

Hiusmateriaali jätteestä hyötykäyttöön

**Ravistelutesti hiusten sisältämien raskasmetallien liukoisuuden
määrittämiseksi XRF-menetelmällä**

LAB-ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

2022

Raisa Pajarinen

Tiivistelmä

Tekijä Pajarinen, Raisa	Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK	Valmistumisaika 2022
	Sivumäärä 62	
Työn nimi Hiusmateriaali jätteestä hyötykäyttöön Ravistelutesti hiusten sisältämien raskasmetallien liukoisuuden määrittämiseksi XRF-menetelmällä		
Tutkinto ja koulutusala Insinööri (AMK), energia- ja ympäristötekniikan koulutus		
Toimeksiantajan nimi, titteli ja organisaatio (jos opinnäytetyöllä on toimeksiantaja) Paula Nurminen, projektisuunnittelija, LAB-ammattikorkeakoulu / Hiukka 2.0 -hanke		
Tiivistelmä Selvitystyön tavoitteena oli tutkia, voiko hiusmateriaalia hyödyntää sen sijaan, että se lajiteltaisiin sekajätteenä. Hiuksella on ominaisuuksia, joiden vuoksi se soveltuu hyvin muun muassa öljyntorjuntaan, hulevesien suodattamiseen tai viherrakentamiseen. Hiuksia voi käyttää jopa lannoitteena. Suomen lainsäädäntö kuitenkin kontrolloi maaperään levitettävien aineiden ominaisuuksia muun muassa raskasmetallien osalta, joiden määrää tai laatua hiuksissa ei ole juurikaan tutkittu edes maailmanlaajuisesti. Selvitystyössä kehitettiin menetelmää hiusten sisältämien raskasmetallien mittaamiseksi luotettavasti. Raskasmetalleja tutkittiin röntgenfluoresenssi- eli XRF-analysointia käyttämällä, jolla saatiin suuntaa antavia tuloksia. Lainsäädännön vaatimusten mukaan käytettiin soveltaen standardia SFS-EN 12457-2, joka opastaa 24 tunnin mittaisen yksivaiheisen ravistelutestin tekemiseen. Ravistelutestistä saadusta suodoksesta mitattiin raskasmetallit. Tuloksia verrattiin lainsäädännön raja-arvoihin. Tulokset viittaavat siihen, että hiuksista liukenee ravistelutestin suodokseen useita raskasmetalleja. Joidenkin alkuaineiden pitoisuudet alittavat selvästi lainsäädännön raja-arvot, mutta toisten osalta vaadittaisiin tarkempaa tutkimusta. Lisäksi XRF-analysointia soveltuvuutta hiusmateriaalin mittaamiseen tulisi tarkastella vertaamalla muihin raskasmetallien mittaamiseen soveltuviin menetelmiin.		
Asiasanat hiusmateriaali, jäte, hyötykäyttö, ravistelutesti, raskasmetallit, standardi		

Abstract

Author Pajarinen, Raisa	Type of Publication Thesis, UAS	Published 2022
	Number of Pages 62	
Title of Publication Hair material from waste to utilization Batch test to determine the leaching of heavy metals from hair using XRF method		
Degree and field of study Bachelor of Engineering, Energy and Environmental Engineering		
Name, title and organisation of the client (if the thesis work is commissioned by another party) Paula Nurminen, project coordinator, LAB University of Applied Sciences / Hiukka 2.0 project		
Abstract The purpose of this study was to investigate whether human hair can be utilized instead of sorting it as mixed waste. Hair material has properties due to which it is well suited for preventing oil spills, filtering storm waters, and landscaping. Hair can even be used as fertilizer. Finnish legislation, however, controls the properties of substances applied to the soil, including heavy metals. Because little research had been done even globally on the quantity or quality of heavy metals contained in hair, it was decided to develop a method to reliably measure the heavy metal content of hair. The research was done using an X-Ray Fluorescence (XRF) analyzer that gave directive results. According to the requirements of the legislation, the standard SFS-EN 12457-2 was imitated, which guides the one stage batch test with an agitation of 24 hours. Heavy metals were measured from the eluate obtained from the batch test. The results were compared to the limit values of the legislation. The results suggest that several heavy metals dissolve from the hair into the eluate of the batch test. The concentrations of some elements are clearly below the limit values of the legislation, but more detailed research would be required for others. In addition, the suitability of the XRF analyzer for measuring hair material should be examined by comparing it to other methods used to measure heavy metal concentrations.		
Keywords human hair, waste, circular economy, batch test, heavy metals, standard		

Sisällys

1	Johdanto.....	1
2	Hiusten hyötykäyttöön liittyvä lainsäädäntö Suomessa	2
2.1	Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017	2
2.1.1	Jättemateriaalin edustava näytteenotto.....	3
2.1.2	Standardit SFS-EN 12457-2 ja SFS-EN 12457-3.....	4
2.2	Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007	5
2.3	Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11	5
2.4	Jätelaki 646/2011	9
2.5	Lannoitevalmistelaki 539/2006.....	11
2.6	Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta 1033/14/2012	12
2.7	Ympäristönsuojelulaki 527/2014	13
3	Hyötykäyttöön soveltuvia luonnonkuituja	15
3.1	Lampaanvilla	15
3.2	Koirankarvat	16
3.3	Hiukset	16
4	Hiukset materiaalina	18
4.1	Rakenne ja kemiallinen koostumus.....	18
4.2	Hiusten käsittelyssä käytettäviä aineita.....	18
4.2.1	Kasvivärit.....	18
4.2.2	Kestovärit	19
4.2.3	Vaalennus- ja permanenttiaineet	19
5	XRF-analysaattorin ja sen lisälaitteen toimintaperiaatteet	20
5.1	XRF-analysaattori	20
5.2	3AWater Oy:n Multimetal Water Analysis System.....	20
6	Hiusnäytteiden esikäsittelyn menetelmäkehitys	22
7	Hiusnäytteiden ravistelutestauksen menetelmäkehitys	25
7.1	Ravistelumenetelmän testaus.....	25
7.2	Kuiva-ainepitoisuus- ja kosteuspitoisuussuhteiden määrittäminen	27
7.3	Kaksivaiheinen ravistelutesti.....	30
7.4	Yksivaiheinen ravistelutesti.....	33
8	Raskasmetallipitoisuuksien mittaukset.....	36
8.1	XRF-analysaattorin kalibrointi neste- ja hiusnäytteille	36

8.1.1	Näytekupikalvojen testaus	36
8.1.2	Hiusten kaltaisten materiaalien testaus.....	37
8.1.3	Kalibrointi hiusten kokonais- ja liukoisuuspitoisuuksien mittaamiseen.....	40
8.1.4	XRF-analysaattorin toiminnantestaus testisarjalla.....	42
8.2	Kokonaiset hiukset.....	43
8.3	Murskatut hiukset.....	47
8.4	Hiusten esikäsittely erilaisilla leikkausmenetelmillä	49
8.5	Ravistelutestin suodokset	51
9	Yhteenveto	58
	Lähteet	60

1 Johdanto

Tämän selvitystyön tavoitteena oli tutkia hiusmateriaalin sisältämien raskasmetallien määrää ja laatua hiusten hyötykäyttökelpoisuuden selvittämiseksi. Selvitystyön toimeksiantajana oli LAB-ammattikorkeakoulun Hiukka 2.0 -hanke, jolla taas oli yhteistyökumppanina parturi-kampaamoalan yrittäjä Miila Hyökki. Hanke pyrki edistämään hiusten ja koirankarvan hyötykäyttöä huovuttamalla niistä hiuskuitumattoa, joka suunniteltiin käytettäväksi öljyntorjuntaan, hulevesien suodattamiseen, viherrakentamiseen tai jopa lannoitteena. Huolena oli, että hiukset saattaisivat ylittää raskasmetallien osalta tietyt lainsäädännössä määritetyt raja-arvot.

Hiusten sisältämien raskasmetallien määrää tai laatua ei ole juurikaan tutkittu edes maailmanlaajuisesti eikä varsinkaan Suomessa, jossa hiusmateriaalia eivät yrittäjä Miila Hyökin lisäksi juuri muut olleet ajatelleet edes hyödyntää sen sijaan, että se heitettäisiin sekajätteeseen ja vietäisiin käsiteltäväksi jätteenpolttolaitokseen. Maaperässä käytettäviä materiaaleja ja niiden haitallisia aineita kontrolloi muun muassa valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (843/2017) eli MARA-asetus. Vaikka hius ei ole toistaiseksi kyseisen asetuksen soveltamisalaan kuuluva jäte, asetusta päätettiin hyödyntää tässä selvitystyössä, sillä asetuksen tavoitteena on edistää tiettyjen jätteiden hyötykäyttömahdollisuuksia. MARA-asetuksessa raja-arvot oli ilmoitettu haitallisten aineiden liukoisuuksina, joten hiusmateriaalista liukenevat raskasmetallit määritettiin mukailemalla lainsäädännön hyväksymää standardia SFS-EN 12457-2, joka on laadunvarmistukseen käytettävä yksivaiheinen ravistelutesti.

Raskasmetallien mittaamiseen yksivaiheisesta ravistelutestistä saadusta suodoksesta ja hiusmateriaalista käytettiin kenttämallista XRF-analysaattoria. Tällä menetelmällä saatiin suuntaa antavia tuloksia, joita verrattiin MARA-asetuksen raja-arvojen lisäksi valtioneuvoston asetuksen maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007) eli PIMA-asetuksen sekä maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista (24/11) raja-arvoihin. Selvitystyötä tehtäessä oli saatu muokattua virallista lainsäädännön tulkintaa koirankarvojen osalta, joten tulevaisuudessa hiusmateriaalikin saattaa olla lainsäädännössä huomioitu materiaali, jolloin sen hyötykäyttö helpottuu ja laajenee.

2 Hiusten hyötykäyttöön liittyvä lainsäädäntö Suomessa

2.1 Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017

Valtioneuvosto on säätänyt ympäristönsuojelulain (527/2014) 10 §:n, 32 §:n 2 momentin ja 117 §:n sekä jätelain (646/2011) 14 §:n ja 15 §:n nojalla asetuksen eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa. Asetus määrittelee edellytykset, joiden täytyessä asetuksessa tarkoitettujen jätteiden käyttöön maarakentamisessa ei tarvita ympäristönsuojelulain (527/2014) mukaista ympäristölupaa, jolloin jätteitä saadaan hyödynnettyä tehokkaammin. (Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017.) Kyseistä asetusta kutsutaan myös MARA-asetukseksi (Ympäristöhallinto 2021). Hiukset määritellään jätteeksi, joten MARA-asetuksesta löytyviä ohjeita voitiin käyttää hiusten hyötykäyttökelpoisuuden määrittämiseksi.

MARA-asetusta ei sovelleta alueella, joka on tarkoitettu asumiseen, lasten leikkipaikaksi, luonnonsuojelutarkoitukseen tai ravintokasvien viljelyyn eikä sisämaan tulvavaara-alueella (Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017). Tämän vuoksi selvitystyössä täytyi tarkastella lisäksi maa- ja metsätalousministeriön asetusta lannoitevalmisteista (24/11), mikäli hiusmateriaalia suunniteltiin käytettävän hyötykasviviljelyssä ravintokasvien viljelyyn tarkoitetulla alueella.

Valtioneuvoston asetuksen eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (843/2017) mukaan jäte, jota hyödynnetään asetuksen nojalla, täytyy olla karakterisoitu siten, että sen koostumus ja ominaisuudet tunnetaan. Asetus (843/2017, Liite 3) ohjaa käyttämään haitallisten aineiden liukoisuuksien määrittämisessä standardin CEN/TS 14405 mukaista läpivirtaustestiä, standardin SFS-EN 12457-3 mukaista kaksivaiheista ravistelutestiä tai vastaavaa menetelmää. Selvitystyötä tehtäessä hiusten hyötykäyttökelpoisuuden määrittäminen aloitettiin käyttämällä standardin SFS-EN 12457-3 mukaista kaksivaiheista ravistelutestiä, joka vaihdettiin menetelmän kehittyessä standardin SFS-EN 12457-2 mukaiseen yksivaiheiseen ravistelutestiin.

Lisäksi valtioneuvoston asetuksen eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (843/2017, Liite 3) mukaan näytteenoton suunnittelussa ja toteutuksessa sovelletaan jätteiden karakterisointia koskevan standardin SFS-EN 14899 ja Euroopan standardoimisjärjestön teknisten raporttien periaatteita sekä maarakentamistoimialan omia standardeja.

2.1.1 Jättemateriaalin edustava näytteenotto

Valtioneuvoston asetuksen eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (843/2017, Liite 3) mukaan näytteenoton suunnitteluun ja toteutukseen saa ohjeita jätteiden karakterisointia koskevasta standardista SFS-EN 14899, Euroopan standardoimisjärjestön teknisten raporttien periaatteista ja maarakentamistoimialan omista standardeista. Osanäytteistä, joiden kokoa voi pienentää jätettä murskaamalla tai jauhamalla, muodostetaan edustavia kokoomanäytteitä, joista jätteen ympäristökelpoisuus tutkitaan.

Standardin SFS-EN 14899 mukaan näytteenottosuunnitelmaan kirjataan perusasiat, joista tärkeimpiä ovat osapuolet, testausaso, testattavien aineosien määrittelemineen, taustatiedot materiaalista, työsuojelu, näytteenottoon sovellettavan lähestymistavan valinta ja näytteenottomenetelmän määrittely. Vaikka näytteenottosuunnitelmassa määritellään, kuinka testausohjelman päämäärät voidaan saavuttaa tämältyyppistä materiaalia tutkittaessa ja kyseisessä tilanteessa, näitä päämääriä ei kuitenkaan yleensä esitetä näytteenottosuunnitelmassa, sillä näytteenottajan kannalta merkityksellisempää on saada tarkat käytännön ohjeet. Näytteenottosuunnitelmaa tehtäessä huomioidaan myös, että testausohjelman muista päävaiheista peräisin olevat vaatimukset täytyvät ja toteutus on suunniteltu yhteistyössä eri osapuolten kanssa. Lisäksi suunnitelmaan kirjataan kaikki varotoimet näytteenottajan turvallisuuden takaamiseksi.

Ennen näytteenoton aloittamista näytteenottaja tarkistaa näytteenottosuunnitelman perusasiat, laatii silmämääräinen kuvauksen materiaalista ja vertaa sitä näytteenottosuunnitelman tietoihin. Näytteenottaja kirjaa näytteenoton kohteena olevan materiaalin sijainnin ja tilanteen käyttäen hyödyksi esimerkiksi valokuvia. Näytteenottajan täytyy tietää, millaisia muutoksia suunnitelmaan voi tehdä niin, ettei niillä ole vaikutusta testausohjelmaan. Eteen voi nimittäin tulla tilanteita, joissa näytteenottosuunnitelmaan täytyy tehdä muutoksia, jotta näytteenotto on ylipäätään mahdollista tehdä. Näyte siirretään säilytystä varten sopivaan näyteastiaan joko heti näytteen ottamisen jälkeen tai sen jälkeen, kun näyte on jaettu kentällä tarvittavalla tavalla. Näytteenoton jälkeen näytteenottaja laatii näytteenottopöytäkirjan ja täyttää alkuperän seurantalomake. Lopuksi näytteet toimitetaan testauslaboratorioon, jonka osoite on ilmoitettu näytteenottosuunnitelmassa alkuperän seurantalomakkeineen ja näytteenottopöytäkirjakopioineen. (SFS-EN 14899 2006.)

Yrittäjä Miila Hyökki (Hiukka Hyvä) kumppaneineen oli kerännyt hiusmateriaalia parturikampaamoista ympäri Suomea jo valmiiksi varastoonsa, josta LAB-ammattikorkeakoulun laboratorioon toimitettiin näytteitä paperikasseissa. Hiusten keräämisen, kuljetuksen ja varastoinnin aikana kokeman kontaminaation ajateltiin vastaavan todellisuutta, eikä hiusten käsittelyä säännelty erikseen tässä vaiheessa. Vasta kun näytteitä otettiin paperikasseista

ja käsiteltiin laboratoriossa, erityisesti raskasmetallikontaminaatiota pyrittiin välttämään käyttämällä näytteiden käsittelyyn ja säilytykseen esimerkiksi läpinäkyviä LD-PE-pusseja ja muovilaseja, kertakäyttökäsineitä sekä hiilliteräksisiä leikkausvälineitä.

Näytteen edustavuus huomioitiin, kun hiusmateriaalia punnittiin ravistelutestissä käytettäviin pulloihin ja tiivistettiin näytekuppeihin. Hiusmateriaalista tehtiin pulloihin ja kuppeihin kokoomanäytteet ottamalla murskatusta hiusmateriaalista osanäytteitä tasaisesti joka puolelta.

2.1.2 Standardit SFS-EN 12457-2 ja SFS-EN 12457-3

Suomen Standardisoimisliiton standardi SFS-EN 12457-2 on nimeltään ”Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 2: Yksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 10 l/kg jätteen raekoon ollessa alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa)”. Standardi sisältää myös eurooppalaisen standardin EN 12457-2:2002 ”Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)” englanninkielisen tekstin. Tämä eurooppalainen standardi on vahvistettu suomalaiseksi kansalliseksi standardiksi.

Kun jätteitä uudelleen käytetään tai loppusijoitetaan, ne voivat aiheuttaa haittaa ympäristölle. Liukenevia aineita vapautuu kiinteistä aineista pääasiallisesti vesikontaktin kautta. Liukenemistapahtuma on monimutkainen, joten standardin mukaisesti tehdyt testit ovat yksinkertaistettuja. (SFS-EN 12457-2 2002.)

Kyseisen standardin testi on laadunvalvontatesti, joka pyrkii määrittämään, vastaako materiaali tiettyjä viitearvoja. Standardin avulla on tarkoitus tutkia pääosin epäorgaanisten aineiden liukenemista. Tärkeässä osassa on rakeisten jätteiden ja lietteiden liukoisuuden määrittäminen nesteen ja kiinteän aineen suhteella 2 l/kg kuiva-ainetta testin ensimmäisessä vaiheessa ja 8 l/kg kuiva-ainetta testin toisessa vaiheessa. Jätteet, joiden raekoko on alle 4 mm valmiiksi tai pienentämisen jälkeen, sopivat testattavaksi tällä menetelmällä. (SFS-EN 12457-2 2002.) Raekoon vaatimusten vuoksi selvitystyötä varten tutkittavat hiukset oli lyhennettävä alle neljän millimetrin pituisiksi.

Suomen Standardisoimisliiton standardi SFS-EN 12457-3 taas on nimeltään ”Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 l/kg ja 8 l/kg materiaaleille, joiden kiintoaineksen osuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa)”. Standardi sisältää eurooppalaisen standardin EN

12457-3:2002 "Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)" englanninkielisen tekstin. Myös tämä eurooppalainen standardi on vahvistettu suomalaiseksi kansalliseksi standardiksi.

