misellipitoisuus, eli CMC (critical micellar concentration) sekä luodun misellin koko. Miselli on rakenteeltaan pallomainen molekyylin muodostama lipidimolekyyli-rakenne (Kuva 3). (Cornelis ym. 2005, 7652–7658.)

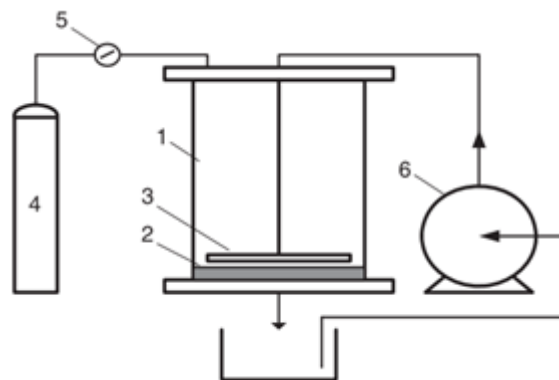


Kuva 3. Miselli, (Mariana Ruiz Villarreal 2018).

Matalapaineiset suodatusprosessit kuten mikrosuodatus ja ultrasuodatus ovat suositteluja tapoja erotella pinta-aktiivisten aineiden misellejä vesipohjaisista liuoksista. Jos suodatettavan pinta-aktiivisen aineen pitoisuus on alhainen, eli monomeerikonsentraatio $c < \text{CMC}$, niin nanosuodatusta on yleisesti ehdotettu tehokkaaksi erotusmenetelmäksi. Lisäksi tulokset osoittivat, että erottelukyky riippuu suuresti pinta-aktiivisen aineen ominaisuuksista sekä suodatinkalvon ja ionilajien välisestä sähköstaattisesta vuorovaikutuksesta vesiliuoksessa. (Cornelis ym. 2005, 7652–7658.)

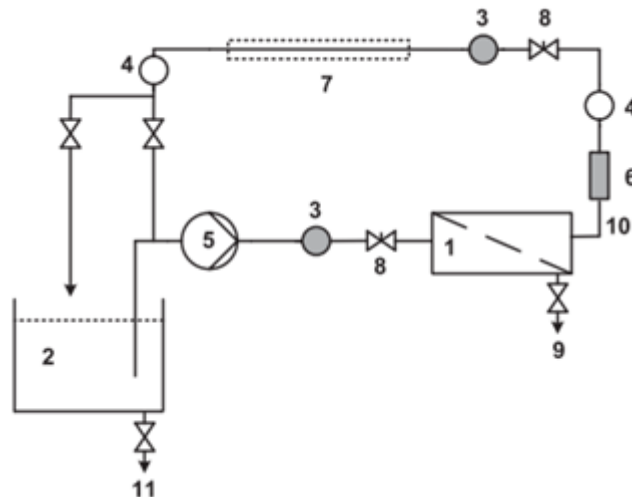
Valitsemalla oikea kalvo, nanosuodatus mahdollistaa veden kulutuksen vähentämisen teollisissa prosesseissa, joissa käytetään ionittomia pinta-aktiivisia aineita. Ionittoman pinta-aktiivisen aineen konsentraatio, MWCO ja kalvon hydrofiilisyyys määrittävät mikä mekanismi on prosessissa dominoiva. Yhdisteiden korkea erottelukyky saavutetaan optimoimalla prosessiparametrit kuten paine-erot, kalvon MWCO, pinta-aktiivisen aineen pitoisuus, pH ja ionivahvuus. Pinta-aktiiviset aineet jotka ovat niukkaliukoisia, muodostavat geelimäisen pinnan suodatinkalvon pinnalle, jolloin se toimii rajoittavana tekijänä suodattaessa.

Cornelisin ym. (2005) tutkimuksessa normaalisuodatuksen suodatuksen ajot suoritettiin sylinterissä, jonka sisällä on sekoitin (kuva 4) ja poikkivirtaussuodatuksen ajot suoritettiin monimutkaisemmassa pilottijärjestelmässä (kuva 5). Anionisten ja kationisten pinta-aineiden paras talteenotto kerroin saavutettiin hydrofobisilla kalvoilla, kun taas hydrofiilisillä kalvoilla saavutettiin paras talteenotto kerroin ionittomille pinta-aktiivisille aineille. Normaalisuodatuksessa käytetyt kalvot on valmistettu huokoisesta polypropyleenisubstraatista, joka parantaa huomattavasti niiden mekaanisia ominaisuuksia kuten kestävyyttä.



Kuva 4. Normaalisuodatuksen laitteisto (Cornelis ym. 2005, 7652–7658).

Kuvassa 4 osat (1) Suodatussylinteri, (2) Suodatinkalvo, (3) Lapasekoitin, (4) Kaasusylinteri (N₂), (5) Supistusputki (6) Pumppu



Kuva 5. Poikkivirtaussuodatuksen laitteisto (Cornelis ym. 2005, 7652–7658).

Kuvassa 5 osat (1) Suodatinmoduuli, (2) Syöttösäiliö, (3) Painemittari, (4) Lämpömittari, (5) Pumppu, (6) Rotametri, (7) Jäähdytin, (8) Paineensäätöventtiili, (9) Permeaatti, (10) Retentaatti, (11) Viemäriventtiili

5.1.1 Normaalisuodatus

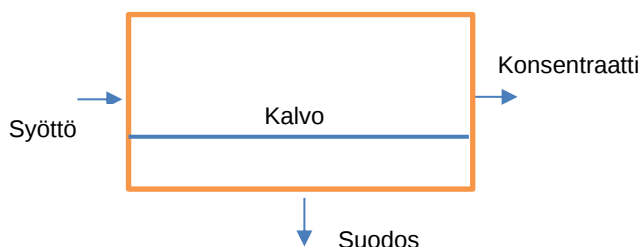
Dead end- suodatus eli normaalisuodatus on suodatustekniikka, jossa syötettävä vesi saadaan kalvon lävitse paineen avulla. Riippuen käytettävän kalvon huokoisuudesta, jotkin komponentit ja kiintoaineet eivät läpäise kalvoa, vaan jäävät sen toiselle puolelle. Jatkuvalle ja pitkäaikaiselle syötöllä on taipumuksena tukkeuttaa suodatin, jolloin nesteen on hankalampaa läpäistä kalvo. (Jimmy & George 1997.)



Kuva 6 Normaalisuodatus

5.1.2 Poikkivirtaussuodatus

Kun prosessissa käytettävä vesi on tarkoituksena kierrättää suodatuksen jälkeen, on cross-flow -suodatus eli poikkivirtaussuodatus käytetyin erotusmenetelmä. Poikkivirtaussuodatuksenteχνiikkaa hyödynnetään muun muassa käänteisosmoosissa sekä ultra-, nano- ja mikrosuodatuksessa. Suuri osa suodatettavasta liuoksesta kierrätetään uudelleen suodatuslaitteiston läpi. Poikkivirtaussuodatus on hieman normaalisuodatusta energiatehottomampi, sillä koko suodatuslaitteisto pitää paineistaa. Kovalla paineella saadaan aikaan korkea virtausnopeus, jonka avulla voidaan estää suodattimen tukkeutuminen.



Kuva 7 Poikkivirtaussuodatus

5.1.3 Nanosuodatus

Nanosuodatus on suodatustekniikka, jota käytetään esimerkiksi juomaveden puhdistamiseen. Nanosuodatuksella voidaan erottaa 1 nanometrin suuruisia partikkeleita ja aineita. Nanosuodatus soveltuu hyvin teollisuusprosessien käyttöön, sillä sen avulla voidaan erottaa yksittäisiä komponentteja. Nanosuodatuksen toiminta perustuu aineiden molekyylikokoon. (Baker 2004)

5.1.4 Ultrasuodatus

Ultrasuodatuksen toiminta perustuu suodatettavien partikkelien molekyylimassaan, jotka ovat väliltä 10 000 – 500 000 g/mol. Ultrasuodatus suoritetaan yleensä cross-flow-tekniikalla, mutta myös dead-end-tekniikkaa hyödynnetään muun muassa steriilin veden valmistuksessa. Ultrasuodatusta käytetään muun muassa arvokkaiden ainesosien

talteenotossa, sekä myöskin pienentämään haitallisten jäteliuosten tilavuutta. Ultra-suodatuksen on todettu olevavan yksi luotettavimmista ja tehokkaimmista erotusmenetelmistä. (Halonen 1990, 28–29.)

Ionittomia pinta-aktiivisia aineita sisältävien liuosten ultrasuodatus on osoittanut hieman eroavaisuuksia verrattuna anionisia tai kationisia pinta-aktiivisia aineita sisältävien liuosten ultrasuodatukseen. Selluloosapohjaisilla kalvoilla voidaan osoittaa, että pinta-aktiivisen aineen kertymän systemaattinen kasvu on suhteessa suodatettavan liuoksen pitoisuuden kasvuun. Pitoisuusalueilla jotka ovat CMC:n yläpuolella, on selluloosapohjaisille kalvoille ominaista huomattavasti korkeampi retentio kuin polyeetterisulfonipohjaisilla kalvoilla. Hydrofobisten vuorovaikutusten ja voimakkaan Triton X-100:n adsorbtion vuoksi kalvon pinnalla ja huokosissa havaittiin voimakasta Triton X-100:n erottumista monomeerisistä liuoksista verrattuna regenoiduista selluloosasta valmistettuihin kalvoihin. Kun otetaan huomioon muodostuvien misellien halkaisija noin 8,5 nm ja niiden massa noin 80kDa sekä käytetyn kalvon erotuskyky, on kohtuullista odottaa kyseisen yhdisteen erottumista huomattavasti tehokkaammaksi. Ilmiö johtuu mahdollisesti laajentuneiden misellien kalvon läpäisystä tai pinta-aktiivisten aineiden monomeereista jotka absortoituvat kalvon huokosissa. (Urbanski ym. 2002, 419–426. Schwarze ym. 2009, 356–363.)

