

# KIRJAPAINOTEOLLISUUDEN YMPÄRISTÖHAASTEITA

Case: Jätevesien käsittely

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Tekniikan ala  
Ympäristötekniologia  
Ympäristöbiotekniikka  
Opinnäytetyö  
Kevät 2011  
Nina Lakkapää

Lahden ammattikorkeakoulu  
Ympäristötekniikka

LAKKAPÄÄ, NINA:

Kirjapainoteollisuuden ympäristöhaasteita  
Case: Jätevesien käsittely

Ympäristöbiotekniikan opinnäytetyö, 64 sivua

Kevät 2011

## TIIVISTELMÄ

---

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää kirjallisuuden perusteella painoteollisuuden ympäristöhaasteita ja keskittyä painoprosessista syntyvään jäteveeseen, joka luokitellaan ongelmajätteeksi. Opinnäytetyö alkoi osana Tekesin rahoittamaa Vesiturva-hanketta, jonka yksi tavoitteista on parantaa biologisia jäteveden puhdistusprosesseja.

Tässä opinnäytetyössä on tarkasteltu painoteollisuuden ympäristönäkökohtia ympäristöjärjestelmien ja ympäristövaikutusten avulla ja erityisesti keskitytty painoteollisuuden jätevirtoihin. Painotuotteen ympäristövaikutukset syntyvät paperin ja muiden raaka-aineiden tuotannossa, painotuotteen valmistuksessa, tuotteiden kuljetuksissa sekä tuotteiden kierrätyksessä tai hävityksessä.

Lisäksi tässä opinnäytetyössä käsitellään ongelmajätteiden kemiaa ja niiden puhdistuksen mahdollisuuksia. Ongelmajätteiksi painoteollisuudessa luetaan kehitteet, kiinnitteet ja painovärijätteet sekä liuotinpohjaiset ja mineraaliöljypohjaiset pesuaineet. Ongelmajätteiden minimointi on painoteollisuuden ympäristövaikutusten ja yleisen ympäristömyönteisyyden kannalta tärkeää.

Painoteollisuuden kasvu on hidastunut viime vuosina, ja se edustaakin Suomessa niin sanottua kypsää toimialaa. Painotuotteiden kysyntää sähköistyvässä tulevaisuudessa on mahdotonta arvioida. Digitalisoituminen on suuri haaste painoteollisuudelle, osaltaan se helpottaa ja nopeuttaa painamista ja toisaalta se vie painotuotteet verkkoon.

Opinnäytetyössä tarkasteltiin eri vaihtoehtoja painovärijätevesien puhdistukseen. Painovärit ovat murroksessa ja muuttumassa liuotinvapaiksi ja kasviöljypohjaisiksi. *Basillus* sp. bakteeri yhdistettynä bioreaktori käsittelyyn oli tutkittaessa tuottanut hyviä tuloksia painovärijäteveden puhdistuksessa.

Tässä opinnäytetyössä ei pystytty tuottamaan painovärijätteelle yksioikoisia puhdistusmenetelmiä, vaan keskityttiin antamaan tietoa jäteveden koostumuksesta sekä tutkimusvaiheessa olevista biologisista painovärijätteen puhdistusmenetelmistä. Oikeanlaisen painovärijätteen puhdistusmenetelmän kehittäminen vaatii vielä runsaasti voimavaroja.

Avainsanat: graafinen teollisuus, painoteollisuus, ympäristö, jätevesi, painoväri

Lahti University of Applied Sciences  
Degree Programme in Environmental Technology

LAKKAPÄÄ, NINA: Environmental challenges in printing  
industry  
Case Wastewater treatment

Bachelor's Thesis in Environmental Biotechnology 64 pages

Spring 2011

## ABSTRACT

---

The purpose of this thesis was to determine the environmental challenges in the printing industry and to focus on the wastewater of the printing process which is classified as hazardous waste. This study began as part of the Tekes-funded Water Safety project to improve biological wastewater treatment processes.

This study focused on the environmental aspects of the printing industry by concentrating on the environmental management systems and environmental impacts, and in particular focussing on the waste flows. The environmental impacts are due to the production of paper and other raw materials, in the manufacture of the products, in the transportation and in the recycling or disposal of the products.

In addition, this thesis deals with the chemistry of hazardous wastes and their cleaning potential. Hazardous waste in the printing industry includes developers, fixers, ink waste, solvent-based detergents and mineral oil-based detergents. The minimization of hazardous waste is important concerning environmental impacts and the overall awareness of environmental issues.

The growth of the Printing industry has slowed in the recent years and in Finland it represents the so-called mature industry. The demand for printed material is impossible to assess in the electronic future. Digitalization is a major challenge for the printing industry, partly it will facilitate and speed up the printing, and, on the other hand, it will take the products of the printing to the network.

The thesis looked at various options for the wastewater treatment of printing ink. Inks are evolving and changing solvent-free and vegetable oil-based. *Bacillus* sp. bacteria in combination with bioreactor treatment were examined and good results in the purification of printing ink wastewater were received. A proper ink waste treatment method for ink still requires considerable development resources.

Key words: graphic industry, printing industry, the environment, waste water, printing ink.

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	GRAAFINEN ALA	1
2.1	Teollisuuden alan esittely	1
2.2	Painoteollisuuden ympäristövaikutukset	7
2.3	Painoteollisuudesta syntyvät jätteet	11
2.4	Painoteollisuuden ongelmajätteet	14
2.5	Painoteollisuuden tulevaisuus	16
2.6	Vierailu Esa Lehtipainoon	20
3	PAINOMENETELMÄT	23
3.1	Offsetpaino	24
3.2	Syväpaino	26
3.3	Kohopaino	26
3.4	Fleksopaino	27
3.5	Seripaino	28
3.6	Digitaaliset painomenetelmät	28
4	PAINOVÄRIT	30
4.1	Painovärien pigmentit	33
4.2	Painovärien sideaineet	35
4.3	Painovärien liuottimet	37
4.4	Painovärien lisäaineet	39
4.5	Kostutusvesi	41
4.6	Painovärien pesuliuottimet	42
5	JÄTEVEDEN PUHDISTUSMENETELMÄT	43
5.1	PPRC OY	43
5.2	Ekokem Oy Ab:n puhdistusmenetelmät	46
5.3	Puhdistustekniikoita	47
5.4	Biologisia puhdistusmenetelmiä	52
5.5	Johtopäätökset jäteveden puhdistuksesta	57
6	YHTEENVETO	59
	LÄHTEET	60

# 1 JOHDANTO

Graafinen ala kattaa Suomen koko teollisuudesta noin 5 %. Graafiseen teollisuuteen kuuluu kustantamista, painamista, graafisen suunnittelun yrityksiä sekä sitoimaita. Graafinen teollisuus on erikoinen sekoitus perinteistä painamista ja nykyaikaista viestintää. Se on pienyritysvaltainen, ja alan kaikissa yrityksissä työskentelee noin 11 000 henkilöä. (Graafinen teollisuus toimialana 2011). Suomessa on painamiselle ylikapasiteettia ja painotalojen täytyy kilpailla asiakkaista. Tämä on osaltaan vauhdittanut Suomen painotalojen ympäristömyönteisyyttä. Painoteollisuuden ympäristöhaasteita ovat esimerkiksi painamisessa syntyvät ongelmajätteet eli painovärit ja liuottimet sekä pesuaineet ja kehitteet. (Viluksela, Ristimäki & Spännäri 2007.)

Tämä opinnäytetyöprojekti alkoi osana Tekesin rahoittamaa Vesiturva-hanketta, jonka tavoitteena on parantaa biologisia jätevedenpuhdistusprosesseja niin, että haitta-aineet (hormonihäiriköt, lääkejäämät, pestisidit, virukset ym. patogeenit) hajoavat ja purkuvesistöihin laskettava vesi on terveydellisesti ja ekologisesti turvallista. Tavoitteena on myös kehittää analyysimenetelmiä, jolla vierasaineiden vähentymistä ja näin prosessin tehostumista voidaan luotettavasti seurata. (Kostia 2011.)

Tässä opinnäytetyössä on tarkasteltu graafisen teollisuuden ympäristöhaasteita kirjallisten lähteiden avulla sekä vierailemalla PPRC Oy:n toimipisteessä Padasjoella ja Esa Lehtipainossa Lahdessa. PPRC Oy kehittää biologiseen puhdistukseen painottuvaa menetelmää teollisuuden jätevesille (mm. painoteollisuus) ennen niiden päästämistä kunnallisen jäteveden joukkoon. Jätevesi sisältää orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. Yrityksen tavoitteena Vesiturva-hankkeessa oli saada tietoa siitä, tekeekö se kierrätettävälle jätteelle oikeita asioita. Saatava tieto ohjaisi teknologiakehittämistä oikeaan suuntaan (Eskola 2010a). Opinnäytetyön alkupe-  
räinen tarkoitus oli etsiä PPRC Oy:lle tietoa kirjapainoteollisuuden jätevesien sisällöstä ja mahdollisista puhdistus- ja analysointitavoista. Vaikka yritys joutuikin vetäytymään talousvaikeuksien vuoksi Vesiturva-hankkeesta, opinnäytetyöprosessi vietiin kuitenkin loppuun. Opinnäytetyössä keskitytään painoteollisuuden ympäristöhaasteisiin ja erityisesti jätevesiin.

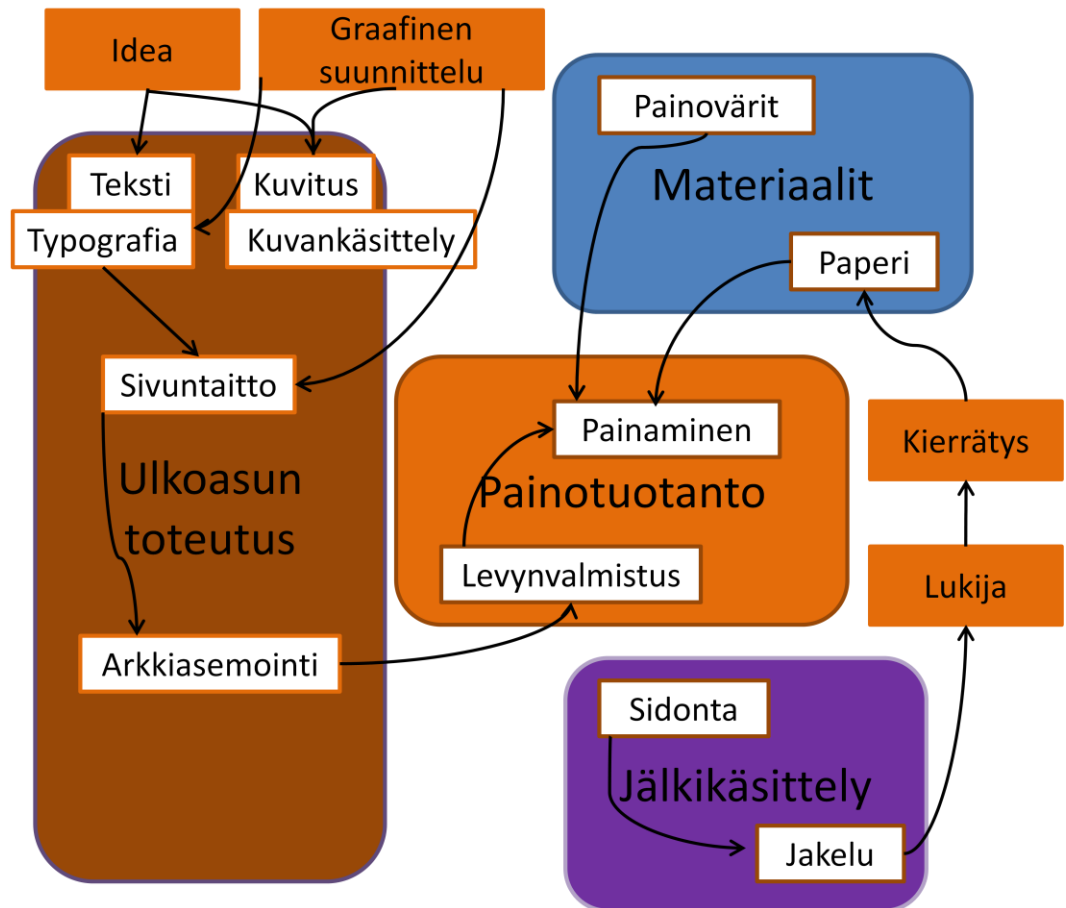
## 2 GRAAFINEN ALA

### 2.1 Teollisuuden alan esittely

Graafinen ala jakautuu kahteen osioon: kustantamiseen ja painotoimintaan. Se on osa suurempaa joukkoviestintäalaa, johon kuuluu graafisen viestinnän ohella sähköinen ja tallenneviestintä. Suomen joukkoviestinnästä graafinen viestintä kattaa 65 %, sähköinen viestintä yli 20 % ja tallenneviestintä loppuosuuden. (Graafinen teollisuus toimialana 2011).

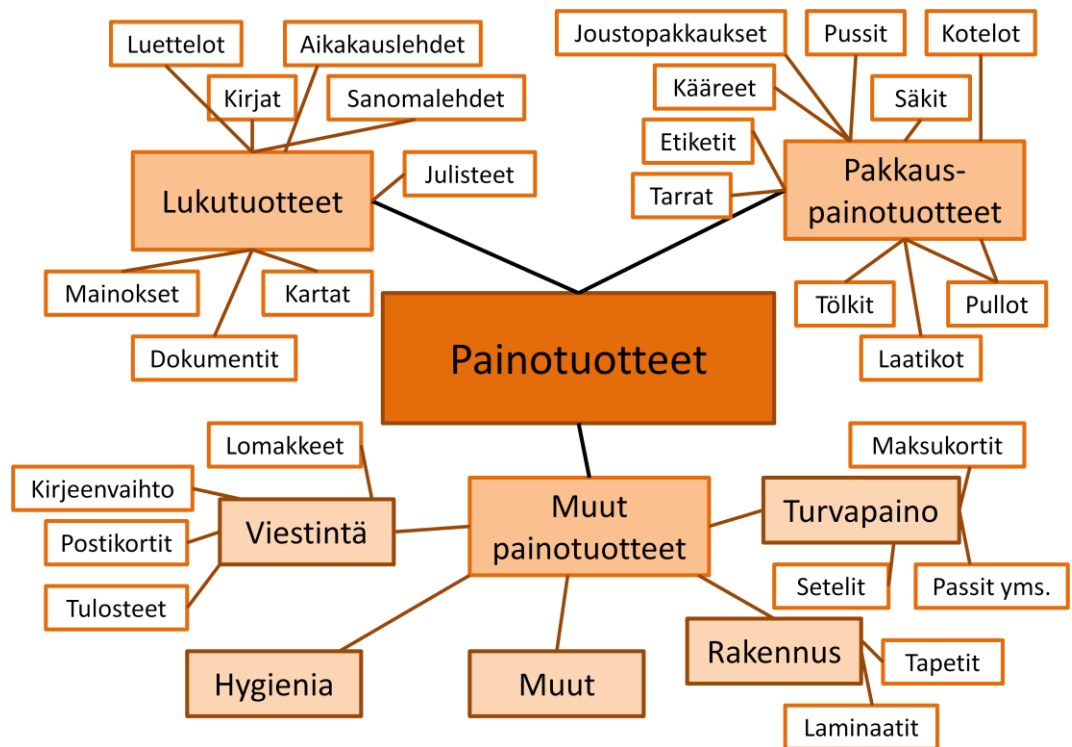
Painotuotteiden kustantaminen käsittää tuotteen sisällön tuottamisen ja markkinoinnin. Painotoimintaan kuuluu tuotteen valmistus, joka edustaa tehdasteollisuutta graafisella alalla. Muut toimialat graafisella alalla tuottavatkin niin sanottuja nykyaikaisia palveluja, kuten sähköistä viestintää, graafista viestintää ja viestintätuotteiden kehitystä. Usein alan toiminnot nivoutuvat läheisesti yhteen. Monet alan yritykset omistavat koko tuotantoketjun. Painotuotteen valmistus on sen tuotantoprosessissa isoin ja ympäristöä kuluttavin osuus. Painamistoimintaan katsotaan kuuluvaksi myös graafisen alan painamista palveleva toiminta. (Viluksela ym. 2007, 164.)

Kuviossa 1 on esiteltyä graafisen alan toiminnot painotuotteen valmistuksen prosessikaaviossa. Valmistukseen kuuluu kolme päävaihetta: ulkoasun toteutus, painaminen ja jälkikäsitteily. Näiden vaiheiden toteutus ja käytettävät menetelmät voivat olla aivan erilaisia. Painamiseen käytettävät laitteet ja tuotantoprosessi vaihtelevat paljon painettavan tuotteen mukaan. (Viluksela ym. 2007, 9.)



KUVIO 1. Painotuotteiden valmistuksen yleinen prosessikaavio (Viluksela ym. 2007, 8)

Graafiseen alaan kuuluva painoteollisuus käsittää tuotantoprosessissa varsinaisen teollisuuden alan yritykset. Näitä yrityksiä ovat digipainot, kirja- ja lehtipainot, pakkauspainot ja sitomot. Suurimman osan painoteollisuuden tuotannosta kattaa sanomalehtien, aikakauslehtien ja kirjojen valmistus. Nämä tuotteet kattavat 75 % koko tuotannon arvosta. Painaa voi lähes kaikkeen elintarvikkeista laminaatteihin. Painotuotteiden tuoteryhmät voi nähdä kuviosta 2.



KUVIO 2. Painotuotteiden ryhmittely (Viluksela ym. 2007, 8)

Suomessa luetaan sanomalehtiä eniten Euroopan unionin alueella. Koko maailmassa ainoastaan Norjassa ja Japanissa luetaan enemmän lehtiä kuin Suomessa. Sanomalehtien liikevaihto on painotuotannon suurin tuoteryhmä. Myös aikakauslehdet ovat suomalaisten mieleen, asukaslukuun suhteutettuna Suomi on Euroopan kärkimaita aikakauslehtien lukijana. Myös kirjojen kulutus on Suomen väestömäärään nähden runsasta. (Viluksela ym. 2007, 165.)

Painoviestinnän kasvu on hidastunut viime vuosina. Internet ja digitaalinen viestintä sekä tallenne- ja mobiiliviestintä ovat syöneet perinteisen paperiviestinnän osuutta. Suomessa painoala edustaa kypsää toimialaa, jonka kasvu on monia muita toimialoja hitaampaa. Suomessa painotuotteiden ja erityisesti lehtien kulutus on ollut jo niin korkea, että tuotannon kasvattaminen on ollut vaikeaa. Painoteollisuuden täytyykin keksiä uusia ratkaisuja teollisuuden alan ylläpitämiseksi. (Viluksela ym. 2007, 164; Lankinen 1998, 25.)

TAULUKKO 1. Painoteollisuuden yritys rakenne (Krogell 2009)

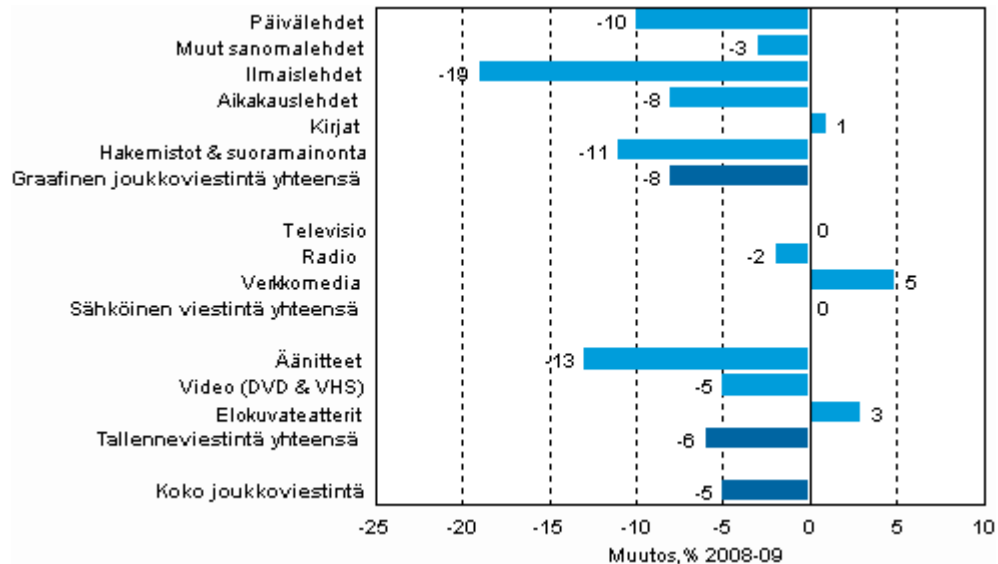
	<b>Yri- tyk- siä</b>	<b>Hen- ki- lös- tö</b>	<b>Liike- vaihto 1000 €</b>	<b>Pal- kat 1000 €</b>	<b>Palk- ka/palkan saaja 1000 €</b>	<b>Liike- vaihto / yritys 1000 €</b>	<b>Liikevaih- to / henki- lö 1000 €</b>
<b>2008</b>							
Painaminen ja tallenteiden jäljentäminen	1 253	11 167	1 679 973	386 119	35,7	1340,8	150,4
Painaminen ja siihen liittyvät palvelut	1 145	11 065	1 662 303	383 250	35,7	1451,8	150,2
Sanomalehtien painaminen	16	784	186 508	31 522	40,2	11 656,8	237,8
Muu painaminen	839	9 293	1 380 115	320 198	35,2	1 645,0	148,5
Painamista ja julkaisemista edeltävät palvelut	243	792	82 270	25 993	37,1	338,6	103,8
Sidonta ja siihen liittyvät palvelut	47	196	13 411	5 538	32,5	285,3	68,6

Painoteollisuuden yritys rakenne, henkilöstön määrä ja liikevaihto nähdään taulukosta 1. Taulukosta voidaan päätellä painoteollisuuden yritysten olevan pienyritysvaltaisia. Taulukossa on ensimmäisellä rivillä esitetty painaminen ja tallenteiden jäljentäminen, johon kuuluu kaikki painaminen. Muut sarakkeet erittelevät painoteollisuuden eri osa-alueiden jakautumista.