2.2 Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007

Valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007) mainitaan, että maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnin täytyy perustua arvioon maaperässä olevien haitallisten aineiden aiheuttamasta vaarasta tai haitasta ympäristölle ja terveydelle. Muun muassa haitallisten aineiden pitoisuudet, kokonaismäärät, ominaisuudet, sijainti ja taustapitoisuudet maaperässä huomioidaan arviointia tehtäessä.

Maaperän pilaantuneisuus ja puhdistustarve täytyy huomioida, jos jonkin haitallisen aineen pitoisuus ylittää kynnsarvon. Mikäli alue ei ole käytössä teollisuus-, varasto- tai liikennealueena vaan esimerkiksi asuinalueena, maaperä katsotaan pilaantuneeksi, jos alempi ohjearvo ylittyy paitsi, jos kohdekohtainen riskinarviointi osoittaa toisin. (Ympäristöministeriö 2007, 11.) Teollisuus-, varasto- tai liikennealueena toimiva alue tulkitaan pilaantuneeksi, mikäli ylempi ohjearvo ylittyy paitsi, jos kohdekohtainen riskinarviointi osoittaa toisin (Ympäristöministeriö 2007, 13). Maaperän haitallisten aineiden kynns- ja ohjearvot löytyvät kyseisen asetuksen (214/2007) liitteestä. Metalleista ja puolimetalleista kynns- ja ohjearvoissa huomioidaan antimoni, arseeni, elohopea, kadmium, koboltti, kromi, kupari, lyijy, nikkeli, sinkki ja vanadiini (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007, Liite).

2.3 Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11

Tampio ym. (2018) ovat tehneet Luonnonvarakeskuksen (Luke) oppaan kierrätyslannoitevalmisteiden tuottajille. Tampio ym. (2018, 12) mainitsevat, että tuotteiden turvallisuuden takaamiseksi jäteperäiset materiaalit täytyy käsitellä esimerkiksi hygienisoimalla ja stabiloimalla. Materiaali kuumennetaan lainsäädännön vaatimalla tavalla hygienisointiprosessissa (Tampio ym. 2018, 15).

Vesi saadaan poistumaan biomassasta kuivauksen aikana kuumentamalla. Massan käsiteltävyys, hygienia ja kuljetettavuus paranevat kuivauksessa, ja kuivausta voi seurata esimerkiksi poltto tai pyrolyysi. Kuivauksen jälkeen tuotteesta voi valmistaa rakeita tai

pellettejä. Kuivatun materiaalin kuiva-ainepitoisuus voidaan saada prosessista riippuen nousemaan jopa sataan prosenttiin. Prosessin aikana haihtuvan typen määrää voi vähentää laskemalla pH:ta. Kuivauskaasuista voi ottaa myös haihtuneen typen talteen. Kuivattu materiaali sisältää yhä fosforia, mutta kasvit eivät voi käyttää sitä enää yhtä hyvin hyödyksi lämpötilan nousun takia. (Tampio ym. 2018, 19–20.)

Orgaanisten lannoitevalmisteiden ravinnepitoisuuksissa varsinkin liukaisen typen osalta on suurta vaihtelua, mikä johtuu raaka-aineista ja käsittelyprosesseista. Liukoista typpeä ovat ammonium- ja nitraattityppi sekä pieniin orgaanisiin typpiyhdisteisiin kiinnittynyt typpi. Orgaanista typpeä muuttuu ammonium-muotoon mädätysprosessissa. Orgaaninen typpi haihtuu herkästi käsittelyn, varastoinnin ja levityksen yhteydessä, mutta on kasveille helposti käyttökelpoista ja hyvää lannoitetta. Nopea multaus ja sijoituslannoitus estävät haihtumista. Orgaaniseen ainekseen sitoutunut typpi vapautuu hitaammin, mutta liukoinen typpi vaikuttaa vain levitysvuonna. Kierrätysravinteet ovat lannoitteina suurimmaksi osaksi fosforin lähteitä. (Tampio ym. 2018, 31.)

Maataloudessa käytettävistä kierrätyslannoitevalmisteista suurin osa on orgaanisia lannoitteita ja maanparannusaineita. Maan rakenne ja vedenpidätyskyky paranevat, kun maahan lisätään orgaanista ainesta eli hiiltä. Tästä hyötyvät myös maan pieneliöt. Komposti- ja mädätetuotteissa, jotka on jalostettu biojätteiden tai jätevesilietteiden kaltaisista orgaanisista jättemateriaaleista, kuiva-aineesta jopa yli puolet voi olla orgaanista ainesta. (Tampio ym. 2018, 33.)

Maaperäeläimistä suurin osa hienontaa kuollutta orgaanista materiaalia ja lisää siten mikrobeille altista pinta-alaa. Orgaaninen materiaali ja kivennäisaines päätyy lierojen syötäväksi. Lierot taas ulostavat murusia, joiden hajottamista mikrobieliöt jatkavat. Orgaaniset lannoitevalmisteet siis parantavat maan rakennetta vilkastuttamalla maan mikrobitoimintaa ja lisäämällä humuksen määrää. Kierrätyslannoitevalmisteiden maanparannusvaikutus jää kuitenkin vähäiseksi, koska kuivien lannoitevalmisteiden levitysmääriä rajoittavat suuri fosforipitoisuus ja mahdolliset raskasmetallit sekä nestemäisissä lannoitteissa liukoinen typpi. Liukoista fosforia saa kasveille antaa korkeintaan 325 kg/ha maatalouskäytössä tai 560 kg/ha puutarhataloudessa enintään viiden vuoden käyttöjaksona annettuna. (Tampio ym. 2018, 34, 66.)

Kansallinen ja EU-lainsäädäntö turvaa kasvintuotantoa, elintarvikkeiden laatua ja ympäristön tilaa säätelemällä lannoitevalmisteita ja edistämällä turvallisten ja laadukkaiden lannoitevalmisteiden tarjontaa ja sivutuotteiden hyötykäyttöä. EU-tason lainsäädäntöä lannoitevalmisteita koskien ovat REACH-asetus ja Euroopan parlamentin ja neuvoston

sivutuoteasetus EY 1069/2009, joka on Suomessa toimeenpantu lailla eläimistä saatavista sivutuotteista 517/2015. (Tampio ym. 2018, 36.)

Mikäli hiuksista valmistettua tuotetta käytetään lannoitevalmisteena Suomessa, tulee huomioida maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista (24/11). Kyseinen asetus rajoittaa muutamien aineiden kokonaispitoisuuksien enimmäismääriä muun muassa seuraavasti:

- Kadmiumia saa olla enintään 1,5 milligrammaa kilogrammassa kuiva-ainetta. Lannoitteessa, jonka fosforipitoisuus on vähintään 2,2 prosenttia, saa olla enintään 50 milligrammaa kadmiumia fosforikilogrammaa kohden.
- Lannoitevalmisteessa saa arseenin kokonaispitoisuus olla enintään 25 milligrammaa arseenia kilogrammassa kuiva-ainetta.
- Seleenä saa olla enintään 20 milligrammaa kuiva-ainekilogrammaa kohden.

Mikäli lannoitevalmisteita käytetään maa- ja puutarhataloudessa, tulee noudattaa maataloudesta peräisin olevien nitraattien vesiin pääsyn rajoittamisesta annetussa valtioneuvoston asetuksessa (931/2000) lannoitevalmisteiden käytölle asetettuja vaatimuksia, jotka koskevat lähinnä lannan käyttöä lannoitteena ja typen määrää. Lisäksi analysoidun vesi- tai ammoniumsitraattiliukoisen fosforin määrä saa olla korkeintaan 400 kilogrammaa hehtaarille maataloudessa ja 600 kilogrammaa hehtaarille puutarhataloudessa enintään viiden vuoden käyttöjaksona annettuna. (Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11.)

Maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista (24/11) mukaan maanparannusaineet ovat lannoitevalmisteita, jotka edistävät kasvien kasvua vaikuttamalla maaperän kemiallisiin, fysikaalisiin tai biologisiin ominaisuuksiin. Lisäksi pää- ja sivuravinteiden määrä maanparannusaineissa voi olla merkittävä. Maanparannusaineita voi käyttää pellolla ja puutarhassa, maisemoinnissa, eroosion estossa sekä viheralueiden hoidossa ja rakentamisessa, jollei tyyppinimiryhmäkohtaisesti toisin säädetä. Asetuksessa määritellään myös, että maan rakennetta parantavat aineet ovat niukkaravinteisia orgaanisia tai epäorgaanisia luonnon materiaaleista teknisesti käsittelemällä valmistettuja maanparannusaineita. Niihin on voitu myös lisätä lannoitteita.

Maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista (24/11) mukaan orgaanisia lannoitteita ovat eläin- tai kasviperäiset tai mikrobiperäiset orgaaniset aineet tai valmisteet. Orgaanisten lannoitteiden tuoteselosteissa täytyy ilmoittaa valmistukseen käytetyt raaka-aineet sekä kaikki lisätyt aineet. Orgaanisia lannoitteita voi myös käyttää pellolla,

puutarhassa, maisemoinnissa sekä viheralueiden hoidossa ja rakentamisessa, jollei tyyppinimiryhmäkohtaisesti toisin säädetä.

Jos muuta ei ole mainittu, kaikkia lannoitevalmisteita koskevat vaatimukset haitallisista aineista (Taulukko 1). Nämä raja-arvot eivät kuitenkaan koske maanparannusaineita, kasvu-alustoja tai muita lannoitevalmisteita eikä sellaisina käytettäviä sivutuotteita, joita käytetään esimerkiksi kaatopaikkojen tai suljettujen teollisuusalueiden ja lentokenttien maisemoinnissa. (Maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista 24/11.) Kenttäkäyttöön tarkoitettulla XRF-analysaattorilla saatiin suuntaa antavia raskasmetallien kokonaispitoisuuksia, jotka eivät ole suoraan verrattavissa kuningasvesi-märkäpoltton menetelmällä saatuihin kokonaispitoisuuksiin.

Alkuaine	Enimmäispitoisuus mg/kg kuiva- ainetta	Metsätaloudessa käytet- tävässä tuhkalannoitteissa tai niiden raaka-aineena käytettävässä tuhassa enimmäispitoisuus mg/kg ka.
Arseeni (As)	25	40
Elohopea (Hg) ¹⁾	1,0	1,0
Kadmium (Cd)	1,5 ²⁾	25
Kromi (Cr)	300 ³⁾	300
Kupari (Cu)	600 ⁴⁾	700
Lyijy (Pb)	100	150
Nikkeli (Ni)	100	150
Sinkki (Zn)	1500 ⁴⁾	4500 ⁴⁾

¹⁾ Elohopean määrittäminen EPA 743-menetelmällä

²⁾ 2,5 mg Cd/kg ka maa- ja puutarhataloudessa sekä viherrakentamisessa ja maisemoinnissa käytettävässä tuhkalannoitteissa tai niiden raaka-aineena käytettävässä tuhassa

³⁾ Sellaisenaan kalkitusaineena käytettävälle sivutuotteelle teräskuona (tyyppinimi 2A2/3) määritetään kromi liukoisena kuuden arvoisena kromina (Cr 6+). Raja-arvo liukoiselle kuuden arvoiselle kromille on 2,0 mg/kg kuiva-ainetta.

⁴⁾ Enimmäispitoisuuden ylitys lannoitevalmisteissa voidaan sallia, kun maaperäanalyyysin perusteella on todettu puutetta kuparista tai sinkistä. Metsätaloudessa enimmäispitoisuuden ylitys lannoitevalmisteena käytettävässä sivutuotteessa on sallittu ainoastaan sinkkiä suometsissä käytettäessä, silloin kun sinkin puute on kasvustosta todettu joko maaperä-, lehti- tai neulasanalyyysillä. Tällöin maksimimäärä sinkkiä lannoitevalmisteena käytettävässä sivutuotteessa saa olla enintään 6000 mg Zn/kg ka.

Taulukko 1. Lannoitevalmisteita koskevia haitallisten aineiden raja-arvoja (Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11)

Maa- ja metsätalousministeriön asetukseen lannoitevalmisteista (24/11) voi tulla muutoksia, kun kansallinen lannoitevalmisteasetus muutetaan vastaamaan uutta EU-lannoitevalmisteasetusta (1009/2019), jota on sovellettu 16.7.2022 alkaen. Uuden asetuksen myötä EU:n lainsäädäntö koskee epäorgaanisten lannoitteiden ja joidenkin kalkitusaineiden lisäksi nyt myös orgaanisia lannoitteita, orgaanisia kivennäislannoitteita, kalkitusaineita,

maanparannusaineita, kasvualustoja, inhibiittoreita, kasvibiostimulantteja sekä lannoitevalmisteiden mekaanisia seoksia. EU:n uudessa asetuksessa on muun muassa enimmäisraja-arvo fosforilannoitteiden kadmiumpitoisuudelle. Kadmiumia saa olla enintään 60 milligrammaa fosforipentoksidikiloa kohden. Suomella ja Ruotsilla on ollut alhaisemmat raja-arvot kadmiumin suhteen, joita noudatetaan, kunnes Euroopan unionissa sovelletaan yhdenmukaista raja-arvoa, joka on samalla tai alhaisemmalla tasolla. (Maa- ja metsätalousministeriö 2019.)

Uusimman EU-lannoitevalmisteasetuksen (1009/2019, Liite I, II osa) mukaan orgaanisessa lannoitteessa esiintyvien haitallisten aineiden pitoisuuksien täytyy olla alle seuraavien raja-arvojen:

- kadmium, 1,5 mg/kg kuiva-ainetta
- kuudenarvoinen kromi, 2 mg/kg kuiva-ainetta
- elohopea, 1 mg/kg kuiva-ainetta
- nikkeli, 50 mg/kg kuiva-ainetta
- lyijy, 120 mg/kg kuiva-ainetta
- epäorgaaninen arseeni, 40 mg/kg kuiva-ainetta
- kupari, 300 mg/kg kuiva-ainetta
- sinkki, 800 mg/kg kuiva-ainetta.

Kun kyseessä on orgaaninen maanparannusaine, materiaalissa esiintyvien haitallisten aineiden pitoisuuksien täytyy olla alle seuraavien raja-arvojen (EU-lannoitevalmisteasetus 1009/2019, Liite I, II osa):

- kadmium, 2 mg/kg kuiva-ainetta
- kuudenarvoinen kromi, 2 mg/kg kuiva-ainetta
- elohopea, 1 mg/kg kuiva-ainetta
- nikkeli, 50 mg/kg kuiva-ainetta
- lyijy, 120 mg/kg kuiva-ainetta
- epäorgaaninen arseeni, 40 mg/kg kuiva-ainetta.
- kupari, 300 mg/kg kuiva-ainetta
- sinkki, 800 mg/kg kuiva-ainetta.

2.4 Jätelaki 646/2011

Jätelain (646/2011, 1 §) tarkoituksena on kiertotalouden ja luonnonvarojen käytön kestävyys edistäminen, jätteen määrän ja haitallisuuden vähentäminen, jätteistä ja jätehuollosta aiheutuvan vaaran ja terveys- ja ympäristöhaittojen ehkäiseminen, toimivan

jätehuollon varmistaminen sekä roskaantumisen ehkäiseminen. Jätelaki (646/2011, 2 §) sovelletaan muun muassa jätteen ja jätehuollon lisäksi roskaantumiseen ja tuotteisiin tai toimintaan, joista syntyy jätettä. Hiusten hyötykäytön voidaan ajatella sisältyvän kyseiseen lakiin.

Aine tai esine, jonka sen haltija on poistanut tai aikoo poistaa käytöstä, on jätettä (Jätelaki 646/2011, 5 §). Sen sijaan aine tai esine on sivutuote, jos se syntyy tuotantoprosessissa, jonka tarkoituksena on valmistaa jotain muuta kuin kyseistä ainetta tai esinettä. Lisäksi täytyy olla varmaa, että sivutuotteeksi luokiteltavilla aineilla ja esineillä on jatkokäyttöä. Niitä voidaan käyttää käsittelemättä tai tavanomaisen teollisen käytännön mukaisesti muunnettuna. Sivutuotteiksi luokiteltavien aineiden ja esineiden on synnyttävä tuotantoprosessin olennaisena osana ja täytettävä ympäristön- ja terveydensuojelulliset vaatimukset. (Jätelaki 646/2011, 5 a §.)

Etusijajärjestys tarkoittaa, että ensisijaisesti täytyy vähentää syntyvän jätteen määrää ja haitallisuutta. Jos jätettä syntyy, jätteen haltijan täytyy valmistella jäte uudelleenkäyttöä varten tai kierrättää se. Jätteen haltijan täytyy hyödyntää jäte esimerkiksi energianlähteenä, jos kierrätys ei ole mahdollista. Jäte on loppukäsiteltävä, jos hyödyntäminen ei ole mahdollista. Lain tarkoituksen kannalta parhaan tuloksen saavuttamiseen pyritään ottamalla etusijajärjestyksen noudattamisessa huomioon tuotteen ja jätteen vaikutukset sen elinkaaren aikana, varovaisuus- ja huolellisuusperiaate ympäristönsuojelussa sekä toiminnanharjoittajan tekniset ja taloudelliset edellytykset. (Jätelaki 646/2011, 8 §.)

Kierrätetty tai muuten hyödynnetty jäte ei ole enää jätettä, jos sitä on määrä käyttää erityisiin tarkoituksiin, sillä on kysyntää tai markkinat ja se täyttää käyttötarkoituksensa mukaiset tekniset vaatimukset. Lisäksi sen on oltava vastaaviin tuotteisiin sovellettavien säännösten ja standardien mukainen, eikä sen käyttö kokonaisuutena arvioiden saa olla terveydelle tai ympäristölle haitallista. Ympäristölupaviranomainen voi tapauskohtaisesti päättää jätteeksi luokittelun päättymisestä. Päätöksenteossa täytyy ympäristönsuojelulain noudattamisen lisäksi ottaa huomioon, ylittyvätkö materiaalia koskevat epäpuhtauksien raja-arvot sekä aiheutuuko materiaalista vaaraa tai haittaa terveydelle tai ympäristölle. Kun jätteeksi luokittelu päättyy, materiaalin markkinoille saattajan täytyy varmistaa materiaalin kemikaali- ja tuotelainsäädännön mukaisuus. Varmistamisvelvollisuus on materiaalin ensimmäisellä käyttäjällä, jos materiaalia ei ole saatettu markkinoille. (Jätelaki 646/2011, 5 b §.)

Kriteerit koskien jätteeksi luokittelun päättymistä eli End-of-Waste- tai EoW-kriteerit määritellään joko EU:n tai kansallisella tasolla. Orgaanisten materiaalien kriteerit puuttuvat tois- taiseksi, mutta End-of-Waste-menettelyssä voidaan käyttää edellä mainittua tapauskohtais- ta harkintaa. Ympäristöviranomainen voi tapauskohtaisesti tehdä ratkaisun esimerkiksi

ravinnetuotteen jätestatuksen päättymisestä käsittelyjen tuloksena. Tämän jälkeen ympäristöviranomaiselta saa lausunnon materiaalin luonteesta ja luvan muutostarpeesta. Jätestatus voidaan määrittää myös siinä vaiheessa, kun haetaan ympäristölupaa. Lisäksi toiminnanharjoittajan täytyy ilmoittaa Ruokavirastolle toiminnan aloittamisesta, hakea laitoshyväksyntä, valita tyyppinimi, joka soveltuu tuotteelle, ja laatia tuoteselosteet tuotteille saadakseen lannoitevalmisteen virallisesti hyväksytyksi, markkinoille saatettavaksi tuotteeksi. (Tampio ym. 2018, 38–39.)