5.2 Super critical water oxidation

SCWO, eli veden ylikriittinen hapetus on prosessi, joka tapahtuu vedessä lämpötiloissa ja paineissa, jotka ovat veden termodynaamisen kriittisen pisteen yläpuolella ($P_c = 220.55$ bar ja $T_c = 373.976$ °C). Näissä olosuhteissa vesi saa ainutlaatuiset ominaisuudet, joita voidaan hyödyntää ongelmajätteiden hävittämisessä. SCWO on suunniteltu jätteen käsittelyyn, joissa veden konsentraatio on suuri. SCWO voidaan luokitella ympäristöystävälliseksi tavaksi erotella aineita. SCWO–prosessi tapahtuu täysin suljetussa ympäristössä, jolloin se ei tuota haitallisia ilmansaasteita taikka typpidioksidia. (Turbo Synthesis 2018.)

Prosessissa neste omaa vesihöyryn ja veden tiheyden tavanomaisissa olosuhteissa. Aditioreaktiossa veden käytös liuottimena muuttuu, jolloin se käyttäytyy enemmän kuten pooliton liuotin. Tällöin nesteen liukoisuus kääntyy ja orgaaniset klooriyhdisteet muuttuvat vesiliukoisiksi. Tämä mahdollistaa homogeenisen liuoksen, joka pitää sisällään

nestemäisen jätteen sekä liuenneen hapettimen. Käänteinen liukoisuus aiheuttaa myös suolojen sakkautumisen liuksesta. (Turbo Synthesis 2018.)

Vedellä laimennettu nestemäinen orgaaninen jäte yhdistetään hapettimen kanssa reaktorissa, jossa on korkea paine ja lämpötila ($P > 221$ bar ja $T > 550$ °C). Reaktioaika reaktorissa on noin 10 – 15 sekuntia ja reaktiotuotteena muodostuu homogeeninen liuos/seos. Suurimmalle osalle jätteistä nämä olosuhteet ovat riittävät saavuttamaan 99,99 % hajoaminen ja haitta-aineiden poistuminen eli DRE (destruction and removal efficiencies). Kun haluttu DRE on saavutettu, jätevesi jäähdytetään, paineistetaan uudelleen sekä ohjataan kaasuihin ja nestevirtoihin. Prosessissa syntyvää ylimääräistä lämpöenergiaa voidaan hyödyntää, joko prosessin myöhemmissä vaiheissa taikka johtaa se muihin käyttötarkoituksiin. (Turbo Synthesis 2018.)

SCWO prosessi on omiaan orgaanisille aineille, joiden pitoisuus ylittää yhden prosentin. Konsentroidut jätteet voidaan laimentaa vedellä, ennen niiden ruiskuttamista reaktoriin. Vesiliukoista polttoainetta kuten esimerkiksi etanolia voidaan lisätä jätteen sekaan hapetusreaktion parantamiseksi. SCWO-prosessi ei rajaudu ainoastaan orgaanisten ja monimutkaisen orgaanisten jätteiden hävittämiseen, vaan myöskin epäorgaanisia yhdisteitä kuten nitraatteja sekä ammoniakkia voidaan hajottaa lisäämällä prosessiin sopiva hapetin taikka pelkistin. (Manmeet ym. 2008, 240–246.)

Tanskalaisen vedenpuhdistukseen erikoistuneen yrityksen Aquaren Waterox laitteisto on potentiaalinen menetelmä erotella Triton X-100 jäteliuoksista. SCWO tekniikkaan perustuva Waterox laitteisto kykenee hajottamaan 99,997 % jäteliuoksissa olevasta Triton X-100:sta. Jäteliuoskuution puhdistuksen hinnaksi on laskettu noin 35 euroa, jolloin laitteiston käyttökustannukset ovat hyvin alhaiset. Laitteiston kapasiteetti riittää puhdistamaan jopa 180 litraa tunnissa ja mahdollisuuksien mukaan laitteistoa voidaan muokata asiakkaan tarpeiden mukaan.

6 MENETELMÄT

Jäteliuosten Triton X-100 pitoisuutta pyrittiin määrittelemään spektrofotometrisellä analyysillä pohjautuen aikaisempiin tutkimuksiin. Spektrofotometriseen määrittelyyn päädyttiin varman ja jo hyvin tunnetun mittaustekniikan yksinkertaisuuden vuoksi. Muodostuvan jäteliuoksen määrän selvittämiseen käytettiin laskennallisia menetelmiä, sillä jäteliuosten mittaaminen fyysisesti on lähes mahdotonta. Riskialueet joista mahdollisesti Triton X-100:a pääse viemäriin selvitettiin tutustumalla tuotanto- sekä laadunvalvontaprosesseihin.

6.1 Spektrofotometrinen määrittely

Spektrofotometri kykenee erottamaan eri aallonpituudet toisistaan sekä mittaamaan kutakin aallonpituutta vastaavat absorptiointensiteetit. Spektrofotometrisessä analyysissä hyödynnetään sähkömagneettisen säteilyn ja aineen välistä vuorovaikutusta. Analyttisessä kemiassa tärkeimmät aallonpituusalueet ovat ultraviolettisäteilyn (UV), näkyvän valon (Vis) ja infrapunasäteilyn (IR) alueet. UV säteilyn ja näkyvän valon spektrin alue on aallonpituuksilla 190 – 1000 nm. Optiset materiaalit kuten liuottimet sekä happi, absorboivat lähes kaiken säteilyn jonka aallonpituus alittaa 190 nm. Orgaaniset molekyylit ovat usein värittömiä eivätkä tällöin absorboi näkyvää valoa, mutta ne voivat kuitenkin absorboida UV-alueella. Esimerkiksi suoraketjuiset hiilivedyt eivät absorboi UV- tai Vis-alueilla, mutta sopivat funktionaaliset ryhmät tekevät ne absorboiviksi. Molekyylien kyky absorboida UV- tai Vis-alueella on peräisin kromoforeista, jotka ovat molekyylien osia kuten karbonyyliryhmiä tai konjugoituneita kaksoissidoksia. (Jaarinen & Niiranen 2000, 46–55).

Analysoitavaan liuokseen kohdistetaan tietyn aallonpituuden omaavaa säteilyä. Spektrofotometri mittaa paljonko tutkittavaan aineeseen absorboituu säteilyä ja ilmoittaa tuloksen transmittanssina eli näytteeseen tulevan ja sen läpäisseen säteilyn suhteena. Taulukossa 1 on esitetty transmittanssi- ja absorbanssiarvojen välinen yhteys. Jos näytteestä läpi kulkevan valon määrä on 10 %, tällöin 90 % valosta absorboituu ja absorbanssiksi saadaan 1 kaavalla $-\log 0,10 = 1,0$. Absorbanssia käytetään tyypillisesti kvantitatiivisessa analyysissä, sillä sen arvo on suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon. (Jaarinen & Niiranen 2000, 46–55).

Taulukko 1. Transmittanssi- ja absorbanssi-arvojen välinen yhteys (Jaarinen & Niiranen 2000, 51).

Transmittanssi % T	Absorbanssi A
0	∞
0,1	3
1,0	2
5,0	1,3
10	1
25	0,6
50	0,3
75	0,125
100	0

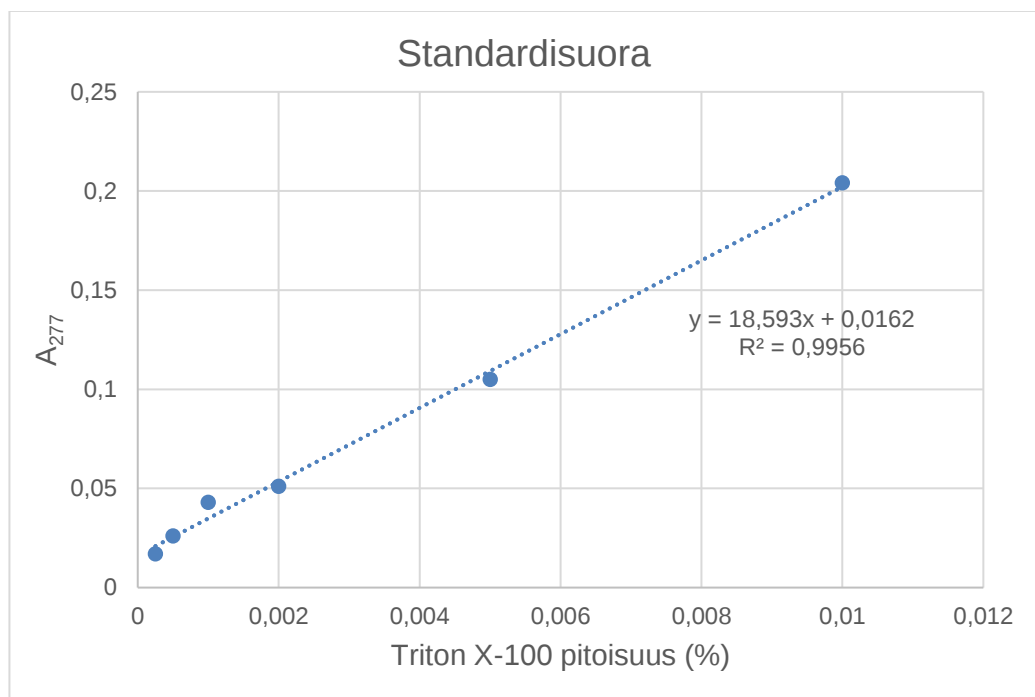
6.1.1 Analysointi spektrofotometrillä

Mittaukseen käytettiin Ultrospec 3300 UV/VIS spektrofotometriä, jolla voidaan mitata yksittäisten näytteiden absorptiota halutulla aallonpituudella sekä ajaa näytteistä spektrejä. Standardeja sekä Triton X-100:n absorptiomaksimin selvittämistä varten valmistettiin 0,1 %:nen Triton X-100 kantaliuos. Kantaliuos valmistettiin Sigma-Aldrich laboratorio luokan Triton X-100:sta ja Milli Q-vedestä. Sekä kantaliuoksesta että siitä laimennetuista näytteistä 1/2, 1/5 ja 1/10 mitattiin spektrit aallonpituudella 200 – 400 nm. Mitatut spektrit ovat esitelty liitteessä 2. Nollanäytteenä käytettiin Milli Q-vettä. Ajamalla spektri saadaan varmuus siitä millä aallonpituudella Triton X-100 absorboi voimakkaimmin.