Suurin osa painoteollisuuden yrityksistä on alle viiden henkilön pienyrityksiä ja niitä on noin 750. Suuria yrityksiä, jotka työllistävät yli 500 henkilöä, on alle kymmenen. Lähes puolet alan yrityksistä sijaitsee Uudellamaalla ja yli puolet alan tuotannosta tapahtuu Etelä-Suomen yrityksissä. Ala on koko Euroopassa pienyritysvaltainen, mutta Suomen graafinen teollisuus on erittäin selkeästi pienyritysvaltainen. (Viluksela ym. 2007, 164; Graafinen teollisuus toimialana 2011.)

Graafisessa teollisuudessa työskentelee yli 11 000 henkilöä. Määrä on hieman laskenut viime vuosina. Graafisen teollisuuden liikevaihto oli vuonna 2007 1,74 miljardia euroa. Tilastokeskus arvioi liikevaihdon laskeneen 2,4 % vuonna 2008. Yhdessä kustannustoiminnan kanssa henkilömäärä nousee n. 26 500 henkilöön,

yrietysten lukumäärä 1600 ja liikevaihto noin 4,3 mrd. euroon. (Graafinen teollisuus toimialana 2011.)



KUVIO 3. Joukkoviestintämarkkinoiden muutokset 2008 - 2009 (%) (Sauri 2010.)

Vuonna 2009 koko joukkoviestintämarkkinat supistuivat viisi prosenttia. Tilastokeskuksen ennakkotiedoissa arvioitiin (17.6.2010) pudotus suuremmaksi, tämä oli kuitenkin suurin vuosipudotus sitten sotien. 1990-luvun laman aikana vuosisupistukset vaihtelivat 3 %:n ja 4 %:n välillä. Kuitenkin kuviosta 3 nähdään, että esimerkiksi verkkomedia on taas kasvattanut osuuttaan viidellä prosentilla. Painoteollisuus käykin sähköisen median kanssa kaksintaistelua, joka Internetin myötä tuntuu jo valmiiksi hävityltä. Vaatii huomattavia ponnisteluja graafisen alan yrityksiltä, että esimerkiksi sanomalehden voi vielä tulevaisuudessa lukea painettuna versiona. (Graafinen teollisuus toimialana 2011; Sauri 2010.)

Suomen joukkoviestintämarkkinat ovat kääntyneet laskuun ja niiden arvo oli vuonna 2009 noin 4,2 miljardia euroa, joka on vuoden 2008 arvoa 240 miljoonaa euroa vähemmän. Valtaosa tästä summasta, 225 miljoonaa euroa, hävisi lehtien ja hakemistojen kustantamisesta. Hakemistot, kuten puhelinluettelot, ovat menettäneet suosiotaan joka kodin luettelona matkapuhelimien ja numeropalveluiden myötä. Graafinen teollisuus ry arvioi vuonna 2009 pelkäänsä painoteollisuuden ja

siihen liittyvien palveluiden liikevaihdon pudonneen 20–25 % edeltävästä vuodesta. (Graafinen teollisuus toimialana 2011; Sauri 2010; Seeling 2010, 10.)

Graafisen teollisuuden suurimmat vientimaat ovat Ruotsi, Venäjä, Norja ja Iso-Britannia. Viennin arvo laski vuonna 2008 8,3 %. Tuolloin painotuotteiden viennin kokonaisarvo oli 265 miljoonaa euroa. Tuonnin arvo kasvoi 1,9 %, ja painotuotteiden tuonnin arvo oli lähes 192 miljoonaa euroa. Suurimmat tuontimaat ovat Ruotsi, Saksa ja Iso-Britannia. (Graafinen teollisuustoimialana 2011; Sauri 2010.)

TAULUKKO 2. Graafisen alan joukkoviestintämarkkinat 2008 – 2009 (Sauri 2010)

	2008	2009	2009
	Milj. €	Milj. €	%
Päivälehdet (7- 4 -päiväiset)	1 056	946	23
Muut sanomalehdet (3 - 1-päiväiset)	135	131	3
Ilmaislehdet	100	81	2
Aikakauslehdet	760	700	17
Kirjat <sup>1)</sup>	566	570	14
Hakemistot & suoramainonta	340	304	7
<b>Graafinen joukkoviestintä yhteensä</b>	<b>2 956</b>	<b>2 731</b>	<b>65</b>

Taulukossa 2 esitetyt laskelmat joukkoviestintämarkkinoista ovat loppukäyttäjätasoisia; esimerkiksi sanomalehtimarkkinoiden kokoa kuvaava luku muodostuu lehtien vähittäishintaisesta tilaus- ja irtonumeromyynistä sekä mainostuloista. Luvuista on poistettu päällekkäisten erien kertautuminen. Luvut sisältävät kotimaisen tuotannon ja tuonnin, mutta eivät vientiä. (Sauri 2010.)

Suomessa on painamiselle ylikapasiteettia, osittain sen vuoksi kilpailu graafisella alalla painotöistä on erittäin tiukkaa. Ylikapasiteetin takia painotöistä saatava tuotto ei ole kasvanut painomäärien kanssa tavallisessa suhteessa. Tärkeämmäksi kilpailutekijäksi hinnan sijaan onkin muodostunut laadukas tuote. Tuotteen ja asiakaspalvelun laatu, toimitusaika ja henkilöstön osaaminen ovat tällä vuosikymmenellä valttia. Painotalojen suosimia kilpailustrategioita ovat joko erityisosaamiseen keskittyminen tai kokonaisvaltainen palvelu, jolloin painotalo ottaa koko

prosessin tehtäväkseen suunnittelusta varastointiin ja jakeluun saakka. (Viluksela ym. 2007, 166.)

## 2.2 Painoteollisuuden ympäristövaikutukset

Ympäristövaikutukset ovat olleet esillä graafisen alan piireissä jo pitkän aikaa. Painotuotteesta voi tehdä elinkaarianalyysyjä, laskea hiilijalanjälkeä ja ympäristövaikutuksia voi kartoittaa painoprosessin ekotasetta tarkastelemalla. Painoteollisuus on hoitanut ympäristöasiansa verrattain hyvin, mutta aina on tietysti parantamisen varaa. Ympäristöjärjestelmä on eräänlainen väline, jonka avulla yritysten on helpompi pitää ympäristöasiat ajan tasalla, ja ne otetaan huomioon suunnittelussa ja toiminnassa. Ympäristöjärjestelmät yltävät jo painoteollisuuden aloille ja ympäristömerkkien suosio on nousussa. (Viluksela ym. 2007, 174–176; Rissa 2003, 46–47; Tutkittua tietoa painotuotteen ympäristövaikutuksista 2011.)

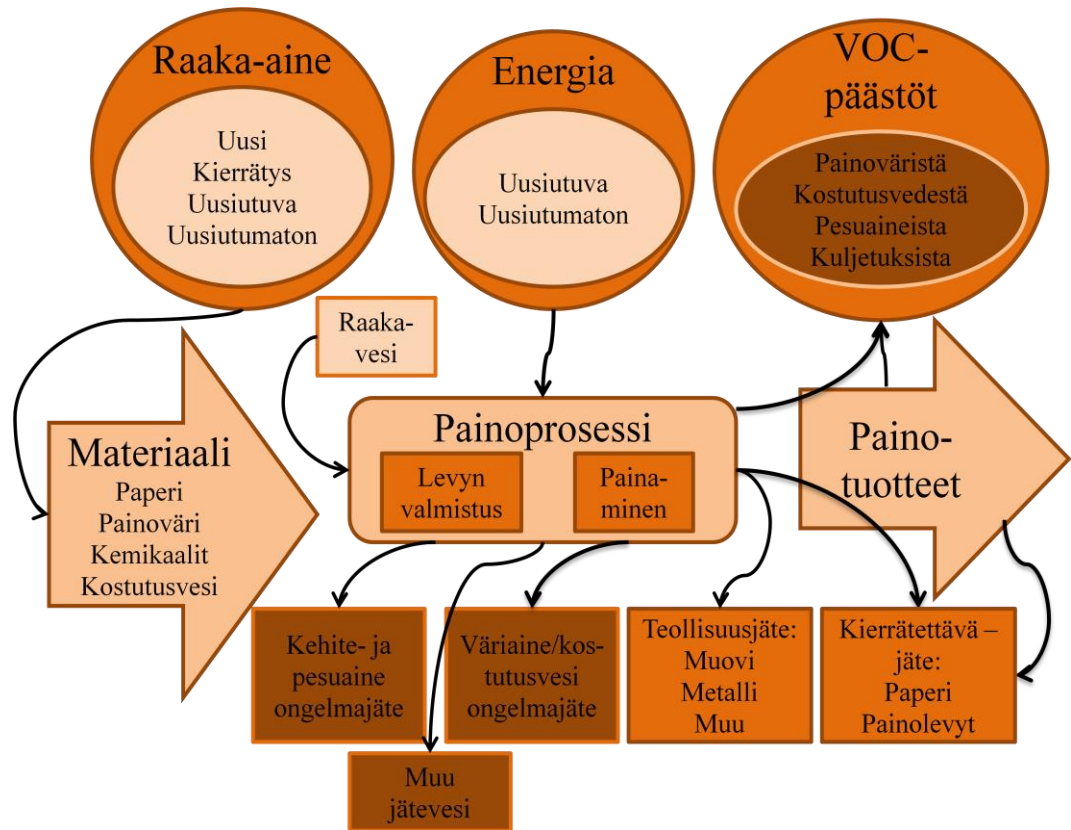
Painettavan tuotteen, esimerkiksi sanomalehden, elinkaaren vaiheita ovat metsien hakkuut, paperimassan ja paperin tuotanto, sähkövoiman tuotanto, elinkaaren aikaiset kuljetukset, painaminen, käyttö sekä kierrätys ja loppusijoitus. Elinkaarianalyysin avulla voidaan painotuotteesta ja koko graafiselta alalta tutkia, miten ja milloin painotuote kuormittaa ympäristöä. Tarkasteltaessa elinkaaren vaiheita on yritettävä ottaa huomioon kaikki ympäristövaikutukset mahdollisimman laajasti. Suurimmat painoteollisuuden ympäristöpäästöt Jaakko Pöyry Consulting Oy:n vuonna 2002 tekemien elinkaarianalyysien mukaan syntyvät paperin ja massan valmistuksessa sekä muiden raaka-aineiden tuotannossa. Painoprosessissa ympäristövaikutukset aiheutuvat ensisijaisesti filmi- ja levynvalmistuskemikaaleista, isopropanolipitoisista kostutusvesistä sekä liuotinpitoisista väri- ja pesuaineista. Painoalan ympäristöön kohdistuvia rasitteita voi tarkastella taulukosta 3. (Viluksela ym. 2007, 174–175; Rissa 2003, 42–47.)

TAULUKKO 3. Painoalan aiheuttamia ympäristöön kohdistuvia rasitteita (Viluksela 2008, 10)

<b>Ympäristöön kohdistuva näkökohta</b>	<b>Esimerkki</b>
Uusiutumattomien luonnonvarojen käyttö	<ul style="list-style-type: none"> <li>• painolevyjen metallin osuus</li> <li>• mineraaliöljyt painomusteissa ja liuottimissa</li> <li>• laitteiston metalliset ja muoviset osat</li> <li>• paperin mineraalipigmentti</li> </ul>
Uusiutuvien luonnonvarojen käyttö	<ul style="list-style-type: none"> <li>• painovärien ja puhdistusnesteiden kasviöljyt</li> <li>• paperikuidut (puu)</li> </ul>
VOC-päästöt (volatile organic compound)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• liuottimen haihtuminen painomusteen kuivumisen yhteydessä</li> <li>• kostutusveden lisäaineiden haihtuminen</li> <li>• puhdistusliuottimien haihtuminen</li> </ul>
Energiankulutus	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tuotantolaitteet</li> <li>• kiinteistön kulutus</li> <li>• painovärien kuivuminen</li> <li>• kuljetukset</li> </ul>
Ongelmajätteet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• painovärit</li> <li>• puhdistusliuottimet</li> </ul>
Myrkylliset tai haitalliset aineet	<ul style="list-style-type: none"> <li>• biosidit kostutusvedessä</li> <li>• lisäaineet ja liuottimet painoväreissä ja liimoissa</li> </ul>
Kuljetuksista aiheutuvat päästöt	<ul style="list-style-type: none"> <li>• paperin, musteen ja muiden kuljetusketju</li> <li>• painotuotteen kuljetus</li> <li>• jätteen toimitus</li> </ul>

Hiilijalanjälki käsittelee painotuotteen koko elinkaaren ympäristövaikutuksia kasvihuonekaasupäästöjen näkökulmasta. Hiilijalanjälkilaskelmat eivät yksinään riitä kuvaamaan esimerkiksi sanomalehden ympäristövaikutuksia, koska ne kuvaavat vain energian ja polttoaineen käyttöä. Hiilijalanjälkilaskelmat tehdään perustuen lähtötietoihin ja osittain myös oletuksiin, joten niiden laskeminen on hankalaa. Eri laskumenetelmillä laskettuja eri tuotteiden hiilijalanjälkiä ei voi verrata toisiinsa. Hiilijalanjälki laskelmat esitetään hiilidioksidiekvivalentteina (CO<sub>2</sub> ekv.), eli laskelmakohteen kasvihuonekaasupäästöt muutetaan vastaamaan hiilidioksidin kasvihuonekaasupäästö vaikutuksia. (Nors ym. 2009, 60–63.)

Ekotaseella kuvataan toiminnan materiaali- ja energiavirtoja tietyllä ajanjaksolla. Ekotaseen perusideana on, että materiaalin ja energian määrä ei voi tuotannossa muuttua, se ainoastaan muuttuu muotoaan tuotteen valmistuksen aikana. Ekotaseen avulla voidaan listata esimerkiksi tuotantoon sisään ja ulos virtaavat materiaali- ja energiamäärät, joten ympäristöraporteissa ekotaseella on vankka asema. (Kurki 1999, 85–89.) Kuviossa 4 on kuvattuna painoprosessin syöte-tuotos-prosessikaavio, josta voidaan tarkastella painoprosessin materiaalivirtoja.



KUVIO 4. Painotuotannon syöte-tuotos-prosessikaavio (mukaiillen Viluksela ym. 2007, 174).

ISO 14001 on maailman tunnetuin ympäristöjärjestelmämalli. Suomessa noin 20 yrityksellä on käytössä ISO 14001 -standardi. Ympäristöjärjestelmään kuuluvat auditointi, korjaavat toimenpiteet ja johdon jatkuvan parantamisen selonteot. Jatkuvan parantamisen toteutus, suunnittelu ja toiminta tehdään aina aikataulussaan, se on ominaista järjestelmälle. Ympäristöjärjestelmänä ISO 14001 -standardi on ympäristöpolitiikkapainotteinen, mutta keskittyy myös osaltaan ympäristöasioiden

suunnitteluun, yrityksen toimintoihin sekä ISO 14001 -standardin toteuttamiseen. (Ympäristöjärjestelmä 2011.)

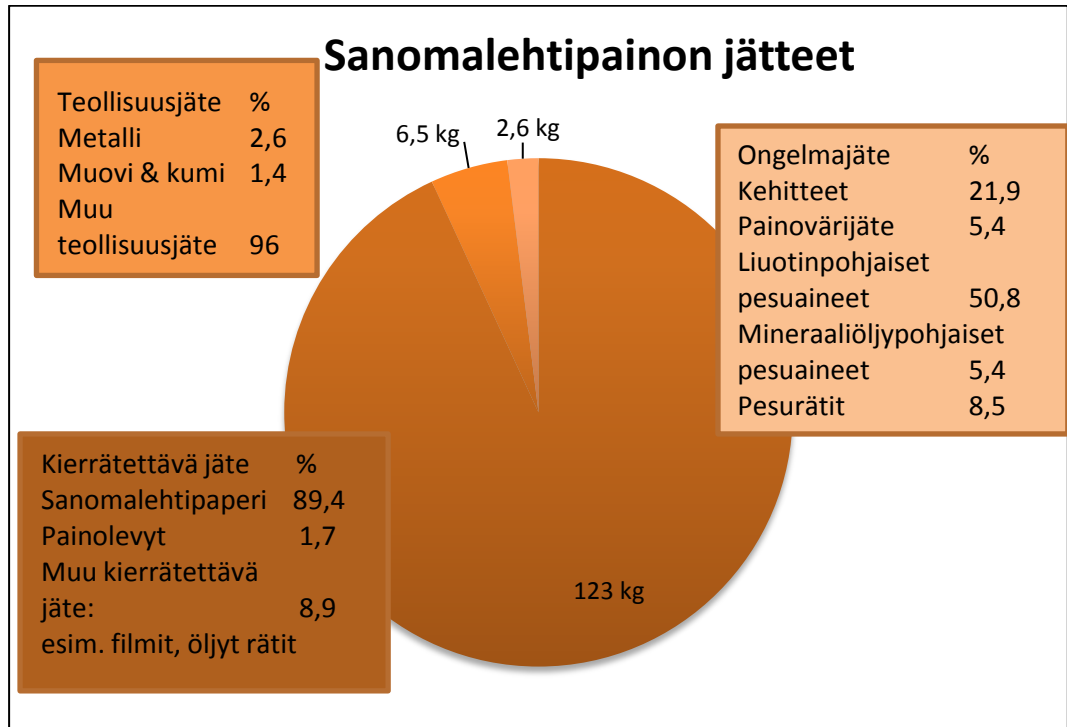
EMAS (the Eco-Management and Audit Scheme) on vapaaehtoinen ympäristöjärjestelmä, johon voivat liittyä yksityiset yritykset tai julkisen hallinnon yritykset ja organisaatiot. EMAS-järjestelmä koostuu EMAS-selonteosta eli ympäristöraportista ja ISO 14001-standardin mukaisesta ympäristöjärjestelmästä. EMAS edellyttää julkista ympäristöselontekoa, jonka tekoon ISO14001 kannustaa, mutta pitää sitä kuitenkin vapaaehtoisena. EMAS-järjestelmä on ISO 14001 -standardin seuraava vaihe jatkuvan parannuksen tiellä. Tietyvästi Suomessa ei ole vielä yhtään EMAS-järjestelmän omaavaa painotaloa. (EMAS-järjestelmä 2010.)

Painotalojen ympäristömerkeistä tunnetuin ja suosituin on Joutsenmerkki. Joutsenmerkitty painotalo voi osoittaa kuluttajille olevansa kiinnostunut ympäristöasioistaan. Jotta Joutsenmerkin voi ostaa yritykselle, on täytettävä tiukat ympäristövaatimukset. Materiaalien tiedot ja alkuperä on oltava varmassa tiedossa, sillä myös alihankinnan ympäristöystävällisyys syynätään läpi. Nykyään Joutsenmerkki komeilee noin 40 painotalon tuotteissa. Joutsenmerkki toimii ympäristömerkkinä myös monilla muilla aloilla, esimerkiksi päivittäistavaroissa ja ammattikäyttöön tarkoitetuissa tuotteissa. Suomessa painotaloilla ei ole käytössä muita ympäristömerkkejä. (Pohjoismainen ympäristömerkintä 2011.)

LEADER-hanke (Lean Development with Renewable Resources) alkoi vuonna 2007 ja päättyi vuonna 2010. KCL (Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab) toimi hankkeen vetäjänä vuodet 2007–2009, sen jälkeen hankkeen veti loppuun VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus). Hankkeen tarkoituksen oli tutkia painotuotteiden ympäristövaikutuksia sen elinkaaren aikana. Tutkimuksessa laskettiin energia- ja materiaalitehokkuuksia sekä ekotaseita ja hiilijalanjälkiä valituille painotuotteille. Tutkimus oli tuloksekas, ja sillä saatiin paljon lisää tietoa painotuotteen elinkaaren ympäristövaikutuksista elinkaariarvioinnin ja Suomen ympäristökeskuksen ENVIMAT-hankemallin avulla. ENVIMAT-malli on ympäristölaajennettu malli panostuotostyökalusta. (Pihkola, Nors, Kujanpää, Helin, Kariniemi, Pajula, Dahlbo & Koskela 2010, 13–15.)

### 2.3 Painoteollisuudesta syntyvät jätteet

Graafisen teollisuuden päästöjä herättiin tutkimaan 1990-luvulla, kun huomattiin tämänkin teollisuuden alan kemikaalimäärien olevan huomattavia ympäristön kannalta. Painoteollisuuden ympäristöasiat kiinnostavat nykymediaa sähköistyvässä yhteiskunnassa, kun paperipainotuotteet eivät ole enää yksioikoinen tiedonlähde. Kokonaistuotanto graafisen teollisuuden aloilla oli vuonna 2001 yli 500 000. Jätteitä tuotannossa syntyi samana vuonna yli 3300 tonnia. Ongelmajätteen määrä oli vuonna 2500 tonnia, sitä syntyy 2 - 10 kg tuotetonna kohden. Kuvio 5 voidaan nähdä, kuinka pieni osuus ongelmajätteillä on painoteollisuudessa. Toisaalta kuvio 5 voidaan nähdä, kuinka paljon kierrätettävää jätettä syntyy sanomalehtipainossa: 123 kg / 1000 kg tuotetta, josta suurin osa on virhepainoksina syntyvää makulatuuripaperia. (Viluksela ym. 2007, 174–176; Rissa 2003, 46–47.) Painokoneisiin jäänyt väriaine myös painetaan viimeisenä paperiin, jolloin painovärijätteen määrä vähenee ja pesunesteitä ei tarvita niin paljon koneiden puhdistukseen.