Laajennettu tuottajan vastuu edistää jätteen uudelleenkäyttöä, kierrätystä ja muuta hyödyntämistä, jolloin syntyy vähemmän jätettä. Ammattimaisesti tuotteiden parissa toimivat voivat joutua Euroopan unionin jäsenvaltiot lainsäädännön toimien tai muiden toimenpiteiden kohteiksi, jolloin heidän täytyy esimerkiksi ottaa vastaan palautetut tuotteet ja huolehtia jätehuollosta niiden osalta. Lisäksi tuottajien velvollisuutena voi olla julkisesti saatavilla olevan tiedon tarjoaminen tuotteiden kierrätettävyydestä ja uudelleen käyttämisestä. (Direktiivi 2008/98/EY, 8 artikla.)

2.5 Lannoitevalmistelaki 539/2006

Lannoitevalmistelaki (539/2006, 1 §) tavoittelee hyvälaatuisten, turvallisten ja kasvintuotantoon sopivien lannoitevalmisteiden tarjonnan edistämistä, sellaisiksi soveltuvien sivutuotteiden hyötykäyttöä sekä riittävien lannoitevalmistetietojen antamista niiden ostajille ja käyttäjille. Siten kasvintuotannon sekä elintarvikkeiden ja ympäristön laatu saadaan turvattua. Lannoitevalmistelaki (539/2006, 2 §) koskee lannoitevalmisteiden ja osittain niiden raaka-aineiden valmistusta, markkinoille saattamista, käyttöä, kuljettamista, maahantuontia, maastavientiä ja osittain lannoitevalmisteiden valmistusta omaan käyttöön.

Lannoitevalmisteiden laadun tulee olla tasaista, ja niiden täytyy olla turvallisia ja käyttötarkoitukseensa sopivia. Niiden on lisäksi täytettävä lannoiteasetuksessa, sivutuoteasetuksessa ja lannoitevalmistelaissa asetetut vaatimukset. Vaaraa ei saa aiheutua ihmisille, eikä eläimille, kasveille tai ympäristölle, joten lannoitevalmiste ei saa sisältää liikaa haitallisia aineita, tuotteita tai eliöitä. Toiminnanharjoittajalla täytyy olla lannoitevalmisteiden ja niiden raaka-aineiden valmistusta, säilytystä ja kuljetusta varten asianmukaiset tilat, laitteet ja kalusto. Toiminnanharjoittajan täytyy myös ehkäistä terveys-, turvallisuus- ja ympäristöhaittoja olemalla huolellinen ja varovainen lannoitevalmisteiden ja niiden raaka-aineiden käsittelyssä, käytössä, kuljetuksessa ja varastoinnissa. (Lannoitevalmistelaki 539/2006, 5 §.)

Lannoitevalmistelain (539/2006, 8 §) mukaan lannoitevalmisteessa on oltava tuoteseloste, jossa kerrotaan lannoitevalmisteen tyyppi- ja kauppanimi, ominaisuudet, käyttö, koostumus, valmistaja ja maahantuoja. Tuoteseloste täytyy painaa tai kiinnittää

lannoitevalmistepakkaukseen. Lannoitevalmisteet on pakattava turvallisesti ja tuotteen ominaisuudet täytyy huomioida. Irtotavarana myytävän lannoitevalmisteen tuoteseloste on mahdollista liittää lannoitevalmisteen mukana tuleviin asiakirjoihin, joista se täytyy saada helposti valvontaa varten. Irtotavarana toimitettava, pakkaamaton lannoitevalmiste täytyy kuljettaa ja säilyttää kuljetuksen aikana turvallisesti ja asianmukaisesti. Tuoteselosteessa annettavien tietojen tarkemmat sisällöt ja ominaisuuksien sallitut poikkeamat, lannoitevalmisteiden pakkaaminen, pakkauksen sulkeminen ja pakkaamattomien lannoitevalmisteiden toimittaminen lopulliselle käyttäjälle säädetään tarkemmin maa- ja metsätalousministeriön asetuksella lannoitevalmisteista (24/11, 8–10 §).

Toiminnanharjoittajan täytyy hakea Elintarviketurvallisuusviraston hyväksyntää ennen toiminnan alkamista, mikäli se valmistaa, käsittelee teknisesti tai varastoi orgaanisia lannoitevalmisteita tai niiden raaka-aineita. Hyväksyminen voidaan antaa määräajaksi. Jos toiminta voi olla ihmisten tai eläinten terveydelle tai turvallisuudelle, kasvien terveydelle tai ympäristölle vaarallista, voidaan laitokselle asettaa vaatimuksia, rajoituksia ja muita ehtoja, jotka koskevat sen toimintaa. Hyväksytylle laitokselle annetaan rekisterinumero. (Lannoitevalmistelaki 539/2006, 14 §.) Hyväksynnän hakeminen koskee sivutuoteasetuksen vaatimusten mukaisesti orgaanisia eläinperäisiä lannoitevalmisteita valmistavia tai varastoivia laitoksia ja muita orgaanisia lannoitevalmisteita valmistavia laitoksia tyyppinimiryhmissä 1B2, 3A2 ja 3A5, mutta ei laitoksia, jotka mekaanisesti seostavat hyväksytyssä laitoksessa valmistettuja orgaanisia raaka-aineita, eikä jätevedenpuhdistamoita, jotka käsittelevät jätevesilietettä sellaisenaan maanparannusaineena käytettäväksi sivutuotteeksi (Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta 1033/14/2012, 5 §). Tyyppinimiryhmään 1B2 kuuluvat orgaaniset ei eläinperäiset lannoitteet, tyyppinimiryhmään 3A2 orgaaniset maanparannusaineet ja tyyppinimiryhmään 3A5 maanparannusaineena sellaisenaan käytettävät sivutuotteet (Tampio ym. 2018, Liite 2).

2.6 Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta 1033/14/2012

Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta (1033/14/2012, 1 §) säädetään toiminnanharjoittajan ilmoitusvelvollisuudesta ja eräiden toiminnanharjoittajien eläinperäisiin sivutuotteisiin liittyvästä rekisteröinnistä, tiedostonpitämisvelvollisuudesta, omavalvontavelvollisuudesta, ennakkoilmoitusvelvollisuudesta, laboratoriohyväksynnästä, lannoitevalmisteiden sisämarkkinakau-pasta ja maahantuonnista koskien lannoitevalmisteita, orgaanisia lannoitevalmisteita tai

niiden raaka-aineita valmistavan, teknisesti käsittelevän tai varastoivan laitoksen hyväksynnästä sekä lannoitevalmisteita koskevan valvonnan järjestämisestä.

Lannoitevalmistelain (539/2006, 12 §) mukaan toiminnanharjoittajalla, joka valmistaa tai teknisesti käsittelee markkinoille saattamista varten, saattaa markkinoille, tuo maahan tai vie maasta lannoitevalmisteita tai niiden raaka-aineita, täytyy olla toiminnastaan tiedosto, josta selviää lannoitevalmisteiden ja niiden raaka-aineiden ostot ja alkuperä, teknisesti käsitellyjen ja valmistettujen lannoitevalmisteiden ja niiden raaka-aineiden määrä, myynnit ja muut luovutukset ja varastointipaikat. Lisäksi tulee laittaa ylös, kuinka paljon maahan on tuotu ja kuinka paljon maasta on viety lannoitevalmisteita ja niiden raaka-aineita. Kyseisen tiedoston toiminnanharjoittaja voi maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta (1033/14/2012, 3 §) mukaan laatia automaattisen tietojenkäsittelyjärjestelmän avulla tai muulla vastaavalla tarkoituksenmukaisella tavalla. Lannoitevalmisteet ja niiden raaka-aineet täytyy pystyä jäljittämään tuote- ja eräkohtaisesti tiedoston perusteella. Tiedoston täytyy myös olla ajantasainen.

Lisäksi toiminnanharjoittajan täytyy huolehtia omavalvonnasta. Omavalvonta tarkoittaa, että toiminnanharjoittajan tunnistaa lannoitevalmisteiden laatuun vaikuttavia tekijöitä, suunnittelee, toteuttaa ja seuraa tarkoituksenmukaisia menettelyjä mikrobiologisen tai muun vaaran vähentämiseksi toiminnassaan. (Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta 1033/14/2012, 4 §.)

2.7 Ympäristönsuojelulaki 527/2014

Mikäli sekajätteeksi luokitellun hiusmateriaalin hyötykäyttöön ei riitä pelkkä ilmoitusmenettely, toimintaa varten täytyy hakea ympäristönsuojelulain mukainen ympäristölupa. Ympäristönsuojelulain tarkoituksena on

- ympäristön pilaantumisen ehkäiseminen, päästöjen vähentäminen sekä pilaantumisesta aiheutuvien haittojen poistaminen ja ympäristövahinkojen torjuminen
- terveellisen ja viihtyisän sekä luonnontaloudellisesti kestävä ja monimuotoisen ympäristön turvaaminen, kestävä kehityksen tukeminen ja ilmastomuutoksen torjuminen
- luonnonvarojen kestävä käytön edistäminen, jätteiden määrän ja haitallisuuden vähentäminen ja jätteistä aiheutuvien haitallisten vaikutusten ehkäiseminen
- ympäristöä pilaavan toiminnan vaikutusten arvioinnin tehostaminen
- kansalaisten ympäristöä koskevaan päätöksentekoon vaikuttamisen mahdollisuuksien parantaminen (527/2014, 1 §).

Ympäristönsuojelulakia sovelletaan teolliseen ja muuhun toimintaan, josta aiheutuu tai saattaa aiheutua ympäristön pilaantumista tai jossa syntyy jätettä. Lisäksi lakia sovelletaan jätteen käsittelyyn. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 2 §.) Toiminnanharjoittajalla on ympäristönsuojelulain (527/2014, 6 §) mukaan velvollisuus olla selvillä toimintansa ympäristövaikutuksista, ympäristöriskeistä ja niiden hallinnasta sekä mahdollisuuksista vähentää haitallisia vaikutuksia. Lisäksi toiminnanharjoittajan täytyy tehdä toiminnanjärjestelyjä niin, että ympäristön pilaantumiseen voidaan vaikuttaa ehkäisevästi (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 7 §). Toiminnanharjoittajan käytettävissä on oltava myös toiminnan laatuun ja laajuuteen nähden riittävä asiantuntemus (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 8 §).

Maaperää koskee pilaamiskielto. Se tarkoittaa, että maahan ei saa jättää tai päästää jätettä, muuta ainetta, eliöitä tai pieneliöitä siten, että seurauksena on vaaraa tai haittaa aiheuttava maaperän laadun huononeminen, viihtyisyyden vähentyminen tai muu yleisen tai yksityisen edun loukkaus. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 16 §.)

Ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavaan toimintaan on siis oltava ympäristölupa (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 27 §). Ympäristölupaa ei kuitenkaan tarvita koeluonteiseen lyhytaikaiseen toimintaan, jonka tarkoituksena on uuden tekniikan, raaka- tai polttoaineen, valmistus- tai polttomenetelmän tai puhdistuslaitteen kokeileminen tai jätteen laitostai ammattimainen käsitteleminen esimerkiksi tällaisen toiminnan vaikutusten tai käyttökelpoisuuden selvittämiseksi (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 31 §). Ympäristölupaa harkitessaan lupaviranomainen tutkii ympäristöluvan myöntämisen edellytykset ja ottaa huomioon asiassa annetut lausunnot sekä tehdyt muistutukset ja mielipiteet. Lupaviranomainen huomioi myös yleisen ja yksityisen edun turvaamisen. Jos toiminta täyttää ympäristönsuojelulain, jätelain ja luonnonsuojelulain sekä niiden nojalla annettujen säännösten vaatimukset, täytyy ympäristölupa myöntää. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014, 48 §.) Ympäristönsuojelulaissa (527/2014, 58 §) sanotaan myös, että jätteen käsittelyä koskeva ympäristölupa voidaan rajoittaa tietynlaisen jätteen käsittelyyn.

3 Hyötykäyttöön soveltuvia luonnonkuituja

3.1 Lampaanvilla

Hiusta tutumpi orgaaninen kuitumateriaali hyötykäytössä on lampaanvilla, jota on kokeiltu yhdistää hiusten kanssa luonnonkuitumattoa huovutettaessa. Lampaanvillakerros voi olla uloimpana niin, että hiukset jäävät maton sisään, jolloin matto saattaa olla miellyttävämpi käsitellä.

Eläimistä saatavat sivutuotteet luokitella kolmeen luokkaan niiden ihmisten ja eläinten terveydelle aiheuttaman riskin vakavuuden mukaan (Sivutuoteasetus 2009, 7 artikla). Lampaanvilla on luokassa 3, sillä sivutuoteasetuksen mukaan (2009, 10 artikla) kyseiseen luokkaan kuuluvat veri, istukat, villa, höyhenet, sulat, karva, sarvet, kavion tai sorkan osat ja raakamaito, jotka ovat peräisin elävistä eläimistä, joissa ei ole ilmennyt merkkejä kyseisen tuotteen välityksellä ihmisiin tai eläimiin tarttuvista taudeista.

Myös lampaanvillan hävittämiseen tai hyödyntämiseen lannoitteena löytyy säännöksiä sivutuoteasetuksesta. Luokkaan 3 kuuluva aineksen voi sivutuoteasetuksen (2009, 14 artikla) mukaan

- hävittää jätteenä polttamalla esikäsiteltynä tai käsittelemättömänä
- hävittää tai hyödyntää jätettä rinnakkaispolttolaitoksessa esikäsiteltynä tai käsittelemättömänä
- toimittaa hyväksytylle kaatopaikalle käsittelyn jälkeen
- käsitellä ja käyttää esimerkiksi orgaanisten lannoitteiden ja maanparannusaineiden valmistukseen
- kompostoida tai muuntaa biokaasuksi
- käyttää polttoaineena esikäsiteltynä.

Lampaanvillan käsittely jätteenä voi olla haasteellista. Keratiinin takia villan hajoaminen kestää pitkään, ja Euroopassa jätevilla muunnetaan usein ympäristölle haitallisilla fysikaalis-kemiallisilla käsittelyillä proteiinin hydrolysaatiksi. Sen sijaan esikäsitely mikrobien tai entsyymien avulla tai kompostoinnilla voi vähentää ympäristövaikutuksia ja tuottaa hyödyllisiä tuotteita, kuten lannoitteita tai substraatteja biokaasun tuotantoon. (Petek & Marinšek Logar 2020.)

Jos käsittelemätön villa, karva ja jouhet tulevat suoraan maatilalta, sivutuoteasetuksen mukaan hyväksytystä tai rekisteröidystä laitoksesta tai elintarvikelain mukaan hyväksytystä laitoksesta, niitä saa tuoda markkinoille Suomessa (Laki eläimistä saatavista sivutuotteista 2015, 13 §). Monet yritykset ovatkin hyödyntäneet lampaanvillaa erilaisissa tuotteissaan.

Lampaanvillatuotteita voi käyttää esimerkiksi puutarhassa kasvien suojaamiseen aurin-golta, rikkaruohoilta ja etanoilta sekä ravinteena (Puutarha.net 2022).

3.2 Koirankarvat

Hiukka 2.0 -hanke oli kehittänyt tuotetta, joka sisälsi hiusten lisäksi koirankarvaa ja villaa. Ruokavirasto oli kuitenkin rajannut, että koirankarvaa ei saisi hyödyntää kuitumattoa huovutettaessa, sillä lemmikkieläinten tulkittiin kuuluvan sivutuoteluokkaan 1. (Nurminen 2022.) Selvitystyötä hiuksista tehtäessä tutkittiin koirankarvojenkin käyttömahdollisuuksia perehtymällä tarkemmin sivutuoteasetukseen (1069/2009), josta tehtiin tulkinta, että koirankarvat kuuluisivat sivutuoteluokkaan 3, mikäli ne on saatu eläviltä, terveiltä eläimiltä. Sivutuoteluokkaan 1 kuuluisivat vastaavasti kuolleet lemmikkieläimet ja näiden ruhot ja turkikset. Nurminen (2022) toteaa blogissaan, että Ruokavirastoon tehtiin tämän pohjalta uusi tiedustelu ja pian Ruokavirastosta kerrottiin, että maa- ja metsätalousministeriö on neuvotellut muiden jäsenmaiden kanssa. Suomessa Ruokavirasto linjasikin, että jatkossa trimmaamoissa muodostuva koirankarva tulkitaan kuuluvaksi sivutuoteluokkaan 3, jolloin karvan hyödyntäminen mahdollistui. Tästä saatiin selvitystyöhön vahvistusta siihen, että yllättävienkin materiaalien osalta voidaan saada muutoksia aikaan lainsäädännössä. Tulevaisuudessa esimerkiksi koirankarvat tai hiukset ja niiden hyötykäytön huomioivia asetuksia ja lakeja saattaa olla olemassa.

3.3 Hiukset

Hiusten hyötykäyttöä on edistänyt muun muassa Yhdysvalloissa toimiva voittoa tavoittelematon julkinen hyväntekeväisyysjärjestö Matter of Trust. Järjestön tavoitteina ovat olleet hyödyllisten kuitujen ohjaaminen pois jätevirrasta, kierrätyskoulujen tarjoaminen, saastuneen veden puhdistaminen ja vihreiden työpaikkojen luominen. Hiusten lisäksi järjestö on ottanut vastaan muun muassa turkkia ja villaa. Järjestön valmistamia huovutettuja matto- tuotteita on käytetty öljystä jalostamalla saatujen kemiallisten tuotteiden imeyttämiseen hu- levesiviemäreistä, kaivoista, suodatusjärjestelmistä, joista ja valtameristä. (Matter Of Trust Inc 1998–2022.)

Suomessa hiusten hyötykäytön kehittäminen alkoi vuonna 2020, kun yrittäjä Miila Hyökki solmi yhteistyösopimuksen Matter of Trust -järjestön kanssa. Järjestö toimitti Hyökille Lah- teen hiuskuitumattojen tekemiseen tarkoitetun huovutuskoneen, joita ei ollut aiemmin ollen- kaan Pohjoismaissa. Yhteistyökumppaneiksi Hyökki sai luovien toimialojen yhdistyksen ja kollektiivin Painovoiman sekä LAB-ammattikorkeakoulun. Kumppaneiksi saadut kampaa- mot ja trimmaamot alkoivat lähettää sivuvirtoina syntyvää materiaalia uusiotuotantoon,

edistivät näin ympäristön- ja vesiensuojelua ja levittivät tietoa hiusten ja karvojen uusiokäytöstä. (Hiukka Hyvä.)