Standardisuoran pitoisuusalue valittiin näytteiden oletettujen pitoisuuksien mukaan. Standardien pitoisuudet on esitetty taulukossa 2. Standardit valmistettiin 0,1 %:sta Triton X-100 liuoksesta Milli Q-veteen. Standardeista valmistettiin kaksi rinnakkaista standardisuoraa ja mitattiin aallonpituudella 277 nm, joka oli spektriajoista saatu Triton X-100:n absorptiomaksimi. Triton X-100 pitoisuuden määrittämiseen valittiin korrelaatiokertoimeltaan parempi suora, joka on esitelty kuvassa 6.

Taulukko 2. Triton X-100 standardien pitoisuudet

Standardi	Pitoisuus (%)
1.	0,00025
2.	0,0005
3.	0,001
4.	0,002
5.	0,005
6.	0,01

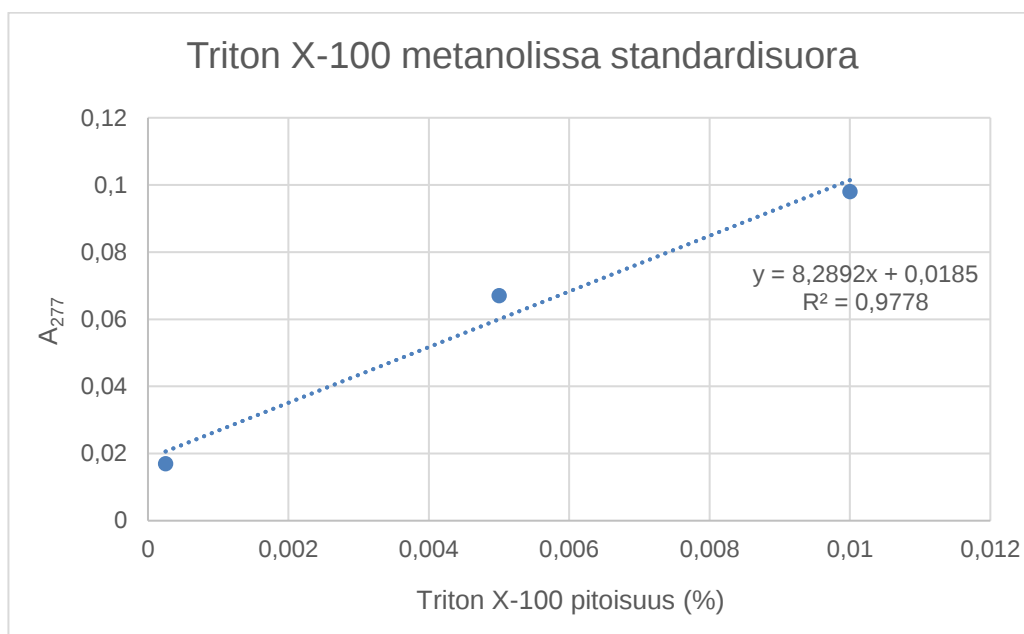


Kuva 8. Triton X-200:n standardisuora

Triton X-100:a sisältävät näytteet kerättiin Wallac Oy:n tuotantotiloista, laatulaboratorioista sekä koontiviemäristä. Näytteen keräyksessä näytekooksi valittiin 200 ml, tällöin jätesäiliöistä otetut näytteet antavat mahdollisimman hyvän otoksen säiliön sisällöstä. Näytteet otettiin AutoDELFI (AD) ja DELFIA Xpress (DX) määrittäslaitteiden jätesäiliöistä sekä liuospullotuksen ja levyvalmistuksen laatulaboratorion jäteliuosastioista. Triton X-100 pitoisuutta määritettiin myös tritonia sisältävistä liuoksista B ja A.

Näytteistä tehtiin laimennokset ja mitattiin spektri aallonpituudella 200 – 400 nm sekä absorbanssi aallonpituudella 277 nm. Taulukossa 3 (s. 32) nähdään näytteiden absorbanssi sekä keskiarvo.

Koontiviemärinäytettä varten valmistettiin 0,1 prosenttinen Triton X-100 kantaliuos. Kantaliuos valmistettiin 50 prosenttiseen metanoliin. Koontiviemäristä otettua näytettä varten valmistettiin myös omat standardit. Standardien pitoisuudet ovat samat kuin aiemmin esitellyssä taulukossa 2. Standardisuora ajettiin aallonpituudella 277 nm ja mitattu suora on esitetty kuvassa 7.



Kuva 9. Standardisuora 50 %:ssa metanolissa

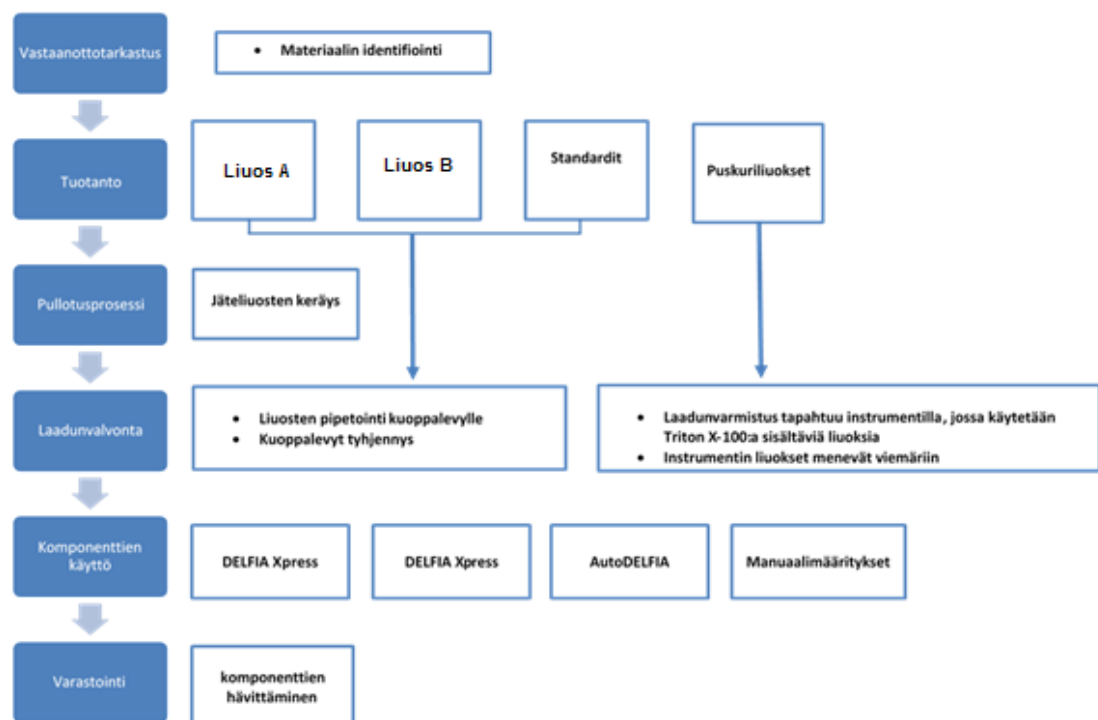
Koontiviemäristä otettu jätevesinäyte suodatettiin ensin 0,2 µm ruiskusuodattimella ja käsiteltiin 50 %:lla metanoliliuoksella. Metanolikäsitelyssä lisättiin näytteeseen 50 %:sta metanolia kahdessa eri suhteessa, 1:1 ja 3:4. Metanolikäsitely tehtiin myös suodattamattomille näytteille. Käsitelyn avulla voidaan poistaa näytteestä proteiineja, jotka absorboivat samalla aallonpituudella kuin Triton X-100. Käsitelyn jälkeen näytteet sentrifugoitiin 30 minuutin ajan 25 000 g ja +4 °C. Sentrifugoiduista näytteistä supernatantti dekantoiitiin talteen määrittystä varten. Näytteistä mitattiin absorbanssi aallonpituudella 277 nm ja spektri aallonpituudella 200 – 400 nm.

6.2 Kartoitus

Kartoituksen tarkoituksena on määrittää Triton X-100:an elinkaari komponentista valmiiksi tuotteeksi, tuotannossa muodostuvan jäteliuoksen määrä, sekä paikallistaa mahdolliset lähteet, joista Triton X-100:a pääsee viemäroinnin kautta jätevesiin. Kuvassa 8 on esitelty Triton X-100:n kulku. Tuotannossa Triton X-100:a käytetään raaka-aineena neljässä tuoteryhmässä, joiden Triton X-100 pitoisuus vaihtelee.

- Liuos A
- Liuos B
- Standardiliuokset
- Puskuriliuokset

Triton X-100:a käytetään tuotteissa mittaustekniikkaa edistävän vaikutuksen sekä instrumenttien kalibroinnin vuoksi.



Kuva 10. Triton X-100:n kulku Wallac Oy:ssä

Saapuvalle materiaalille tehdään aina vastaanottotarkastus. Vastaanottotarkastuksessa varmistetaan visuaalisesti, että materiaali vastaa materiaalispesifikaatiota sekä, että

tavara on asianmukaisesti pakattu. Saapuvalle Triton X-100:lle ei tehdä kemiallista tarkastusta, jolloin jäteliuosta ei vastaanottotarkastuksessa muodostu.

Eniten jäteliuosta muodostuu A ja B liuosten valmistus- ja pullotusprosesseissa. Liuosten valmistuksessa Triton X-100 lisätään joko pipetoimalla tai punnitsemalla, jolloin riski sen päätymisestä viemäriin on hyvin pieni. Joidenkin tuotteiden näytteenoton yhteydessä joudutaan liuosta valuttamaan noin 2 litraa ennen näytteenottoa ja valutettu liuos kerätään jäteliuosastioihin.