KUVIO 5. Tyypillisen sanomalehtipainon jätemäärät tuotetonna kohden ja niiden koostumus (Rissa 2003, 50)

Painotuotannossa käytettävillä kemikaaleilla on monesti sekä ympäristö- että terveyshaittoja. Kemikaalien käytön vähentäminen tai korvaaminen vähemmän haitallisilla saa aikaan yleensä kaksinkertaisen hyödyn. Lisäksi kemikaalit ovat erittäin kalliita, puhumattakaan niiden asianmukaisen hävityksen hinnasta. Teknologian kehittymisen ansiosta painamisessa tarvitaan aiempaa vähemmän kemikaaleja. Painoalalla on siirrytty vauhdilla kohti ympäristöystävällisempiä menetelmiä. Seuraavassa keskitytään tarkastelemaan edellä mainittujen jätevirtojen lähteitä sekä niiden materiaalien ja energian käytön vähentämisen keinoja. (Airaksinen 2009, 10–11; Viluksela ym. 2007, 174.)

Painotuotteiden valmistuksen suurimmat ympäristöongelmat ovat elinkaarianalyysien mukaan:

- verraten suuri energiankulutus
- suuri raakaveden tarve ja kemikaalipäästöt viemäriin
- liuottimien ja pesuvesien kulutus
- hylkypaperin (painettu makulatuuri) määrä

(Rissa 2003, 47).

Kemikaalien ja liuottimien ympäristövaikutuksia ei voi kiistää. Pelkästään graafisen alan VOC-päästöt (volatile organic compounds = haihtuvat orgaaniset yhdisteet) olivat noin 3000 tonnia vuonna 2001. Näiden yhdisteiden kasvihuonevaikutus on 11-kertainen hiilidioksiidiin verrattuna, ja ne nopeuttavat ilmastonmuutosta. VOC-päästöjen lähteitä ovat kostutusvedet, pesunesteet ja painovärit. Syväpaino-, flekso- ja heatset-offsetvärit pitävät sisällään VOC-yhdisteitä. Painovärit haihduttavat sisältämänsä liuottimen kuivuessaan myös pesunesteiden ja kostutusvesien orgaaniset yhdisteet haihtuvat kuivuessaan. Heatset-painoissa käytettävä jälkipoltin kuumentaa kuivumisesta aiheutuneet poistokaasut 750 – 800 °C. (Viluksela ym. 2007, 175–176; Rissa 2003, 46–47.)

VOC-päästöjen estäminen ja vähentäminen on erittäin tärkeää painoteollisuudelle. Näitä päästöjä vähentämällä saadaan painotuote ympäristöystävällisemmäksi ja siten vaikka Joutsenmerkki painotuotteelle. Suurin osa VOC-päästöistä saadaan talteen (90–98 %) ja käsiteltyä ennen päästämistä ilmaan. Näitä päästöjä voidaan

vähentää kemikaalien käyttömääriä pienentämällä, käyttämällä liuotteettomia painovärejä ja pesunesteitä tai ainakin vähentämällä liuottimien määrää. Erityisesti sanomalehtipainojen VOC-päästöt ovat selvästi vähentyneet viime vuosina. Syynä tähän on kasviöljypohjaisten ja liuotteettomien värien ja pesunesteiden käytön yleistymisen. (Viluksela ym. 2007, 175–176; Rissa 2003, 46–47.)

Painotuotetta kuljetetaan elinkaarensa aikana useaan kertaan, kun elinkaarta lähdetään ajattelemaan aivan puun kaadosta saakka. Kaikki painotuotteen kuljetukset kuormittavat ympäristöä hiilidioksidi-, typpioksid- ja VOC-päästöillä. Junalla voi kuljettaa painotuotteita monessa vaiheessa ja se olisikin ympäristön kannalta suotuisaa. Timo Lehtovuori Esa Lehtipainosta kertoi, että sanomalehtipainoon tulikin ennen paperit junalla suoraan varastohallin ovelle. Nykyään junarata kasvaa koi- vuja ja pensaita. Lehtovuoren mukaan radan kunnostus ja ylläpito olisi ollut liian kallista. Lehtovuori muisteli paperin varastoinnin helppoutta ja kuljetusten edullisuutta, kun paperi pystyttiin lastaamaan paperitehtaalla suoraan vaunuun ja vau- nusta edelleen varastoon. (Rissa 2003, 49; Lehtovuori 2010.)

Suurin graafisen alan jätejäte on paperi, jota syntyy virheellisen painotoiminnan seurauksena makulatuurina (jätepaperi) sekä leikkausjätteenä. Valmista tuotetonta kohden makulatuuria syntyy noin 2 - 20 %. Jätepaperi kerätään tehokkaasti talteen, eikä sitä päädy kaatopaikalle paljoa. Käytetystä paperista voi valmistaa monenlaisia tuotteita, esimerkiksi munakennoja, selluvillaa ja sanomalehtipaperia. Kukkakauppiat ovat myös tehokkaita käyttämään vanhoja sanomalehtiä. (Rissa 2003, 49–50, 57.)

Painoteollisuus kuluttaa energiaa huomattavia määriä; vuonna 2001 painoteollisuus kulutti sähköä noin 300 000 MWh. 1000 kg valmista tuotetta kuluttaa keskimäärin 0,5 MWh energiaa. Vertailun vuoksi sanottakoon, että paperin valmistus syö sähköä 3 - 5 MWh tuotetonna kohden. Painotuotteet kuluttavatkin huomattavan määrän energiaa elinkaarensa aikana. Painotuotteen energiankulutus on 1 500 000 MWh koko elinkaarensa aikana. Luku on laskettu kaikille Suomessa tuotetuille painotuotteille yhteensä. (Rissa 2003, 48–49.)

Vedenkulutus graafisen teollisuuden aloilla on noin miljoona kuutiometriä vuodessa. Vuonna 2001 graafiselta alalta syntyi kemikaalipitoista jätevettä 0,1 - 2 kg tuotetonnia kohden ja liuotinpitoista jätevettä noin 0,2 - 4,5 kg tuotetonnia kohden. Päästöjen määrä on viimeisen kymmenen vuoden aikana vähentynyt selvästi, tekemistä riittää kuitenkin vielä. Etenkin offsetpainon kostutusveden lisäaineena käytetyillä biosideilla on selkeä yksittäinen vaikutus vesiluontoon, sillä ne ovat mikrobimyrkkyjä ja haitallisia vesieliöille. (Rissa 2003, 49–50; Viluksela ym.2007, 174.) Näiden päästöjen tarkkailu ja pysäyttäminen on ratkaisevaa painon ympäristöystävällisyyden kannalta.

#### 2.4 Painoteollisuuden ongelmajätteet

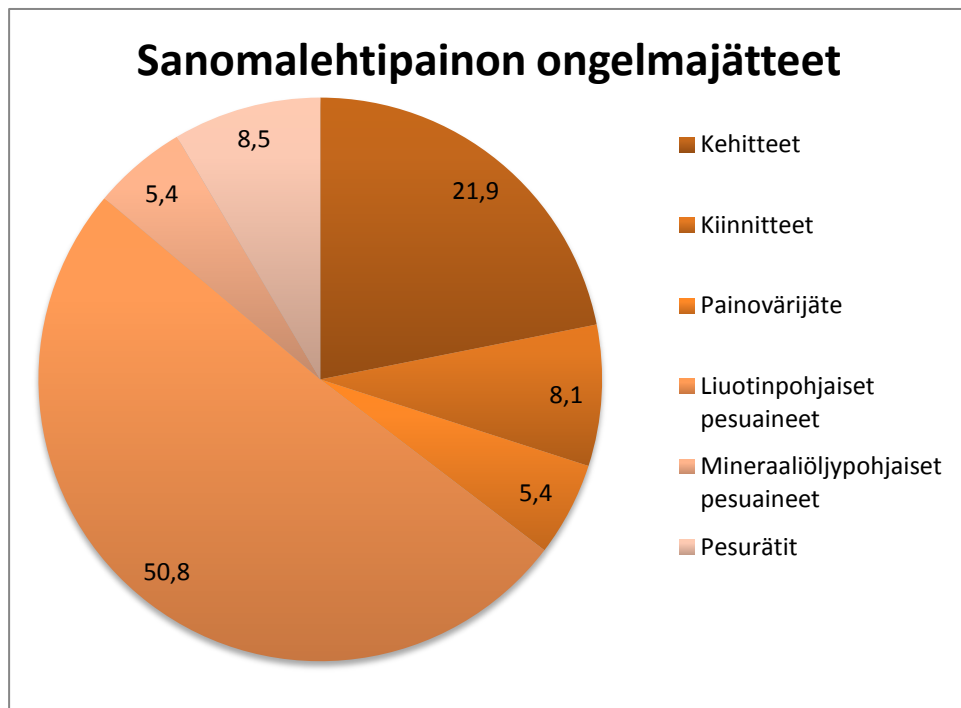
Painotuotteen valmistusprosessiin kuuluvassa painotuotannossa syntyy suurin osa valmiin tuotteen ympäristövaikutuksista. Analogisessa offsetpainamisessa tuotantovaihe alkaa painolevynvalmistuksella, jonka vaihtoehtoja ovat filmin kautta tapahtuva levyn valmistus ja suoraan levyille tulostaminen. (Viluksela ym. 2007, 51–52). Painoprosessin ongelmajätteet syntyvät painoväreistä ja kostutusvedestä.

Kehitettävien painolevyjen valmistus kopioimalla on nykyään vanhanaikaista ja ympäristölle haitallisempaa kuin suoraan levyille tulostus. Vanhanaikaiseen levyn valmistukseen kuuluu painolevyn pinnoitus, valotus ja kehitys. Pinnoituksessa käytetään valoherkkiä kalvoja, jotka valmistetaan esimerkiksi hopeahalideista, diatsoyhdisteistä tai fotopolymeereistä. (Viluksela ym. 2007, 51–53.) Kehitysvaiheessa valottumaton pinnoitus poistetaan pesemällä, pesuvedet sisältävät liuottimia. Suoraan levyille tulostettaessa ei levynvalmistusvaiheesta tule muuta jätettä kuin kierrätettävät alumiinilevyt. Vanhanaikaisessa prosessissa syntyy kehitejätettä, joka on ongelmajätettä.

Itse painoprosessista ongelmajätevesiä syntyy, kun ylimääräinen väriaine valuu pois väriaineen syöttöteloilta. Painoprosessista syntyvät ongelmajätteet ovat väriaineen ja kostutusveden seosta. Painon aikana painokoneeseen tarttunut painomuste painetaan paperiin jokaisen prosessin lopuksi. Painokoneet pestään seisokien aikana tai työn vaihdon välissä, jolloin syntyy pesuvesiä, jotka lasketaan

yleisesti viemäriin. Kuviosta 4 (sivu 9.) nähdään painoprosessista syntyvät jätteet ja energiavirtojen kulku painoprosessissa.

Painovärijätevevettä syntyy 0,1-0,4 kg tuotetonna kohden. Värijätevevettä ei voi laskea suoraan viemäriin, vaan se on esipuhdistettava ennen kunnalliseen puhdistamoon laskemista. Käytetyt liuottimet, väriaineet ja pesunesteet toimitetaan erilliseen ongelmajätteen käsittelyyn, esimerkiksi ongelmajätteen käsittely- ja hyödynämislaitos Ekokemille, Riihimäelle. Painoväritankit voi täyttää ja käyttää uudelleen. Kuviossa 6 on vertailtu prosenttiosuuksia sanomalehtipainon ongelmajätteistä. Ongelmajätteitä painossa tulee 2,6 % koko jätteen määrästä. Suurin osa ongelmajätteistä on liuotinpohjaisia pesuaineita ja kehitteitä. (Rissa 2003, 49–50, 57; Viluksela ym. 2007, 174.)



KUVIO 6. Sanomalehtipainon ongelmajätteet esitettynä ympyrädiagrammissa (Rissa 2003, 50)

Offsetlevyjen ja syväpainopinnan metalliainesten talteenotto on Suomessa hyvin järjestetty. Offsetlevyt ovat arvokasta alumiinia, joten niiden kierrättäminen on helppoa. Pesurätit voidaan toimittaa pesulaan, jossa ne pestään ja niistä poistetaan liuottimet. Pesuaine on ongelmajätettä, mutta syntyvät määrät ovat murto-osa

vuosien takaisesta. Monissa pesunesteissä on käytetty isopropanolia (IPA), joka aiheuttaa VOC-päästöjä. (Airaksinen 2009; Rissa 2003, 49–50, 57.)

Graafisessa teollisuudessa IPA:ta käytetään offsetprosessin kostutusveden pintajännityksen alentamiseen. Sen on todettu aiheuttavan terveyshaittoja, kuluttavan rahaa turhaan ja aiheuttavan ympäristöongelmia. Isopropanolia käytetään vielä arkki- ja heatset-offsetpainamisessa. Painotalojen on ollut hankalaa opetella toimimaan ilman IPA:ta sen helppouden ja käyttövarmuuden vuoksi. Painamiseen ilman IPA:ta on ollut myös selvästi vaikea siirtyä, koska koneet ovat suunniteltu ja sopeutuneet käyttämään IPA:ta. Kuitenkin nykytekniikalla on mahdollista päivittää vanhatkin painokoneet IPA-vapaaseen painamiseen. Nykyään coldset-offsetissa käytetään korvaavia pinta-aktiivisia aineita kostutusveden lisäaineena. Yleensä nämä aineet sisältävät moniarvoisia alkoholeja ja polyoleja. Alkoholittomalla painamisella voidaan vähentää painovärin ja kostutusveden menekkiä. Aikoinaan IPA-pitoisuudet ovat olleet jopa yli 15 prosenttia, nykyään pitoisuudet ovat noin 3-5 prosenttia. IPA:a ei kuitenkaan voi jättää vain pois, vaan tilalle on laitettava korvaavia vähemmän haitallisia aineita. Korvaavien aineiden kemia on taas omaa luokkaansa, niissä on mukana paljon niin sanottua salaista kemiaa. (Lehtonen 2009, 21–22; Antson, Hakala, Karjalainen, Koivula, Gylleberg, Hirvikallio, Lahti, Soljamo, Silvo, Silander, Tikkanen, Villikka 2008, 67.)

## 2.5 Painoteollisuuden tulevaisuus

Printtimedia elää muutoksen aikaa. Liikevaihto graafisessa teollisuudessa on laskenut ja viennin arvo pudonnut. Painotuotteiden kysyntää sähköistyvässä tulevaisuudessa on vaikea arvioida. Tulevaisuudessa painotuotteiden kysyntään vaikuttavat luultavasti kuitenkin seuraavat tekijät: maailman talous, lukutaitoisuus, sivistystaso, väestön määrä, ikä- ja ammattirakenne, vapaa-ajan määrä, kaupan ja mainonnan kehittyminen, mainoseurojen jakautuminen sekä politiikka, lainsäädäntö, asenteet, median tarjonta ja saatavuus, ympäristöasiat ja tekniikka. Jos edellisistä tekijöistä halutaan nostaa esiin yksi selkeästi painon tulevaisuuteen vaikuttava tekijä, on se mainonnan kehittyminen. Mainonta ja mainostilan myyminen on lehdille suurin tulonlähde. Mainonnan ja lehden välinen yhteys on kaksipuolinen.

Mainonnan kehityksen suunta määrittelee paljon painotuotteen kehitystä, ja toisaalta jos lehti-/painotuote on laadukas ja sisällöltään mielenkiintoinen, niin mainostajat ostavat mainospaikkoja. (Viluksela ym. 2007, 184.)

Graafinen teollisuus on teettänyt painoteollisuuteen keskittyvän tulevaisuusstrategia selvityksen. Selvitys tehtiin syksyn 2009 ja talven 2010 aikana. Selvityksessä on mietitty tulevaisuutta aina vuoteen 2015 saakka. Päätaavoite projektille oli saada aikaan konkreettinen toimialastrategia, erityisesti teollisuuden pieniä ja keskisuuria yrityksiä ajatellen. Selvityksen raportissa todettiin graafisen teollisuuden tilanteen olevan haastava, koska painoteollisuuden asiakkaat ovat siirtymässä sähköiseen mediaan. Teollisuudenalan rakennemuutoksen uskotaan jatkuvan strategia-työhön osallistuneiden keskuudessa. Ylikapasiteetti on edelleen olemassa ja se on selvitettävä, ja tämä luultavasti tarkoittaa konkurssseja ja yritysten omia järjestylyjä. (Seeling 2010, 10–11.)

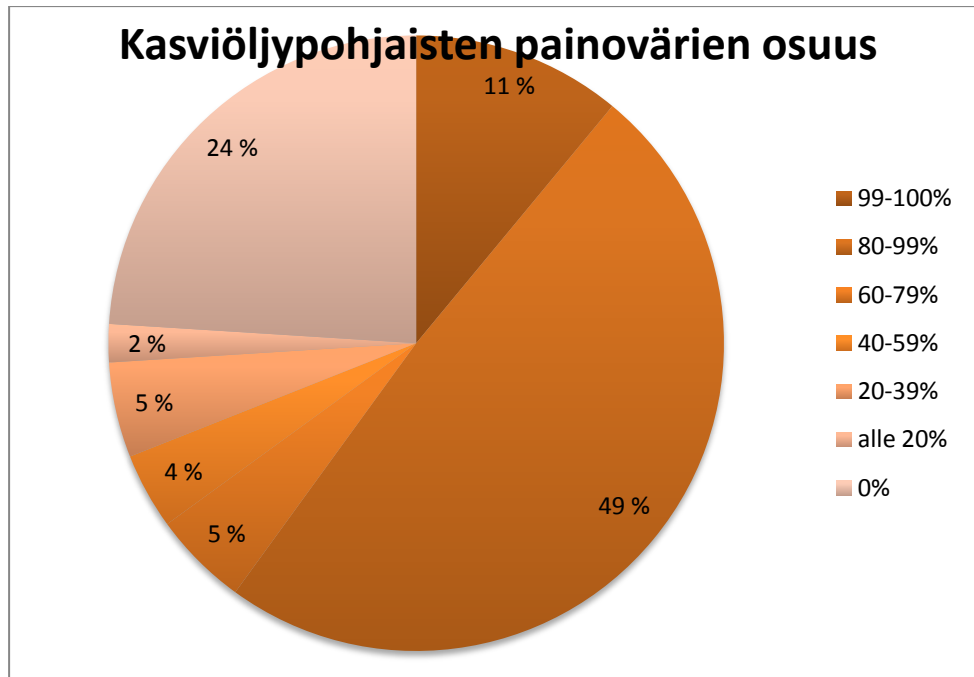
Digitaalinen painaminen aloitettiin Suomessa vuonna 1993. Silloin ennustettiin digitaalisen tekniikan nopeaa kasvua, joka ei kuitenkaan ole lähtenyt käyntiin kaikkien odotusten mukaisesti. Digitalisoituminen on yksi suuri haaste graafiselle alalle, koska viestintä on muuttumassa. Saman lehden voi lukea verkkolehdenä tai oman keittiön pöydän ääressä. Digitalisoitumisessa on kuitenkin hyvääkin. Se on kehittänyt eri tuotantoprosesseja automaattisemmiksi, nopeammiksi, kevyemmiksi ja ympäristöystävällisimmiksi. Digitaalisen painamisen vahvuuksia ovat lyhytsarjainen painaminen, painaminen tarpeen mukaan, hajautettu painaminen ja vaihtuvan tiedon joustava painaminen. (Viluksela ym. 2007, 184–185; Lankinen 1998, 23–24.)

Koko tuotantoketjua ajateltaessa digitaalinen painaminen on järkevämpää, edullisempää ja samalla ekologisempää kuin perinteinen analoginen painaminen. Tietoa säilytetään ja välitetään digitaalisena, ja aineisto siirretään paperille tai muulle materiaalille vasta tarvittaessa. Digitaalinen painaminen on ekologista ja käytännöllistä myös koulukirjoja painettaessa; oppimateriaalin uudistuessa ei varastoihin jää vanhentuneita käyttämättömiä painoksia. Analogisessa painamisessa tuotantomäärät ovat suuria, joten jätemäärät ja kustannukset ovat yleensä pieniä yhtä lehteä kohden. Digitaalisilla painotekniikoilla yritetään päästä vielä pienempiin

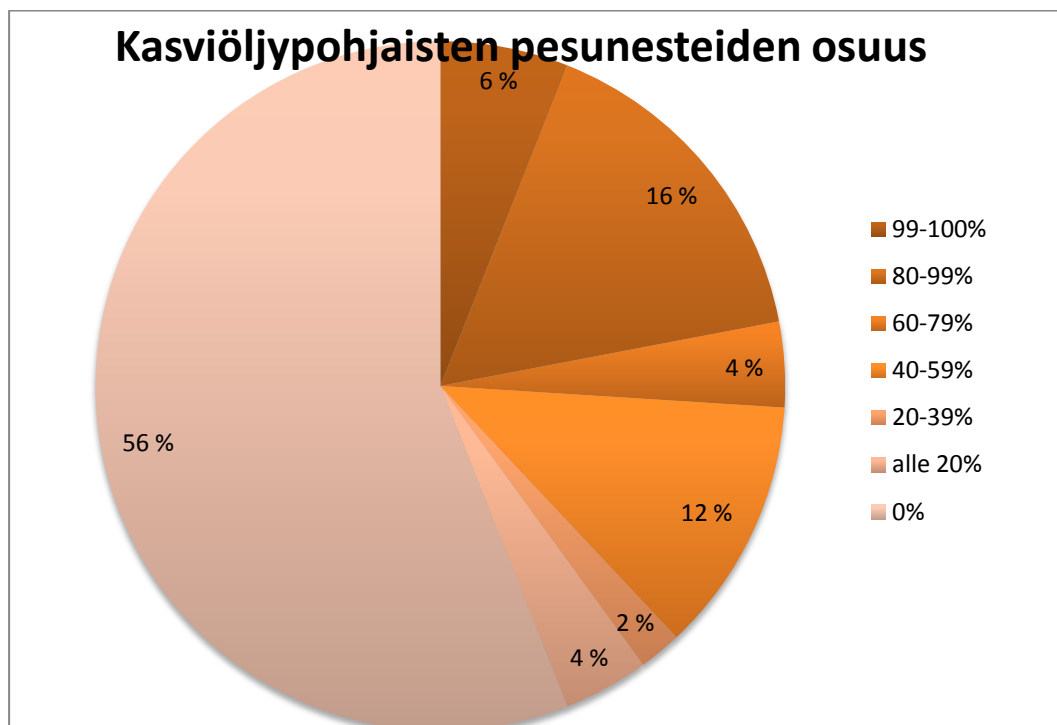
jätemääriin ja kulutukseen. Digitaaliset painotekniikat eivät ole vielä syrjäyttäneet perinteisiä tekniikoita vaikka potentiaalia ympäristöystävällisempään painoon onkin. (Canonic, Royston & Preist 2009; Raivio 2009, 11–13.)