LAB-ammattikorkeakoulun HIUKKA 2.0 – Hius- ja muu orgaaninen kuitu muovin korvaajana -hanke pyrki edistämään hiusten hyötykäyttöä ja kestäväää kehitystä. Tämä selvitystyö kuului osana kyseiseen hankkeeseen, jonka tavoitteena oli muun muassa muovipohjaisten ratkaisujen korvaaminen orgaanisella hius- ja karvakuidulla. Materiaaleille, joita käsiteltiin jätteenä, haluttiin etsiä hyötykäyttöä uusissa tuoteinnovaatioissa. Hanke pyrki edistämään resurssitehokkaampaa, vihreämpää ja kilpailukykyisempää taloutta sekä sukupuolten välistä tasa-arvoa. Parturi-kampaamoalan arvostus nimittäin voi nousta, mikäli se tuottaa merkittävää raaka-ainetta, jolla on vaikutusta ympäristön hyvinvointiin. (Hiukka Hyvä.)

4 Hiukset materiaalina

4.1 Rakenne ja kemiallinen koostumus

Karvat ovat ainutlaatuinen ominaisuus, joka löytyy kaikilta nisäkkäiltä, mutta ei muilta eläimiltä. Ihokarvojen pääasiallinen tehtävä on suojata ihoa mekaanisilta vaurioilta ja ylläpitää tasalämpöisyyttä. Hiukset suojaavat päätä ja niskaa auringonvalolta, kylmältä ja vaurioilta. (Buffoli ym. 2013, 331.) Hiukset ovat orvaskeden eli ihon ulomman kerroksen johdannaisia. Ihon sisällä verinahassa ja ihonalaisessa rasvakudoksessa hiuksen juuri elää hiustupessaan. Ihon ulkopuolella hius muodostaa kuolleista, täysin keratinoituneista epiteelisolusta ohuen, joustavan putken, jolla on merkittävä vaikutus hiuksen fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Keratiinikerroksen suojana on suomuinen pintakerros. Joissakin hiuksissa on sisimpänä rakenteena ydin. (Buffoli ym. 2013, 332.) Hiuksen luonnollinen pH-arvo on kuusi (Draelos 2015, 559).

Robbinsin (2012, 63) mukaan riippuen kosteuspitoisuudesta hiukset koostuvat noin 65–95-prosenttisesti proteiineista, jotka ovat aminohappojen kondensaatiopolymeerejä. Keratiinikerroksessa on runsaasti esimerkiksi kystiiniä, kaksihappoisia aminohappoja sekä lyysiiniä ja histidiiniä. Hiuksissa on lisäksi lipidejä eli rasva-aineita. Hiuksissa on myös vettä, hivenaineita ja pigmenttejä.

4.2 Hiusten käsittelyssä käytettäviä aineita

4.2.1 Kasvivärit

Useimmissa luonnollisissa hiusväreissä käytetään pääainesosana hennaa, jota tuottavat hennapensaan (*Lawsonia inermis*) lehdet. Henna sisältää väriainetta nimeltä lawsoni eli hennotaanihappoa (2-hydroksi-1,4-naftokinoni). On olemassa myös muita luonnollisissa hiusväreissä käytettäviä kasveja, kuten intialainen karviainen (*Phyllanthus emblica*), shikakai (*Acacia concinna*), sarviapila (*Trigonella foenum-graecum*), hibiskus (*Hibiscus*), aaloe (*Aloe vera*), neempuu (*Azadirachta indica*), rohtosammakonputki (*Centella asiatica*), noronepikki (*Eclipta prostrata*) ja cassia (*Cassia obovata*). Kasviväreissä on voitu käyttää ainesosana myös para-fenyleenidiamiinisulfaattia, beriumperoksidia, magnesiumkarbonaattia, sitruunahappoa, selluloosakumia ja magnesiumsulfaattia. (Nawalage & Pathiratne 2020, 2.)

4.2.2 Kestovärit

Erilaisia kestovärin komponentteja sekoitetaan keskenään juuri ennen kuin väri levitetään hiuksiin. Kestoväriässä on jopa kuusi prosenttia vetyperoksidia, ja usein ammoniakkia käytetään alkalisaattorina, jotta hiusvärin pH-pitoisuudeksi saadaan 9,0–10,5. Tällöin väri saadaan tunkeutumaan kuoren läpi. Kestoväreillä värjätessä tapahtuu kemiallista hapettumista sekä melaniinissa eli pigmentissä, jolloin alla oleva väri vaalenee, että väriaineen esias- teessa, jolloin värjäytyneet kromoforit muodostuvat. (Draelos 2015, 535.) Yleisiä kesto- värien ainesosia ovat vetyperoksidin ja ammoniakkin lisäksi monoetanoliamiini, aminometyyli- propanoli, p-aminofenoli, 1-naftoli, p-fenyleenidiamiini, 4-amino-2-hydroksitolueeni, vesi, propyleeniglykoli, etanoli, glyseriini, natriumlauryylisulfaatti, cetareth-25, kookosöljyn ras- vahappoetanoliamidia, oleth-5, dinatriumfosfaatti, sitruunahappo, glyseryylistearaatti, se- tearyylikoholi, polykationinen polymeeri polykvaternium ja kvaternäärinen ammonium- suola setrimoniumkloridi (Ataman Chemicals 2015; Draelos 2015, 543; Suomi Sumilayi Plant-Powered Hair Care 2022).

4.2.3 Vaalennus- ja permanenttiaineet

Vaalennusaineet sisältävät samoja aineita kuin kesto- värit, mutta vetyperoksidin ja ammo- niakin lisäksi ne sisältävät persulfaatteja, jotka tehostavat vaalenemista. Melaniinit ovat to- della vakaita molekyylejä, jotka täytyy rikkoa ja liuottaa vaalennusaineella. Vaalennuksen jälkeen melaniinit ovat kadonneet ja tilalla on pieniä onkaloita keratiinikerroksessa. (Draelos 2015, 536–539.)

Permanenttituotteet sisältävät monimutkaisen sekoituksen ainesosia, joiden ansiosta reak- tiot ovat hallittavissa ja sopivat eri hiustypeille. Tavallisia permanenttituotteiden ainesosia ovat ammoniumtioglykolaatti, ammoniumvetykarbonaatti, ammoniakki, 1,2-propyleenigly- koli, styreeni/PVP-kopolymeeri, poly(dimetyyldiallyyliammoniumkloridi), hajuvesi, alkyyli- polyglykolieetteri ja vesi. Permanenttituotteiden pH-arvo on 8,2–8,5. Permanenttaukseen liittyvän tyyppillisen neutralointiaineen ainesosat ovat vetyperoksidi, ammoniumvetyfosfaatti, fosforihappo, etyleenidiamiinitetraetikkahappo, hajuvesi, hoitoaine, pinta-aktiivinen aine ja vesi. Neutralointiaineen pH-arvo on 2,5–3,5. (Draelos 2015, 566–567.)

5 XRF-analysaattorin ja sen lisälaitteen toimintaperiaatteet

5.1 XRF-analysaattori

Selvitystyössä käytettiin XRF-analysaattoria raskasmetallipitoisuuksien tutkimiseen. XRF-lyhenne tulee termistä X-Ray Fluorescence eli kyseessä on röntgenfluoresenssiin pohjautuva menetelmä. Analysaattorissa mittauskohteeseen kohdistetaan kapeana keilana röntgensäteily, jonka vaikutuksesta alkuaineiden atomien elektronit siirtyvät elektronikuorelta toiselle. Samalla emittoituu atomille ominaista fluoresenssisäteilyä, jonka ilmaisimella eli detektorilla tunnistetaan. Menetelmä on nimeltään energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssi. Kannettavia ja kenttäkäyttöisiä XRF-analysaattoreita voi käyttää pöytätelineen kanssa myös laboratorioissa ja tuotannon laadunvalvonnassa. Analysaattorin mittausalueena on alkuaineet magnesiumista uraaniin. (Finfocus Instruments Oy 2020.) LAB-ammattikorkeakoulun XRF-analysaattori oli malliltaan X-MET8000 Expert Geo - Soil & Mining.

5.2 3AWater Oy:n Multimetall Water Analysis System

LAB-ammattikorkeakoulun XRF-analysaattorin lisälaitteeksi tilattiin 3AWater Oy:n nestenäytteiden analysoimiseen sopiva kannettava järjestelmä. Perusosana järjestelmässä oli MWAS (Multimetall Water Analysis System) Accessory Kit, johon kuului maastokäyttöön sopiva varustelaukku, jossa oli paikka XRF-analysaattorille, pumppu akkuineen ja säteilysuoja. Lisäksi mittauksia varten tarvittiin kulutustarvikkeita. Yksi kulutustarvike sisälsi ruiskun, esisuodattimen ja 3AWater Oy:n kehittämän nanosuodattimen.

Vuonna 2022 3AWater Oy:n järjestelmä pystyi mittaamaan vain mangaanin, nikkelin, kuparin, sinkin, lyijyn ja uraanin pitoisuuksia, mutta tulevaisuutta ajatellen kehitystyö oli käynnissä muidenkin metallien mittaamiseksi. 3AWater Oy oli kehittänyt järjestelmän, jotta saataisiin nopeita tuloksia esimerkiksi suoraan tarkkailtavan vesistön ääreltä maastosta. Laitteen toimintaperiaatteena oli vesinäytteen ruiskuttaminen läpi nanosuodattimesta, johon raskasmetallit kerääntyivät. Tämän jälkeen pitoisuudet voitiin mitata suoraan nanosuodattimesta varustelaukussa mukana kulkevassa säteilysuojaan, mikäli mittauksia tehtiin suoraan maastossa. Laboratorio-olosuhteissa varustelaukun säteilysuojan sijasta voitiin käyttää esimerkiksi pöytämallista säteilysuojaa. Mittaukseen ja tulosten saamiseen meni vain muutamia minuutteja. (3AWater Oy 2022.) Hiusten hyötykäyttökelpoisuuden määrittämiseksi suodattimen läpi ruiskutettiin standardin SFS-EN 12457-2 mukaisesta ravistelutestistä saatu suodot laboratorio-olosuhteissa.

LAB-ammattikorkeakoulun X-MET8000 Expert Geo Soil & Mining -analysaattori täytyi lähettää kalibroitavaksi 3AWater Oy:n tiloihin Kuopioon, jotta 3AWater Oy:n nestenäytteiden

analysoimiseen käytettävä järjestelmä saatiin sopimaan yhteen tämän kanssa. Tehtyään kalibroinnin Kuopiossa 3AWater Oy:n henkilökunta saapui LAB-ammattikorkeakoululle pitämään käyttökoulutusta järjestelmän kanssa työskenteleville. Koulutuksen jälkeen tehtiin LAB-ammattikorkeakoulun henkilöstölle vielä pikaohje järjestelmän tulevaa käyttöä varten.

6 Hiusnäytteiden esikäsittelyn menetelmäkehitys

Kasviväriä värjätty ja luonnontilaiset eli käsittelemättömät hiukset rinnastettiin samaan näytteeseen. Toiseksi näytteeksi määriteltiin kestäväväriä värjätty hiukset. Kolmannessa näytteessä yhdistettiin voimakkaan käsittelyn saaneet permanentatut ja vaalennetut hiukset. Hiuksia toimitettiin LAB-ammattikorkeakoululle kolmessa erässä. Ensimmäisessä ja toisessa erässä saapui kaikkia kolmea näytettä, ja kolmannessa erässä saapui vielä hieman luonnontilaista hiusta.

Esikäsittelyn haasteena oli, että standardin SFS-EN 12457-3 (2002) vaatimusten mukaan hiukset täytyi esikäsitellä lyhentämällä ne alle neljän millimetrin pituisiksi ennen ravistelutestiin ryhtymistä. Hiusta ei voinut jauhaa pienemmäksi, koska hius on materiaalina vahvaa ja sitkeää. Hiukset olisi voinut leikata sopivaan kokoon tavallisella hiusleikkurilla, mutta leikkaamiseen ei voinut kuitenkaan käyttää ruostumattomasta teräksestä valmistettuja välineitä, koska näyte olisi voinut kontaminoitua kyseisistä välineistä irtoavilla metalleilla. Lasista valmistetut välineet eivät olisi kontaminoineet näytettä. Kahden millimetrin paksuisista lasilevyistä ideoitiin motorisoitua leikkauslaitetta, jossa kahden levyn välissä liikkunut kolmas levy olisi leikannut hiukset, mutta menetelmä hylättiin liian haastavana (Kuva 1). Muoviset välineet taas eivät olleet riittävän teräviä, jotta niitä olisi voinut hyödyntää. Värjätty muovi saattaa lisäksi sisältää metallia väriaineen osana. Pylkkäsen (2021) mukaan metallirakenteita, joista tehdään mittauksia XRF-analysaattorilla, joudutaan joskus puhdistamaan hiomalla ennen mittausta. Kontaminaation välttämiseksi hionta tulisi suorittaa alumiinioksidista valmistetulla työstömateriaalilla. Alumiinioksidista valmistettuja leikkaavia välineitä ei kuitenkaan ollut saatavilla.



Kuva 1. Lasisen leikkausvälineen ideointia hitsauskypärän lasien avulla

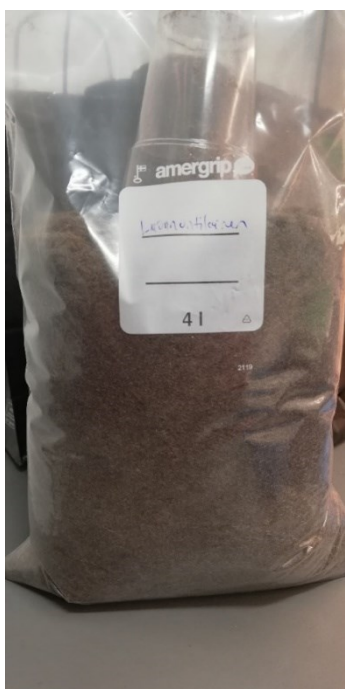
Hiiliteräs sen sijaan sopi materiaalina hiusten esikäsittelyyn, sillä hiiliteräs sisältää hiiltä ja rautaa, joka ei ole oleellinen metalli hyötykäyttökelpoisuutta selvitettäessä. Koirien turkkien leikkaamiseen tarkoitetuissa trimmereissä oli tarjolla hiiliteräksestä valmistettuja, keraamisia teriä, mutta leikkureissa oli kaksiosainen rakenne, jossa toinen leikkaava terä oli ruostumatonta terästä, joten niitä ei voinut hyödyntää standardin mukaisessa esikäsittelyssä. RSG Rostfrei-Schneidwerkzeuge GmbH:n (2022) asiakaspalvelun mukaan heidän valikoimassaan olevat hiiliteräksestä valmistetut laboratoriosakset oli pinnoitettu nikkelillä, joten niitäkään ei voinut tilata esikäsittelyä varten. Clas Ohlson -myymälän valikoimassa oli hiiliteräksestä valmistetut erikoissakset, joiden terät eivät Clas Ohlsonin (2022) asiakaspalvelun mukaan sisältäneet muita metalleja. Terät yhdistävä niitti tosin sisälsi kromia, mutta sen ei oletettu kohdistavan hiuksiin huomioon otettavaa kontaminaatiota. Näitä erikoissaksia hankittiin kahdet kappaleet esikäsittelyä varten. Hiusten leikkaaminen saksilla osoittautui kuitenkin todella työlääksi ja aikaa vieväksi menetelmäksi, joten ajatus koko hiusmateriaalin leikkaamisesta alle neljän millimetrin mittaiseksi käsin saksilla hylättiin. Motorisoidut sakset taas olisivat olleet vaaralliset ja vaatineet kunnollisten suojausmekanismien rakentamista.

Lopulta LAB-ammattikorkeakoulun muovilaboratoriosta löytyi murskauslaite, jossa oli hiiliteräksestä valmistetut terät (Kuva 2). Murskauslaitteeseen vaihdettiin uudet terät, ja murskauslaite puhdistettiin edellisen käytön jäljiltä paineilmalla sekä syöttämällä laitteen läpi aluksi hieman hiusmateriaalia, joka hylättiin murskauksen jälkeen. Murskauslaite osoittautui sopivaksi työvälineeksi hiusten esikäsittelyyn. Työskentely oli kohtuullisen nopeaa, ja lopputuloksena oli käyttötarkoitukseen sopivaa, homogeenista näytemateriaalia, joka koostui vaatimusten mukaisesti pääosin alle neljän millimetrin mittaisista hiuksista (Kuva 3).

Murskauslaitteesta ajettiin ensin läpi luonnontilaiset tai kasvivärjättyt hiukset. Tämän jälkeen laite puhdistettiin puhaltamalla paineilmaa laitteen rakenteisiin sekä huuhtelemalla ja kuivaamalla irtoavat osat. Seuraavaksi murskaukseen otettiin kestäväväärjätty hiukset. Laite puhdistettiin näidenkin jälkeen perusteellisesti. Viimeiseksi laitteesta ajettiin läpi vaalennetut tai permanentatut hiukset. Luonnontilaisen tai kasvivärjätyn hiuksen murskattu näytemateriaali painoi 1,111 kilogrammaa, kestäväväärjätyn hiuksen murska painoi 0,853 kilogrammaa ja vaalennetun 0,877 kilogrammaa.



Kuva 2. Vasemmalla LAB-ammattikorkeakoulun muovilaboratorion murskauslaite ja oikealla murskauslaitteen hiiliteräksiset leikkausterät



Kuva 3. Vasemmalla murskauslaitteesta tulleita alle neljän millimetrin mittaisia hiuksia LD-PE-pussissa ja oikealla murskattujen hiusten pituuden mittaus työntömitalla

7 Hiusnäytteiden ravistelutestauksen menetelmäkehitys

7.1 Ravistelumenetelmän testaus

Ennen varsinaiseen ravistelutestiin ryhtymistä ravistelumenetelmää harjoiteltiin valmistamalla yksi testiannos. Harjoituksessa havaittiin, että hiusmateriaali aiheutti erinäisiä haasteita, ja standardin SFS-EN 12457-3 ohjeistusta jouduttiin soveltamaan hiusmateriaalin käsittelyyn sopivaksi.

Standardin SFS-EN 12457-3 mukaan 500 millilitran pulloon olisi pitänyt asettaa 175 grammaa näytemateriaalia. Tässä vaiheessa kuiva-ainepitoisuussuhde oli toistaiseksi määrittelemättä, joten hiusmateriaalia punnittiin sellaisenaan 175 grammaa olettaen kosteuspitoisuussuhteen olevan nolla prosenttia. Hiusmateriaali oli kuitenkin niin kevyttä, että sitä tarvittiin tilavuudeltaan suuri määrä. Materiaali täytyi tiivistää tiukasti pulloon, jolloin pullo tuli miltei täyteen hiusta. Pulloon olisi siis ollut mahdotonta lisätä tarvittava määrä eli 350 millilitraa uuttoliuosta, jotta ensimmäisen uuttovaiheen nesteen ja kiinteän aineen suhteeksi olisi saatu standardin mukaisesti 2 l/kg. Tämän takia standardin ohjeistamat määrät päädyttiin puolittamaan. 500 millilitran pulloon asetettiin 87,5 grammaa hiusmateriaalia ja 175 millilitraa uuttoliuosta, jotta ensimmäisen uuttovaiheen nesteen ja kiinteän aineen suhteeksi saatiin standardin mukaisesti 2 l/kg. Uuttoliuoksena käytettiin ionivaihdettua vettä.