Pullotusprosessissa muodostuvan jäteliuoksen määrä riippuu eräkoosta, käytettävästä laitteistosta, sekä pullotettavasta tuotteesta. Prosessin aikana muodostuva jäte koostuu annosteluletkujen huuhtelusta, hylätyistä pulloista sekä liuossäiliöön, siirtopumppuun ja annosteluletkuihin jäävästä liuoksesta. Annosteluletkut pyritään tyhjentämään mahdollisimman huolellisesti ennen välinehuoltoon siirtoa, jolloin viemäriin päätyvän Triton X-100:n määrä olisi mahdollisimman pieni. Hylätyt pullot sekä annosteluletkujen huuhtelemiseen käytetty liuos kerätään kuvan 9 mukaisiin jäteliuosastioihin. Poikkeuksena on liuoksen A pullotusprosessi, jossa annosteluletkujen loppupesu suoritetaan annostelulinjalla. Annosteluletkut huudellaan pumppaamalla 60 litraa 1-luokan vettä letkujen läpi. Käytetty huuhteluvesi sisältää pieniä määriä Triton X-100:a ja se hävitetään viemäröimällä. Tällöin viemäröinnin kautta pääsee Triton X-100:a jätevesiin. Myöskin liuoksen A liuossäiliön pohjalle jää noin 200 ml tuotetta, joka tankin pesun yhteydessä päätyy viemäriin.



Kuva 11. Triton X-100:n jäteliuosastia

Laadunvalvonnassa liuokset A ja B sekä standardiliuokset testataan manuaalisesti. Näytteet pipetoidaan kuoppalevyille ja analysoidaan. Analysoinnin jälkeen kuoppalevyt tyhjennetään keräysastioihin tai kuopissa oleva neste haihdutetaan. Puskuriliuokset testataan instrumenteilla, joiden käytettyjä kuoppalevyjä ei voida kerätä liuoksineen, vaan analyysissä käytetyt liuokset menevät suoraan viemäriin.

DELFI Xpress- laitteistossa käytetään liuosta A. Laitteiston jätelinjassa kulkeutuva liuos keräytyy laitteen omaan jäteastiaan, joka tyhjennetään erillisiin jäteliuosastioihin sen täyttyä. Laitteiston annostelulinjassa kulkeutuvat liuokset päätyvät viemäriin linjan huuhteluiden myötä. Viemäriin kulkeutuvat jäteliuoksen Triton X-100 pitoisuus on hyvin matala.

Myös GSP-laitteistossa käytetään liuosta A. Laitteiston jätelinjassa kulkeutuva liuos päätyy viemäriin ja sen Triton X-100 pitoisuus on hyvin matala. Myöskin analyysistä jäljelle jääneet vajaat A-liuospullot tyhjennetään jäteliuosastioihin.

AutoDELFI A- laitteistossa käytetään liuosta B. Laite annostelee liuoksen B automaattisesti kuoppalevyihin, jotka analyysin jälkeen tyhjennetään jäteliuosastioihin.

AutoDELFIA:ssa käytetään myös neljää muuta Triton X-100:a sisältävää liuosta. Riippuen laitteistolla suoritettavasta analyysistä, kerätään jäteliuokset joko AutoDELFIA:n jätesäiliöön tai erilliseen jäteliuosastiaan.

Varastoidut valmiit erääntyneet Triton X-100:a sisältävät komponentit sekä kitit hävitetään ongelmajätteenä.

7 TULOKSET JA TARKASTELU

Tuloksin on koottu spektrofotometrisen analyysin avulla saadut jäteliuosten Triton X-100 pitoisuudet. Osiossa käsitellään kartoituksessa saadut jäteliuosmäärät prosesseista sekä määrittäislaitteista.

Spektrofotometrillä ajetut näytteiden spektrit ovat nähtävillä liitteessä 3 ja mitatut absorptiomaksimit on esitelty alla olevassa taulukossa 3. Spektreistä voidaan huomioda, että Triton X-100 absorboi voimakkaimmin 277 nm aallonpituudella. Tuloksen perusteella standardit sekä näytteet tulee mitata aallonpituudella 277 nm. Kantaliuoksen sekä sen laimennosten spektrit ovat esitelty liitteessä 2.

Taulukko 3. Kantaliuoksen spektrit ja absorptiomaksimit

Laimennos	0,1 % kantaliuos		1/2		1/5		1/10	
Näyte	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
A_{MAX}	1,681	1,684	0,883	0,861	0,329	0,256	0,143	0,139
Keskiarvo (A)	1,7		0,9		0,6		0,3	
Aallonpituus	277		277		275		275	

Alla olevassa kaavassa 1 on esitelty laskuesimerkki näytteiden Triton X-100 pitoisuuden laskemisesta. Kaava on johdettu mitatun standardisuoran yhtälöstä. Pitoisuus voidaan laskea suoranyhtälön avulla sijoittamalla yhtälöön y :n paikalle näytteen mitattu absorbanssi arvo.

$$y = 18,593x + 0,0162$$

$$\frac{(y - 0,0162)}{18,593}$$

$$\frac{(2,769 - 0,0162)}{18,593} = 0,15$$

Kaava 1. Triton X-100:n pitoisuuden laskeminen 1

Näytteiden absorbanssit ja Triton X-100 pitoisuudet on esitelty alla olevassa taulukossa 4. Taulukossa merkinnällä N/A tarkoitetaan absorbanssiarvoa > 3 .

Taulukko 4. Näytteiden absorbanssit ja pitoisuudet

Laimennos	Näyte					
	AD	DX	Pullotus	Levyvalmistus	A	B
1	2,974	2,421	N/A	N/A	0,272	N/A
1:2	1,148	0,805	1,364	0,129	0,108	N/A
1:5	0,552	0,359	0,840	0,054	N/A	1,528
1:10	0,325	0,082	0,129	N/A	N/A	0,831
keskiarvo	2,77	1,41	2,74	0,26	0,24	7,98
Triton X-100 pitoisuus (%)	0,15	0,08	0,15	0,01	0,01	0,43

Spektrofotometrisellä määrittelyllä saadut tulokset eivät ole täysin luotettavia, sillä mitaustuloksiin vaikuttavat näytteiden taustat. Näytteiden todellista sisältöä on vaikea saada selville, sillä määrittelylaitteiden jätesäiliöissä sekä jäteliuosten keräysastioissa on useiden eri erien jätteitä. Liuoksen B raaka-aineista 2 absorboi voimakkaasti 260 – 290 nm aallonpituuksilla. Liuoksen A raaka-aineista esimerkiksi raaka-aine X absorboi voimakkaasti aallonpituudella 280 nm.

Koonitiviemärinäyte pitää sisällään kaiken Wallac Oy:n viemäroimät aineet. Näytteen analysointia häiritsee lukuisat komponentit jotka absorboivat samalla aallonpituudella Triton X-100:n kanssa, kuten esimerkiksi proteiinit. Kaavassa 2 on esitelty laskuesimerkki Triton X-100:n pitoisuuden laskemisesta. Luku on laskettu samalla menetelmällä kuin aiemmin laskettujen näytteiden pitoisuudet.

$$y = 8,2892x - 0,0185$$

$$\frac{(y - 0,0185)}{8,2892}$$

$$\frac{(2,769 - 0,0185)}{8,2892} = 0,33$$

Kaava 2 Triton X-100:n pitoisuuden laskeminen 2

Alla olevassa taulukossa 5 on esitelty koontiviemäristä otetun, suodatetun sekä suodattamattoman näytteen absorbanssit sekä lasketut Triton X-100 pitoisuudet. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että suodattamalla saadaan suurin osa epätoivotuista komponenteista poistettua. Myöskin nostamalla metanolin suhdetta verrattuna näytteeseen saadaan proteiineja poistettua enemmän. Mitatut tulokset eivät ole luotettavia, sillä pitoisuudet ovat hyvin paljon korkeampia kuin teoreettiset määrät.

Taulukko 5. Koontiviemärinäytteiden absorbanssit ja pitoisuudet

Näyte	Suodattamaton		Suodatettu	
	1:1	3:4	1:1	3:4
Laimennos				
Absorbanssi	0,579	0,276	0,320	0,129
Triton X pitoisuus (%)	0,067	0,031	0,036	0,013

Lähes jokaisella osastolla on joko omat instrumentit taikka yhteiskäytössä olevia instrumentteja laadunvalvontaa varten. Instrumenttien käyttämät liuokset ja käyttökertojen määrät sekä tehdyt määritykset vaihtelevat paljolti osastoittain, jolloin tarkkojen määrien arvioiminen on haasteellista. Alla olevassa taulukossa 6 on esitelty osastoilla olevien instrumenttien määrät. Taulukossa *- merkityt instrumentit ovat osastojen yhteiskäytössä.

Taulukko 6. Instrumenttien määrä osastoittain

Osasto	Laitteiden määrä		
	GSP	AD	DX
Kalibraattorivalmistus	4*	6	0
Loppulaadunvalvonta	4*	9	5
levyvalmistus	4*	6	4
Leimavalmistus	0	3	1
Tuotekehitys	5	4	6
Prosessituki	0	2	1
SQA	1	3	2
Yhteensä	10	33	18

Taulukossa 6 esitettyjen osastojen lisäksi Triton X-100 jätettä muodostuu vasta-ainevalmistuksessa, kun näytteitä analysoidaan Wallac Victor- laitteella. Määrityksen yhteydessä kertyy viikoittain noin 50 ml liuosta B, joka hävitetään haihduttamalla.

Alla olevassa taulukossa on esitelty keskiarvo instrumenteista viemäriin jätesäiliön kautta kulkeutuvan Triton X-100:n määrästä.

Taulukko 7. Instrumenteista kertyvä jäte vuodessa

Instrumentti	AD	GSP	DX
Käytettävän liuoksen Triton X-100 pitoisuus (%)	0,1	0,2	0,2
Liuosta / kuoppa (μl)	200	200	100
Liuosta / levy (ml)	19,2	19,2	9,6
Liuoksen kokonaiskulutus / levy (ml)	27	27	15
Levyjen tai testien määrä / instrumentti (kpl)	412	743	64
Instrumenttien määrä (kpl)	33	10	18
Liuosta käytetty yhteensä (L)	367	201	17,3
Jäteliuosta instrumentin jätessäiliössä (L)	106	58	1,8
Kerätään jäteliuos kanistereihin (L)	261	143	15,5
Puhdasta Triton X-100 viemäriin (ml)	106	116	3,6
Jäteliuosta yhteensä (L)	585,3		
Jäteliuosta kerätään (L)	419,5		
Jäteliuosta jätessäiliöissä yhteensä (L)	165,8		
Puhdasta Triton X-100:a viemäriin yhteensä (ml)	225,6		

Liuosvalmistus- ja pullotusprosessissa jäteliuosta kertyy keskimäärin noin 6500 litraa vuodessa. Jäte koostuu hylätyistä pulloista sekä annosteluletkujen huuhteluista taulukon 8 mukaisesti.