Kasviöljypohjaisia painamisen nesteitä ja liuoksia on tulossa markkinoille koko ajan enemmän. Työsuojelu- ja ympäristönäkökohdat ovat suurin syy vaihdettaessa painon materiaalit kasviöljypohjaisiin. Kasviöljypohjaiset värit ovat palamattomia, tuottavat vähemmän epämiellyttäviä kaasuja, eivätkä ne pilaa pakkaustuotteita. Kuitenkin nykyään monet kasviöljypohjaiset värit ovat jopa toimivampia painossa kuin perinteiset mineraaliöljyvärit. Kasviöljypohjaisten värien laatu on kehittynyt viimeisen viiden vuoden aikana huimasti ja tulee kehittymään edelleen. Korvaavia painovärejä perinteisille mineraaliöljy- ja liuotinpohjaisille väreille ovat kasviöljypohjaisten värien lisäksi esimerkiksi vesiohenteiset värit, UV-värit ja elektronisädekuivuvat värit. Parhaiten liuotinvapaa painaminen on edistynyt painovärien osalta. 76 % arkkioffsetpainoista käytti kasviöljypohjaisia painovärejä jo vuonna 2003. (Rissa 2003, 52–53; Ma & Xia 2008; Antson ym. 2008, 60–64; Vinnari 2003,7.)

Kasviöljypohjaiset pesuaineet ovat olleet käytössä vuonna 2003 jo puolella Suomen arkkioffsetpainoista. Kasviöljypohjaisten pesunesteiden käyttö vähentää ympäristökuormaa ja samalla työturvallisuus parantuu, koska liuottimien terveyshaitat eivät ole enää arkipäivää. Monissa kasviöljypohjaisia pesunesteitä käyttävissä painoissa pidetään näiden käyttöä miellyttävämpänä kuin perinteisten liuotinpohjaisten pesunesteiden. Pesunesteiden ympäristövaikutuksia painotaloissa voidaan vähentää hankkimalla kasviöljypohjaisia tai korkean kiehumispisteen omaavia pesunesteitä. Kuvioista 7 ja 8 voidaan tarkastella kasviöljypohjaisten painovärien ja pesunesteiden käyttöä Suomen arkkioffsetpainotaloissa vuonna 2003. (Rissa 2003, 52–53.)



KUVIO 7. Kasviöljypohjaisten painovärien käytön osuus arkkioffsetpainossa (Rissa 2003, 53)



KUVIO 8. Kasviöljypohjaisten pesunesteiden käyttö arkkioffsetpainoissa (Rissa 2003, 53)

Painolevyt valotetaan ja kehitetään, jonka jälkeen painolevyt voidaan laittaa painokoneeseen. Vuodesta 2009 painotalot ovat ottaneet käyttöön kehitteettömiä painolevyn valmistusprosesseja. Kehitteettömässä prosessissa ei tarvita voimakkaita kehitteaineita lainkaan. Valituksen jälkeen alumiiniset painolevyt joko pestään harjapesukoneessa tai ne laitetaan sellaisenaan painokoneeseen, jossa kostutusveden avulla saadaan irtoamaan halutut pinnoitteet. Kehitteen jäädessä pois levynvalmistuksesta, myös kemikaaleja tarvitaan selvästi aiempaa vähemmän. Myös vedenkulutus vähenee, sillä kehitteetön prosessi ja harjapesukone ovat suljettuja järjestelmiä, joissa vesi kiertää. Näiden kehitteettömien levyjen lisäksi on olemassa myös violettipolymeerilevyjä, joiden valottumaton kalvo poistetaan kehittämisen sijaan pesemällä. (Airaksinen 2009, 11–12; Rissa 2003, 52.)

Nykyään on jo käytössä niin sanottuja prosessivapaita painolevyjen valmistuslinjoja. Prosessivapaassa painolevyn valmistuksessa ei ole kehitysprosessia, vaan levy vain pestään veden ja arabikumin seoksella valottamisen jälkeen. Ongelmajätteen määrä vähenee uusien menetelmien myötä. Painokoneen pesuvedet ovat yksi ongelmajätelaitokselle toimitettavista jätevesistä. Kemikaalivalmistajilla onkin kehitteillä painokoneiden pesuaine, joka ei sisällä lainkaan liuottimia tai öljyjä. Vaikka prosessissa syntyy edelleen jätteitä, on painoalalla löydetty viime vuosina uusia ratkaisuja. Painolevyjen puhdistukseen käytettävien pesukumien pH on lähellä seitsemää aiemman yli 13 sijasta. (Airaksinen 2009, 11–12; Viluksela ym. 2007, 174.)

## 2.6 Vierailu Esa Lehtipainoon

Painotalon vierailu tehtiin Esa Lehtipaino Oy:n tuotantotiloihin, jotka sijaitsevat Lahdessa Ilmarisentiellä. Esa Lehtipaino julkaisee seuraavia lehtiä ja kaupunkisanomia: Etelä-Suomen Sanomat, Itä-Häme, Hollolan Sanomat, Orimattilan aluelehti, Mäntsälän uutiset, Nastola-lehti, Päijät-Häme ja Uusi Lahti. Esa Lehtipaino Oy kuuluu Mediatalo ESA -konserniin. Mediatalo ESA on Päijät-Hämeen johtava viestintäkonserni. Tilattavat sanomalehdet Etelä-Suomen Sanomat ja Itä-Häme, verkkopalvelu ESS.fi, paikallisradio Voima, kaupunkilehti Uusi Lahti sekä Seutuneluset kattavat yhdessä koko maakunnan alueen. Medioiden lisäksi Mediatalo

ESA tarjoaa myös paino- ja jakelupalveluita. Esa Lehtipainolta lähtee noin 100 000 lehteä päivässä, eli noin 5 000 000 lehteä vuodessa. (Lehtovuori 2010; Monipuolisuutta asiakkaan hyödyksi 2011.)

Vierailu Esa Lehtipainossa keskittyi tuotantotiloihin. Tuotantotiloissa prosessissa ensimmäisenä valmistetaan painolevyt, joihin tulee teksti ja kuvat. Painolevyjen kehittämiseen tarvitaan filminkehitysaineita, jotka ovat ongelmajätettä. Kehitejätettä tulee 6-10 m<sup>3</sup> vuodessa. Filminkehitysajäte toimitetaan jätteen ja ongelmajätteen käsittely- ja hyödyntämislaitos Ekokemille puhdistettavaksi. (Lehtovuori 2010.)

Esa Lehtipaino Oy käyttää tekniikkana offset-painatusta. Painolevyt kiinnitetään painokoneeseen, jossa ne painavat tekstin painokumeille, josta taas teksti painautuu sanomalehtipaperille. Painokoneissa käytetään 8-9 m<sup>3</sup> väriä / kk. Keltaista, sinistä ja punaista väriainetta kuluu 2 m<sup>3</sup> / kk ja mustaa väriainetta kuluu n. 3 m<sup>3</sup> / kk. Väriaineet ovat mineraaliöljypohjaisia ja sisältävät öljyn lisäksi ainakin pigmenttiä. Väriaineet sisältävät muutakin. Pigmenttitehtaat sijaitsevat Kiinassa. (Lehtovuori 2010.)

Veden osuus painossa 2-3 %. Vesi on hanavettä, joka on käytetty käänteisosmoosi laitteen läpi. Vesi johdetaan tynnyriin, jossa se joutuu seisomaan. Tynnyrissä on UV-valo bakteerien kasvun estämiseksi. Veden ja väriaineen seokseen lisätään 2 % kostutusveden lisäainetta, joka estää väriaineveden vaahtoamisen ja poistaa pintajännitystä. Kostutusveden lisäainetta kuluu 1 m<sup>3</sup> / kk. (Lehtovuori 2010.)

Painokoneista vesiväriaineseosjätettä tulee noin 400 kg / kk. Painokoneisiin jäänyt väriaineseos painetaan lopuksi roskapaperiin, jotta kone saataisiin puhdistettua. Painokoneet myös pestään joka aamu, mutta siitä ei tule enää väriainejätettä. Siivoojat pesevät painokoneet pesuaineella, ja vedet kiertävät suljetussa järjestelmässä. Prosessista itsestään ei ohjata vesiä viemäriin. Kaikki tuleva jätevesi kerätään kontteihin ja toimitetaan Ekokem Oy:lle. (Lehtovuori 2010.)

Väriaineet tulevat Fint Groupilta, Ruotsin Göteborgista. Toinen väriainetoimittaja on Sun Chemicals. Sun Chemicalsin Vantaan tehdas lopetetaan ja tuotanto siirretty

Ranskaan. Vantaalla oleva tehdas on Suomen ainoa väriainetehdas. (Lehtovuori 2010.)

### 3 PAINOMENETELMÄT

Painoteollisuus ulottuu moneen eri kulutustavaraan ja -tuotteeseen. Painopinta voi olla melkein mikä vaan pussien, tapettien ja kirjojen väliltä. Painamisprosessissa siirretään valmistettu painoaihe (teksti, kuvat) painopinnalta painoväriä hyväksikäyttäen halutulle materiaalille. Painopinta on tavallisimmin painolevy tai sylinteri, jolle kuva-aihe muodostetaan ja edelleen painetaan materiaalille. Painojäljen siirtämiseen on paljon toisistaan poikkeavia menetelmiä, joita kutsutaan painomenetelmiksi. Digitaalisissa painomenetelmissä ei ole ollenkaan painolevyjä ja painettava tuote muodostetaan jokaiseen painotapahtumaan erikseen. Tämä mahdollistaa pienten erien ja yksilöityjen tuotteiden painon. (Tepponen 1988, 10; Viluksela ym. 2007, 11, 46.)

Painomenetelmät ovat kehittyneet erilaisiin käyttötarkoituksiin valmistettaviin tuotteisiin, joten painomenetelmissä käytetään erilaisia teknisiä ratkaisuja. Painamiseen tarvitaan aina seuraavat elementit: painoväri, painomateriaali ja painoelementti. Painomenetelmän valinta perustuu käyttötarkoituksen lisäksi myös painotuotteen kokoon sekä sivu- ja painosmäärään. Perinteisessä analogisessa painossa painopinta valmistetaan ensin ja sen jälkeen tapahtuu varsinainen painaminen. Digitaalitekniikalla painettaessa säästytään painolevyjen valmistukselta. Analogisia painomenetelmiä ovat offset-, flekso-, syvä-, seripainomenetelmät, ja yleisimpiä digitaalisia painomenetelmiä ovat elektrofotografia ja mustesuihkumenetelmä. Taulukossa 5 esitellään yleisimpien painomenetelmien tyypillisimpiä käyttöalueita. Painokoneissa voi olla yksiköitä, jotka toimivat eri menetelmillä ja jotkut painotuotteet tarvitsevat useita tekniikoita valmistuakseen. (Koskinen 2001, 121; Viluksela ym. 2007, 46.)

TAULUKKO 4. Painomenetelmien tyypillisiä käyttöalueita (Viluksela ym. 2007, 12)

Painomenetelmät															
Arkkioffset															
Coldset-offset															
Heatset-offset															
Fleksopaino															
Syväpaino															
Seripaino															
Digipaino															
	Sanomalehdet	Yleisaikakauslehdet	Erikoisaikakauslehdet	Kirjat	Mainospainotuotteet	Lomakkeet	Liikepainotuotteet	Postikorit	Kartat	Ei- etiketit, tarrat	Joustopakkaukset	Aaltopahvipakkaukset	Kartonkikotelo	Arvopaperit	Tapetit
	Tuotteet														

### 3.1 Offsetpaino

Offset on nykyään maailman käytetyin painomenetelmä. Tätä painomenetelmää kutsutaan myös nimillä laakapaino- ja laakaoffsetmenetelmä. Offsetpainokoneita on olemassa arkki- ja rulla- eli rotaatiopainokoneita. Arkkipainokoneissa paino tapahtuu esimerkiksi paperiarkeille ja rotaatiopainokoneissa paperi on rullamuodossa. Rullapainokoneita on olemassa coldset- ja heatset -menetelmillä toimivia. Offset-menetelmällä voidaan painaa erilaisille paperi- ja muovijalosteille. Offset-nimitys kertoo, että painomenetelmä on epäsuora. Painoväri siirretään painolevyltä ensin kumisyliinterille ja siitä edelleen paperille. Offset-menetelmässä painavan ja ei-painavan pinnan pintakemialliset ominaisuudet ovat erilaiset. (Koskinen 2001, 122–123; Viluksela ym. 2007, 47.)

Märkäteknologialla toimiva offsetpaino perustuu veden ja öljyn toistensa hylkimiselle. Vedellä ja painovärillä on erilaiset pintajännitykset ja niiden välille syntyy

rajapintajännitys, jonka tulee olla tietyllä tasolla aiheuttaakseen hylkimisreaktion eri aineiden välillä. Kostutusveden pintajännitys on suurempi kuin painovärillä. Painolevyn ei-painava pinta tehdään pintaenergialtaan suureksi, rasvaa hylkiväksi ja vettä vastaanottavaksi (hydrofiiliseksi). Painolevy kastellaan kostutusvedellä, joka leviää painolevyn ei-painavalle pinnalle, sillä sen pintajännitys on alhaisempi kuin painolevyn pintaenergia. Painolevyn kuva-aihe tehdään rasvaa suosivaksi (oleofiilinen), jolloin sen pintaenergia on pieni. Öljypohjainen painoväri levitetään kostutusveden jälkeen ja se leviää painolevyn kuva-aiheen päälle. (Koskinen 2001, 122–123; Viluksela ym. 2007, 47.)

Kuivaoffset-menetelmässä ei käytetä kostutusvettä ja sen korvaa silikoni painolevyn ei-painavana pintana. Kuivaoffset-menetelmän etuna on kostutusveden puuttumien ja siten myös sen ympäristövaikutusten häviämien. Kuivaoffset vaatii tarkan lämpöistä painoväriä, joten väritelöjen on oltava termostoituja. Kuivaoffset-menetelmän värit ja painolevyt ovat kalliimpia kuin yleisemmin käytetyt märkäoffset-painolevyt. (Koskinen 2001, 123–124; Viluksela ym. 2007, 51.)

Coldset-offset-menetelmä soveltuu ainoastaan huokoisen sanomalehtityyppisen paperin painamiseen, sillä painovärit asettuvat, kun niiden väri imeytyy paperiin. Coldset-offset-rotatiiossa ei käytetä kuivaajaa ollenkaan, eikä painoväri kuivumissään vaiheessa. Heatset-offset-menetelmällä voidaan painaa sekä päällystetyille että päällystämättömälle paperille, koska painokoneessa on kuivausyksikkö, jossa painoväri kuivataan noin +200 °C:ssa. Jäähdytysyksikössä painettu pinta jäähdytetään, jotta väri kovettuu ja kestää kulutusta. Painopinta päällystetään vielä ohuella silikonikerroksella, jonka tarkoitus on suojata painopinnat ja palauttaa painoalustaan menetettyä kosteutta. (Koskinen 2001, 131–132; Viluksela ym. 2007, 51–59.)

Yleisesti offset-menetelmissä käytetään paperi- ja kartonkilaaduille soveltuvia painovärejä. Painovärit ovat kiinteitä kuultovärejä. Offsetvärien on oltava öljypohjaisia, ne ovat viskositeetiltaan korkeita ja tahmeita, ja niiden pigmenttipitoisuus on korkea. Värien sisältämät liuottimet eivät saa kuivua liian nopeasti ja niiden on emulgoitava sopiva määrä kostutusvettä. Coldset-offset-väreissä liuottimen osuus on hyvin vähäinen ja se tunkeutuu paperiin. Heatset-offset-väreissä 85 % liuottimesta haihtuu kuumen ilman vaikutuksesta ja loput liuottimesta kuivuu

painettavaan tuotteeseen. Arkkioffsetpainossa käytetään kasviöljypohjaisia värejä, jotka kuivuvat polymeroitumalla. (Koskinen 2001, 134; Viluksela ym. 2007, 51–58 ja 129.)

### 3.2 Syväpaino

Syväpainomenetelmä on yleispainomenetelmä, jota käytetään suuripainoksisia lukutuotteita, erikoistuotteita ja pakkauksia painettaessa. Syväpaino soveltuu esimerkiksi aikakauslehtien ja sileäpintaisten pakkausmateriaalien painamiseen. Painava pinta on alempana kuin ei-painava pinta ja painavana pintana toimii syövytetty tai kaiverrettu kuparisylinteri. Kuparisylinteri kastellaan juoksevalla painoväriellä ja ylimääräinen väri pyyhitään pois. Sylinterin syvennyksistä painoväri siirtyy painettavalle pinnalle painonipissä. Painonipissä puristussylinteri painaa esimerkiksi paperin kuparisylinterin värjättyihin syvennyksiin siten että väri tarttuu paperiin. (Koskinen 2001, 134–135; Viluksela ym. 2007, 63–64; Juhola ym 1988, 93–101.)

Syväpainossa materiaalit voivat ulottua papereista laminaatteihin, joten käytettävien painovärien materiaalit valitaan painopinnan mukaan. Syväpainoväreissä liuotinpitoisuus on korkea, yli 50 %, mutta värit toimitetaan painoon viskositeetiltaan korkeina ja niihin lisätään painossa liuotinta sopivan juoksevuuden aikaan saamiseksi. Syväpainovärien ja -lakkojen kuivatus tapahtuu puhaltamalla kuumaa ilmaa, jolloin liuotin haihtuu. Aikakauslehtipainatuksen painovärit ovat yleensä tolueenipohjaisia sen nopean kuivumisen vuoksi, mutta isopropanolia ja ksyleeliäkin käytetään. Pakkauspainovärien liuottimia ovat asetaatit, ketonit tai vesi, joka johtuu paremmasta soveltuvuudesta esimerkiksi elintarvike pakkauksiin. (Juhola ym 1988, 93–101; Viluksela ym. 2007, 72, 129.)

### 3.3 Kohopaino

Kohopaino on vanhin painomenetelmä. Vielä 1970-luvun loppuun saakka kohopaino oli johtava sanomalehtien painomenetelmä, ja sitä käytetään edelleen joi-

denkin erikoistuotteiden painomenetelmänä. Kohopainolevy valmistetaan fotopolymeerimuoveista, painava pinta jätetään koholle muusta painolevystä. Levy valotetaan UV-valolla negatiivifilmin läpi, jolloin painavat pinnat kovettuvat ja pehmeä eli ei-painava pinta poistetaan levystä. Kohopainossa on painettava pelkästään paperille, jonka tärkein ominaisuus painatussileyks. Se tarkoittaa sileyden ja kokoonpuristuvuuden yhdistelmää. (Viluksela ym. 2007, 73–75.)

Kohopainossa väri laitetaan koholla oleviin pintoihin. Väriin siirto paperille perustuu koholla olevien pintojen ja painoväriin välille syntyvään kontaktiin painokoneessa. Painoväriin leviämistä pyritään hallitsemaan viskositeettia nostamalla. Kohopainon painovärit ovat kuin offset-menetelmässä: mineraaliöljypohjaisia tai UV-kuivuvia värejä. Pigmenttipitoisuus on pienempi kohopainoväreillä ja ne eivät ole yhtä tahmeita. Viskositeetti on myös korkeampi kuin offsetväreillä. Kohopainossa ei käytetä kostutusvettä, joten väreiltä ei vaadita kostutusvesien kanssa toimimista. (Viluksela ym. 2007, 73–75; Saarelma & Oittinen 1988, 147.)

### 3.4 Fleksopaino

Fleksopaino on rotaatiotekniikalla toimiva kohopainomenetelmä. Fleksopainomenetelmällä voidaan painaa erilaisille materiaaleille syväpainon tavoin. Sitä käytetään erityisesti pakkausteollisuudessa. Painoaihe on kohokuviona painolevyllä tai -laatalta, väri annostellaan koholla oleville pinnoille, joista se sitten siirtyy painonipissä paperille. Väriin siirto toimii samalla tavalla kuin kohopainossa. (Koskinen 2001, 139–142; Viluksela ym. 2007, 75–76; Saarelma & Oittinen 1988, 147.)

Fleksopainomenetelmässä käytettävät painovärit ovat vesi- tai alkoholiohenteisia. Painoväreissä voidaan helposti käyttää myös vesipohjaisia värejä alhaisen viskositeetin vuoksi. Kuivuminen tapahtuu haihduttamalla kuivaimella tai värit ovat UV-kuivuvia. (Koskinen 2001, 139–142; Viluksela ym. 2007, 75–76.)

### 3.5 Seripaino

Seripainolla painetaan mm. tarroja, tekstiilejä, lasia ja jopa elintarvikkeita, ja sitä voidaan sanoa monipuolisimmaksi painomenetelmäksi. Seripainomenetelmällä voidaan painaa suoraan valmiisiin tuotteisiin. Seripainotekniikassa painoaiheen sisältävä painokaavio kiinnitetään painoväriä läpäisevään seulakankaaseen. Painoväri asetetaan painettaessa seulakankaan päälle ja väri puristetaan seulan läpi suoraan painettavalle materiaalille. (Koskinen 2001, 143–144; Viluksela ym. 2007, 75–76.)