Ravisteluvaihe aiheutti myös pohdintoja hiusmateriaalille sopivasta menetelmästä. Uuttoliuoksen lisäämisen jälkeen havaittiin nimittäin, että hiusmateriaali imi kaiken uuttoliuoksen itseensä. Märkä hiusmassa ei juurikaan liikkunut pulloa ravisteltaessa. Käytettävissä ollut ravistelijä ei ollut standardin ohjeistama ympäröivä ravistelijä tai rullapöytä vaan tasoravistelijä. Ravistelijaan asetettiin ravisteluajaksi kuusi tuntia ja ravistelunopeudeksi 200 kierrosta minuutissa. Ravistelutestauksessa pullon annettiin aluksi liikkua vapaasti kyljellään kahdella puolalla rajatussa tilassa. Ravistelun puolivälissä näytemassa oli kerääntynyt pullon alaosaan, eikä pullo enää kääntyillyt juurikaan. Tällöin pullo kiinnitettiin tiukasti paikalleen kyljelleen kahden puolan väliin, ja ravistelua jatkettiin. Pulloa käännettiin yhden keran loppuravistelun aikana.

Ensimmäisen uuttovaiheen jälkeen olisi standardin SFS-EN 12457-3 mukaan pitänyt tehdä uuttoliuoksen suodatus, jotta uuttoliuoksesta olisi voinut mitata sähkönjohtavuuden, lämpötilan ja pH-arvon. Uuttoliuos oli kuitenkin miltei kokonaisuudessaan imeytyneenä hiuksiin, joten sitä ei olisi saanut kaadettua suodatuslaitteistoon. Suodatusvaihe päädyttiin tämän vuoksi jättämään välistä.

500 millilitran pullo hiusmassoineen huuhdeltiin toista uuttovaihetta varten kahden litran pulloon (Kuva 4). Huuhteluun käytettiin 700 millilitraa uuttoliuosta, jolloin toisen uuttovaiheen

nesteen ja kuiva-aineen suhteeksi muodostui standardin mukaisesti 10 l/kg. Kahden litran pullo kiinnitettiin kahden puolan väliin tiukasti paikoilleen ja ravisteluajaksi asetettiin standardin SFS-EN 12457-3 mukaisesti 18 tuntia.



Kuva 4. Ensimmäisen uuttovaiheen tuotoksen huuhtelu toisessa uuttovaiheessa käytettyyn pulloon

Toisen uuttovaiheen jälkeen uuttoliuosta suodatettiin vakuumipumpun, Büchner-supilon ja imupullon avulla suodatinpaperin, jonka läpäisevyys oli alle kaksi mikrometriä, läpi (Kuva 5). Aluksi kokeiltiin kahta suodatinpaperia. Sitten todettiin, että yksi suodatinpaperi riittää, mikäli suodatinpaperin ensin kastelee varovasti, jotta se asettuu tiiviisti Büchner-supiloon ja estää hiusten kulkeutumisen imupulloon. Hiusmateriaalin ja uuttoliuoksen havaittiin ravistelutestauksessa suodattuvan turhan hitaasti suodatuslaitteiston läpi, joten suodatus vaati kehitystyötä tältä osin. Suodoksesta ei mitattu tässä vaiheessa standardin SFS-EN 12457-3 ohjeistamaa sähkönjohtavuutta tai lämpötilaa, sillä ravistelutestauksessa syntynyttä suodosta haluttiin käyttää vain 3A Waterin lisälaitteen koekäyttöön. Sen sijaan pH-arvo mitattiin suodoksesta lisälaitteen käyttöä varten.



Kuva 5. Büchner-suppilo ja imupullo kiinnitettyinä vakuumipumppuun

7.2 Kuiva-ainepitoisuus- ja kosteuspitoisuussuhteiden määrittäminen

Hiusnäytteistä täytyi standardin SFS-EN 12457-3 mukaan määrittää kuiva-ainepitoisuus-suhde ja kosteuspitoisuussuhde. Määrittämistä varten tarvittiin upokkaita, muhveliuuni, analyysivaaka ja lämpökaappi. Aluksi upokkaat täytyi käsitellä muhveliuunissa, jonka lämpötila oli 550 °C, tunnin ajan, jotta kaikki kosteus saatiin poistumaan niistä. Tämän jälkeen upokkaat siirrettiin puoleksi tunniksi jäähtymään eksikaattoriin, jossa oleva silikaatti imi kaiken jäähtymisen aikana mahdollisesti syntyvän kosteuden.

Käsittelyn jälkeen upokkaiden pohjaan merkittiin juoksevat numerot lyijykynällä. Upokkaita oli yhteensä 15 kappaletta. Jokaista kolmea hiusnäytettä oli siis viisi rinnakkaista testiannosta. Kuiva-ainepitoisuussuhteen määrittämistä varten luotiin Excel-taulukko, johon luotiin omat sarakkeensa upokkaiden numeroiden lisäksi upokkaiden sisältämien hiusnäytteiden laadulle, tyhjien upokkaiden painoille, käsittelemättömiä testiannoksia sisältävien upokkaiden painoille, lämpökaappikäsiteltyjä testiannoksia sisältävien upokkaiden painoille sekä muhveliuunikäsiteltyjä testiannoksia sisältävien upokkaiden painoille.

Tyhjät upokkaat punnittiin tarkalla analyysivaakalla, ja painot merkittiin Excel-taulukkoon. Tämän jälkeen upokkaat täytettiin noin puolilleen hiusnäytteillä. Nyt punnittiin hiusnäytteitä sisältävät upokkaat (Kuva 6).



Kuva 6. Testiannokset upokkaissa ja analyysivaaka

Lämpökaappiin oli asetettu lämpötilaksi 105 °C. Upokkaat laitettiin lämpökaappiin kahdeksi tunniksi. Kun lämpökaapissa kuivataan märkiä materiaaleja, kuivatusaika on yleensä 20 tuntia. Hiusten oletettiin kuitenkin olevan valmiiksi jo miltei kuivia, joten kaksi tuntia katsottiin olevan riittävä aika. Lämpökaapista upokkaat siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään, minkä jälkeen ne punnittiin. Painojen merkitsemisen jälkeen Excel-taulukon avulla saatiin laskettua sekä testiannoskohtaiset kuiva-ainepitoisuussuhteet ja kosteuspitoisuussuhteet että keskimääräiset kuiva-ainepitoisuussuhteet ja kosteuspitoisuussuhteet sekä kokonaisuudessaan että hiusnäytteittäin (Taulukko 2). Kuiva-ainepitoisuussuhteen ja kosteuspitoisuussuhteen laskemiseen käytettiin kaavoja 1 ja 2. Tuloksista paljastui muun muassa, että kestovärjätty hius oli kaikkein kosteinta. Toisin sanoen sillä oli matalin kuiva-ainepitoisuussuhde.

$$DR = 100 \times \frac{M_D}{M_W} \quad (1)$$

jossa

DR = kuiva-ainepitoisuussuhde (%)

M_D = kuivatun testiannoksen massa (g)

M_W = kuivaamattoman testiannoksen massa (g).

$$MC = 100 \times \frac{M_W - M_D}{M_D} \quad (2)$$

jossa

MC = kosteuspitoisuussuhde (%)

M_D = kuivatun testiannoksen massa (g)

M_W = kuivaamattoman testiannoksen massa (g). (SFS-EN 12457-3.)

Näyte	Kuiva-ainepitoisuussuhde (%)	Kosteuspitoisuussuhde (%)
Luonnontilainen	93,38	7,09
Luonnontilainen	93,35	7,13
Luonnontilainen	93,36	7,12
Luonnontilainen	93,34	7,13
Luonnontilainen	93,34	7,14
Kestoväri	92,45	8,16
Kestoväri	92,45	8,16
Kestoväri	92,46	8,16
Kestoväri	92,48	8,13
Kestoväri	92,47	8,15
Vaalennettu	93,28	7,20
Vaalennettu	93,29	7,19
Vaalennettu	93,29	7,19
Vaalennettu	93,26	7,23
Vaalennettu	93,29	7,19
Keskiarvo	93,03	7,49
Luonnontilainen, keskiarvo	93,35	7,12
Kestoväri, keskiarvo	92,46	8,15
Vaalennettu, keskiarvo	93,28	7,20

Taulukko 2. Testiannoskohtaiset kuiva-ainepitoisuus- ja kosteuspitoisuussuhteet sekä näiden keskiarvot

Standardin SFS-EN 12457-3 tai SFS-EN 12457-2 mukaista ravistelutestiä varten ei olisi ollut tarpeen määrittää hiusmateriaalin sisältämän orgaanisen ja epäorgaanisen aineen suhdetta. Standardien vaatiman kuiva-aine- ja kosteuspitoisuussuhteen jälkeen oli kuitenkin johdonmukaista käsitellä kuivattua hiusmateriaalia sisältävät upokkaat vielä muhveliuunissa (Kuva 7) hehkutusjäännöksen aikaansaamiseksi. Upokkaat olivat kahden tunnin ajan uunissa, jonka lämpötila oli 550 °C, minkä jälkeen niitä jäähdytettiin puoli tuntia eksikaattorissa, jossa oleva silikaatti ehkäisi kosteuden kertymistä materiaaliin. Sen jälkeen upokkaat punnittiin ja tulokset merkittiin Excel-taulukkoon. Kullekin näytteelle laskettiin keskimääräiset epäorgaanisen ja orgaanisen aineksen määrät. Myös keskimääräinen epäorgaanisuus-suhde määritettiin näytteittäin (Taulukko 3). Tuloksista voitiin tulkita, että kestäväväriä värjättyt hiukset sisälsivät eniten epäorgaanista ainetta. Odotetusti luonnontilaiset tai

kasvivärjät hiukset sisälsivät vähiten epäorgaanista ainetta. Vaalennusaineella käsiteltyjen hiusten epäorgaanisuussuhde oli lähempänä luonnontilaista hiusta kuin kesto-
värjättyä hiusta.



Kuva 7. Kuivattua hiusta sisältävät upokkaat Rohde-muhveliuunissa

Näyte	Epäorgaaninen (g)	Orgaaninen (g)	Epäorgaanisuussuhde (%)
Luonnontilainen	0,0259	3,1066	0,83
Luonnontilainen	0,0216	3,2478	0,67
Luonnontilainen	0,0242	3,5388	0,68
Luonnontilainen	0,0219	3,5203	0,62
Luonnontilainen	0,0221	3,1080	0,71
Kestoväri	0,2334	3,8589	6,05
Kestoväri	0,1924	3,9509	4,87
Kestoväri	0,2027	3,7304	5,43
Kestoväri	0,1028	3,8555	2,67
Kestoväri	0,0692	3,9013	1,77
Vaalennettu	0,0601	3,1150	1,93
Vaalennettu	0,0529	3,3456	1,58
Vaalennettu	0,0377	2,7590	1,37
Vaalennettu	0,0955	3,4224	2,79
Vaalennettu	0,0512	3,2030	1,60
Keskiarvo	0,0809	3,4442	2,24
Luonnontilainen, keskiarvo	0,0231	3,3043	0,70
Kestoväri, keskiarvo	0,1601	3,8594	4,16
Vaalennettu, keskiarvo	0,0595	3,1690	1,85

Taulukko 3. Orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen sekä epäorgaanisuussuhteen määrittäminen

7.3 Kaksivaiheinen ravistelutesti

Kun kaksivaiheista ravistelutestiä alettiin tehdä, luvussa 7.1 esitettyssä ravistelutestauksessa havaittujen käytännön haasteiden vuoksi ensimmäistä uuttovaihetta varten punnittiin 500 millilitran pulloon kuivamassaltaan vain 87,5 grammaa hiusmateriaalia, vaikka

standardin SFS-EN 12457-3 mukaan kuivaa massaa olisi pitänyt laittaa 175 grammaa. Tarvittavan hiusmateriaalin määrän laskemiseen käytettiin edellä mainitun taulukon 2 mukaisia hiusnäytteiden keskimääräisiä kosteuspitoisuussuhteita. Hiusmateriaalin määrä saatiin käyttämällä kaavaa 3. Riippuen hiusnäytteestä 93,73...94,63 grammaa kuivaamatonta hiusta vastasi 87,5 grammaa kuivaa massaa (Taulukko 4).

$$M_W = M_D \times \frac{100+MC}{100} \quad (3)$$

jossa

M_W = kuivaamattoman testiannoksen massa (g)

M_D = kuivatun testiannoksen massa (g)

MC = kosteuspitoisuussuhde (%). (SFS-EN 12457-3.)

Hiusnäyte	Kuivaa hiusta (g)	Märkää hiusta (g)
Luonnontilainen	87,5	93,7
Kestoväri	87,5	94,6
Vaalennettu	87,5	93,8

Taulukko 4. Ensimmäisen uuttovaiheen hiusmateriaalin massan määrittäminen

Uuttoliuosta lisättiin määrä, jolla nesteen ja kiinteän aineen suhteeksi (L/S) ensimmäisessä uuttovaiheessa muodostui $L/S = 2 \text{ l/kg} \pm 2 \%$. Uuttoliuoksen määrä saatiin käyttämällä kaavaa 4. Uuttoliuosten määrät millilitran tarkkuudella vaihtelivat vain hyvin vähän hiusnäytteittäin (Taulukko 5).

$$L_2 = \left(2 - \frac{MC}{100}\right) \times M_D \quad (4)$$

jossa

L_2 = uuttoliuoksen tilavuus (l)

MC = kosteuspitoisuussuhde (%)

M_D = testiannoksen kuiva massa (kg). (SFS-EN 12457-3.)

Hiusnäyte	Uuttoliuoksen tilavuus (l)	Uuttoliuoksen tilavuus (ml)
Luonnontilainen	0,169	169
Kestoväri	0,168	168
Vaalennettu	0,169	169

Taulukko 5. Uuttoliuoksen tilavuudet hiusnäytteitten ensimmäisessä vaiheessa

Ensimmäistä uuttovaihetta varten 500 millilitran pullot asetettiin tukevasti kyljelleen tasoravistelijaan. Ravisteluajaksi asetettiin kuusi tuntia ja ravistelunopeudeksi 180 kierrosta minuutissa. Pulloja ei käännetty ravistelun aikana. Kuuden tunnin kuluttua pulloissa ollut materiaali siirrettiin suoraan kahden litran pulloihin, sillä ensimmäisestä uuttovaiheesta ei syntynyt juurikaan nestettä suodatettavaksi, vaikka standardin SFS-EN 12457-3 mukaan ensimmäisen uuttovaiheen jälkeen tulisi tehdä suodatus. 500 millilitran pulloja huuhdeltiin toisessa vaiheessa tarvittavalla uuttoliuoksella, jotta kaikki hiusmateriaali saatiin siirtymään pulloista toisiin.

Toista uuttovaihetta varten tarvittavan uuttoliuoksen määrä laskettiin käyttämällä kaavaa 5. Koska käytetyn hiusmateriaalin kuiva massa oli 87,5 grammaa, tuli liuosta lisätä toisessa vaiheessa 700 millilitraa.

$$L_8 = 8 \times M_D \quad (5)$$

jossa

L_8 = uuttoliuoksen tilavuus

M_D = testiannoksen kuiva massa. (SFS-EN 12457-3.)

Toisessa uuttovaiheessa tasoravistelijaan asetettiin ravisteluajaksi 18 tuntia ja ravistelunopeudeksi taas 180 kierrosta minuutissa. Ravistelun päätyttyä pullot nostettiin pystyyn ja hiusmateriaalin annettiin laskeutua pohjalle noin 15 minuutin ajan. Tämän jälkeen aloitettiin suodatus imupullojen, Büchner-suppiloiden, suodatinpaperien ja vakuumpumpun

avulla. Suodatinpapereita oli kokeiltavana kolmea tyyppiä, jotka erosivat toisistaan muun muassa läpäisevyydeltään.

7.4 Yksivaiheinen ravistelutesti

Standardi SFS-EN 12457-3 päädyttiin ensimmäisen uuttovaiheen jälkeisen suodatuksen mahdottomuuden takia lopulta vaihtamaan standardiin SFS-EN 12457-2, joka on nimeltään ”Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 2: Yksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 10 l/kg jätteen raekoon ollessa alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa)”. Yksivaiheisessa ravistelutestissä koko testimateriaali laitetaan pulloon jo heti aluksi.

Yksivaiheisessa ravistelutestissä olisi pitänyt punnita kuivamassaltaan 90 grammaa hiusmateriaalia yhden litran pulloon. Saatavilla oli kuitenkin vain litran pulloja, joiden suuaukko oli liian pieni, eikä hiusmateriaalia saanut edes suppilon avulla kulkeutumaan tehokkaasti pulloon. Lisäksi ongelmaksi olisi muodostunut jälleen hiusmateriaalin suuri tilavuus suhteessa hiuksen painoon, jolloin uuttoliuosta ei olisi mahtunut riittävä määrä pulloon. Tämän vuoksi päädyttiin ratkaisuun, jossa 500 millilitran pulloon laitettiin neljäsosa standardin vaatimasta hiusmateriaalista ja uuttoliuoksesta L/S-suhteessa 10.

Hiusmateriaalin määrä saatiin käyttämällä kaavaa 6 ja jakamalla siitä saatu tulos neljällä. Hiusnäytteestä riippuen 96,4...97,3 grammaa kuivaamatonta hiusta vastasi 90 grammaa hiuksen kuivaa massaa, ja nämä määrät jaettiin siis neljällä.

$$M_W = 100 \times \frac{M_D}{DR} \quad (6)$$

jossa

M_W = kuivaamattoman testiannoksen massa (g)

M_D = kuivatun testiannoksen massa (g)

DR = kuiva-ainepitoisuussuhde (%). (SFS-EN 12457-2.)

Uuttoliuosta lisättiin pulloon määrä, jolla nesteen ja kiinteän aineen suhteeksi muodostui L/S = 10 l/kg ± 2 %. Uuttoliuoksen määrä saatiin käyttämällä kaavaa 7. Uuttoliuosten määrät vaihtelivat vain hyvin vähän hiusnäytteittäin, sillä uuttoliuosta täytyi lisätä joko 223,2

millilitraa tai 223,4 millilitraa hiusnäytteestä riippuen (Taulukko 6). Nollanäytteeseen uuttoliuosta laitettiin 950 millilitraa jaettuna neljällä eli 237,5 millilitraa. Nollanäyte kävi läpi muu-
toin standardin SFS-EN 12457-2 mukaisen käsittelyn, mutta siihen ei lisätty hiusmateriaalia.

$$L_{10} = \left(10 - \frac{MC}{100}\right) \times M_D \quad (7)$$

jossa

L_{10} = uuttoliuoksen tilavuus (l)

MC = kosteuspitoisuussuhde (%)

M_D = testiannoksen kuiva massa (kg). (SFS-EN 12457-2.)