Taulukko 8. Liuosvalmistus- ja pullotusprosessissa kertyvä jäte

Tuote	Jäteliuosta vuodessa (L)
Liuos A	4585
Liuos B	1754
Liuos C	2
Liuos D	5
Liuos E	56
Liuos F	39
Yhteensä	6442

Kertynyt Triton X-100 jäteliuos hävitetään ongelmajätteenä, jonka hävityksestä vastaa Fortum Waste Solutions Oy. Hävityksen kustannukset koostuvat ongelmajätekontin vuokrasta, jätteen kuljetuksesta sekä hävityksestä. Yhtiö laskuttaa keskimäärin 450 €/kk ongelmajätekontin vuokrasta sekä jätteiden hävityksestä 0,63 €/kg. Kuljetuskustannukset ovat kuljetuskohtaisia, jolloin kuljetuksen hinnan keskiarvoksi on laskettu 253 €/kuljetus. Laskelmat vuotuisesta jätteiden hävitysmaksuista on esitelty taulukossa 9, jos kuljetuksia olisi kerran kuukaudessa.

Taulukko 9. Hävityksen kustannukset

Ongelmajätekontin vuokra (€)	5400
Kuljetuksen kustannukset (€)	3036
Jätteiden hävitysmaksu (€/kg)	0,63
Jätteiden määrä (kg)	6862
yhteensä (€)	12760

8 POHDINTA

Työn tavoitteena oli kartoittaa mahdolliset lähteet, joissa jäteliuosta muodostuu sekä lähteet joista Triton X-100:a saattaa kulkeutua viemäristön kautta jätevesiin. Kartoitus tehtiin tutustumalla liuosvalmistus- ja pullotusprosesseihin sekä laadunvalvontaan käytettävien instrumenttien toimintaperiaatteisiin. Kartoituksen avulla saatiin selville, että Triton X-100 pitoista jäteliuosta pääsee viemäröinnin kautta jätevesiin muun muassa pullotusprosesseissa letkujen huuhtelun ja liuosastioiden pesun yhteydessä, sekä instrumenteista instrumenttien jätessäiliöiden kautta.

Tarkoituksena oli myös selvittää, paljonko jäteliuosta kertyy prosesseista sekä instrumenteista. Liuosmäärät selvitettiin laskennallisilla menetelmillä, sillä liuosmäärien mittaaminen ei ollut mahdollista. Liuosmäärät jotka huuhteluiden ja pesujen yhteydessä jätevesiin päätyvät ovat hyvin pieniä verrattuna instrumenteista jätevesiin päätyvään määrään.

Jätteiden hävityksen kustannukset ovat vuotuisella tasolla noin 13 000 €, jonka lisäksi yritys joutuu maksamaan korotettua jätevesimaksua. Jätteiden hävittäminen polttamalla ei ole myöskään kovin ympäristöystävällistä. Jätteiden kuljetuksesta muodostuu päästöjä sekä nestemäisen jätteen polttaminen vaatii paljon energiaa.

Jätteiden Triton X-100 pitoisuus oli tarkoitus määrittää spektrofotometrisellä menetelmällä. Triton X-100 absorboi voimakkaasti aallonpituudella 277, joten spektrofotometrisen analyysi oli mahdollinen. Menetelmä koitui kuitenkin ongelmalliseksi näytteiden taustojen sekä Triton X-100:n nopean hajoamisen vuoksi. Näytteisiin taustaa aiheuttivat muun muassa tuotteissa olevat raaka-aineet, jotka absorboivat samoilla aallonpituuksilla kuin Triton X-100. Taustojen vuoksi määritysten tulokset eivät ole luotettavia, eivätkä edes suuntaa antavia. Spektrofotometrisen määrittelyn korvaajaksi saattaisi sopia esimerkiksi HPLC-analyysi.

Tarkoituksena oli myös löytää keino erotella Triton X-100 jäteliuoksista, jolloin saataisiin vaihtoehtoinen jäteliuosten hävitystapa. Tavoitteena oli löytää erotusmenetelmä, joka soveltuisi yrityksen tarpeisiin. Menetelmän kriteerinä oli, että Triton X-100 saataisiin eroteltua 100-prosenttisesti jäteliuoksista. Sopivimmaksi vaihtoehdoksi osoittautui SCWO-tekniikkaan perustuvat erotusmenetelmät. Esimerkiksi WATEROX laitteistolla pystytään erotteleman Triton X-100 99,997 prosenttisesti (Aquarden 2018). Muita vaihtoehtoisia

tekniikoita ovat muun muassa suodatus sekä laboratorio olosuhteisiin soveltuva otsonin avulla tapahtuva erotus.

8.1 Jatkokehitys

Toimeksiantajan tulisi tehdä yhteistyötä lähiseudun yritysten sekä toimijoiden kanssa, joilla on samankaltainen ongelma. Yhteisillä projekteilla voitaisiin mahdollisesti saada aikaan ratkaisuja, sekä pienentää kehityshankkeiden kuluja.

Varma tapa analysoida jätteiden Triton X-100 pitoisuutta olisi tärkeää myös erotusmenetelmien kannalta. Ilman luotettavaa analysointimenetelmää ei voida todentaa erotusmenetelmien toimivuutta sekä tehokkuutta. Tärkeä osa erotusmenetelmien kehittämisessä on tutkia, onko mahdollisesti olemassa joitakin muita potentiaalisia menetelmiä. Myöskin jo kehitettyjen menetelmien testaaminen sekä niiden jatkokehittäminen talon sisäisinä tai ulkoistettuina projekteina olisi hyvä seuraava askel.

Myöskin raaka-aineen vaihdos toiseen pinta-aktiiviseen aineeseen on yksi mahdollisuus. Raaka-ainevaihdos on suuri ja pitkäaikainen prosessi, sillä se siihen vaikuttavat muun muassa viranomaisvaatimukset. Vaihdosprosessi vaatii myös lukuisia testauksia sekä validointeja.

LÄHTEET

Aquarden 2018. Protecting our environment from hormones and endocrine disruptors with new SCWO-technology. Viitattu 04.06.2018 <http://aquarden.com/wp-content/uploads/2013/10/Case-Hormones.pdf>.

Baker, R. 2004. Membrane technology and applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd

Buss, S. 2018. Wallac Oy HSE-käsikirja.

Cho, H-Y.; Tsuchido, T.; Ono, H. & Takano, M. 1990. Cell death of *Bacillus subtilis* caused by surfactants at low concentrations results from induced cell autolysis. *Journal of Fermentation and Bioengineering* Vol. 70, No. 1, 11–14. Viitattu 20.06.2018 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0922338X9090022O>.

Cole-parmer 2018. Laboratory Filtration Selection Guide. Viitattu 12.09.2018. <https://archive-resources.coleparmer.com/TechInfo/HTMLFiles/SelectFiltLab.htm>.

Cornelis, G.; Boussu, K.; Van der Bruggen, B.; Devreese, I. & Vandecasteele, C. 2005. Nanofiltration of nonionic surfactants: Effect of the molecular weight cutoff and contact angle on flux behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol. 44, No. 20, 7652–7658. Viitattu 11.07.2018 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0501226>.

Doige, C.A.; Yu, X. & Sharom, F.J. 1993. The effects of lipids and detergents on ATPase-active P-glycoprotein. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes* Vol. 1146, No. 1, 65–72. Viitattu 13.08.2018 <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8095161>.

Ernst, R. & Arditti J. 1980. Biological effects of surfactants: Effects of nonionics and amphotericics on HeLa cells. *Toxicology* Vol. 15, No. 3, 233–242. Viitattu 20.06.2018 https://www.researchgate.net/publication/15731935_Biological_effects_of_surfactants_IV_Effects_of_non-ionics_and_amphotericics_on_HeLa_cells.

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus 1907/2006. Annettu 18.12.2006. Saatavilla osoitteessa <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:FI:PDF>.

Euroopan Unionin Komission asetus 999/2017. Annettu 13.06.2017. Saatavilla osoitteesta <https://publications.europa.eu/fi/publication-detail/-/publication/039d188c-508c-11e7-a5ca-01aa75ed71a1/language-fi>.

Farn, R. 2006. Chemistry and Technology of Surfactants. Oxford: Blackwell publishing.

Grand View Research 2018. Surfactants Market Analysis by Product. Viitattu 25.10.2018. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/surfactants-market>.

Halonen, A. 1990. Erotustekniikat, Energian käyttö ja Sovellusalueet. Imatra: Imatra Voima

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2000. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edta

Jimmy, H. & George K. 1997. Separation Process Technology. Michigan: McGraw-Hill

Larsson, D.G.J.; Hällman, H. & Förlin L. 2000. More male fish embryos near a pulp mill. *Environmental toxicology and chemistry*. *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 19, No.12, 2911–2917. Viitattu 24.06.2018 <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/etc.5620191210>.

Liu, Y. & Regen, S.L. 1993. Control over vesicle rupture and leakage by membrane packing and by the aggregation state of an attacking surfactant. *Journal of the American Chemical Society* Vol. 115, No. 2, 708–713. Viitattu 15.10.2018 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00055a047>.

Mäkelä M. 2006. Kalvoerotusmenetelmien käyttö kemianteollisuudessa. Tutkintotyö. Kemiantekniikka. Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu. Viitattu 30.07.2018 <https://www.the-seus.fi/bitstream/handle/10024/8624/TMP.objres.413.pdf?sequence=2>.

Manmeet, M.; Parveen K.; Fageer, M. & Zaheer K. 2008. Oxidative degradation of non-ionic surfactant (TritonX-100) by chromium(VI). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 320, No. 1–3, 240–246. Viitattu 17.11.2018 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708001040>.

Mariana Ruiz Villarreal. 2018. Phospholipids aqueous solution structures. Viitattu 29.08.2018. https://fi.wikipedia.org/wiki/Miselli#/media/File:Phospholipids_aqueous_solution_structures.svg.