Seripainannon erikoinen painomenetelmä vaatii painoväreiltä aivan erilaisia ominaisuuksia kuin muissa painomenetelmissä. Seripainovärit ovat yleensä puolijuoksevia ja ne ohennetaan yleensä vasta painossa sopiviksi tiettyyn painotyöhön. Kuivumismekanismeista yleisin on liuottimen haihtuminen. Muina menetelminä käytetään hapettumalla sekä IR- ja UV-säteilyllä kuivuvia värejä. (Juhola ym. 1988, 43; Viluksela ym. 2007, 91, 130.)

### 3.6 Digitaaliset painomenetelmät

Digitaalisessa painotekniikassa ei käytetä painolevyjä lainkaan, ja se nopeuttaa painoprosessia. Painoaihe tulostetaan tietokoneelta, joko suoraan painoalustalle tai välillisesti reseptorille, josta väriaine siirtyy painoalustalle. Reseptori on tulostimissa käytettävä energiamuutoksiin reagoiva materiaali. Digitaaliset painomenetelmät tulivat mukaan painamiseen nopeassa tahdissa ja nyt ne jo valtaavat alaa huimalla vauhdilla. Digitaalista painamista voidaan tehdä hyvin erilaisissa mitta-kaavoissa, mikä mahdollistaakin uudentyyppisten tuotteiden nopean ja taloudellisen valmistamisen. (Koskinen 2001, 150; Viluksela ym. 2007, 92.)

Yleisin digitaalisissa painokoneissa käytettävä teknologia on elektrofotografia (EFG). Tulostuskoneet ovat 1-6-värisiä, ja rakenteeltaan koneet ovat arkki- tai rullakoneita. Digitaalisissa painomenetelmissä käytettäviä värejä kutsutaan toone-reiksi. Elektrofotografiassa käytettävät toonerit ovat joko nestemäisiä tai kiinteitä (pulverimaisia). Toonerit koostuvat väripigmenteistä ja polymeerihartsia sisältä-

västä sideaineesta sekä kantoaineesta eli kehitteestä. Nestemäisissä toonereissa kantoaineena on jokin nestemäinen hiilivety, esimerkiksi isopar. Kiinteissä toonereissa kantoaine on jokin alhaisella jännitteellä varautuva metalli, esimerkiksi ferriitti. (Koskinen 2001, 155; Viluksela ym. 2007, 92.)

#### 4 PAINOVÄRIT

Painovärit ovat pigmenttidispersioita, joilta vaaditaan tiettyjä optisia ominaisuuksia, imeytymistä painoalustaan, mekaanista kestävyyttä, ajettavuutta painokoneella, kierrätettävyyttä ja terveysturvallisuutta sekä ympäristöystävällisyyttä. Painovärit koostuvat kolmesta pääkomponentista. Näitä ovat pigmentti, sideaine ja kantofaasi. Lisäksi painoväreissä käytetään useita painettavuutta parantavia lisäaineita. Painojälki näyttää aina suunnilleen samanlaiselta riippumatta painotavasta, painovärit kuitenkin eroavat eri painomenetelmissä huomattavasti toisistaan. Esimerkiksi paperiin jää eri painomenetelmissä aina eri paksuinen kerros painoväriä. Taulukosta 5 nähdään esimerkkinä seripainoväreissä käytettävät raaka-aineet. (Saarelma & Oittinen 1988, 194–195; Viluksela ym. 2007, 128–129; Ilvessuo ym. 1989, 101–104.)

TAULUKKO 5. Seripainoväreissä käytettävät tavallisimmat raaka-aineet (Juhola ym. 1988, 44–46)

<b>Sideaineet</b>	<b>Liutinaineet</b>	<b>Pigmentit</b>
Modifioidut luonnonhartsit Modifioidut fenolihartsit Alkydihartsit Epoksihartsit Nitroselluloosa Etyyliselluloosa PVC Sekapolymeerit Akryylit	Glykolieetterit Etyyliglykoli Tolueeni Naftat	<b>Titanioksidi</b> <b>Milorisininen</b> <b>Ultramarinisinen</b> <b>Al-pulveri</b> <b>Pronssipulveri</b> <b>Nokimusta</b> Hansakeltaiset Bentsidininkeltainen Litholipunainen Rubiinipunainen Tolidiinipunainen Fanaalivihreä Ftaalosyaniidisininen ja –vihreä
<b>Lisäaineet</b>	<b>Täyteaineet</b>	<b>Kuivikkeet</b>
Pehmitinaineet •dioktyyliflataatti •dibutyyliflataatti Pinta-aktiiviset aineet •silikonit •antipinhole yhdisteet (reikäisyyden estoaineet) Vahayhdisteet •polyeteeni	Liitu Talkki Kaoliini Maasälpä Piimaa Sinkkioksidi Magnesiumkarbonaatti Calsiumkarbonaatti Alumiinihydraatti	Mn-naftennaatti Co-naftennaatti Pb-naftennaatti Ca-naftennaatti

- Epäorgaaniset
- Orgaaniset

Kaikki painoprosessit edellyttävät painoväreiltä siirrettävyyttä. Niiden on oltava siirrettävissä painolevyille ja edelleen paperille. Perinteisillä painomenetelmillä voidaan käyttää joko pintaenergiaa tai mekaanista energiaa painovärien siirtoon, eri menetelmät tuovat haasteita painoväreille. (Saarelma & Oittinen 1988, 194–195.)

Painovärien sisällöt ja kuivumistekniikat vaihtelevat suuresti. Perinteisesti painovärit on valmistettu painotekniikkaa silmällä pitäen. Nykyään on kuitenkin kehitetty painovärejä, jotka kuivuvat muutenkin kuin liuottimen haihtumisen avulla.

UV- kuivuvat värit eivät sisällä liuottimia ja ne kuivuvat polymeerireaktion avulla ultraviolettisäteily lamppujen alla. UV-tekniikalla voidaan painaa melkein kaikille paperilaaduille, käytön esteenä ovat vanhanaikaiset koneet, jotka eivät sovellu UV-painoon. Elektronisädekuivuvissa väreissä ei ole liuottimia ja ne kuivuvat vasta joutuessaan valolle alttiiksi. Värit kuivuvat ja polymeerit kovettuvat elektronien vaikutuksesta. Elektronisädetekniikkaa ei käytetä Suomessa kaupalliseen painamiseen. (Antson ym. 2008, 63–64.)

Käytettävän painoväriin määrä nousee vuodessa noin 18 000 tonniin. Tästä määrästä suurin osa noin 60 % käytetään offsetpainoissa, syväpainoissa 20 %, flekso-painoissa 15 % ja muissa 5 %. Vielä nykyään suurin osa tästä määrästä on liuotin-pohjaisia värejä, jotka päästävät ilmaan VOC-päästöjä. (Antson ym. 2008, 60.)

TAULUKKO 6. Painovärien koostumus eri painomenetelmissä (Viluksela ym. 2007, 130)

Komponentti		Kohopaino	Offset			Syväpaino	Fleksopaino	Seripaino
			Coldset	Heatset	Arkki			
Pigmentti		10 – 15	15 – 25	20 – 30	20 – 30	20 – 30	20 – 30	50 – 8
Liuotin	Liuotin			30 – 40	10 – 30	50 – 70	50 – 70	50 – 60
	Mineraaliöljy	60 – 70	30 – 70					
Sideaine	Kasviöljy							
	Alkydi		0 – 10	0 – 10	10			
	Hartsit	10 – 25	10 – 40	30 – 40	20 – 40	30	20	30 – 40
Lisäaineet	Sävytin	X	X	X	X	X		
	Täytepigmentti		X			X	X	X
	Kuivike		X		X			X
	Geeli		X	X	X			
	Vaha		X	X				X
	Pehmitin			X	X	X	X	

Taulukossa 6 on yhteenveto painovärien raaka-aineiden tyypeistä ja osuuksista. Taulukosta näkyy myös, kuinka pigmentin osuus painoväreissä on yleensä suhteellisen pieni ja liuotimen osuus suuri, etenkin sanomalehti- ja syväpainoväreissä. Liuotinpitoisimmat väriaineet kuivuvat nopeimmin. Prosenttiluvut ovat suuntaa antavia. (Viluksela ym. 2007, 130.)

#### 4.1 Painoväriin pigmentit

Pigmentti on kiinteä, liukenematon ja hienoksi jauhettu aine. Pigmentti voidaan korvata myös väriaineella, joka on liukoinen. Pigmentin tai väriaineen tehtävä painopinnoilla on antaa painoväriille sen tarvitsemat ominaisuudet: värillisyyttä, kuultavuutta ja värivoimaa. Väriaineen laatu ja koostumus vaikuttaa myös painoväriin kiiltoon, optisten ominaisuuksien kestävyys ja painoväriin hintaan. Pigmenttien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia ovat tiheys, kokojakauma, muoto, kovuus, liukoisuus, valonkesto ja myrkyllisyys. (Ilvessuo ym.1989, 103–104; Viluksela ym. 2007, 130–131.)

Pigmenttejä valmistetaan orgaanisia tai epäorgaanisia. Orgaanisia pigmenttejä käytettäessä värisävyt ovat yleensä puhtaampia kuin epäorgaanisia käytettäessä. Pigmenttejä on saatavana kooltaan, värisävyiltään ja pintakäsittelyltään erilaisia, ja näitä ominaisuuksia tarvitaan erilaisiin painomenetelmiin. Märissä painoväreissä pigmentin pitoisuus on 10–30 %. Pigmenttien osuus on pienin liuotinpitoisissa väreissä ja suurin pastamaisissa arkkioffsetväreissä. (Ilvessuo ym.1989, 103–104; Viluksela ym. 2007, 130–131; Saarelma & Oittinen 1988, 196.)

Pigmenttien kemiallisessa rakenteessa on atomiryhmiä, jotka absorboivat valoa, niin sanottuja kromoforeja. Tietty osa spektristä absorboituu ja loppuosan silmä erottaa värinä. Tavallisimmat kromoforit ovat etyleeniryhmä, ketoryhmä, hiilityyppisidos, atsoryhmä ja tioketoryhmä. Auksokromit ovat kemiallisia ryhmiä, jotka vahvistavat kromoforien valonabsorptiota eli syventävät silmän värivaikutusta. Näitä kemiallisia ryhmiä ovat  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-NO_2$ ,  $-Cl$  ja  $-Br$ . Nämä atomi- ja kemialliset ryhmät yhdessä saavat aikaan värivaikutuksen orgaanisissa pigmenteissa. (Ilvessuo ym. 1989, 104–105.)

Epäorgaanisten pigmenttien värivaikutuksen saavat aikaan siirtymäalkuaineiden suolat, joita ovat Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ja Cu. Värivaikutuksen voivat myös aiheuttaa yhdisteet, jotka sisältävät alkuaineen kahdessa eri hapetusasteessa. Ferrosyanidit ovat tästä hyvä esimerkki: rauta esiintyy niissä hapetusluvuilla kaksi ja kolme. (Ilvessuo ym. 1989, 104–105.)

Noki on mustan epäorgaanisen pigmentin aines, ja sitä valmistetaan kolmea eri lajia, jotka eroavat partikkelikooltaan ja värisävyltään. Polttimonoki valmistetaan polttamalla mineraaliöljyä alhaisessa happipitoisuudessa ja se on väriltään sinertävää. Ruskeahko kanavanoki valmistetaan polttamalla maakaasua ja se on partikkelikooltaan hienointa. Suuripartikkelista lamppunokea voidaan valmistaa polttamalla puuta. Valkoiset pigmentit toimivat virtausominaisuuksien säätämisessä ja värin haalistajina, jos pigmentti on liian voimakas. Valkoisia pigmenttejä ovat esimerkiksi sinkkioksidi, titaanioksidi, kalsiumkarbonaatti, kaoliini ja talkki. Mustissa väreissä käytetään värisävyn korjaajina liukoisia väriaineita, koska valkoiset pigmentit voivat huonontaa värin laatua. Taulukosta 7 voi selvemmin nähdä yleisimmät pigmentit. (Ilvessuo ym. 1989, 104–105; Viluksela ym. 2007, 130 - 131.)

Värillisiä pigmenttejä on orgaanisia ja epäorgaanisia. Yleisimpiä orgaanisia ovat bentsidiinikeltainen, magentanväriset rubiinit, naftolit, rodamiinit ja ftalosyaanisiininen. Epäorgaanisia värillisiä pigmenttejä ovat yleisimmin eräät kromin, raudan kuparin ja nikkelin suolat. Taulukosta 13 näkyy yleisimpien pigmenttien nimet, värit ja se ovatko ne orgaanisia vai epäorgaanisia. (Viluksela ym. 2007, 130 - 131.)

TAULUKKO 7. Väripigmenttien nimiä ja ominaisuuksia (Viluksela ym. 2007, 130–131)

Pigmentti	Pigmentin koko $\mu\text{m}$	Väri	Orgaaninen	Epäorgaaninen
lamppunoki	0,06-0,12	ruskehtava		X
polttimonoki	0,03-0,05	sinertävä		X
kanavanoki	0,01-0,03	musta		X
titaanioksidi		valkoinen		X
kalsiumkarbonaatti		valkoinen		X
kromin suolat				X
nikkelin suolat				X
raudan suolat				X
kuparin suolat				X
bentsidiinikeltainen		keltainen	X	
magentanvärinen rubiini		magenta	X	
naftoli		magenta	X	
rodamiini		magenta	X	
ftalosyaaninsininen		sininen	X	

#### 4.2 Painoväriin sideaineet

Sideaineina käytetään amorfisia polymeerisiä yhdisteitä. Painoväriin sideaine yleensä liuotetaan kantofaasiin liuenneessa muodossa, mutta se voi olla kantofaasissa myös emulgoituneena tai kiinteässä muodossa. Sideaineen ja kantofaasin yhdistelmästä käytetään nimitystä väliaine. Sideaine sitoo painoväripigmentin painoalustaan (paperiin) antaen painetulle värikerrokselle mekaanista ja kemiallista kestävyyttä sekä vaikuttaa värin kiiltoon ja kuivumiseen. Yleensä painoväreissä käytetään useita sideaineita ja niiden kokonaisosuus on 10–30 %. Painatuksen aikana sideaineen tulisi parantaa värin ajettavuutta ja vapauttaa kantofaasi väristä kuivumistapahtumassa. Sideaineet luokitellaan karkeasti öljy- ja hartsipohjaisiin sideaineisiin. Hartsit voidaan jakaa luonnon- ja synteettisiin hartseihin ja öljyt kasvi- ja mineraaliöljypohjaisiin. (Ilvessuo ym. 1989, 107–108; Viluksela ym. 2007, 131 – 132; Saarelma & Oittinen 1988, 196.)

Rakenteellisia ominaisuuksia sideaineissa ovat polymeeriketjun pituus, ketjun haarautuneisuus, jäykkyys ja reaktiivisuus. Rakenteelliset ominaisuudet säätelevät

kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, kuten sulamispistettä ja liukoisuutta sekä kostutus- ja sidosominaisuuksia. Muita tärkeitä sideaineen ominaisuuksia ovat viskositeetti, tahmeus ja optiset ominaisuudet. (Ilvessuo ym.1989, 107–108; Viluksela ym. 2007, 131 - 132.)

Painovärien öljyt jaetaan kuivuviin, semi- eli puolikuiviin ja kuivumattomiin öljyihin. Kuivuviin öljyihin kuuluvat kasvipohjaiset öljyt, esimerkiksi pellavaöljy, tungöljy ja risiiniöljy. Näitä käytetään lähinnä arkkioffsetväreissä sideaineina. Öljyjen kaksoissidos saa aikaan hitaan polymeroitumisen ja väri kuivuu sen seurauksena. Puolikuivuvat öljyt pitävät sisällään synteettisiä hartseja, puolikuivia ovat esimerkiksi soija- ja auringonkukkaöljy. Kuivumattomia öljyjä käytetään painovärien kantofaasina. (Ilvessuo ym. 1989, 107–108; Viluksela ym. 2007, 131 - 132.)

TAULUKKO 8. Painoväreissä käytettävät sideaineet eri painomenetelmissä (Ilvessuo ym. 1989, 110)

<b>Offset</b>				
<b>Sanomalehti</b>	<b>Heatset</b>	<b>Arkki</b>	<b>Syväpaino</b>	<b>Flekso</b>
alkydi mänty- tai asfalttipiki hiilivetyhartsit (gilsoniitti)	alkydi mäntypohjaiset esterit hiilivetyhartsit (gilsoniitti) fenolihartsit kumihartsit akrylaatit	alkydi, kasvisöljy fenoli- hartsit kumihartsit akrylaatit	resinaatit, maleiini ja fumaarihartsit  gilsoniitti  fenolihartsit akrylaatit polyamidit	maleiini ja fumaarihartsit  akrylaatit  polyamidit nitroselluloosa shellakka

Taulukosta 8 nähdään yhteenveto sideaineista, joita käytetään eri painomenetelmissä. Hartsit ovat tärkein sideaineryhmä. Luonnon hartseja on eläin-, kasvi- ja maaperäisiä. Eläinpohjaisista hartseista esimerkkinä shellakka, kasvipohjaisista, pihkahartsit ja maapohjaisista gilsoniitti, jota käytetään erityisesti syväpainoväreissä. Luonnon hartseja käytetään selvästi harvemmin kuin synteettisiä hartseja. Akryyli- ja polyamidihartsit ovat synteettisistä hartseista käytetyimpiä ja niitä käytetään syväpainoväreissä ja fleksopainoväreissä. Akryliihartsit sopivat vesipohjaisiin väreihin ja lakkoihin, akryliesterihartsit UV-kuivuviin väreihin. Polyamideja

käytetään kuumasaumattavissa painotuotteissa. Alkydit ovat estereitä, joihin käytetään esimerkiksi auringonkukkaöljyä ja soijaöljyä. Alkydejä käytetään kaikissa offsetpainoväreissä ja niillä on hyvät kostutus- ja kalvonmuodostusominaisuudet sekä liuottavia ja dispergoivia ominaisuuksia. Fenolihartsit ovat yleisimpiä painovärihartseja, sillä ne liukenevat hyvin liuottimiin. (Ilvessuo ym. 1989, 107–110; Viluksela ym. 2007, 131 - 132.)

### 4.3 Painovärien liuottimet

Painoväreissä käytetään kantofaaseina vettä, öljyä tai liuotinta. Vettä käytetään kantofaasina ainakin fleksopainatuksessa, mutta vesipohjaisia värejä otetaan käyttöön kuitenkin nopeassa tahdissa eri painotaloissa Euroopassa ja Suomessa. Sanomalehtipaperille painettaessa käytetään kantofaasina öljyä, joka kuivuu absorboitumalla paperiin. Painovärien liuotin liuottaa sideaineen ja toimii sen ja pigmentin kantajana värin siirtyessä paperille. Liuottimilla säädetään viskositeettia, eli värin juoksevuutta, jolloin värin siirto painopinnalle ja edelleen paperille on helpompaa. Kuivumisnopeus määräytyy liuottimen haihtumisnopeudesta. Liuottimen valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat sen ominaisuudet, kuten liuotuskyky, haihtuvuus, syttyvyys, myrkyllisyys sekä jälkitahmeus. Painomenetelmä, sideaine, painonopeus ja painettava tuote määräävät myös osaltaan käytettävän liuottimen ominaisuudet. (Ilvessuo ym. 1989, 111–112; Viluksela ym. 2007, 133; Saarelma & Oittinen 1988, 196 - 197.)

Liuottimet luokitellaan kemiallisiin ryhmiin niiden rakenteen perusteella.

1. Hiilivedyt, joihin kuuluvat
  - alifaattiset, eli suoraketjuiset (nafta, heksaani, oktaani)
  - nafteeniset, jotka sisältävät kaksi bentseenirengasta toisiinsa liittyneinä
  - aromaattiset, jotka sisältävät yhden bentseenirenkaan (tolueeni, ksyleeni)
2. Monohydriset alkoholit, joiden rakenteessa on yksi -OH ryhmä
  - alifaattiset, eli suoraketjuiset (etanoli, metanoli)
  - alisyksliset, jotka sisältävät rengasrakenteen (isopropanoli)
3. Glykolit
4. Glykolieetterit
5. Ketonit (metyyli-etyyli-ketoni, asetoni)
6. Esterit (etyyliasettaatti)

7. Vesi.  
(Ilvessuo ym. 1989, 112.)

TAULUKKO 9. Liuottimien käyttö painoväreissä (Ilvessuo ym. 1989, 115)

Koho	Offset			Syväpaino	Flekso
sano- ma- lehti	sanoma- lehti	heatset	arkki		
Mine- raa- liöljy;  hinta	Mineraa- liöljy; hinta, liuo- tusomi- naisuus	Mineraa- liöljy; liuo- tusomi- naisuus, hinta	Mineraa- liöljy; suotautu- misomi- naisuus	Tolueeni, ksy- leeni;  liuotusomi- naisuus, haih- tuvuus, hinta	Vesi;  myrkyttömyys
Gly- kolit; vesio- hentei- suus				Denaturoitu sprii;  myrkyttö- myys, jään- nöshajutto- muus	Alkoholit;  erityisliuotusominais- uus, myrkyttömyys, jäännöshajuttomuus
				Korkeammat alkoholit;  erityisliuo- tusominaisuus	Ketonit; erityisliuotusominais- uus, myrkyttömyys, jäännöshajuttomuus
				Vesi; myrkyttömyys	Esterit; liuotusominaisuus
				Esterit; liuotusomi- naisuus	

Taulukkoon 9 on koottu liuottimien käyttöä painoväreissä eri painomenetelmillä sekä pääasiallinen syy niiden käyttöön. Taulukosta huomataan, että tärkeimpänä ominaisuutena on yleensä hinta. (Ilvessuo ym. 1989, 114.)