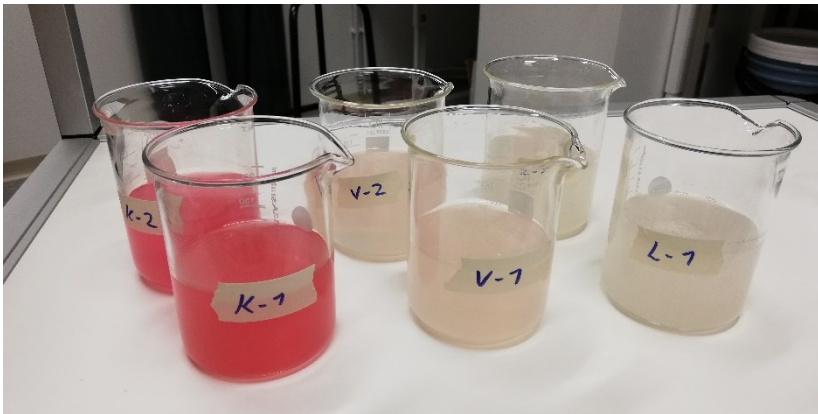
Hiusnäyte	90 g kuivaa massaa (g)	Jaettuna neljällä (g)	Uuttoliuoksen tilavuus (ml)	Jaettuna neljällä (ml)
Luonnontilainen	96,4	24,1	894	223,4
Kestoväri	97,3	24,3	893	223,2
Vaalennettu	96,5	24,1	894	223,4

Taulukko 6. Kuivaamattoman hiusmateriaalin ja uuttoliuoksen määrät hiusnäytteittäin

Pulloja oli seitsemän, sillä kolmen eri hiusnäytteen kahden rinnakkaisen pullon lisäksi tehtiin laadunvarmistamiseksi nollanäyte, joka ei sisältänyt hiusmateriaalia. Pulloja ravisteltiin yhtämittaisesti 24 tuntia 180 kierrosta minuutissa tasoravistelijassa (Kuva 8). Kaksivaiheista ravistelutestiä kokeiltaessa oli todettu, että suodatuslaitteistolla saadut suodokset eivät toimineet 3AWater Oy:n nestenäytteiden analysoimiseen sopivan kannettavan järjestelmän kanssa. Sen vuoksi menetelmäksi kehitettiin pullojen sisällön esisuodattaminen sentrifugointia varten Büchner-suppilon avulla imupulloon. Saaduista liuoksista mitattiin pH, lämpötila, tilavuus ja sähkönjohtavuus dekantterilasissa. Jokaisesta pullollisesta tuli 150 millilitraa suodosta, jotka jaettiin kolmeen sentrifugiputkeen (50 ml/putki). Liuokset laitettiin sentrifugiin. Sentrifugoinnin jälkeen jokaisesta pullosta saadut kolme sentrifugiputkellista suodosta yhdistettiin taas dekantterilasissa ja sekoitettiin huolellisesti mittauksia varten (Kuva 9).



Kuva 8. Pullot tasoravistelijassa



Kuva 9. Sentrifugista tulleet suodokset yhdistettyinä dekantterilaseissa (K=kestovärjättyt hiukset, V=vaalennetut ja permanentatut hiukset ja L=luonnontilaiset ja kasvivärjättyt hiukset)

8 Raskasmetallipitoisuuksien mittaukset

8.1 XRF-analysaattorin kalibrointi neste- ja hiusnäytteille

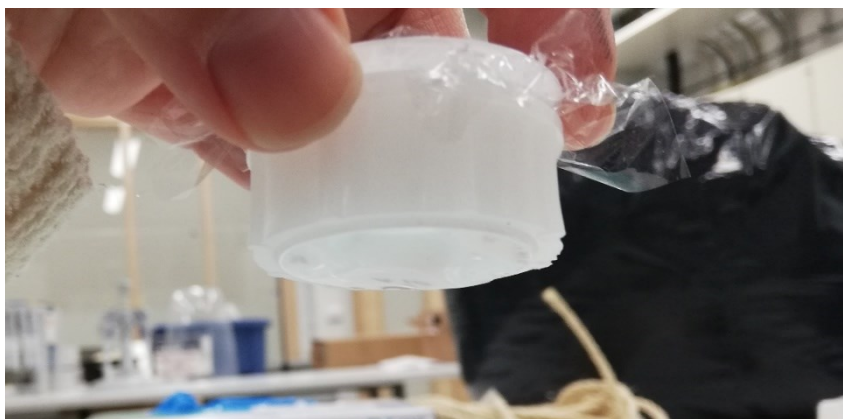
8.1.1 Näytekuppikalvojen testaus

Finfocus Instruments Oy:ltä ostettiin kalibrointikoulutus, jotta LAB-ammattikorkeakoulun XRF-analysaattori saatiin kalibroitua nesteelle ja kiinteälle hiusmateriaalille sopivaksi. Kun kalibrointikoulutukseen valmistauduttiin, LAB-ammattikorkeakoululla olevien XRF-analysaattorien näytekuppien kalvojen haponkestävyyttä tutkittiin tekemällä kuvan 10 mukaiset koejärjestelyt. Kalibrointiin käytettävä liuos on nimittäin hapanta, eikä kalvon haluttu vuotavan happoa XRF-analysaattoriin kalibroinnin aikana.

Käytettävissä oli kahta erilaista kalvoa: Mylar Thin-Film ja Hitachi Poly 4. Näistä kalvoista tehtiin viisi rinnakkaista viisiprosenttista typpihappoa sisältävää näytekuppia ja viisi rinnakkaista kymmenenprosenttista typpihappoa sisältävää näytekuppia. Kupit käännettiin kalvo-
puoli alaspäin, minkä jälkeen kalvon käyttäytymistä tarkkailtiin viiden minuutin välein kahden tunnin ajan. Tutkimus jouduttiin uusimaan seuraavina päivinä niin, että kerrallaan käännettiin vain viisi rinnakkaista kuppia, jolloin viiden minuutin välein suoritettava tarkkailu oli huolellisempaa. Tarkastelussa havaittiin, että kalvo alkoi muuttua hieman muotoaan jopa viidentoista minuutin kuluttua (Kuva 11). Kalvo ei kuitenkaan alkanut vuotaa edes oltuaan yön yli hapon kanssa kosketuksissa. Viisitoista minuuttia oli myös riittävä tulos, sillä kalibrointiin meni vain muutama minuutti kalvoa kohden. Mylar Thin-Film piti muotonsa muuttumattomana pidempään kuin Hitachi Poly 4, joten se valikoitui kalibroinnin suorittamiseen.



Kuva 10. Näytekuppien kalvojen haponkestävyyden tutkimista varten tehdyt koejärjestelyt



Kuva 11. Kalvon muutosten tarkkailua

8.1.2 Hiusten kaltaisten materiaalien testaus

XRF-analysaattorin kalibrointia varten täytyi löytää materiaali, johon standardiliuokset imeytettiin. Tämän matriisina käytettävän materiaalin täytyi tässä tapauksessa olla hiuksenkaltaisen ja imeä kosteutta itseensä yhtä hyvin kuin hiusmateriaali. Toisaalta materiaalin sisältämien raskasmetallien määrä täytyi tietää tarkasti, ja niiden määrän täytyi olla vähäinen.

Matriisin valintaa varten tutkittiin vihreä, punainen ja valkoinen huovutusvilla, valkoinen ja sininen villalanka, villakangas, polyamidimurske, polyamidi-polyuretaaniseos, vaalea ja tumma koirankarva, juuttinaru, sisalköysi, puun puru, tumma ja vaalea hamppulanka, puuvillalanka, pellavalanka, paperinaru ja hiilikuitu. Huovutusvillat, sininen villalanka, villakangas, koirankarvat, juuttinaru ja sisalköysi mitattiin kokonaisina ilman käsittelyä. Polyamidi, polyamidi-polyuretaaniseos ja puu olivat valmiiksi rouheisessa muodossa. Tumma hamppulanka, vaalea hamppulanka, valkoinen villalanka, valkoinen puuvillalanka, paperinaru ja pellavalanka ajettiin murskauslaitteella hienoksi jauheeksi (Kuva 12).



Kuva 12. Tumma hamppulanka, vaalea hamppulanka, valkoinen villalanka, valkoinen puuvillalanka, paperinaru ja pellavalanka murskausslaitteella hienoksi ajettuna

Materiaaleista tutkittiin alkuaineet XRF-analysaattorin SOIL-metodilla, sillä tekstiileille tarkoitettua kalibrointia ei ollut käytettävissä. Tulosten tulkinnessa otettiin huomioon MARA-, PIMA- ja lannoitevalmisteasetusten kynnys- ja raja-arvoissa mainitut raskasmetallit. Vähiten näitä raskasmetalleja sisälsivät tumma hamppu, valkoinen puuvilla ja vihreä huovutusvilla, jotka valittiin lähempään tarkasteluun. Sininen villalanka olisi ollut raskasmetallien määrältään myös tarkemman tarkastelun kohteena, mutta kyseistä lankaa ei ollut tarkoitukseen nähden riittävästi saatavilla. Tumma hampusta, valkoisesta puuvillasta ja vihreästä huovutusvillasta tehtiin kustakin kymmenen XRF-mittauksen sarja, jonka perusteella raskasmetallien kokonaispitoisuuksien keskiarvo saatiin laskettua (Taulukko 7).

Alkuaine	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb	Co
Tumma hamppu	13	11	15	13	10	0	0	7	0	20	137	5	4	0
Valkoinen puuvilla	10	8	0	0	7	1	0	5	0	13	107	4	3	0
Vihreä villa	0	339	0	19	139	1	0	6	0	17	131	5	3	0

Taulukko 7. Kolmen vähiten MARA-, PIMA- ja lannoitevalmisteasetusten kynnys- ja raja-arvoissa huomioituja raskasmetalleja sisältävän materiaalin keskimääräiset alkuainepitoisuudet yksikössä ppm

Lisäksi verrattiin kolmen vähiten raskasmetalleja sisältäneiden materiaalien kosteudenimemiskykyä hiusmateriaalin kosteudenimemiskykyyn. Tummaa hamppua, valkoista puuvillaa, vihreää huovutusvillaa ja hiusta mitattiin kutakin viisi grammaa LD-PE-pusseihin (Kuva 13). Samalla havaittiin, että eri materiaalit ovat tilavuuksiltaan hyvin erilaisia. Esimerkiksi viisi grammaa vihreää huovutusvillaa ei meinannut mahtua minikokoiseen pussiin, mutta alle neljän millimetrin mittaiseksi murskattu hiusmateriaali ei vienyt samankokoisesta

pussista juurikaan tilaa. Pusseihin yhdistettiin ionivaihdettua vettä ja tutkittavaa materiaalia suhteessa 5 ml/5 g, 10 ml/5 g ja 15 ml/5 g (Kuva 14). Imukyvyltään ja käyttäytymiseltään hiuksenkaltaisin oli murskattu tumma hampulanka (Kuva 15), jota lopulta päätettiin käyttää matriisina kalibroinnin standardinäytteissä. Valinta osoittautui myöhemmin kalibrointia tehtäessä onnistuneeksi.



Kuva 13. Viisi grammaa jokaista tutkittavaa materiaalia erilaisilla tilavuuksilla minikokoisessa LD-PE-pussissa



Kuva 14. Valkoinen puuvilla, hiusmateriaali, tumma hampulanka ja vihreä villa kosteudenimemistestissä



Kuva 15. Vasemmalla murskattua tummaa hamppulankaa ja oikealla hiusmateriaalia kostutettuina

8.1.3 Kalibrointi hiusten kokonais- ja liukoisuuspitoisuuksien mittaamiseen

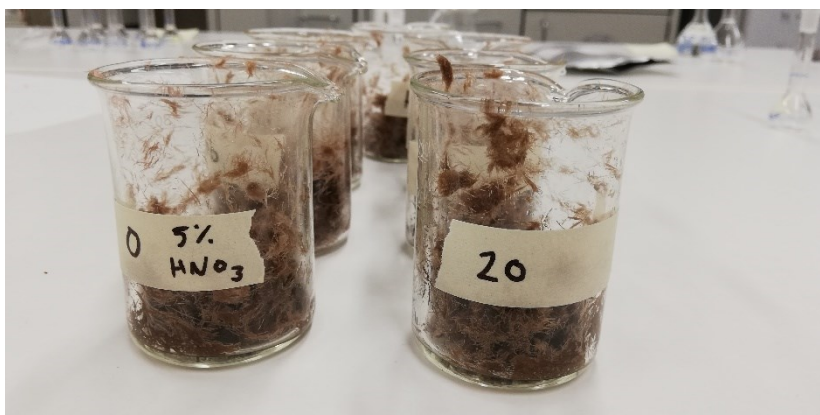
Finfocus Instruments Oy:ltä ostettiin kalibrointikoulutus LAB-ammattikorkeakoulun XRF-analysaattori kalibroimiseksi nesteelle ja kiinteälle hiusmateriaalille sopivaksi. Koulutus piti sisällään yhden koulutuspäivän Helsingissä Finfocus Instruments Oy:n tiloissa ja yhden koulutuspäivän LAB-ammattikorkeakoulun tiloissa Lahdessa sekä runsaasti yhteydenpitoa sähköpostitse ja Teams-sovelluksella.

Kalibrointia varten tehtiin standardinäytteet nesteeseen ja matriisiksi valittuun tummaan hamppulankamurskaan. Käytettävissä oli kaksi standardiliuosta. Toisessa standardiliuoksessa oli vain elohopeaa, koska se reagoi toisten alkuaineiden kanssa epätarkoituksenmukaisesti. Toinen standardiliuos oli 28 alkuainetta sisältävä yhdistelmäliuos, jossa oli mukana PIMA-, MARA- ja lannoitevalmisteasetuksissa huomioitujen, tutkimuksen kannalta kiinnostavien alkuaineiden lisäksi useita muitakin alkuaineita.

Elohopeaa sisältävästä standardiliuoksesta tehtiin viisiprosenttiseen typpihappoon laimennettuna kalibrointisuorat, joissa oli kaksi vahvuutta: 7 mg/l ja 10 mg/l. Monielementtiliuoksesta tehtiin viisiprosenttiseen typpihappoon kalibrointisuorat, joissa oli vahvuudet 20 mg/l, 50 mg/l, 80 mg/l ja 100 mg/l. Standardinäytteet tehtiin viisiprosenttiseen typpihappoon, sillä standardiliuokset oli valmistettu viisiprosenttiseen typpihappoon. Lisäksi kalibrointisuorissa huomioitiin nollanäyte, joka oli puhdasta viisiprosenttista typpihappoa ilman alkuainelisäyksiä.

Kalibrointikoulutusta varten yhdet standardinäytteet jätettiin nestemäisiksi ja niistä tehtiin matalat näytekupit. Kalibrointisuorista kaksi imeytettiin matriisiksi valittuun tummaan hamppuun dekantterilaseissa (Kuva 16), minkä jälkeen toinen hamppusarja kuivatettiin

lämpökaapissa. Tämän jälkeen hamppusarjat siirrettiin mataliin näytekuppeihin. Kalibrointikoulutuksen aikana havaittiin, että hampun kuivattaminen muutti standardinäytteiden käyttäytymistä esimerkiksi lyijyn osalta siinä määrin, että kalibrointi päätettiin tehdä märkään hamppuun.



Kuva 16. Osa hamppuun imeytettyä monielementtiliuoksesta tehtyä kalibrointisuoraa

Kalibrointi aloitettiin kirjautumalla XRF-analysaattorin käyttöohjelmaan kalibroijan roolilla ja käyttämällä käyttöohjelman testimittausikkunaa, jossa näytteitä voi tutkia muun muassa jännite/sähkövirta/suodatin -parametrien määrittämiseksi. Testimittausikkuna on vapaan ajattelun työkalu, jossa alkuaineiden käyttäytymistä voi tarkastella vapaasti kalibroinnin suunnittelemiseksi.

Testimittauksen perusteella päätettiin luoda nestenäytteille neljä metodia ja hiusmateriaalille neljä metodia eli yhteensä kahdeksan uutta metodia. Metodeja täytyi luoda useampia, jotta alkuaineet saatiin käyttäytymään halutulla tavalla. Eri metodeilla oli erilaiset parametrit, joihin halutut alkuaineet reagoivat. Tämä johti siihen, että tietty metodi antoi tulokset vain tietyistä alkuaineista, joten sama näyte täytyi jatkossa mitata usealla metodilla, mikäli tarkastelun alla olevat alkuaineet olivat eri metodeissa. Yhdessä kalibroinnissa oli analyyttinä vain elohopea, toisessa alkuaineet kalium, kalsium, titaani, vanadiini ja kromi, kolmannessa alkuaineet mangaanista vismuttiin ja neljännessä magnesium ja alumiini.

Kalibrointiohjelman kiinnostavien alkuaineiden alueen asetuksissa kerrottiin, mistä alkuaineista kalibrointia tehtäessä oltiin kiinnostuneita. Mikäli käytössä ei olisi ollut standardiliuoksia, olisi pitänyt valita myös muita matriisista löytyviä alkuaineita, sillä kiinnostavien alkuaineiden alapuolella olevat alkuaineet voivat absorboida ja yläpuolella olevat virittää signaaleja. Lisäksi täytyi mitata takaisinsironta nollanäytteestä.

Seuraavaksi käytiin kaikkien alkuaineiden spektrit läpi. Spektrejä tarkasteltaessa varmistettiin, että kanava-alueet olivat alkuaineiden alfapiikkien kohdalla. Kanava-alueet ja alfapiikit olivat alkuaineiden osalta valmiiksi XRF-analysaattorin muistissa. Takaisinsironnan kanava-alueen määrittämiseen käytettiin tietoja Compton- tai Rayleigh-sironnoista.

Analyytteja määriteltäessä lisättiin analyyteiksi samat alkuaineet kuin kiinnostavien aineiden alueen asetuksissa, koska käytössä oli standardiliuoksista tehty standardinäytteet. Takaisinsirontaa ei kuitenkaan valittu taulukosta tässä vaiheessa.

Standardinäytteiden osiossa lisättiin niin monta näytettä kuin aiottiin tehdä mittauksia. Nollanäytteiden lisäksi lisättiin siis tunnettuja pitoisuuksia sisältäneet näytteet. Näytteille merkittiin tunnetut alkuaineiden pitoisuudet ja varmistettiin, että mittausajaksi oli asetettu 60 sekuntia. Lopulta päästiin asettamaan nätekupit säteilysuojaan ja käynnistämään mittaukset. XRF-analysaattorille siis ilmaistiin, miten tietyn aineen tietyn pitoisuuden pulssit tulevat näkyviin tietylle alueelle.