Polysciences 2018. Polysciences, Inc. Chemistry beyond the ordinary. Viitattu 05.06.2018. <http://www.polysciences.com/default/catalog-products/microspheres-particles/accessory-reagents-companion-products/surfactants/triton-x-100-nonionic-surfactant/>.

Regen, S.L.; Jayasuriya, N. & Fabianowski, W. 1989. Supramolecular surfactants: amphiphilic polymers designed to disrupt lipid membranes. *Biochemical and Biophysical Research Communications* Vol. 159, No. 2, 566–571. Viitattu 17.11.2018 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006291X89900314>.

Schwarze, M.; Rost, A.; Weigel, T. & Schomaäcker, R. 2009. Selection of systems for catalyst recovery by micellar enhanced ultrafiltration. *Chemical Engineering and Processing* Vol. 48, No. 1, 356–363. Viitattu 14.08.2018 https://www.researchgate.net/publication/229226446_Selection_of_systems_for_catalyst_recovery_by_micellar_enhanced_ultrafiltration.

Sigma Aldrich 2018. Sigma Product Information Sheet. Viitattu 11.09.2018. <http://www.snow-pure.com/docs/triton-x-100-sigma.pdf>.

Steinhoff, A. 2018. PerkinElmer Corporate overview presentation

Turbo Synthesis 2018. Overview of Supercritical Water Oxidation (SCWO). Viitattu 10.06.2018. <http://www.turbosynthesis.com/summitresearch/sumscw1.htm>.

Urbanski, R.; Goralska, E.; Bart, H.J. & Szymanowski, J. 2002. Ultrafiltration of surfactant solutions, *Journal of Colloid Interface science*. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 253, No. 2, 419–426. Viitattu 03.06.2018 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979702985395>.

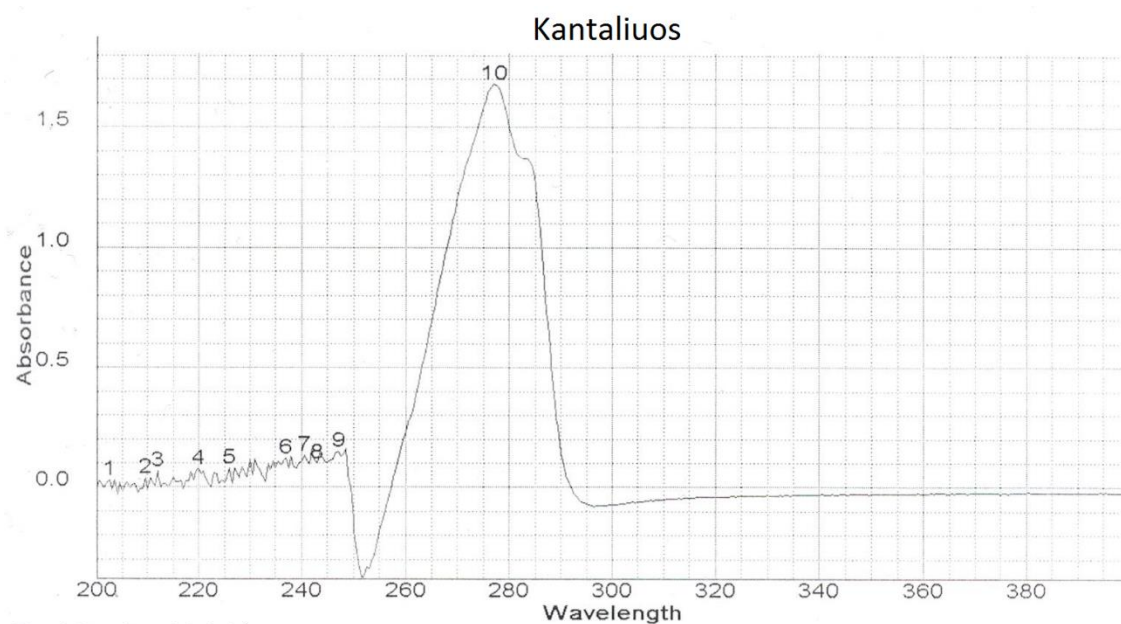
Ympäristönsuojelulaki 527/2014. Annettu Helsingissä 27.06.2014. Saatavilla osoitteessa <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140527>.

Luokittelu kategoriat

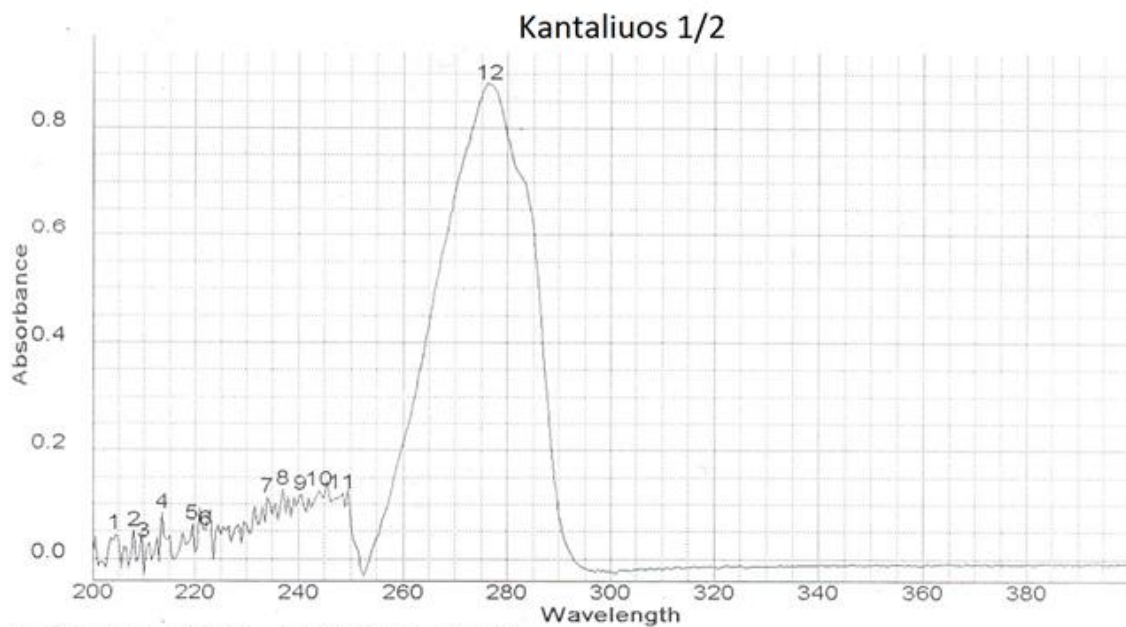
Välitön (lyhytaikainen) vaara vesieliöille Välitön kategoria 1 96 h LC50 (kaloille) ≤ 1 mg/l ja/tai 48 h EC50 (äyriäisille) ≤ 1 mg/l ja/tai 72 tai 96 h ErC50 (leville tai muille vesikasveille)	(huomautus 1) ≤ 1 mg/l ja/tai ≤ 1 mg/l ja/tai ≤ 1 mg/l. (huomautus 2)
Krooninen (pitkäaikainen) vaara vesieliöille Krooninen kategoria 1 96 h LC50 (kaloille) 48 h EC50 (äyriäisille) 72 tai 96 h ErC50 (leville tai muille vesikasveille) ja aine ei ole nopeasti hajoava ja/tai kokeellisesti määritetty BCF	(huomautus 1) ≤ 1 mg/l ja/tai ≤ 1 mg/l ja/tai ≤ 1 mg/l (huomautus 2) ≥ 500 (tai, jos ei saatavilla, $\log Kow \geq 4$)
Krooninen kategoria 2 96 h LC50 (kaloille) 8 h EC50 (äyriäisille) 72 tai 96 h ErC50 (leville tai muille vesikasveille) ja aine ei ole nopeasti hajoava ja/tai kokeellisesti määritetty BCF	$>1 - \leq 10$ mg/l ja/tai 4 $>1 - \leq 10$ mg/l ja/tai $>1 - \leq 10$ mg/l (huomautus 2) ≥ 500 (tai, jos ei saatavilla, $\log Kow \geq 4$), elleivät kroonisen myrkyllisyyden NOEC-arvot ole > 1 mg/l.
Krooninen kategoria 3 96 h LC50 (kaloille) 48 h EC50 (äyriäisille) 72 tai 96 h ErC50 (leville tai muille vesikasveille) ja aine ei ole nopeasti hajoava ja/tai kokeellisesti määritetty BCF	$>10 - \leq 100$ mg/l ja/tai $>10 - \leq 100$ mg/l ja/tai $>10 - \leq 100$ mg/l (huomautus 2) ≥ 500 (tai, jos ei saatavilla, $\log Kow \geq 4$), elleivät kroonisen myrkyllisyyden NOEC-arvot > 1 mg/l.
Huomautus 1. Kun aine luokitellaan välittömästi vaaralliseksi kategoriaan 1 ja/tai kroonisesti vaaralliseksi kategoriaan 1, on samalla ilmoitettava asianmukainen M-kerroin (katso taulukko 4.1.3). Huomautus 2. Luokitus perustuu ErC50-arvoon [= EC50 (kasvunopeus)]. Jos EC50-arvon perustetta ei tiedetä tai ErC50-arvoa ei ole kirjattu, luokitus perustuu alhaisimpaan saatavilla olevaan EC50-arvoon. Huomautus 3. ”Ei välittömästi myrkyllistä” määritellään siten, että L(E)C50-arvo/-arvot on/ovat suurempia kuin vesiliukoisuus. Tämä koskee myös niukkaliukoisia aineita (vesiliukoisuus < 1 mg/l), kun on näyttöä siitä, että akuutti testi ei anna oikeata kuvaa aineelle ominaisesta myrkyllisyydestä. EC50: Vaikuttava annos LC50: Letaaliannos K_{ow}: Oktanoli-vesi jakaantumiskerroin	