Parhaat liuottimet ovat aromaattisia hiilivetyjä, kuitenkin ne sisältävät myrkyllisiä aineita ja aiheuttavat VOC-päästöjä ilmaan, joten niitä käytetään nykyään vähän. Yleensä alifaattiset liuottimet sisältävät jonkin verran aromaattista liuotinta, jotta liuotin toimisi paremmin. Aromaattisista liuottimista tolueenia käytetään eniten

syväpainossa, koska sen haihtuvuus on omaa luokkaansa. Tolueenin haihtumisnopeus on 30-kertainen veteen verrattuna. Heatset-väreissä käytetään liuottimina maaöljytisleitä, joiden kiehumispiste on 260–290 °C tai 290–320 °C. Joidenkin liuottimien ominaisuuksia on kuvattuna taulukossa 10. Sanomalehtiväreissä käytetään väliaineena mineraaliöljyä, joka imeytyy helposti huokoiseen paperiin. Sanomalehtiväri ei varsinaisesti kuivu ollenkaan. (Ilvessuo ym. 1989, 111–114; Viluksela ym. 2007, 133; Saarelma & Oittinen 1988, 196 - 197.)

TAULUKKO 10. Eräiden liuottimien ominaisuuksia (Viluksela ym. 2007, 132)

<b>Liutin</b>	<b>Etyyliasettaatti</b>	<b>Tolueeni</b>	<b>Isopropanoli</b>	<b>Asetoni</b>	<b>Vesi</b>
Haihtuvuus (butyyliasettaatti = 1)	3,9	2,0	1,4	5,6	0,3
Kiehumispiste (°C)	77,1	110,0	82,3	56,1	100,0
Leimahduspiste (°C)	-4	5	12	-20	-
Höyrystymislämpö (kJ/kg, 25°C)	367	363	675	525	2240
Ominaispaino (g/cm <sup>3</sup> )	0,89	0,86	0,78	0,79	1
Pintajännitys (mN/m)	26,2	28,6	21,4	22,8	73,0
Altistuksen raja-arvo (ppm)	400,0	100,0	400,0	750,0	-

#### 4.4 Painovärien lisäaineet

Painoväreissä käytetään lisäaineita, joilla muunnetaan ja parannetaan värin ominaisuuksia painoprosessissa. Lisäainepitoisuus väreissä on 0,5–3 %. Yleensä lisäaineet vaikuttavat värin virtausominaisuuksiin. Lisäaineita ovat ohentimet, vahat, kuivikkeet, pehmittimet ja hapettumisen estoaineet. Lisäksi painoväreissä käytetään vaahdonestoaineita, virtausominaisuuksien säätöaineita sekä dispergointiaineita. Taulukossa 11 on esitettyä lisäainetyyppejä ja niiden tehtäviä painoväreissä. (Ilvessuo ym. 1989, 116–118; Viluksela ym. 2007, 133.)

TAULUKKO 11. Lisäaineiden tehtävät eri painoväreissä (Viluksela ym. 2007, 133)

Lisäainetyyppi	Tehtävä painovärissä
Dispergointiaineet	Helpottaa pigmentin kastuvuutta värin valmistuksessa ja estää pigmenttikasaumien muodostumista
Geelinmuodostusaineet	Säätää värin väliaineen virtausominaisuuksia aikaansaaamalla triksotropiaa
Hapettumisenestoaineet (antioksidantit)	Estää hapettumalla kuivuvien väriaineiden kuivumisen varastoinnin aikana
Kostutusaineet	Parantaa pigmentin kastumista, korvaamalla ilman pigmentin pinnalla
Ohentimet	Säätävät värin virtausominaisuuksia, lisäävät juoksevuu- ta
Kuivikkeet	Edistää kuivumista hapettumalla polymerisoituvissa vä- reissä
Pehmittimet	Lisää kuivan painovärikerroksen taipuisuutta
Vaahdonestoaineet	Estää vaahdon muodostusta ja kerääntymistä värin pin- nalle, alentaa pintajännitystä
Täyteaineet	vähentää värin voimakkuutta sekä säätää virtausomina- isuuksia, sävyä ja kiiltoa
Vahat	Parantaa värin hankauskestoa ja alentaa värin tahmeutta

Hapettumisen estoaineet ovat naftoleita, fenolijohdannaisia ja aromaattisia amineja kemialliselta koostumukseltaan. Nämä aineet estävät painovärin kuivumista värin varastointiaikana, ja niitä kutsutaan myös nimellä antioksidantit. Ne toimivat kuivumisprosessissa syntyvien vapaiden radikaalien kanssa ja estävät polymerisaatioreaktion etenemisen hapettumalla kuivuvissa väreissä. Ohentimilla voidaan vaikuttaa värin viskositeettiin samalla tavalla kuin liuottimilla. Kuitenkin ohentimien lisääminen auttaa väriä asettumaan paremmin. Sideaineet eivät kuitenkaan liukene ohentimien vaikutuksesta. Kuivikkeina käytetään esimerkiksi naftenaatteja ja pitkäketjuisia rasvahappoja, jotka ovat koboltin, mangaanin ja lyijyn orgaanisia suoloja. Kuivikkeet nopeuttavat hapettumalla kuivuvia värejä kuivumaan. Dibutyyliftalaatti, trietyylisitraatti ja disykloheksyyliftalaatti ovat yleisesti käytössä olevia pehmittimiä. Ne ovat kemialliselta koostumukseltaan haihtumattomia liuottimia tai liukoisia kiinteitä aineita. Pehmittimet kasvattavat painovärikerroksen joustavuutta alustalla. Vahat ovat yleensä polyeteeniä tai polytetrafluoroeteeniä ja niiden avulla parannetaan painovärin hankauskestävyyttä ja hallitaan tahmeutta. (Ilvessuo ym. 1989, 116–118.)

## 4.5 Kostutusvesi

Kostutusvettä käytetään offsetpainoprosessissa ei-painavien alueiden pitämiseksi puhtaana painoväreistä. Pintajännityksen alentaminen on tärkeää, koska silloin kostutusvesi leviää painolevyn painamattomille pinnoille ja emulgoituu eli sekoittuu painoväriin kanssa. Oikean pintajännityksen aikaansaaminen onkin olennaista koko prosessin kannalta. Kostutusvedet voidaan jakaa alkoholipitoisiin ja tensidipitoisiin vesiin, näissä pintajännitystä on alennettu lisäämällä veteen alkoholia tai tensidiä. Alkoholivesissä pintajännityksen alentamiseen käytetään koko kostutusveden määrästä 10–20 % isopropanolia (IPA) tai isopropyylialkoholia. Esimerkiksi propanolia ja butanolia käytetään myös hyvin vähäisinä määrinä. Tensidipitoiset kostutusvedet laimennetaan käyttöväkevyyteen vedellä. Kostutusvesi toimitetaan painotaloille konsentraattina ja se laimennetaan ennen käyttöä käyttöväkevyyteen. Painossa käytetään yksi litra kostutusvettä sataan litraan vettä. Kostutusvesi on oltava lievästi hapanta painoväriin kuivumisen takia. Veteen lisätään pH-puskuria, koska veden pH pitäisi olla koko painoksen ajan 5 - 6. (Ilvessuo ym.1989, 197–198; Viluksela ym. 2007, 50.)

Tensidipitoisissa kostutusvesissä käytetään lisäaineita, kuten happamuuden säätöaineita, vedenherkisteitä, pinta-aktiivisia aineita eli tensidejä, mikrobimyrkkyjä ja kovuuden poistoaineita sekä vaahdonestoaineita. Happamuuden säätöaineet ovat aineyhdistelmiä ja laimentamattomassa kostutusvedessä niitä on noin 5 %. Sitruunahappo-natriumhydroksidi ja ammoniumkarbonaatti-natriumhydroksidi ovat tavallisimpia aineyhdistelmiä. Happamuuden säätöaineet antavat tarvittavan puskurikapasiteetin halutulla pH-arvolla. Vedenherkisteillä estetään offsetpainolevyn kuivuminen, yhdisteitä ovat arabikumi ja karboksimeetyyliselluloosa. Vedenherkistäjää on kostutusvesikonsentraatissa eli laimentamattomassa kostutusvedessä noin 5 %. Tensidit ovat pinta-aktiivisia aineita, jotka alentavat rajapintojen pintajännitystä. Tensidimolekyylin toinen pää on rasvaliukoinen ja toinen pää vesiliukoinen. Tensidin liiallinen vaahtoaminen estetään vaahdonestoaineilla. Kostutusvesikonsentraatin tensidipitoisuus on noin 0,1 - 0,5 %. Liman kasvaminen kostutuslaitteisiin estetään mikrobimyrkyillä, jotka ovat yleensä biosidejä. Konsentraatissa mikrobimyrkyn pitoisuus on 0,1 %. Kovuudenpoistoaineita käytetään vain, jos kostutusveteen käytettävä raakavesi on liian kovaa. Veden kovuus vaihtelee paikka-

kunnan ja vuodenajan mukaan. Suomessa vesi on yleisesti pehmeää. (Ilvessuo ym. 1989, 197–198; Viluksela ym. 2007, 50.)

#### 4.6 Painoväriin pesuliuottimet

Painovärien pesuliuottimia käytetään painokoneiden pesuun. Niillä irrotetaan painon aikana kiinni jäänyttä painoväriä, liimaa, lakkaa, voiteluöljyä ja paperia painokoneesta. Pesu tehdään työn vaihdon yhteydessä. Pesuliuottimien on oltava niin sanotusti vahvoja, sillä niiden on liuotettava painovärikomponentit suhteellisen helposti. (Antson 2008, 65–66; Ilvessuo ym. 1989, 203.)

Pesunesteet ovat koostumukseltaan orgaanisia liuotinseoksia, jotka sisältävät normaalisti alifaattisia ja aromaattisia hiilivetyjä sekä alkoholeja ja estereitä. Pinta-aktiivisia aineitakin voi olla joissain pesunesteissä. Pesunesteiltä vaaditaan samaan aikaan erittäin hyvää pesutehoa ja ympäristöystävällisyyttä. Kasviöljypohjaisia pesunesteitä tuotettiin markkinoille 1990-luvulla, jolloin oltiin huolissaan työntekijöiden terveydestä. Nykyajan kasviöljypohjaiset pesunesteet ovat huomattavasti kalliimpia kuin haihtuvat pesunesteet. (Antson 2008, 65–66; Ilvessuo ym. 1989, 203.)

## 5 JÄTEVEDEN PUHDISTUSMENETELMÄT

### 5.1 PPRC OY

Oy PP-Recycling Ltd on vuonna 1999 perustettu suomalainen yritys, jonka tarkoituksena on kierrättää ongelmajätenesteitä. Alkuperäinen toiminta-ajatus PPRC Oy:llä oli kehittää piirilevyn valmistuksessa ja pintakäsittelyteollisuudessa syntyville metallipitoisille happamille etsausliuosjätteille puhdistusprosessi. Edelleen toiminta-ajatuksena on kehittää menetelmiä, joilla ongelmajätteistä saadaan kaikki hyödylliset raaka-aineet talteen ja uudelleen käyttöön, luontoa säästäen. Yrityksen ideana on kaupallistaa nämä kehittämänsä puhdistusteknologiat. Päijät-Hämeen Padasjoella sijaitsevassa Green Tech Centerissä on toiminut pilot-laitos vuodesta 2008 lähtien. Pilot-laitoksella toimii metallipitoisten happoliuosten käsittelyyn tarkoitettu ja patentoitu REDIMAC-prosessi. Pintakäsittelyteollisuuden jätevesien puhdistusprosessi on vielä esikäsittelyvaiheessa. (PP Recycling 2011.)

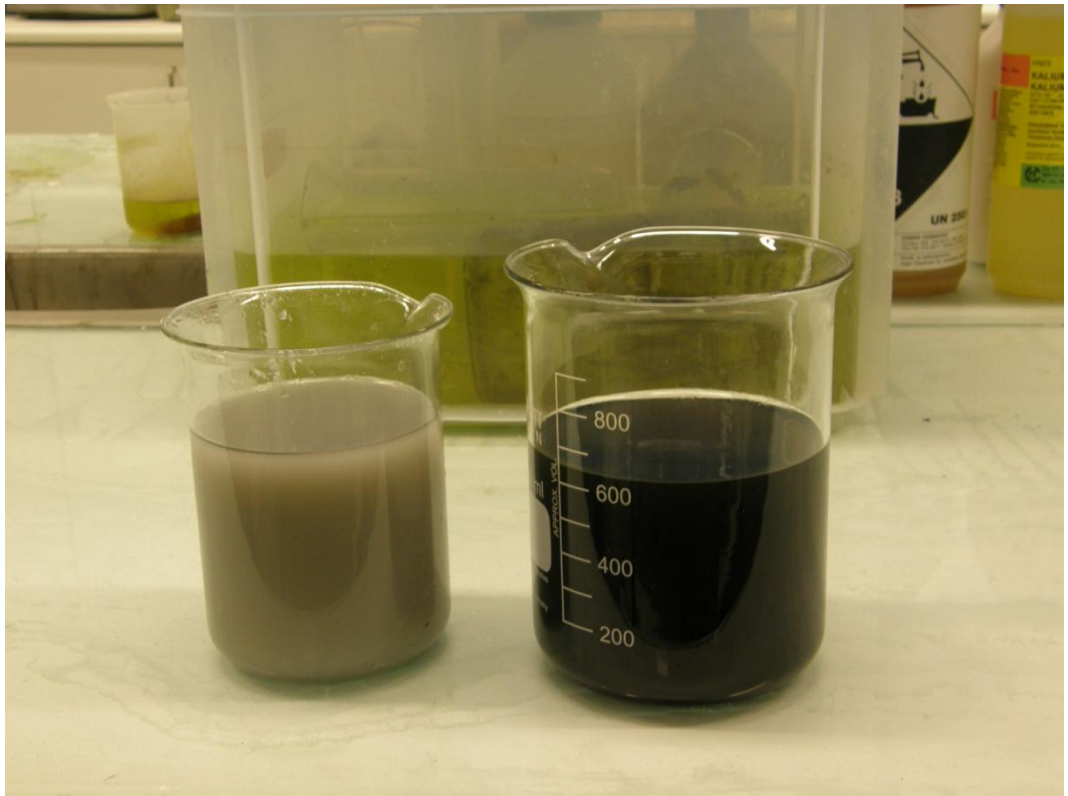
PPRC Oy on tehnyt Oulun yliopiston kanssa yhteistyötä kierrätyslaitoksen tutkimuksellisessa osassa ja itse laitteiston kehittämässä. Yhteistyö on toiminut jo yli kymmenen vuotta. Kierrätyslaitoksessa liuoksesta erotellaan epäpuhtaudet erilaisilla erotustekniikoilla. Laitokseen tulevista ongelmajätteistä erotellaan arvokkaat metallit ja metallisuolat, jotka puhdistetaan prosessissa. Nämä syntyvät puhtaat jakeet myydään uudelleen käytettäväksi. Yrityksen kehittämä happoliuosten käsittelytekniikka on patentoitu. (Heiniahho ym. 2008, 5.)

PPRC Oy vastaanottaa kirjapainoteollisuudesta 600 tonnia jättevettä vuodessa, joka sisältää liuottimen (30 %). Tavoitteena on ottaa liuotin talteen ja käsitellä vesiosa. Yritykseen tulee käsiteltäväksi sekä kirja- että sanomalehtiteollisuuden jätettä, joista tuleva jäte on erilaista. (Eskola 2010a.)

Painoprosessin jätevedet sisältävät paljon poistettavia orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. Kemiallinen saostaminen on tehokas puhdistuskeino, mutta prosessissa syntyy kuitenkin jäteliettä, ja kemikaalien kulutus on suuri. PPRC Oy toivoo, että puhdistusprosessia voisi jakaa vaiheisiin, orgaaniset yhdisteet hajotettaisiin

biologisesti ja mahdollisimman tarkasti ennen saostamista. Lietteen määrä ja kemikaalien menekki pienenisivät huomattavasti. (Eskola 2010a.)

PPRC Oy esikäsittelee ainoastaan kirjapainoteollisuudesta tulevan jäteveden tällä hetkellä. Jätevesikontteja varastoidaan yrityksen hallissa. Liuottimen esikäsitteelyssä liuotin hapetetaan rikillä ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Jatkossa on tarkoituksena edelleen nostaa pH:ta ja suodattaa kalkkipatjan ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) läpi. Liuottimesta erotettavan veden esikäsitteelynä toimii suodatus ja faasien erotus. Faasit saostetaan erilleen alumiinikloridilla ja polymeerillä. Kuvioista 9 ja 10 nähdään liuottimen erotteluvaiheita painoteollisuuden jätevesille. (Eskola 2010b.)



KUVIO 9. Pienessä dekanterilasissa on liuottimesta eroteltu vesiosa. Isommassa dekanterilasissa on puhdistamatonta liuotinta. Molemmat ovat kirjapainojätevesistä (Eskola 2010b)

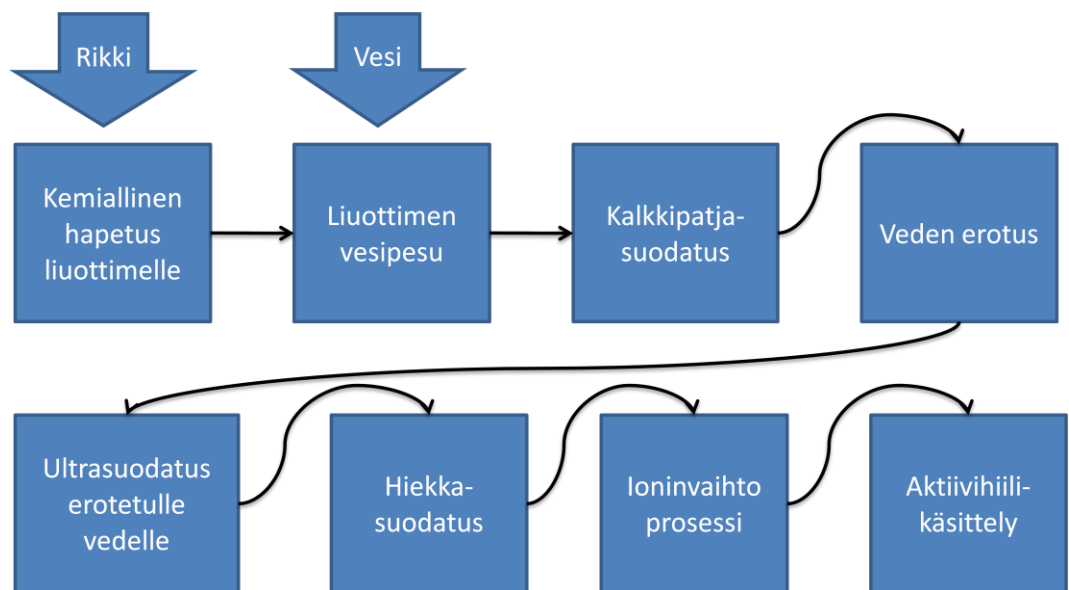


KUVIO 10. A B C D

A ja B. Mittalaseissa on liuottimen erottelu rikkihapon avulla.

C. Erlenmeyerissä on polymeerillä saostetusta veden ja liuottimen seoksesta jäänyttä vettä ja liuotinta erikseen.

D. Mittalasisissa on puhdistettua liuotinta (Eskola 2010b)



KUVIO11. Puhdistusmenetelmä prosessikaavio

Edellä kuvattu prosessikaavio (kuvio 11) on alustava kuvaus tulevasta PPRC Oy:n jäteveden puhdistusprosessista. Kaavio on tehty PPRC Oy:n liuottimen erottelua ja talteenottoa ajatellen. Painoteollisuuden jätevesien puhdistus on testattava ennen lopullisen suunnitelman tekoa. Ajatuksena on löytää puhdistusprosessi, joka on laadultaan hyvä ja taloudellisesti kannattava. Puhdistusprosessi ei tarvitse kaikkia suodatustekniikoita peräjälkeen vaan osa puhdistuskeinoista on riittäviä. Prosessikaavion kolme ensimmäistä vaihetta ovat liuottimen puhdistusta ja erottelua vedestä. Prosessikaavioon laitettiin sopivimmat kemialliset puhdistusmenetelmät, jotta niistä voidaan käytännössä karsia kokonaisuuteen sopimattomia pois.

## 5.2 Ekokem Oy Ab:n puhdistusmenetelmät

Ekokem Oy Ab käsittelee ja hyödyntää jätteitä ja ongelmajätteitä. Painoteollisuuden ongelmajätteistä suurin osa myös käsitellään tällä hetkellä Ekokem Oy:n toimesta.

Liuotinpitöisistä ongelmajätteistä erotellaan ensin liuotin laskeutuksen avulla, jolloin vettä kevyemmät liuottimet nousevat pintaan ja kiintoaines painuu pohjalle. Ekokem Oy käyttää jätevedestä erotetun liuottimen tukipolttoaineena ongelmajätteiden polttouunissa, joka kuumennetaan 1300 °C:seen. Ennen kaikki ongelmajätteet vain poltettiin, nykyään on muitakin puhdistusjärjestelmiä. Halogeenipitöiset liuottimet poltetaan edelleen, sillä halogeeneille ei ole vielä kehitetty toimivaa puhdistusjärjestelmää. Liuottimen erottelusta jäljelle jäänyt vesi käsitellään aktiivihiihluodatuksella. Jos ongelmajätteessä on liuotinta liian vähän veden seassa, se ensin väkevöidään haihduttamalla, jotta liuottimet saadaan talteen ja loppuosa ongelmajätteestä polttoon. (Kiema 2011.)

Ekokem tekee tulevista ongelmajätteistä kemikaalianalyysit tarvittaessa, ja yrityksellä on tiedot eri painotalojen ongelmajätevesien sisällöstä, mutta se olisi ollut hyvin hankalaa selvittää. Kemikaalianalyysijä tehdään vain, jos jätevesi ei käytäydy puhdistuksessa oletetulla tavalla. (Riutta 2011.)

### 5.3 Puhdistustekniikoita

Ennen painotalot laskivat viemäristä alas kaikki mitä sinne meni; vahvimmat kemikaalit vain laimennettiin suurella määrällä vettä. Nykyään lait määrittelevät nämä kemikaalit ongelmajätteiksi ja ne on käsiteltävä asianmukaisesti. Painoteollisuuden jätevedet puhdistetaan nykyisin yleisesti kemiallisin, fysiologisin ja mekaanisin menetelmin.