Mittausten jälkeen siirryttiin analyytin regressioon, jossa lisättiin ehtoja regressiosuoralle. Yliselittämistä piti välttää ja tiettyjä lukemia tarkkailla regressiosuoraa korjailtaessa. Esimerkiksi T-testin lukeman piti olla itseisarvoltaan isompi kuin 2,5 ja korrelaatiokertoimen lähellä lukua 1. Kaikki analyytit käytiin läpi samoin. Mikäli kiinnostavien aineiden alueen asetuksissa tai standardinäytteissä käytiin muuttamassa jotain, täytyi regressiossa käydä tekemässä päivitys.

8.1.4 XRF-analysaattorin toiminnantestaus testisarjalla

XRF-analysaattorin mukana oli tullut XRF-analysaattorin toiminnan testaamista varten laitevalmistajan toimittama testisarja (Kuva 17). Testisarja sisälsi neljä näytettä, joilla oli olemassa sertifioidut tulokset ja niistä sallitut poikkeamat. Kullekin näytteelle tehtiin viisi rinnakkaista mittausta, ja tuloksia verrattiin sertifioituihin tuloksiin. Testimittauksia tehtiin aluksi useampana eri päivänä, eikä mikään testauskerroista mennyt kaikkien näytteiden osalta läpi. Tilanteen takia otettiin yhteyttä laitteen toimittajaan, joka sai lisätietoja laitevalmistajalta.

Ensimmäiseksi kokeiltiin puhdistaa metallikolikon näköinen näytettä etanolilla ja isopropanolilla, mikä paransi tulosta hieman, mutta kaikki viisi rinnakkaista mittausta eivät silti menneet läpi. Lisäksi kolmeen jauhemaista näytettä sisältävään nätekuppiin vaihdettiin uudet kalvot. Nämä toimenpiteet eivät tuottaneet tulosta, jolla kaikki näytteet olisivat menneet moitteetta läpi. Selvitystyöhön liittyvät mittaukset päätettiin kuitenkin suorittaa, vaikka laitevalmistajan vastaukset eivät olleet vielä saapuneet, sillä testisarjan näytteet liittyivät kalibrointeihin, joita ei käytetty hiusmateriaalia ja suodoksia mitattaessa.



Kuva 17. XRF-analysaattorin toiminnan testaamisen testisarjan neljä näytettä

8.2 Kokonaiset hiukset

Kokonaisesta, käsittelemättömästä hiuksesta tehtiin X-MET8000-laitteella alustava kokonaispitoisuuksien mittausta. Analysaattoria ei oltu tässä vaiheessa kalibroitu hiusmateriaalille sopivaksi, vaan mittausta tehtiin maaperälle tehdyllä kalibroinnilla. Mittauksella saatiin kuitenkin selville, mitä alkuaineita analysaattori tunnistaa hiuksista. X-MET8000-laitteen SOIL-kalibroinnilla tunnistamat alkuaineet olivat kalium, kalsium, skandium, titaani, vanadiini, kromi, koboltti, nikkeli, kupari, sinkki, arseeni, seleeni, zirkonium, molybdeeni, kadmium, tina, antimoni, barium, tantaali, volframi, elohopea, tallium, lyijy, vismutti, torium ja uraani. Tämä tulos merkitsi, että hiukset tosiaan sisältävät monia raskasmetalleja, joista useille oli määritelty lainsäädännössä raja-arvot.

Kokonaispitoisuuden alustavaa mittausta varten hiusmateriaalinäyte käsiteltiin niin, että pieniin LD-PE-pusseihin pakattiin kokonaista hiusta sen verran, että kasaan puristettuna hiuskerros oli noin yhden senttimetrin paksuinen. Pussia ei kannattanut sulkea tiukasti, sillä hiukset pysyivät sisällä avoimessakin pussissa ja ilman poistaminen pussista puristettaessa oli näin helpompaa.

Alustava kokonaispitoisuuden mittausta tehtiin vain ensimmäisessä erässä saapuneista hiuksista (Kuva 18), sillä oletettiin, että hiukset sisältävät samoja raskasmetalleja riippumatta siitä, mistä ne tulevat. Mittausta varten X-MET8000-laite kiinnitettiin säteilysuojaan. Hiuksia sisältävät LD-PE-pussit asetettiin pöytämalliseen säteilysuojaan yksi kerrallaan, ja pussin päälle laitettiin painoksi laitteen lisäosiin kuuluva taustalevy (Kuva 19). Jokaisen mittauksen välillä pussia siirrettiin hieman eri kohtaan, jotta näytteestä saatiin edustava kymmenen mittauksen tulos, joka taulukoitiin Exceliin.



Kuva 18. Vasemmalla kokonaista luonnontilaista tai kasvivärjättyä hiusta, keskellä kesto-
värjättyä hiusta ja oikealla vaalennettua hiusta LD-PE-pusseissa kokonaispitoisuuden mit-
tausta varten



Kuva 19. X-MET8000-laite kiinnitettynä pöytämalliseen säteilysuojaan ja taustalevy näyt-
teen painona

Kun XRF-analysaattori oli kalibroitu hiusmateriaalille sopivaksi, kokonaispitoisuuksien mitaukset suoritettiin samaan tapaan XRF-analysaattorin säteilysuojassa kuin alustava kokonaispitoisuuksien mittausta. Ensimmäisen erän näytteiden lisäksi mittaukset tehtiin toisessa erässä saapuneista hiuksista (Kuva 20). Hiukset oli pakattu LD-PE-pusseihin niin, että kaasan puristettuna hiuskerros oli noin yhden senttimetrin paksuinen. Näytepusseja siirrettiin nytkin jokaisen mittauksen välillä hieman eri kohtaan. Tällä kertaa päädyttiin kuitenkin ottamaan jokaisesta näytteestä vain kolme rinnakkaista mittausta, koska hiusmateriaalille kalibroinnin aikana luotuja metodeja käytettiin kolmea erilaista, jolloin mittaussmäärät olisivat äkkiä kasvaneet kohtuuttoman suuriksi. Jokaisesta kuudesta näytteestä otettiin siis eri kohdista kolme rinnakkaista mittausta kolmella eri metodilla. Mittausten tulokset taulukoitiin Exceliin.



Kuva 20. Luonnontilaisia, kesto värjättyjä ja vaalennettuja kokonaisia hiuksia ensimmäisestä ja toisesta erästä näytepusseissa

Valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007, Liite) oli määritetty maaperän haitallisten aineiden pitoisuuksien kynnys- ja ohjearvot (Taulukko 8), joihin murskatusta ja kokonaisesta hiuksesta määritettyjä kokonaispitoisuuksia verrattiin.

Aine (symboli)	Luontainen pitoisuus ¹ mg/kg	Kynnysarvo mg/kg	Alempi ohjearvo mg/kg	Ylempi ohjearvo mg/kg
<i>Metallit ja puolimetallit²</i>				
Antimoni (Sb) (p)	0,02 (0,01-0,2)	2	10 (t)	50 (e)
Arseeni (As) (p)	1 (0,1-25)	5	50 (e)	100 (e)
Elohopea (Hg)	0,005 (< 0,005-0,05)	0,5	2 (e)	5 (e)
Kadmium (Cd)	0,03 (0,01-0,15)	1	10 (e)	20 (e)
Koboltti (Co) (p)	8 (1-30)	20	100 (e)	250 (e)
Kromi (Cr)	31 (6-170)	100	200 (e)	300 (e)
Kupari (Cu)	22 (5-110)	100	150 (e)	200 (e)
Lyijy (Pb)	5 (0,1-5)	60	200 (t)	750 (e)
Nikkeli (Ni)	17 (3-100)	50	100 (e)	150 (e)
Sinkki (Zn)	31 (8-110)	200	250 (e)	400 (e)
Vanadiini (V)	38 (10-115)	100	150 (e)	250 (e)

Taulukko 8. Metallien ja puolimetallien kynnys- ja ohjearvot (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007, Liite)

Hiuksia oli saapunut laboratorioon kaksi suurempaa erää ja lisäksi yksi pienempi toimitus. Ensimmäisessä ja toisessa erässä saapuneista hiuksista tehtiin kokonaisille, murskaamattomille hiuksille kokonaisuuspitoisuuksien mittausta, jonka tuloksista laskettiin keskiarvot hiusnäyte- ja eräkohtaisesti (Taulukko 9).

Keskiarvot	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Hg	Pb	Se
Luonnontilainen 1	2,8	8,9	1,5	3,0	222,0	289,5	5,3	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0
Luonnontilainen 2	2,8	8,6	1,3	1,0	209,6	359,3	1,4	0,0	0,0	2,3	1,5	0,1
Kestovärjätty 1	3,7	11,5	1,4	3,0	64,1	131,3	0,3	0,0	0,0	2,1	5,4	0,0
Kestovärjätty 2	15,5	11,0	0,2	2,7	319,9	301,7	2,4	0,0	0,0	2,4	2,2	0,0
Vaalennettu 1	0,9	4,6	0,0	0,8	255,9	215,6	0,6	0,0	0,0	1,1	3,1	0,0
Vaalennettu 2	3,8	9,5	0,2	2,6	245,3	783,0	0,0	0,0	0,0	1,6	7,3	0,0

Taulukko 9. Kahdessa erässä saapuneesta kokonaisesta hiuksista tehtyjen kokonaispitoisuuksien mittausten keskiarvot yksikössä ppm

Kokonaisista hiuksista saatuja tuloksia verrattiin valtioneuvoston asetuksen maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007) kynnys- ja ohjearvoihin, jolloin havaittiin seuraavaa:

- Antimoni, kadmium, koboltti, kromi, lyijy, nikkeli ja vanadiini eivät ylittäneet kokonaispitoisuuksiltaan kynnys- tai ohjearvoja minkään hiusnäytteen osalta.

- Vain ensimmäisessä erässä saapuneiden kestovärjättyjen hiusten kokonaispitoisuus ei ylittänyt kynnysarvoa kuparin osalta. Muut hiusnäytteet ylittivät kuparin osalta sekä kynnysarvon että alemman ja ylemmän ohjearvon.
- Vain ensimmäisessä erässä saapuneiden kestovärjättyjen hiusten kokonaispitoisuus ei ylittänyt kynnysarvoa sinkin osalta. Muut hiusnäytteet ylittivät sinkin osalta joko kynnysarvon tai lisäksi alemman tai ylemmän ohjearvon.
- Kaikki muut hiusnäytteet alittivat kynnysarvon arseenin osalta, paitsi ensimmäisessä erässä saapunut luonnontilainen hius, joka ylitti kynnysarvon, mutta ei alemmaa ohjearvoa.
- Vaalennetut hiusnäytteet ylittivät elohopean osalta kynnysarvon, mutta ei alempaa ohjearvoa. Muut näytteet ylittivät alemman ohjearvon, mutta eivät ylempää ohjearvoa.

8.3 Murskatut hiukset

Hiusta oli murskattu standardeja SFS-EN 12457-3 ja SFS-EN 12457-2 mukailevien ravistelutestien vuoksi alle neljän millimetrin mittaiseksi, ja tätä murskattua hiusta tiivistettiin näytekuppeihin. Päälle kiristettiin Mylar-kalvo (Kuva 21). Näytekupit tehtiin luonnontilaisesta, kestovärjätystä ja vaalennetusta hiusmateriaalista. Näytekupit asetettiin mittauksen ajaksi XRF-analysaattorin pöytämalliseen säteilysuojaan.



Kuva 21. Murskattua hiusta tiivistettynä näytekuppeihin

Jokaisesta näytekupista tehtiin kolmella erilaisella hiusmateriaalille soveltuvalla metodilla kolme rinnakkaista mittausta niin, että kuppeja siirrettiin mittauksien välillä hieman eri

kohtaan. Mittausten tulokset taulukoitiin Excelliin, jonka tarkastelun jälkeen jokaisesta murskauslaitteella ajetusta hiusnäytteestä päädyttiin tekemään vielä yhden kokoomanäytekupit pyrkien näytteen mahdollisimman hyvään homogeenisuuteen ottamalla hiusmateriaalista osanäytteitä tasaisesti joka puolelta tulosten vaihtelevuuden vuoksi. Uudetkin näytekupit mitattiin kolmesti kolmella eri kalibroinnilla. Uusien ja aiemmin tehtyjen näytekuppien tuloksista laskettiin keskiarvot hiusnäytteittäin (Taulukko 10). Murskattujen hiusten mittausten tulosten keskiarvoja ja valtioneuvoston asetuksen maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007) kynnys- ja ohjearvojen vertailua tehtäessä havaittiin seuraavaa:

- Antimoni, arseeni, kadmium, koboltti, kromi, lyijy, nikkeli ja vanadiini eivät ylittäneet kokonaispitoisuuksiltaan kynnys- tai ohjearvoja minkään hiusnäytteen osalta.
- Luonnontilaisen hiuksen kokonaiskuparipitoisuus ylitti kynnysarvon ja alemman ohjearvon. Kestovärjätyn ja vaalennetun hiuksen kokonaispitoisuus ylitti lisäksi ylemmän ohjearvon.
- Vaalennetun hiuksen kokonaissinkkipitoisuus ylitti kynnysarvon, mutta ei ohjearvoja. Kestovärjätyn ja luonnontilaisen hiuksen kokonaissinkkipitoisuus ylitti alemman ohjearvon, mutta ei ylemmää ohjearvoa.
- Elohopean kokonaispitoisuus kaikissa hiusnäytteissä ylitti kynnysarvon, mutta ei alempaa ohjearvoa.

Keskiarvot	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Hg	Pb	Se
Luonnontilainen	0,0	2,0	0,1	1,1	150,3	299,6	0,4	0,0	0,0	1,5	3,7	0,2
Kestoväri	0,4	3,1	0,1	2,9	256,6	300,3	0,0	0,0	0,0	1,5	6,0	0,0
Vaalennettu	0,7	2,8	0,0	1,9	278,1	231,8	0,0	0,0	0,0	1,8	7,7	3,6

Taulukko 10. Murskatun hiuksen kokonaispitoisuuksien keskiarvot hiusnäytteittäin

Myös maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista (24/11) määrittää raskasmetalleille tiettyjä raja-arvoja, joita on käsitelty luvussa 2.3. Kenttäkäyttöön tarkoitettulla XRF-analysaattorilla saadut tulokset eivät olleet suoraan verrattavissa kuningasvesi-märkäpoltton menetelmällä saatuihin kokonaispitoisuuksiin. Vertailtaessa murskatusta ja kokonaisesta hiuksesta XRF-analysaattorilla saatuja kokonaispitoisuuksia lannoitevalmisteasetuksen haitallisten aineiden enimmäispitoisuuksien raja-arvoihin havaittiin seuraavaa:

- Suoraan kokonaisista ja murskatuista hiuksista XRF-analysaattorilla mitatut kokonaispitoisuudet eivät ylittäneet arseenin, kadmiumin, kromin, kuparin, lyijyn, nikkelin, sinkin ja seleenin enimmäispitoisuuksien raja-arvoja.
- Elohopean enimmäispitoisuuden raja-arvo 1 mg/kg kuiva-ainetta ylittyi kaikkien näytteiden osalta, mutta maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista (24/11) vaatiikin määrittämään elohopean EPA 743-menetelmällä, joka ei tässä selvitystyössä ollut käytössä.

8.4 Hiusten esikäsittely erilaisilla leikkausmenetelmillä

Murskauslaitteella, hiiliteräksisillä saksilla ja ruostumattomasta teräksestä valmistetulla leikkurilla leikatuille hiuksille tehtiin vertailu, jolla selvitettiin, kuinka paljon kontaminaatiota erilaisten välineiden käytöstä saattoi seurata. Oletuksena oli, että vähiten kontaminaatiota syntyi hiiliteräksisillä saksilla leikkaamalla ja eniten ruostumattomasta teräksestä valmistettua leikkuria käyttämällä. Näiden väliin jäisi mahdollisesti murskauslaitteella leikatut hiukset. Vertailua varten hiusmateriaalista leikattiin näytteet tavallisella koirankarvojen leikkaamiseen tarkoitetulla leikkurilla (Kuva 22) ja käsin hiiliteräksisillä saksilla (Kuva 23). Lisäksi hyödynnettiin murskauslaitteesta saatua näytemateriaalia. Näytteet tiivistettiin XRF-laitteen näytekuppeihin. Tiivistämiseen käytettiin erityistä tiivistystyökalua (Kuva 24). Jokaisesta kolmesta näytteestä tehtiin siis näytekupit kaikilla kolmella leikkausvälineellä (Kuva 25). Näiden näytekuppien mittaaminen tehtiin samalla mittauskerralla kuin luvussa 8.3 esitelty murskattujen hiusten kokonaispitoisuuksien mittaaminen.



Kuva 22. Ruostumattomasta teräksestä valmistettu leikkuri



Kuva 23. Hiusten leikkaamista hiiliteräksisillä saksilla



Kuva 24. Näytekuppi ja tiivistystyökalu



Kuva 25. Kolmella erilaisella leikkausvälineellä tehdyt näytekupit hiusnäytteittäin

Kun kokonaispitoisuusmittausten tuloksia vertailtiin hiiliteräksisillä saksilla, murskauslaitteella ja leikkurilla leikattujen hiusnäytteiden välillä, todettiin, että vertailua erilaisilla välineillä leikatuille hiuksille ei voida tehdä luotettavasti suunnitellulla menetelmällä. Tulokset vaihtelivat nimittäin huomattavasti näytekupeittain, eikä etukäteen ajateltua logiikkaa ollut nähtävissä. Hypoteesina oli ollut, että hiiliteräksisillä saksilla leikatut hiukset olisivat olleet vähiten kontaminoituneita, leikkurilla leikatut eniten kontaminoituneita ja murskauslaitteella ajetut hiukset näiden välistä. Eri alkuaineiden kokonaispitoisuudet kuitenkin vaihtelivat suuntaan ja toiseen riippumatta siitä, mitä leikkausvälinettä oli käytetty.

Huomiota herättävä seikka oli tosin se, että rautaa ei havaittu hiiliteräksisillä saksilla eikä leikkurilla leikatuista hiuksista ollenkaan, mutta murskauslaitteella ajetuista hiuksista sitä havaittiin kestovärjättyissä ja vaalennetuissa hiuksissa, mutta ei luonnontilaisissa hiuksissa. Rauta ei kuitenkaan ollut kiinnostava alkuaine selvitystyötä tehtäessä.