BCF: Biokerttyvyys

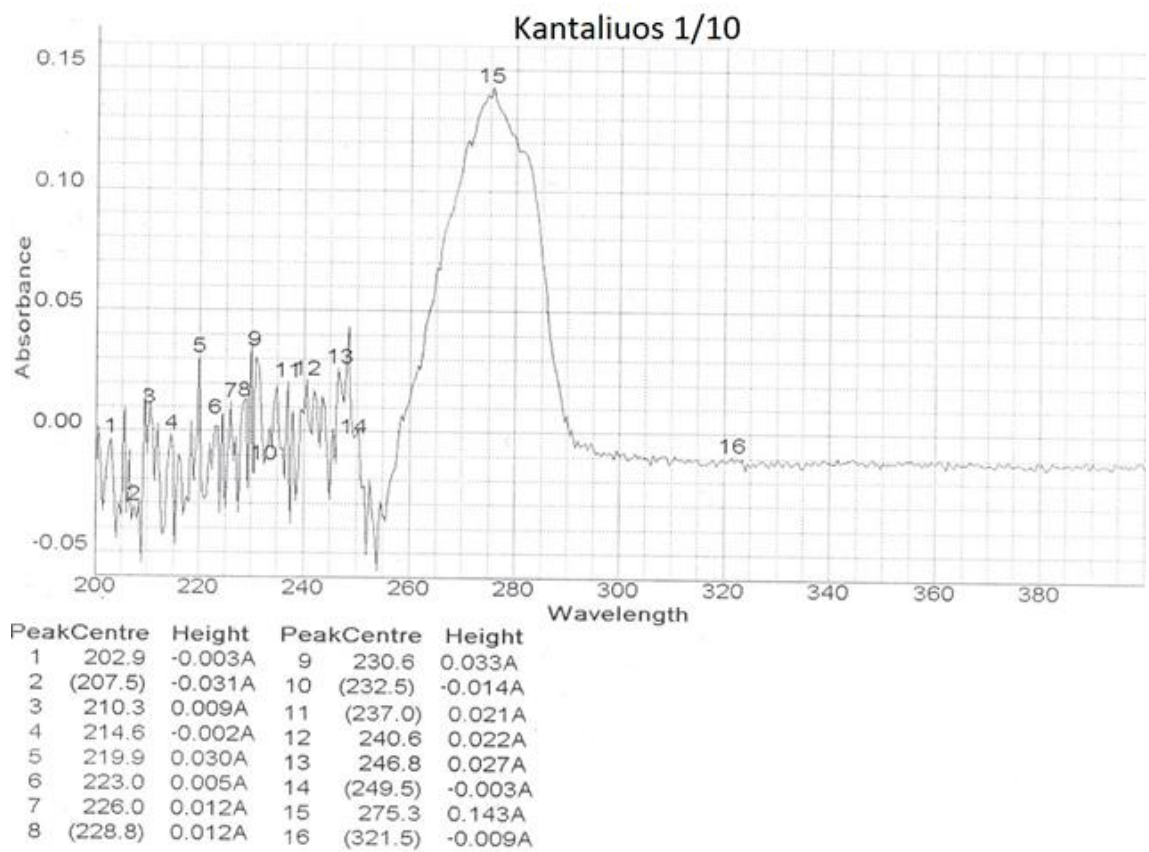
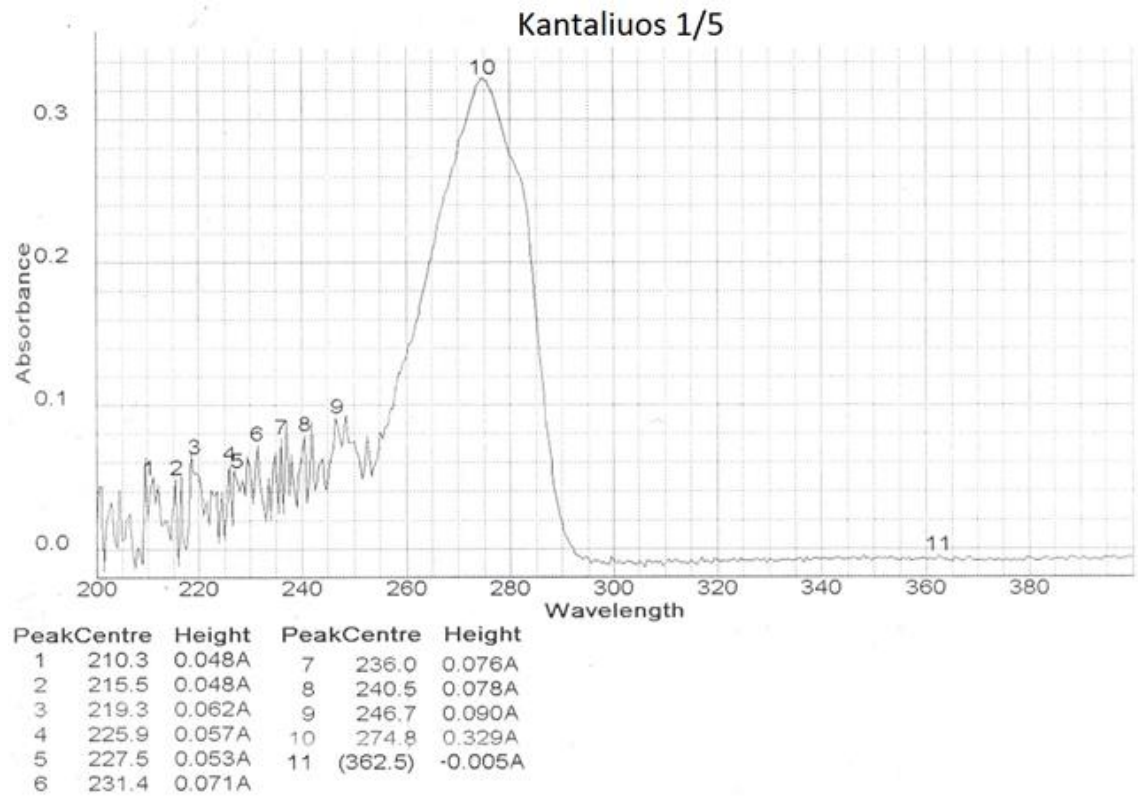
Kantaliuoksen ja laimennosten spektrit



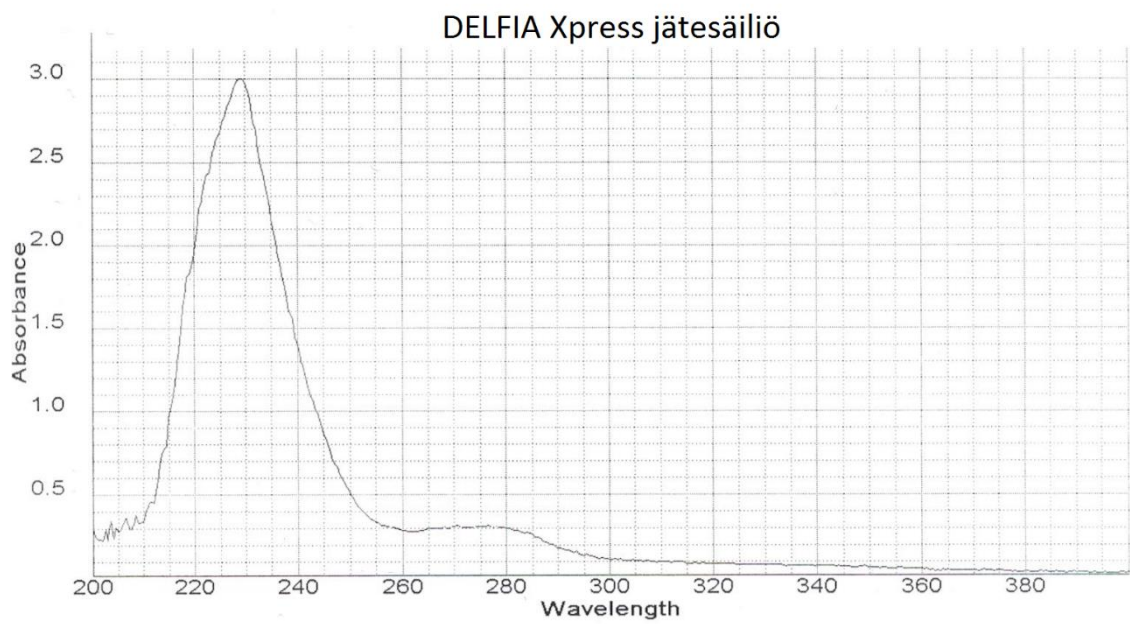
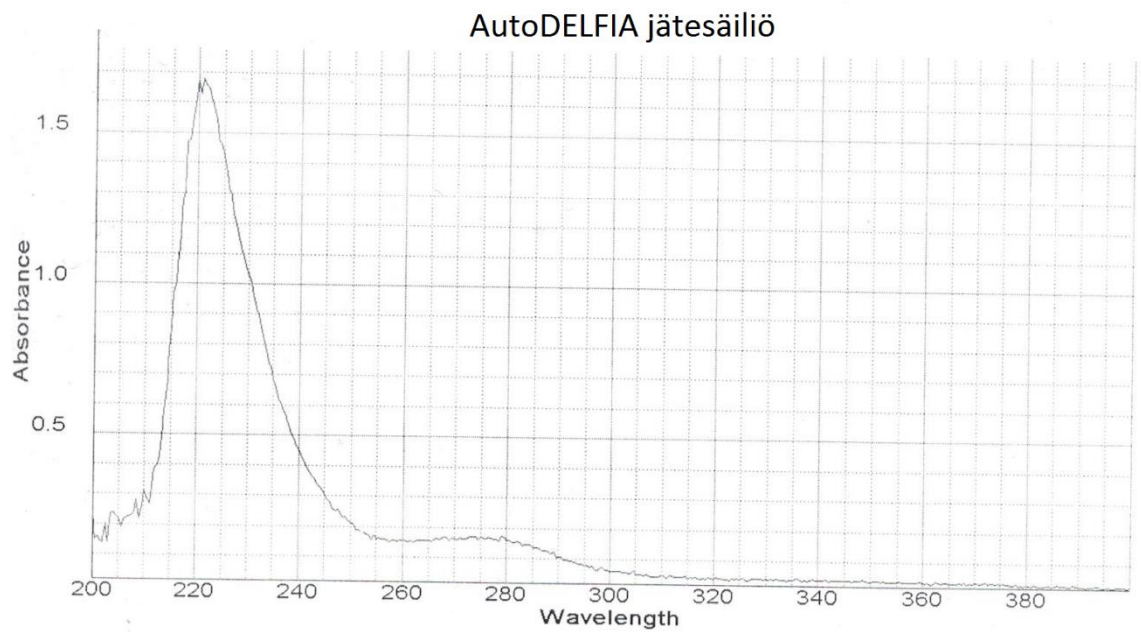
Peak	Centre	Height
1	202.5	0.031A
2	209.6	0.038A
3	212.0	0.067A
4	220.0	0.076A
5	226.0	0.079A
6	237.0	0.121A
7	240.6	0.133A
8	(243.0)	0.102A
9	247.1	0.151A
10	277.2	1.681A