Tässä luvussa on koottuna mahdollisia jäteveden puhdistusmenetelmiä painoteollisuuden jätevesille. Luvussa on tarkasteltu kemiallisia, sähkökemiallisia, fysikaalisia ja muita menetelmiä painoteollisuuden jätevesien puhdistukseen. Puhdistettavista jätevesistä voi tehdä kemiallisia analyysyjä, joiden perusteella voidaan arvioida oikeat puhdistustekniikat tietyille jätevesille. Esimerkiksi aineiden kiehumispisteestä ja höyrystymislämmöstä voidaan päätellä eri prosessien sopivuutta. On myös olemassa erilaisia laskentaohjelmia, joilla voidaan laskea, missä pitoisuuksissa aineet saostuvat ja haihtuvat.

#### Ultrasuodatus

Ultrasuodatusta käytetään veden ja suurimolekyylisempien aineiden erotukseen. Ultrasuodatuksessa jätevesi pumpataan membraaniyksikköön, joka sisältää membraanikalvon. Se valmistetaan muun muassa synteettisistä polymeereistä. Yksikössä vesi paineistetaan ja molekyylipainoltaan pienet yhdisteet läpäisevät kalvon. Ultrasuoduksesta puhuttaessa voidaan käyttää myös nimityksiä nanosuodatus ja mikrosuodatus, riippuen minkä kokoisia yhdisteitä membraanikalvo pidättää. Ultrasuodatus vaatii 2 - 15 bar käyttöpaineen toimiakseen ja toiminnassa sillä voidaan erottaa 1 - 10 nm:n kokoiset hiukkaset. Ultrasuodatuskalvon läpi menneestä nesteestä käytetään nimitystä permneaatti ja kalvon toiselle puolelle jäävästä vedestä ja isommista molekyyleistä käytetään nimitystä retentaatti. (Siivinen & Mahtiout 1999, 54; Ympäristölupapäätös 2009, 7; Pienimäki 2010, 13 - 14.)

Ultrasuodatus on edullinen vaihtoehto laitteistona ja asennuksena, ja käyttökustannuksetkin jäävät verrattain pieniksi, koska energian kulutus on pieni. Ultrasuodatus ei myöskään vaadi jäteveden esipuhdistusta, mutta menetelmällä ei

kuitenkaan voida erottaa liuenneita aineita tai suoloja. Ultrasuodatusmenetelmä voisi ainoastaan toimia esikäsittelymenetelmänä painoteollisuuden jätevesien käsittelyssä. (Siivinen & Mahiout 1999, 54; Ympäristölupapäätös 2009, 7.)

### Hiekkasuodatus

Hiekkasuodatuksessa jätevesi syötetään hiekkasuotimeen, joka on hiekalla täytetty astia. Vesi kulkeutuu suodatusainekerroksen läpi, jonka partikkelikoko on yleensä 1 - 2 mm. Hiekkasuodatus perustuu hiukkasten välisiin dispersiovoimiin sekä Zeta-potentiaaliin, joka mittaa hiukkasten pinnoilla esiintyviä varauksia. Pienellä partikkelikoolla pystytään erottelemaan paremmin epäpuhtaudet, suurempi raekoko alkaa käytettäessä toimia paremmin muodostaessaan biofilmin rakeiden pinnalle. Mitä suurempi suodin on pinta-alaltaan, sitä paremmin se toimii. Yleensä pinta-ala on noin  $1 \text{ m}^2/\text{kg}$  suodatettaessa tavallisella suodatinhiekalla ja suodatinkerroksen paksuus 0,5–1,0 m. (Siivinen & Mahiout 1999, 58; Pienimäki 2010, 14.)

Hiekkasuodatus on kohtuullisen edullinen puhdistusmenetelmä, vaikkakin sen erottelukyky rajoittuu vain kiinteisiin epäpuhtauksiin. Hiekka on pestävä ja vaihdettava välillä, jotta se toimii asianmukaisesti. Hiekan kyky sitoa kiintoainesta itseensä on rajallinen, suodatin puhdistetaan vastavirtahuuhtelun avulla. Hiekkasuodatus voisi toimia esimerkiksi biologisen puhdistuksen jälkeen viimeisien kiintoaineiden poistoon. (Siivinen & Mahiout 1999, 58; Pienimäki 2010, 14.)

### Ioninvaihtoprosessi

Ioninvaihtimia käytetään metalli-ionien poistamiseen jätevedestä. Ioninvaihtohartsit ovat rakeisia kiteitä, jotka eivät liukene. Kiinteiden kiteiden pinnalla on emäksisiä ja happamia ioninvaihtoryhmiä. Käsiteltävässä jätevedessä on vapaita ioneita, jotka prosessissa vaihtavat paikkaa ioninvaihtimissa olevien kiinteiden ionien kanssa. Kationit vaihtuvat kationinvaihtimilla vetyioneihin ( $\text{H}^+$ ) ja anionit vaihtuvat anioninvaihtimilla hydroksidi-ioneihin ( $\text{OH}^-$ ). Metallit saadaan konsentroituneina talteen, kun ioninvaihtimet regeneroidaan happo- tai emäsluoksella. Konsentraatti voidaan edelleen saostaa kemiallisesti tai käsitellä elektrolyytisesti, jolloin metallit puhdistuvat. (Siivinen & Mahiout 1999, 46.)

Käytössä on neljä erityyppistä ioninvaihtajaa. On olemassa vahvoja tai heikkoja anioninvaihtajia sekä vahvoja tai heikkoja kationinvaihtajia. Vahvat anioninvaihtajat poistavat mineraalihapot sekä heikkoja happoja. Heikot anioninvaihtajat poistavat vain vahvat mineraalihapot, kuten rikki- ja suolahapot. Vahvat kationinvaihtajat ovat erityisen hyviä raskasmetallien, kuten raudan, kullan ja hopean poistajia. Heikot anioninvaihtajat poistavat hyvin orgaanisia emäksiä. Käyttökohteesta riippuen voidaan anionin- tai kationinvaihtajia käyttää erikseen tai yhdessä erilaisina yhdistelminä. (Siivinen & Mahiout 1999, 46.)

Ioninvaihtomenetelmällä saadaan valmistettua erittäin puhdasta vettä. Jätevedet on kuitenkin esikäsiteltävä suodattamalla ennen ioninvaihtoa, koska vain laimeat liuokset soveltuvat käsiteltäviksi. (Siivinen & Mahiout 1999, 48.)

#### Aktiivihiilisuodatus

Aktiivihiili on itsessään pooliton absorptiomateriaali ja se pystyy sitomaan poolitomia molekyyliä. Aktiivihiilellä pystytään tehokkaasti sitomaan muun muassa bakteereja, hiilivetyjä, klooria, ammoniakkia, väriaineita ja joitain metalleja sekä orgaanisia aineita, esimerkiksi öljyjä ja rasvoja. Aktiivihiilen pinnan poolisuutta voidaan muuttaa eri käsittelymenetelmillä ja vaikuttaa sen kykyyn absorboida haluttuja yhdisteitä vaikka teoriassa se on täysin pooliton. Näillä käsittelymenetelmillä voidaan spesifioida aktiivihiilen absorptiokykyä. (Siivinen & Mahiout 1999, 57; Aktiivihiili 2011.)

Aktiivihiili on erittäin huokoinen materiaali ja sen tehokkuus perustuukin siihen, mutta toisaalta se on juuri sen vuoksi kertakäyttöinen. Aktiivihiiltä voidaan valmistaa esimerkiksi kivihiilestä, kookospähkinänkuoresta ja puusta höyryaktivoinnilla. Tavallisimmissa suodattimissa aktiivihiilen ominaispinta-ala on  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  ja huokoskoko 3 - 15 nm. Normaalisti käytetään rakeista aktiivihiiltä, joka ei ole niin sotkuista kuin pulverimainen, ja sitä valmistetaan myös pelletteinä. Aktiivihiili on pulveriksi jauhettuna erittäin pölyävää. (Siivinen & Mahiout 1999, 57–58; Aktiivihiili 2011.)

Marzal, Seco ja Cabaldón ovat tutkineet aktiivihiilen käyttömahdollisuuksia jätevesille. Tutkimuksessa todettiin pH:lla, lämpötilalla ja metalliaktiivihiilisuhteella olevan vaikutusta kadmiumin ja sinkin absorptioon. Kokeessa käytettiin rakeista aktiivihiiltä (silmäkooltaan 12–20). Tutkimuksessa käytetyt metallit oli valmistettu 0,001 M ( $\text{CdSO}_4 \times 8/3 \text{ H}_2\text{O}$  sekä  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) metallisulfaateista. pH:n säätöön käytettiin 0,1 molaarisia NaOH ja HCl liuoksia. (Marzal, Seco, Cabaldón 1996, 1.)

pH:n kasvaessa suhteellisen pienellä välillä 4,5:sta aina kahdeksaan saatiin 100 % nousu aktiivihiilen erotukselle. Absorptioaste oli korkein suurimmalla pH:lla. Absorptiota kokeiltiin 10 °C, 20 °C ja 40 °C lämpötiloissa. Lämpötilan nosto vaikutti erotusasteeseen, ei kuitenkaan niin paljon kuin pH:n nosto. Metallaktiivihiilisuhteen kasvattaminen alensi erotusastetta, toisin kuin lämpötila ja pH. Tutkimuksessa voitiin todeta rakeisen aktiivihiilen erottavan kadmiumin ja sinkin tehokkaasti jätevedestä. (Marzal, Seco & Cabaldón 1996, 1.)

## Haihdutus

Haihduuttamisella tarkoitetaan jätevedessä olevien liuenneiden kuiva-aineiden erottamista toisistaan veden faasimuutosta hyväksikäyttäen. Jätevesiä voidaan haihduttaa alipaineistettuna, jolloin vesi saadaan kiehumaan hyvin alhaisissa lämpötiloissa (30–35 °C) tai normaalipaineella, jolloin lämpötilan on oltava 100 °C. Jätevedestä haihdutettu vesi on yleensä todella puhdasta. Haihdutusmenetelmällä voidaan esimerkiksi konsentroida puhdistettavia jätevesiä, jolloin lopulliseen käsittelyyn jää vähemmän vettä. Esimerkiksi monet painoteollisuuden jätevedet täytyy väkevöidä haihduttamalla ennen liuottimien erotusta. Tulevaisuudessa väkevöintiä luultavasti tarvitaan yhä useammin, jos kasviöljypohjaiset värit ja pesunesteet tulevat vielä suosituimmiksi. Niiden vähäisiä liuottimia ei saada talteen ilman väkevöintiä esikäsittelyä. Kalvosuodatusmenetelmillä ei pystytä puhdistamaan vettä ollenkaan niin hyvin kuin haihduttamalla. (Siivinen & Mahiout 1999, 59–61: Ympäristölupapäätös 2009, 6; Ramm-Schmidt 2004, 8.)

Perinteinen haihdutuslaitteisto on suhteellisen yksinkertainen ja halpa, haihdutus kuitenkin vaatii energiaa ja jäähdytysvettä verrattain paljon, jolloin energia kus-

tannukset voivat olla suuret. Haihdutus voi olla kannattava menetelmä, jos jostain laitoksen toisesta prosessista saa jätelämpöä haihdutuksen käyttöön. Puhdistuslaitoksen muut prosessit ja haihdutuksen soveltuvuus laitokselle on tutkittava erikseen. Haihdutuslaitteistoa voidaan käyttää erissä, eli tasaista jäteveden syöttöä ei tarvita. Jäteveden esisuodatuksia ei tarvita ja menetelmä kestää kalvosuodatusmenetelmiä paremmin liukenevia ja saostuvia kiintoaineita. (Siivinen & Mahiout 1999, 60–61.)

### Fenton- ja koagulaatioprosessi

Ma ja Xia (2008, 386) ovat tutkineet fentonin prosessia yhdistettynä koagulaatioon, ja tutkimus oli tuloksellinen. Fentonin prosessista kirjapainoteollisuuden jätevesien puhdistuksessa ei ole aiemmin raportoitu kirjallisuudessa. Tutkimus perustui kirjapainoteollisuuden jätevesien käsittelyn mahdollisuuteen fentonin prosessin avulla. Menetelmä on jo pitkään tunnettu teollisuuden jätevesien käsittelyssä sekä pilaantuneen maan- ja pohjaveden käsittelyssä (Laitinen 2010, 6-7).

Fentonin menetelmä on kaksivaiheinen prosessi ja se perustuu pH-tason alentamiseen hapolla, jolloin ferroionit ja vetyperoksidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pääsevät toimimaan. Prosessiin lisätty ferrorauta ( $\text{Fe}^{2+}$ ) reagoi vetyperoksidin kanssa ja hapettuu ferriraudaksi ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ja hapettavaa hydroksyyli radikaalia ( $\text{HO}^*$ ) muodostuu (1). Hydroksyyli radikaalit reagoivat orgaanisten yhdisteiden kanssa hapettamalla niitä ja muodostaen orgaanisia radikaaleja ( $\text{R}^*$ ) (2). Fentonin prosessilla on siten kaksiosainen tehtävä tutkitussa hapetus- ja koagulaatioprosessissa. (Ma & Xia 2008, 386.)



Fentonin prosessin tehokkuus riippuu jäteveden laadusta, pH:n tasosta,  $\text{H}_2\text{O}_2$  annoksesta ja reaktioajasta. Tutkimuksessa prosessiin sisällytettiin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja  $\text{FeSO}_4$  annokset, pH-arvon säätö ja laskeutusaika. Tutkimuksen alkaessa pH säädettiin oikeaan arvoon 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liuoksella, jonka jälkeen  $\text{FeSO}_4$  ja  $\text{H}_2\text{O}_2$  lisättiin pro-

sessiin ja sekoitettiin nopeasti. Viimeisenä jäteveden annettiin tasoittua 30 minuuttia ja laskeutuksen jälkeen aloitettiin koagulaatio. (Ma & Xia 2008, 387.)

Polyalumiini kloridi (PAC) ja ferrosulfaatti ( $\text{FeSO}_4$ ) valittiin tutkimukseen vaikuttaviksi koagulanteiksi ja koagulaation lisäaineeksi. Koe aloitettiin optimoimalla koagulanttien annostelu, jotta voitiin lyhentää selkeyttämisaikaa ja edelleen poistaa väriä ja vähentää kemiallista hapenkulutusta (COD). PAC lisättiin ensimmäisenä ja sekoitettiin, jonka jälkeen  $\text{FeSO}_4$  sekoitettiin mukaan. Ennen koagulanttien lisäämistä pH säädettiin kohdalleen. Viimeisenä liuoksen annettiin laskeutua 30 minuuttia. (Ma & Xia 2008, 387.)

Fentonin prosessissa saavutettiin 92,4 % lasku COD:ssa ja 86,4 % lasku väriaineen määrässä, kun tulokset mitattiin 30 minuutin laskeutusajan jälkeen. Olosuhteet kokeessa olivat seuraavat: pH 4,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja  $\text{FeSO}_4$  annokset olivat 50 mg/l ja 25 mg/l. Suuri osa pienistä flokeista jäi vielä leijumaan ja vaati pidemmän selkeytysajan. Koagulaatio todettiin tutkimuksessa erittäin hyödylliseksi pienentämään flokkien laskeutusaikaa. Koagulaatiossa käytettiin PAC:ia 700 mg/l 300 mg/l  $\text{FeSO}_4$  pH:n ollessa 9. Väri saavutti 100 %, COD 93,4 %, ja kiintoaineet 87,2 % poiston koagulaatioprosessissa. (Ma & Xia 2008, 390.)

#### 5.4 Biologisia puhdistusmenetelmiä

Jäteveden biologisessa puhdistuksessa veteen ei lisätä haitallisia aineita tai myrkyllisiä yhdisteitä, jonka vuoksi se on ympäristöystävällisempää kuin kemiallinen puhdistaminen. Puhdistus tapahtuu bakteerien avulla ja se voi tapahtua hapellisissa olosuhteissa, hapettomissa olosuhteissa tai näiden kahden yhdistelmässä. Bakteerit käyttävät jäteveden orgaanista ainesta ravinnokseen ja kasvattavat siten solumassaa. Bakteerit hapettavat soluhengityksellään orgaanisen aineksen hiilidioksidiksi ja vedeksi, siten bakteerit kuollessaan muuttavat jäteveden jätteet lietteeksi. (Ren, Guo, Zeng & Sun 2006, 182; Siitonen 2007, 13–14.)

Biologisessa prosessissa bakteerit ovat avainasemassa ja tarvitsevat tietyt olosuhteet selviytyäkseen ja hajottaakseen epäpuhtauksia. Jätevesi täytyykin yleensä

esikäsitellä, jotta bakteerit viihtyisivät siinä. pH:n ja lämpötilan säätö sekä hapen, typen ja fosforin määrä ovat ratkaisevia mikrobien kannalta. Kuitenkin kemiallisten lisäaineiden käyttöä pitäisi rajoittaa vain parantamaan mikrobiologisen puhdistuksen olosuhteita. (Verma & Madamwar 2003, Siitonen 2007, 13–14.)

*On tärkeää ymmärtää värin puhdistamisen biokemiallinen perusta, jotta biologinen puhdistaminen voidaan optimoida täydellisesti, joko fysiologisesti muuntelemalla tai geenitekniikan avulla.* (Pearce, Lloyd & Guthrie 2003, 193.)

Kustannukset käytettäessä biologisia puhdistusmenetelmiä ovat kohtuullisia ja teknologiakehittäminen sekä tutkimustrendit keskittyvät nykyään enemmän biologiseen puhdistukseen. Painoteollisuuden jätevedet voivat olla myös esteettinen ongelma väriainepitoisuutensa takia, eikä niitä saa päästää jätevesijärjestelmään ilman puhdistusta. (Ren ym. 2006, 182; Verma & Madamwar 2003, 615; Pearce ym. 2003, 183.)

Tässä opinnäytetyössä viitatuilla biologisen jäteveden puhdistuksen tutkimuksilla oli sama tavoite. Tavoitteena kirjallisuudesta löydetyillä tutkimuksilla oli löytää biohajottava bakteeri, joka on erittäin tehokas puhdistamaan laajan kirjon jätevesiä nykyisten puhdistusvaatimuksien tasoisesti. Biologisessa puhdistuksessa on tärkeää, että bakteeri on varmasti hyvin sopeutunut olosuhteisiin, jossa puhdistaminen tapahtuu, muuten bakteerit voivat jopa kuolla. Pearce, Lloyd ja Guthrie raportoivat 49 kirjallisuudessa käsitellystä tutkimuksesta, joissa on käytetty bakteereja värin biologiseen puhdistukseen. (Ren ym. 2006, 182; Verma & Madamwar 2003, 615; Pearce ym. 2003, 183–186.)

Pearce, Lloyd ja Guthrie (2003, 189) ovat tehneet katsauksen tutkimuksista koskien tekstiiliteollisuuden jätevesiä ja niiden värin poistoa. Tutkimukset ovat osoittaneet, että käyttöparametrit vaikuttavat biologiseen jätevedenpuhdistukseen. Ilmastuksen tason, lämpötilan, pH:n ja redox-potentiaalin täytyy olla kohdallaan, jotta päästään mahdollisimman hyvään puhdistustulokseen. Elektronin luovuttajan ja redox-välittäjän pitoisuuksien on oltava tasapainossa biomassan määrän ja jätevedessä olevan värin määrän kanssa. Bakteerin kykyä puhdistaa erityyppisiä värejä ja painojätevesiä (hapan, emäksinen, rikkipitoinen, metallinen) on testattava ensin

laboratorio-olosuhteissa, jotta voidaan tietää, minkälaisia jätevesiä milläkin menetelmällä pystytään puhdistamaan.

Happi on tärkein vaikuttava tekijä bakteerisolun kasvuun ja värin vähenemiseen. Solun kasvun vaiheessa hapella on tärkeä rooli solun fysiologisten ominaisuuksien muodostumiseen. Kuitenkin tutkimuksista voidaan päätellä, että hapetusprosessi värin poiston vaiheessa ei ole eduksi puhdistukselle. Niinpä parhaaksi puhdistuskeinoksi on osoittautunut kaksivaiheinen hapettomassa ja hapellisessa tilassa tapahtuva puhdistus. Kun on tutkittu ja testattu oikeat olosuhteet, moni bakteeriketju pystyy puhdistamaan värejä käytettäessä perättäistä hapettoman ja hapellisen tilan käsittelyä. (Pearce ym.2003, 189–190.)

Lämpötilan kasvaessa myös värin hajotus lisääntyy tiettyyn rajaan saakka. Parhaaksi vaihteluväliksi lämpötilalle on tutkimuksissa osoitettu 35–45 °C bakteerisolujen optimikasvuolosuhteista riippuen. Vahvasti emäksisissä ja alkalisissa olosuhteissa värin hajoamisen on havaittu hidastuvan. pH:n ollessa lähellä neutraalia tai lievästi emäksinen on värin hajoaminen ollut parhaimmillaan. Mitä yksinkertaisempi värin rakenne tutkimuksissa oli sitä nopeammin se hajosi. Orgaanisen elektronin luovuttajan tai vedyn hapettuminen kytketään värinpoistoprosessiin. On tärkeää määrittää fysiologinen elektronin luovuttaja jokaiseen värinpoistoprosessiin. Värinpoisto riippuu elektronin luovuttajien ja vastaanottajien redox-potentiaalista. Redox-potentiaalilla voidaan mitata, kuinka helposti värimolekyyli vastaanottaa elektroneja ja siten voidaan puhdistaa. Mitä positiivisempi redox-potentiaali on, sitä helpompi värimolekyyliä on puhdistaa. (Pearce ym. 2003, 190–193.)