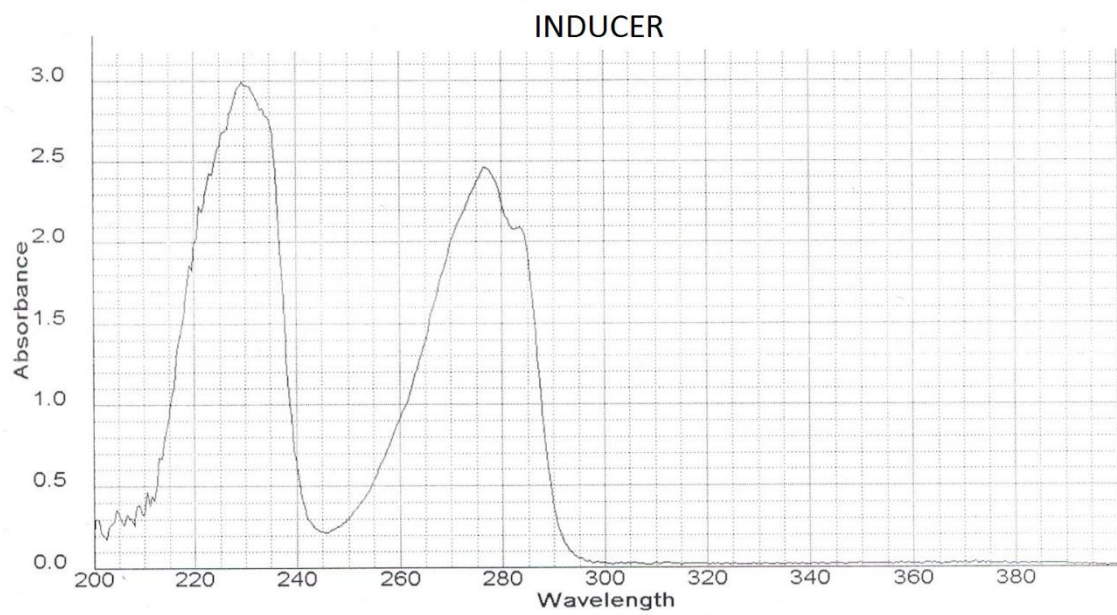
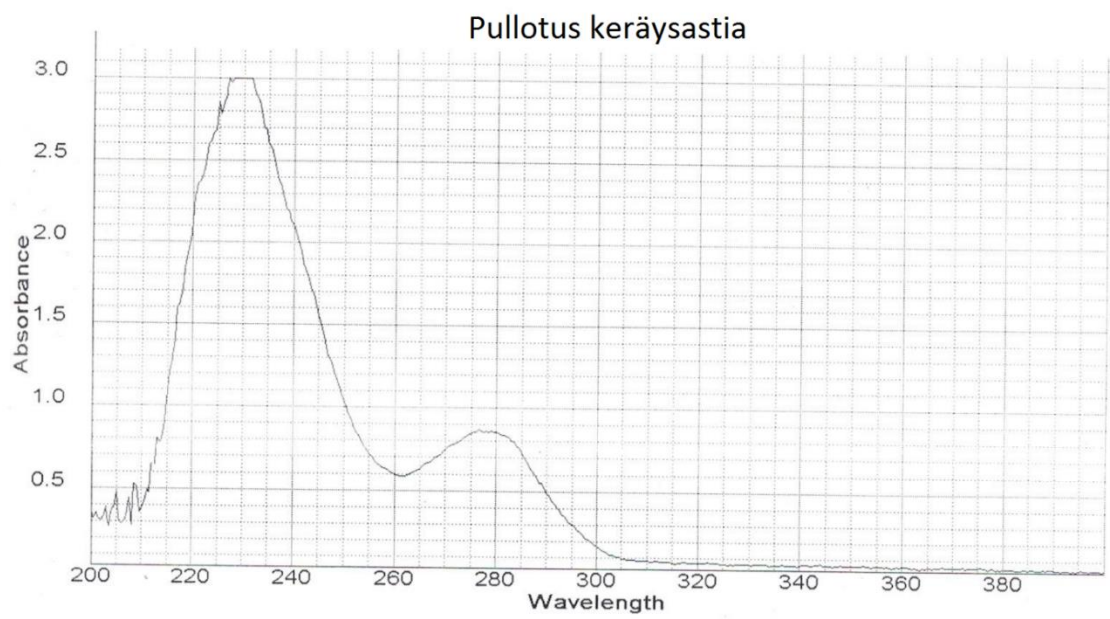


Peak	Centre	Height	Peak	Centre	Height
1	204.3	0.045A	7	234.1	0.113A
2	208.0	0.050A	8	237.0	0.128A
3	210.0	0.031A	9	240.5	0.118A
4	213.5	0.083A	10	244.1	0.125A
5	219.4	0.064A	11	248.4	0.120A
6	(222.0)	0.052A	12	276.5	0.883A

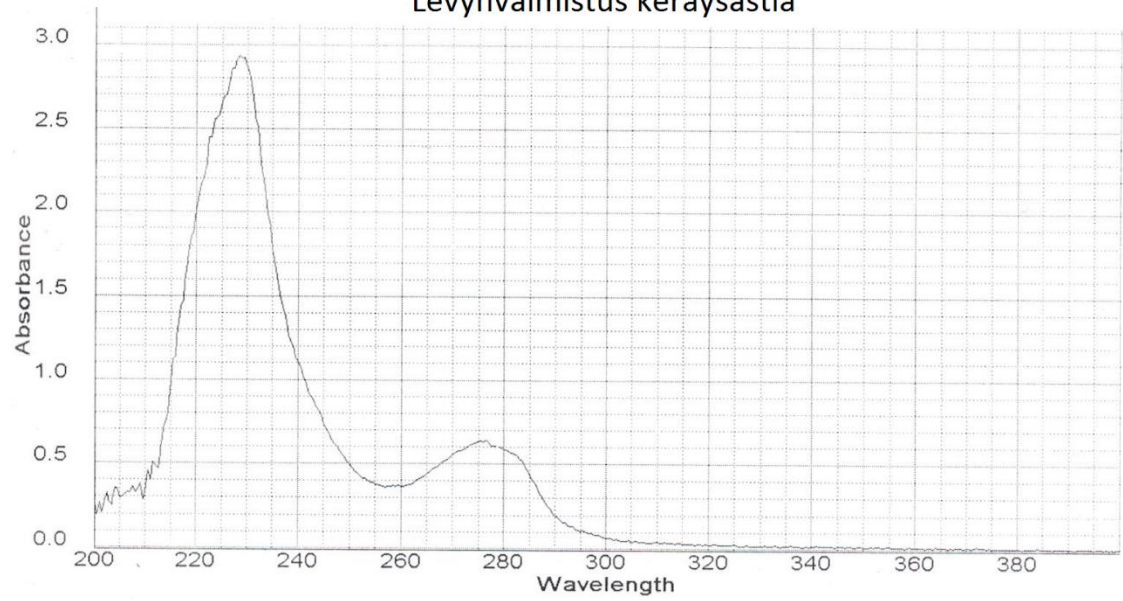


Näytteiden spektrit

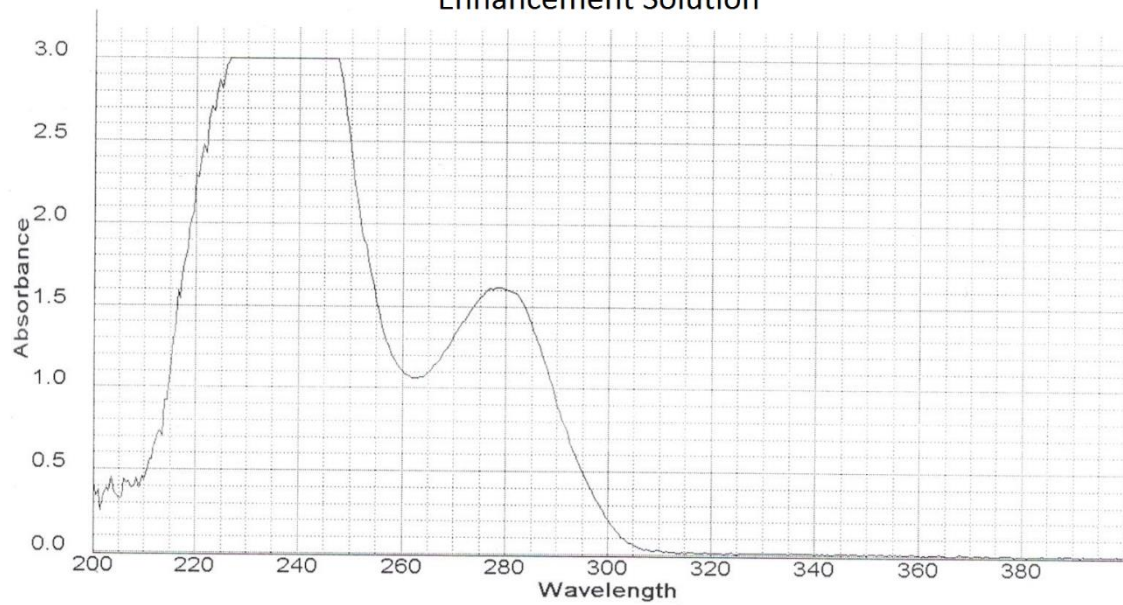




Levynvalmistus keräysastia



Enhancement Solution



Koontiviemärinäytteiden spektrit