#### *Aeromonas hydrophila* käsittely

*Aeromonas hydrophila* bakteeri on eristetty aktiivilietteestä tekstiiliteollisuuden jätevedenpuhdistuslaitoksella. Tavoitteena oli löytää laajavaikutteisesti värejä biohajottava bakteeri. Ren, Guo, Zeng ja Sun ovat tutkineet tämän mikro-organismien värin hajottamismahdollisuuksia ja parhaita olosuhteita. Tämän bakteerin on todettu hajottavan tekstiilien väriaineita hyvin. Trifenyyylimetaani-, atso-, ja antrakininivärien on todettu hajoavan tämän mikro-organismien vaikutuksesta.

Värin hajoamiseen sopivimmat olosuhteet tutkimuksessa olivat laajat. pH oli 5,0–10,0 välillä ja lämpötila 25–37 °C. (Ren ym. 2006, 1316.)

Trifenyylimetaanivärit puhdistuivat 10 tunnissa 90 %, pitoisuuksien ollessa 50 mg/l hapellisissa olosuhteissa. *Aeromonas hydrophila* on ensimmäinen eristetty bakteeri, joka käyttää kristallivioletta ainoana hiilen- ja energianlähteenä sen ollessa osana jätevettä. (Ren ym. 2006, 1316.)

Atso- ja antrakininivärit puhdistuvat hapettomissa olosuhteissa 36 tunnissa 85 %, pitoisuuksien ollessa 50 mg/l. Värien puhdistumista tapahtui värjäysteollisuuden ja painoteollisuuden jätevesille. Tutkimuksen perusteella *Aeromonas hydrophila* on lupaava biohajottaja myös trifenyylimetaanilla, atsoilla ja antrakininilla kontaminoituneille maille. (Ren ym. 2006, 1316 ja 1321.)

Valkolahottajasieni hajottajana

Sathiya Moorthi, Periyar Selvam, Sasikalaveni, Murugesan ja Kalaichelvan (2006, 424–425) saivat onnistuneesti hajotettua kolmea eri väriä valkolahottajasienellä. Valkolahottajasienet ovat joukko heterogeenisiä mikro-organismeja, jotka pystyvät yleisesti hajottamaan ligniiniä ja muita puun ainesosia. Tutkimuksessa käytettiin kahta eri lajia tästä sienestä. Sienien erityistä solun entsyymijärjestelmää käytettiin värien hajottamiseen. *Trametes hirsuta* ja *Pleurotus florida* molemmat hajottivat tekstiiliteollisuuden väriainejätevesiä hyvin. Nämä lahottajasienet tuottavat lakkaasi entsyymiä, joka pystyy puhdistamaan tiettyjä väriaineita.

Lakkaasi entsyymin aktiivisuutta testattiin kiinteillä ja nestemäisillä maljoilla ja rihmaston värin absorbointi kykyä tutkittiin värin osuuden ollessa 75 mg/l. Viidennenä päivänä idättämisestä havaittiin huomattavaa värin hajoamista. Sieni tarvitsee erillisen energianlähteen, ja sen vuoksi glukoosia kokeiltiin energianlähteenä 1 % ja 2 % konsentraateissa. *Pleurotus florida* kasvoi nopeimmin ja tuotti lakkaasi entsyymiä vain kolmen päivän idättämisen jälkeen olosuhteissa, joissa oli 2 % glukoosia. 2 % glukoosin huomattiinkin olevan tehokkain kasvunedistäjä. (Sathiya Moorthi ym. 2006, 424–425.)

Pasczynski ja Crawford (1995) ovat myös tutkineet painomusteita ja -värejä hajotavia sieniä. Tuolloin oli eristetty samankaltainen sieni *phanerochaete chrysosporium*. Kaikilla näillä kolmella edellä mainitulla sienellä on tunnistettu olevan parhaat kyvyt painoteollisuuden jätevesien käsittelyyn. Kuitenkin on hyvin epäodennäköistä, että jätevesiä alettaisiin puhdistaa pelkästään näiden sienien ja lakkaasi entsyymien avulla. Kaikesta huolimatta sienet puhdistavat aivan liian pienen määrän erilaisia väriaineita. (Sathiya Moorthi ym. 2006, 425–428.)

Sienet ovat mielenkiintoinen ja lupaava organismiryhmä värien hajottamiseen. Kuitenkin niiden hidaskasvuisuus, rihmaston kasvu, hapen rajoitus ja huono mallille levittyminen luovat ongelmia sienten käyttöön. (Verma & Madamwar 2003, 615.) Sienet eivät sinällään sovi painovärien puhdistukseen teollisuuden mittakaavassa, ja niiden korvaaminen hyvän hajottamiskyvyn omaavilla bakteereilla voisi tuoda selkeitä etuja puhdistukseen. Sienien kasvatus ja lakkaasi entsyymien tuotanto voi kuitenkin olla rinnakkaisena prosessina mukana jäteveden puhdistuksessa.

#### *Bacillus* sp. ja bioreaktori käsittely

Zhang, Shi ja Qian (2002, 271–272) ovat tutkimuksessaan tutkineet grampositiivisen *Bacillus* sp:n biohajotusmahdollisuuksia bioreaktorissa, joka perustuu kantajamateriaaliin liitettyihin soluihin. Tutkimuksessa käytettiin kantajamateriaalina hunajakennon mallista keraamista alustaa bakteereille. Bakteerit liitettiin kantoaineeseen adsorptiolla. Kantoaine asennettiin sylinterin muotoisen ilmastusbioreaktorin sisälle, jolloin kantoaineen pinnoille muodostui erinomainen mikroympäristö, joka taas voi nopeuttaa painomusteen hajoamista. Tämä kantomateriaali auttaa pienentämään kuplien kokoa ja määrää, nopeuttamaan hapen siirtymistä sekä tarjoaa suuren alueen solujen rikastuttamiseksi, jotta nopeutettaisiin COD:n poistoa jätevedestä. (Zhang ym. 2002, 271–275.)

Tutkimuksessa kokeiltiin muitakin kuin bioreaktorimenetelmää COD:n poistamiseksi. Typeä ja fosforia lisättiin bakteereilla rikastutettuun jäteveteen, jotta voitiin tutkia niiden vaikutusta COD:n poistotehoon. Glukoosin vaikutusta kokeiltiin myös, jotta voitiin tutkia painomusteen biohajoamista glukoosin kanssa. Edelleen kokeiltiin aktiivilietteen tehoa COD:n poistoon. Bakteereja rikastettiin ja rikastus

laitettiin bioreaktoriin. Bioreaktori poisti COD:ia nopeimmin ja korkeimmalla poistoteholla (88 %) tutkituista tavoista. Jos *Basillus* sp. kasvatetaan painomuste jätevedellä, voi puhdistusteho nousta yli 88 %. Tutkimuksessa pystyttiin varmistamaan, että bioreaktoripuhdistus voi edistää hapen siirtymistä ja COD:n poistoa jätevesistä. (Zhang ym. 2002, 275–276.)

### 5.5 Johtopäätökset jäteveden puhdistuksesta

Painoteollisuuden jätevedet sisältävät useita eri kemikaaleja ja yhdisteet ovat monimutkaisia puhdistaa. Offsetvärit ovat koostumukseltaan mineraaliöljyn (30–70 %), alkydin (0–10 %) ja hiilivetyhartsin (10–40 %) ja pigmenttien (15–25 %) seoksia. Lisäksi värit sisältävät lisäaineita, kuten naftenaatteja, pitkäkestoisia rasvahappoja ja polyeteeniä. Tensidipitoinen kostutusvesi, jota käytetään painolevyille sisältää, pH-puskurina sitruunahappo-natriumhydroksidi tai ammoniumkarbonaatti-natriumhydroksidi happamuudensäätöaineita, vedenherkisteenä arabikumia ja karboksyyliselluloosaa sekä biosidejä, joita käytetään mikrobien tappajina kostutusvedessä. Biosidit eritoten ovat erittäin haitallisia luonnon eliöille. Offset-painoväreissä käytetään yleisesti mustana nokea, keltaisena bentsidiinikeltaista, syaanina flatsyaania ja magentana litolirubiinia (Ilvessuo ym. 1989, 105). Painoteollisuuden kemikaaleilla on keskenään yksi yhdistävä tekijä: kemikaalit pystyvät absorboimaan valoa näkyvän valon alueella. Jätevesistä on tärkeintä ensin käsitellä BOD ja COD, jotta vesi voidaan laskea kunnalliseen puhdistamoon tai luontoon. Vasta sen jälkeen voidaan miettiä esteettisesti tärkeää värin puhdistusta.

Tässä opinnäytetyössä tutkituista puhdistusmenetelmistä painoteollisuuden jätevesille voisi toimia parhaiten kemiallisen/fysiologisen ja biologisen puhdistuksen yhdistelmä. Tutkituista biologisista puhdistusmenetelmistä parhaita puhdistustuloksia oli saavutettu *Aeromonas hydrophila* ketjulla. *Basillus* sp. yhdistettynä bioreaktori käsittelyyn tuotti myös hyviä tuloksia ja sillä onnistuttiin erittäin hyvin painovärijäteveden puhdistuksessa. Bioreaktoripuhdistus voisi toimia myös muiden hapellisissa olosuhteissa elävien bakteerin kanssa. On kuitenkin tutkittava käytettävien bakteerien käyttäytymistä tietyissä olosuhteissa tarkkaan, jotta se voisi käyttää jätevettä mahdollisimman paljon hyödykseen.

Valittaessa painoteollisuuden jätevesille sopivaa puhdistustekniikkaa tai puhdistustekniikoiden yhdistelmää on selvitettävä juuri tietyn jäteveden sisältö kemiallisella analyysillä. Saaduista tuloksista voidaan sitten päätellä sopivat puhdistusmenetelmät ja tehdä prosessikaaviot kuvaamaan puhdistusprosessin eri vaiheita. Sopivimmista puhdistusmenetelmistä on laskettava investoinnin tarve ja missä ajassa se maksaa itsensä takaisin, eli mihin menetelmiin on kannattavaa sijoittaa. Sopivimmat menetelmät on testattava laboratorio-olosuhteissa ja koeajoilla ennen varsinaisen puhdistuksen aloittamista.

## 6 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää painoteollisuuden ympäristöhaasteita ja erityisesti keskittyä painoteollisuuden prosessijätevesien puhdistuksen menetelmiin. Alun perin tavoitteena oli kartoittaa biologisen puhdistuksen mahdollisuuksia ja mallinnuksia PPRC Oy:lle.

Painoteollisuus elää tällä hetkellä muutoksen aikaa. Painotuotteiden vientimäärät ovat olleet laskussa, ja viestintä siirtyy yhä enemmän sähköisiin viestimiin. Ympäristökysymykset ja ympäristömyönteinen painaminen on muodostunut kilpailuvaltiksi, johon kuluttajatkin osaavat jo puuttua. Painoteollisuudella on valtavat paineet kehittää uusia entistä ympäristöystävällisempiä, kasviöljypohjaisia ja liuotinvapaita värejä ja pesuaineita sekä uuden aikakauden painotuotteita.

Painoteollisuuden jätevesien ympäristövaikutuksista tarvitaan lisää tietoa, jotta niiden kuormittavuutta voidaan arvioida tarkemmin ja puhdistusmenetelmiä kehittämään painoteollisuuden kemikaaleille ja pigmenteille sopiviksi. Tässä opinnäytetyössä ei pystytty selvittämään kaikkia mahdollisia puhdistustekniikoita.

Painovärien ympäristöystävällisyyden myötä on huomioitava, että liuottimien määrä värijätevesissä vähenee, mikä tarkoittaa liuottimien talteenoton hankaloitumista ja väkevöinnin tarvetta jätevesien puhdistukseen tulevaisuudessa. Biologinen puhdistaminen on nousussa tutkimustrendeissä ja sen mahdollisuuksia tutkitaan yhä. Kuitenkin biologisen puhdistuksen edut nousevat sen huonojen puolien yläpuolelle ja oikeanlainen, tehokas, ja taloudellinen puhdistusmenetelmä saadaan toteutettua painovärijätevesille.

Opinnäytetyöprosessi oli tämän työn kohdalla pitkä ja kivinen tie, prosessin aikana aihe muuttui ja työn aikana tuli viivytyksiä. Opinnäytetyön teossa haasteellisinta oli kuitenkin lähteiden löytäminen, kirjastossa etsittiin informaatikon kanssa tietoa useampaan kertaan lähes tuloksetta. Vaikka lähteitä löytyikin, osa lähteistä oli salaisia.

## LÄHTEET

Aktiivihiihi. 2011. Polynova Oy [viitattu 31.5.2011]. Saatavissa:

<http://www.polynova.fi/aktiivihiihi.html>

Antson, H., Hakala, I., Karjalainen, A., Koivula, K., Gyllengerg, P., Hirvikallio, H., Lahti, J., Soljamo, K., Silvo, K., Silander, S., Tikkanen S. & Villikka, J. 2008. Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT) liuottimia käyttävässä pintakäsittelyssä. Helsinki: Edita Prima Oy.

Airaksinen, O. 2009. Kohti puhtautta. Painomaailma 8/2009, 10–13.

Canonico, S., Sellman, R. & Preist, C. 2009. Reducing the Greenhouse Gas Emissions of Commercial Print with Digital Technologies. International Symposium of Sustainable System and Tecnology. [viitattu 28.5.2011]. Saatavissa:

[http://www.hp.com/hpinfo/newsroom/press\\_kits/2009/ecosolutions/reduceimpact/ReducingGreenhouseGasEmissions.pdf](http://www.hp.com/hpinfo/newsroom/press_kits/2009/ecosolutions/reduceimpact/ReducingGreenhouseGasEmissions.pdf)

EMAS-järjestelmä 2010. Suomen ympäristökeskus [viitattu 28.5.2011]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=2125>

Eskola, J. 2010a. Toimitusjohtaja. PPRC Oy. Palaveri 17.2.2010.

Eskola, J. 2010b. Toimitusjohtaja. PPRC Oy. Haastattelu 23.6.2010.

Graafinen teollisuus toimialana. 2011. Graafinen teollisuus ry [viitattu 28.3.2011].

Saatavissa:

<http://www.graafinteollisuus.fi/index.phtml?s=2#Tyvoimajayritykset>

Heiniäho, K., Lepola, A., Lommi, P., Miettinen, M., Onnila, P. & Tammivuori, R. 2008. Kierrätyslaitos teollisuuden liuoksille. Ympäristövaikutusten arviointiselostus [viitattu 28.3.2011]. Saatavissa:

<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=82217&lan=fi>

Kiema, M. 2011. Myyntipäällikkö. Ekokem Oy Ab. Puhelinhaastattelu 1.6.2011.

Kierrätyslaitos teollisuuden liuksille 2008. Ympäristövaikutusten arviointiselostus [viitattu 9.9.2010]. Saatavissa:

<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=92261&lan=fi>

Kostia, S. 2011. Vesiturva -biologisen jätevedenpuhdistuksen tehon parantaminen. Lahden ammattikorkeakoulu [viitattu 28.5.2011]. Saatavissa:

<http://www.lamk.fi/tekniikka/tutkimus/hankkeet/vesiturva.html>

Krogell, L. 2009. Graafinen teollisuus Suomessa 2009. Graafinen teollisuus ry [viitattu 28.3.2011]. Saatavissa:

[http://www.graafinteollisuus.fi/files/157/Graafinen\\_ala\\_15\\_12\\_2009\\_LYHYT.pdf](http://www.graafinteollisuus.fi/files/157/Graafinen_ala_15_12_2009_LYHYT.pdf)

Kurki, H. 1999. Ympäristöraportointi ja ekotase – terävyyttä raportointiin. Helsinki: Oy Edita Ab.

Lankinen, P. 1998. Toimialaraportti 1998. Kirjapainotoiminta. Helsinki: Kirjapaino Snellman Oy.

Lehtonen, T. 2009. Eroon viinasta. Painomaailma 8/2009, 20–24.

Lehtovuori, T. 2010. Toimitusjohtaja. Esa Lehtipaino Oy. Haastattelu 19.5.2010.

Ma, X. & Xia, H. 2009. Treatment of water-based printing ink wastewater by fenton process combined with coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 162/2009, 386 - 390.

Marzal, P., Seco, A., Cabaldón, C. & Ferrer, J. 1996. Cadmium and zinc Absorption onto Activated carbon: Influence of Temperature pH and Metal/Carbon Ratio. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 66/1996. no 3. 279–284.

Monipuolisuutta asiakkaan hyödyksi. 2011. Mediatalo ESA [Viitattu 25.3.2011].

Saatavissa:

<http://www.mediataloesa.fi/mediataloesa/>

Nors, M., Pajula, T. & Pihkola, H. 2009. Calculating the carbon footprints of a Finnish newspaper and magazine from cradle to grave. VTT tutkimus [viitattu 25.5.2011]. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/symposiums/2009/S262.pdf>

Pearce, C., Lloyd, J. & Guthrie, J. 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*, 58/2003. 179–196.

Pienimäki, T. 2010. Paperitehtaan jätevesien puhdistus sekä Tervakoski Oy:n kiintoainepäästökartoitus. Tampereen teknillinen yliopisto, Konetekniikan koulutusohjelma. Paperinjalostustekniikan diplomityö [viitattu 3.6.2011]. Saatavissa: <http://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/6628/pienimaki.pdf?sequence=3>

Pihkola, H., Nors, M., Kujanpää, M., Helin, T., Kariniemi, M., Pajula, T., Dahlbo, H. & Koskela, S. 2010. Carbon footprint and environmental impacts of print products from gradle to grave. Results from the LEADER project (part 1). VTT tutkimus [viitattu 1.6.2011]. Saatavissa:

<http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2010/T2560.pdf>

PP Recycling. 2011. PP Recycling [viitattu 26.3.2011]. Saatavissa:

<http://www.pprc.fi/>

Raivio, H. 2009. Digipainon monenlaiset ympäristönäkökohdat. *Painomaailma* 1/2009, 11–13.

Ramm-Schmidt, L. 2004. Ratkaisu teollisuuden vesiongelmiin. Suljettu kierto säästää kustannuksia ja ympäristöä. *Kemia-Kemi* 31/2004, 6B [viitattu 31.5.2011]. Saatavissa: [http://www.chemitec.fi/uploads/files/suljettu\\_kierto.pdf](http://www.chemitec.fi/uploads/files/suljettu_kierto.pdf)

Ren, S., Guo, J., Zeng, G. & Sun, G. 2006. Decolorization of triphenylmethane, azo, anthraquinone dyes by newly isolated *Aeromonas hydrophila* strain. *Applied microbiology and biotechnology*, 72/2006. 1316 - 1321.

Rissa, K. 2003. Graafisen alan ympäristöopas. 2. painos. Jyväskylä: Gummerus.

Riutta, O. 2011. Laboratoriopäällikkö. Ekokem Oy Ab. Puhelinhaastattelu 1.6.2011.

Saarelma, H. & Oittinen, P. 1988. Graafisen Tekniikan Perusteet. Hämeenlinna: Otakustantamo.

Sathiya moorthi, P., Periyar selvam, S., Sasikalaveni, A., Murugesan, K. & Kailaichelvan, P. T. 2006. *African Journal of Biotechnology* 6/2007. 424–429.

Sauri, T. 2010. Joukkoviestintämarkkinat 2009. Tilastokeskus [viitattu 28.3.2011]. Saatavissa: [http://www.stat.fi/til/jvie/2009/jvie\\_2009\\_2010-12-10\\_tie\\_002.html](http://www.stat.fi/til/jvie/2009/jvie_2009_2010-12-10_tie_002.html)

Seeling, M. 2010. Ympäristön ehdoilla. *Painomaailma* 4 / 2010, 10–13.

Siitonen, J. 2007. Paperitehtaan poistoveden otsonointi. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Teknillinen tiedekunta. Kemianteeniikan kandidityö [viitattu 28.3.2011]. Saatavissa: <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/30936/TMP.objres.761.pdf?sequence=1>

Siivinen, J. & Mahiout, A. 1999. Pintakäsittelylaitosten jätevesikuormituksen vähentäminen osa 1. Kirjallisuusselvitys. Espoo. VTT:n tiedotteita.

Tepponen, T. 1988. Painamisen perusteet. Helsinki: Valtion painatuskeskus.

Tutkittua tietoa painotuotteen ympäristövaikutuksista. 2011. Viestinnän keskusliitto [viitattu 25.5.2011]. Saatavissa: [http://www.vkl.fi/toimiala/painotuotteen\\_ymparistovaikutukset](http://www.vkl.fi/toimiala/painotuotteen_ymparistovaikutukset)

Verma, P. & Madamwar, D. 2003. Decolourization of synthetic dyes by a newly isolated strain of *Serratia marcescens*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 19/2003. 615-618.

Viluksela, P. 2008. Environmental sustainability in the Finnish printing and publishing industry. EVTEK-Ammattikorkeakoulu, Espoo [viitattu 30.3.2011]. Saatavissa: [http://www.printerra.fi/julkaisut/lis\\_pv\\_evtek.pdf](http://www.printerra.fi/julkaisut/lis_pv_evtek.pdf)

Viluksela, P., Ristimäki, S. & Spännäri T. 2007. Painoviestinnän tekniikka. Keuruu: Otavan kirjapaino Oy.

Vinnari, Eija. 2003. Kasviöljypohjaisten painovärien, pesunesteiden ja liuottimien käyttö arkkioffsetpainoissa. Tampereen teknillinen yliopisto [viitattu 25.5.2011]. Saatavissa: [http://www.tyoturva.fi/files/153/arkkioffsetpaino\\_tutkimusraportti.pdf](http://www.tyoturva.fi/files/153/arkkioffsetpaino_tutkimusraportti.pdf)

Ympäristöjärjestelmä. 2011. Suomen Standardisoimisliitto [viitattu 25.5.2011]. Saatavissa: <http://www.sfs.fi/iso14000/ymparistojarjestelma/>

Ympäristölupapäätös. 2009. Hämeen ympäristökeskus [viitattu 31.5.2011]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=105837&lan=fi>

Zhang, Y. Shi, H. & Qian, Y. 2002. Biological treatment of printing ink wastewater. *Water Science and Technology* 47/2002. no 1. 271–276.