8.5 Ravistelutestin suodokset

Nollanäytteen osalta standardi SFS-EN 12457-2 määritteli, että kunkin tarkasteltavan alkuaineen pitoisuuden oli oltava nollanäytteessä alle 20 prosenttia testattavan näytteen pitoisuudesta suodoksessa. Lisäksi täytyi tarkastella lainsäädännön raja-arvoja, joihin näytteiden pitoisuuksia verrattiin, sillä nollanäytteen pitoisuuden täytyi olla alle 20 prosenttia raja-arvosta. Vanadiinin, kromin, kuparin, sinkin, seleenin, molybdeenin ja lyijyn osalta vertailu meni läpi, kun nestenäytteet mitattiin XRF-analysaattorilla, sillä kyseisiä alkuaineita ei havaittu nollanäytteessä ollenkaan ppm-tason tarkkuudella. Ppm-tason tarkkuudella vertailua tehtäessä nollanäytteen pitoisuutta voitiin verrata nikkelin osalta vain kestovärjätyn hiuksen liuenneen pitoisuuden keskiarvoon, sillä luonnontilaisessa ja vaalennetussa hiuksessa ei havaittu nikkeliä ollenkaan. Nikkeliä oli prosentuaalisesti liikaa verrattuna kestovärjätyn hiuksen liuenneeseen pitoisuuteen, mutta prosentuaalisesti tarpeeksi vähän verrattuna MARA-asetuksen raja-arvoon. Arseenin prosentuaalinen osuus oli liian suuri, kun nollanäytteen pitoisuutta verrattiin kestovärjätyn hiuksen liuenneisiin pitoisuuksiin ja MARA-asetuksen raja-arvoon ppm-tason tarkkuudella, mutta riittävän pieni, kun sitä verrattiin luonnontilaisen hiuksen liuenneisiin pitoisuuksiin. Vaalennetussa hiuksessa ei havaittu arseenia lainkaan. Kadmiumin, antimonin, bariumin ja elohopean pitoisuudet nollanäytteessä ppm-tason tarkkuudella olivat prosentuaalisesti liian suuria verrattuna sekä kaikkien hiusnäytteiden liuenneisiin pitoisuuksiin että MARA-asetuksen raja-arvoihin. Kun mittaukset tehtiin ppb-tason tarkkuudella lisälaitetta käyttäen, nikkelin, kuparin, sinkin ja lyijyn osalta standardin SFS-EN 12457-2 määritelmä täyttyi, mutta mangaanin ja uraanin pitoisuudet nollanäytteessä olivat sallittua suuremmat.

Liian suuret alkuaineiden pitoisuudet nollanäytteessä vaikuttivat tulosten luotettavuuteen ja antoivat aiheita kontaminaation vähentämiseen ravistelutestin ja mittauksen aikana, joten koko ravistelutesti päätettiin tehdä uudestaan kiinnittäen erityistä huomiota näytteen, uutto-liuoksen ja ravistelutestin suodoksen käsittelyyn käytettyjen välineiden puhdistamiseen tyyppihapolla ja ionivaihdetulla puhdistetulla vedellä. Välineiden huolellisesta puhdistamisesta huolimatta nollanäytteessä oli edelleen havaittavissa raskasmetallipitoisuuksia (Taulukko 11 ja Taulukko 12). Mangaanin, nikkelin ja kuparin osalta kontaminaatio saatiin poistettua kokonaan, ja kadmiumin, bariumin, elohopean ja uraanin osalta kontaminaatiota saatiin vähennettyä, mutta sinkin, arseenin, molybdeenin ja antimonin pitoisuudet jopa hieman lisääntyivät. Kontaminaation lähdettä ei pystytty paikantamaan, ja oletettavaa oli, että sama lähde kontaminoi muutkin näytteet. Ravistelutestissä käytettävät pullot saattoivat olla kontaminaation lähde varsinkin sinkin osalta. Tämän vuoksi nollanäytteen pitoisuudet vähennettiin suodoksissa ilmenneistä raskasmetallien pitoisuuksista, vaikka standardissa SFS 12457-2 mainittiin, että nollanäytettä ei vähennetä tuloksista. Kyseistä standardia jouduttiin hiusmateriaalia käsiteltäessä muutenkin soveltamaan, joten nollanäytteiden vähentäminen tuloksista katsottiin tarpeelliseksi hiusmateriaalille sopivan menetelmän kehittämiseksi.

Mittauskerta	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
1	0,0000	0,0000	0,0408	0,0000	0,0000	0,1458	0,0000	0,0000	6,9134	20,6471	67,1382	0,4059	0,0000
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4504	0,0000	0,1890	5,4901	21,4739	65,0907	0,1079	0,0000

Taulukko 11. Nollanäytteiden pitoisuudet ennen ja jälkeen kontaminaation vähentämisen XRF-analysaattorilla ppm-tason tarkkuudella yksikössä ppm

Mittauskerta	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	U
1	0,0175	0,0001	0,0023	0,0119	0,0000	0,0043
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0167	0,0000	0,0039

Taulukko 12. Nollanäytteiden pitoisuudet ennen ja jälkeen kontaminaation vähentämisen lisälaitteella ppb-tason tarkkuudella yksikössä ppm

Hiusmateriaalia ei ole luokiteltu MARA-asetuksen soveltamisalaan kuuluviin jätteisiin, joten asetusta jouduttiin soveltamaan. Mikäli hiusmateriaalin rinnasti kivihiilen, turpeen ja puupölyn aineksen polton lentotuhkiin, pohjatuhkiin ja leijupetihiekkaan, sen käyttökohteita olivat väylä- ja kenttärakenteet, tuhkamursketiet sekä teollisuus- ja varastorakennusten pohjarakenteet, ja lisäksi sitä pystyi käyttämään stabilointiaineena edellä mainituissa maarakentamiskohteissa (Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä

maarakentamisessa 843/2017). Tuhkamursketiet sekä teollisuus- ja varastorakennusten pohjarakenteet eivät kuitenkaan oletettavasti ole hiusmateriaalille soveltuvia käyttökohteita. Tämän takia tarkasteltiin MARA-asetuksen liitteen 2 taulukkoa 1 vain peitetyn ja päällystetyn väylän ja kentän osalta, ja vallirakenteen, tuhkamursketien ja teollisuus- ja varastorakennuksen pohjarakenteen raja-arvot jätettiin tarkastelun ulkopuolelle (Taulukko 13).

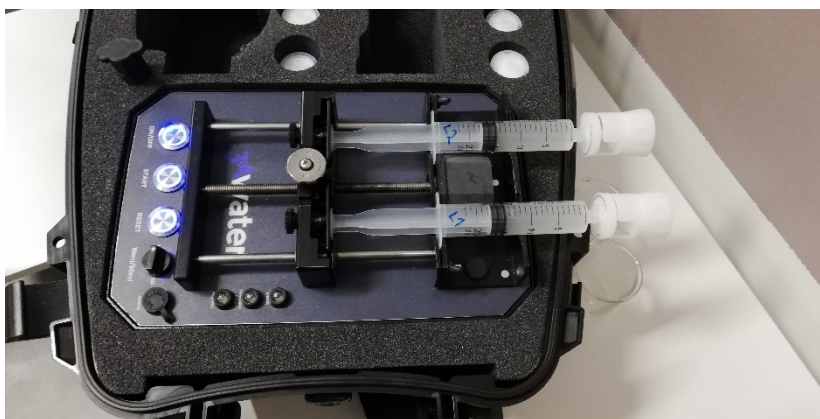
	Väylä ¹⁾		Kenttä ¹⁾	
	jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m		jätteen kerrospaksuus ≤ 1,5 m	
	Peitetty	Päällystetty	Peitetty	Päällystetty
Liukoisuus (mg/kg LS = 10 l/kg)				
Antimoni (Sb)	0,7	0,7	0,3	0,7
Arseeni (As)	1	2	0,5	1,5
Barium (Ba)	40	100	20	60
Kadmium (Cd)	0,04	0,06	0,04	0,06
Kromi (Cr)	2	10	0,5	5
Kupari (Cu)	10	10	2	10
Lyijy (Pb)	0,5	2	0,5	2
Molybdeeni (Mo)	1,5	6	0,5	6
Nikkeli (Ni)	2	2	0,4	1,2
Seleen (Se)	1	1	0,4	1
Sinkki (Zn)	15	15	4	12
Vanadiini (V)	2	3	2	3
Elohopea (Hg)	0,03	0,03	0,01	0,03

Taulukko 13. Peitetyn ja päällystetyn väylän sekä peitetyn ja päällystetyn kentän suurin sallittu haitallisten aineiden liukoisuus (mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg) raskasmetallien osalta (Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017)

3AWater Oy:n nestenäytteiden analysoimiseen sopiva kannettava järjestelmä ei toiminut suodatinlaitteistolla saatujen suodosten kanssa, koska järjestelmän ruiskun esisuodatin tukkeutui ennen kuin vaadittava määrä suodosta oli ehtinyt mennä ruiskun läpi. Tämän vuoksi suodatusjärjestelmän käyttämisestä luovuttiin ja päätettiin kokeilla suodoksen sentrifugoisista. Sentrifugoitu suodos meni nestenäytteiden analysoimiseen sopivan kannettavan järjestelmän esisuodattimesta moitteettomasti läpi. Sentrifugoitua suodosta käsiteltiin

lisälaitteena käytetyllä 3AWaterin nestenäytteiden analysoimiseen sopivalla kannettavalla järjestelmällä. Järjestelmään kuului reppu, jossa oli mukana kaikki mittaukseen tarvittavat materiaalit ja tarvikkeet. Järjestelmän kanssa käytettiin LAB-ammattikorkeakoulun XRF-analysaattoria.

Mittauksen suorittaminen lisälaitteella aloitettiin ottamalla suodosta 15 millilitraa 20 millilitran kertakäyttöiseen ruiskuun ilmakuplia välttäten. Ruisku asetettiin pumpun telineeseen ki-ristämällä laippojen pidikkeet kevyesti. Ruiskuun kiinnitettiin 3AWaterin kehittämä suodatin esisuodattimiseen (Kuva 26). Pumppu käynnistettiin, jolloin se pumppasi 10 millilitraa suodosta viiden minuutin aikana suodattimesta läpi. Suodatin irrotettiin ruiskusta, minkä jälkeen suodattimen läpi painettiin 20 millilitraa ilmaa tyhjää ruiskua käyttäen. Viimeiseksi suodattimesta poistettiin korkki, jolloin nanosuodattimesta päästiin mittaamaan lopulliset tulokset XRF-analysaattorilla repussa mukana ollutta säteilysuojaa käyttäen. Mittausmetodi valittiin suodoksen pH:n ja sähkönjohtavuuden perusteella. Yksivaiheisen ravistelutestin suodosten ja nollanäytteen pH vaihteli hiusnäytteittäin välillä 5,30...6,36 ja sähkönjohtavuus välillä 2...283 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Taulukko 14). Kaikkien suodosten ja nollanäytteen osalta mittausmetodiksi valikoitui 3AWater Oy:n toimipisteellä XRF-analysaattoriin kalibroitu B1.



Kuva 26. Suodokset lisälaitteessa odottamassa pumpun käynnistämistä

Rinnakkainen	Näyte	pH	Sähkönjohtavuus $\mu\text{S}/\text{cm}$
1	Luonnontilainen	5,30	283
1	Kestoväri	5,83	233
1	Vaalennettu	5,77	252
2	Luonnontilainen	5,35	278
2	Kestoväri	5,87	223
2	Vaalennettu	5,52	264
	Nollanäyte	6,36	2

Taulukko 14. Suodosten ja nollanäytteen pH ja sähkönjohtavuus

3AWaterin lisälaite antoi tulokset kuudesta alkuaineesta eli mangaanista, nikkelistä, kuparista, sinkistä, lyijystä ja uraanista ppb-tason tarkkuudella. Rinnakkaisten eli samasta hiusnäytteestä tehtyjen suodosten tuloksista vähennettiin nollanäytteen pitoisuudet, jolloin saatiin tulokset raskasmetallien pitoisuuksille yksikössä ppm eli mg/kg (Taulukko 15). Mangaania, nikkeliä, kuparia, sinkkiä, lyijyä ja urania löytyi nollanäytteen vähentämisestä huolimatta lähes jokaisesta hiusnäytteestä vähäisiä määriä. Nikkelin, kuparin, sinkin ja lyijyn liuenneiden pitoisuuksien lisälaitteella saatuja tuloksia verrattiin MARA-asetuksen raja-arvoihin, jolloin tehtiin seuraavia havaintoja:

- Kestovärijätystä hiuksesta ei lisälaitteella saatujen tulosten mukaan liennut ollenkaan nikkeliä suodokseen, ja luonnontilaisesta tai vaalennetusta hiuksesta liuenneen nikkelin pitoisuus alitti nikkelille MARA-asetuksessa määritellyn pienimmän raja-arvon 0,4 mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg.
- Kuparin liennut pitoisuus sai olla enintään 2 mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg, ja lisälaitteella saadut pitoisuudet alittivat tämän raja-arvon kaikkien hiusnäytteiden osalta.
- Sinkin liennut pitoisuus sai olla enintään 4 mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg, ja lisälaitteella saadut pitoisuudet alittivat tämän raja-arvon kaikkien hiusnäytteiden osalta.
- Lyijyn liennut pitoisuus sai olla enintään 0,5 mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg, ja tämänkin raja-arvo alittui kaikkien hiusnäytteiden osalta.

Keskiarvot	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	U
Luonnontilainen	0,0153	0,0022	0,0617	0,1930	0,0000	0,0000
Kestoväri	0,0199	0,0000	0,0598	0,0494	0,0003	0,0083
Vaalennettu	0,0066	0,0059	0,0745	0,1024	0,0008	0,0016

Taulukko 15. Suodoksista 3AWaterin menetelmällä mitatut tulokset nollanäytteen pitoisuuksilla vähennettyinä yksikössä ppm

3AWaterin lisälaitetta pystyttiin käyttämään mielenkiinnon kohteina olleiden nikkelin, kuparin, sinkin ja lyijyn pitoisuuksien mittaamiseen, mutta tarkastelun kohteena oli näiden lisäksi muitakin raskasmetalleja. Tämän vuoksi standardin SFS-EN 12457-2 mukaisesta yksivaiheisesta ravistelutestistä saatua suodosta täytyi jakaa myös näytekuppeihin nestenäytteelle kalibroidun XRF-analysaattorin mittauksia varten (Kuva 27). Näytekuppeina käytettiin Finfocus Instruments Oy:ltä tilattuja korkeita nestenäytteille tarkoitettuja näytekuppeja, joihin kuului kolme osaa: sisärenkas, kiristysrenkas ja kansi. Sisärenkaan päälle pingotettiin Mylar-kalvo kiristysrenkaan avulla. Kantta ei ollut tarpeen käyttää, sillä näytekuppien

täyttäminen ja mittaukset tehtiin samassa laboratoriossa, eikä kuppeja ollut tarpeen kuljettaa, eikä esimerkiksi nesteen haihtumista ollut oleellista huomioida. Lisäksi mittausten aikana pöytämallisessa säteilysuojassa käytettiin suojarahasta (Kuva 28), jotta suodosta ei vahingossa pääsisi valumaan XRF-analysaattoriin, mikäli kalvo rikkoutuisi ja alkaisi vuotaa.



Kuva 27. Suodokset korkeissa näytekuppeissa



Kuva 28. Suojarahas pöytämallisessa säteilysuojassa

Näytekuppeista ja nollanäytteestä tehtiin yhdet mittaukset kolmea erilaista nestenäytteille soveltuvaa metodologia käyttäen eli yhteensä 21 mittausta, joilla saatiin tulokset ppm-tason tarkkuudella seuraaville alkuaineille: kalium, kalsium, titaani, vanadiini, kromi, mangaani, rauta, koboltti, nikkeli, kupari, sinkki, arseeni, seleeni, strontium, molybdeeni, hopea, kadmium, antimoni, barium, elohopea, tallium, lyijy ja vismutti. Metodeja täytyi käyttää useampaa, koska kiinnostavat alkuaineet oli kalibroitu eri metodeihin. Mittausten tulokset taulukoi-tiin Exceliin. Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä

maarakentamisessa (843/2017) eli MARA-asetus huomioi raja-arvoissa kuitenkin vain seuraavat alkuaineet: vanadiini, kromi, nikkeli, kupari, sinkki, arseeni, seleeni, molybdeeni, kadmium, antimoni, barium, elohopea ja lyijy. Nämä alkuaineet otettiin lähempään tarkasteluun. Rinnakkaisten eli samasta hiusnäytteestä tehtyjen suodosten tuloksista vähennettiin nollanäytteen pitoisuudet ja laskettiin keskiarvot raskasmetallien pitoisuuksille yksikössä ppm eli mg/kg (Taulukko 16).

Keskiarvot	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
Luonnontilainen	0,1336	0,0000	0,0000	0,1547	0,1547	0,0000	0,0000	0,3583	1,2085	0,0000	0,0000	0,1904	0,0000
Kestovärjätty	0,0000	0,0000	0,0000	0,2959	0,2959	0,1809	0,0000	0,0000	0,5827	0,0000	0,0000	0,1152	0,0000
Vaalennettu	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4595	0,4363	2,4457	0,5180	0,1531	0,0000

Taulukko 16. Suodoksista XRF-analysaattorilla mitattujen tulosten keskiarvot nollanäytteen pitoisuuksilla vähennettyinä yksikössä ppm

Tarkasteltavien alkuaineiden pitoisuuksien keskiarvoja verrattiin MARA-asetuksen raja-arvoihin. Lisäksi otettiin huomioon, että mikäli toteutettavan rakenteen enimmäispaksuus olisi 0,5 metriä, bariumin pitoisuus saisi poikkeuksellisesti olla 80 ja vanadiinin 3 mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg peitetillä väylällä ja antimonin pitoisuus saisi olla 0,4 mg/kg L/S-suhteessa 10 l/kg peitetillä kentällä. Seuraavia havaintoja tehtiin:

- Kromia, nikkeliä, seleeniä ja lyijyä ei havaittu minkään hiusnäytteen kohdalla ppm-tasolla.
- Vanadiinia havaittiin liuenneen vain luonnontilaisesta hiuksesta, mutta pitoisuus oli alle MARA-asetuksessa määritellyn pienimmän raja-arvon.
- Kuparia ja sinkkiä havaittiin luonnontilaisen ja kesto värjätyn hiuksen liuenneissa pitoisuuksissa, mutta MARA-asetuksessa määritelty pienin raja-arvo ei ylittynyt.
- Arsenia havaittiin liuenneen kesto värjätystä hiuksesta, mutta MARA-asetuksessa määritelty pienin raja-arvo ei ylittynyt.
- Molybdeenia havaittiin liuenneen luonnontilaisesta ja kesto värjätystä hiuksesta, mutta MARA-asetuksessa määritelty pienin raja-arvo ei ylittynyt.
- Kadmiumin ja elohopean liuenneet pitoisuudet ylittivät kaikki raja-arvot kaikilla hiusnäytteillä.
- Antimonia havaittiin liuenneen vaalennetusta hiuksesta, ja määrä ylitti MARA-asetuksessa määritellyt raja-arvot eri käyttökohteille.
- Bariumia havaittiin liuenneen vaalennetusta hiuksesta, mutta raja-arvo ei ylittynyt.

9 Yhteenveto

Tähän selvitystyöhön ryhdyttiin, jotta hiusten hyötykäyttöä voitaisiin edistää. Selvitystyön toimeksiantajana oli LAB-ammattikorkeakoulun Hiukka 2.0 -hanke, jolla oli yhteistyökumppanina parturi-kampaamoalan yrittäjä Miila Hyökki. Hiuksista oli kehitetty uusia innovaatioita, kuten hiuskuitumattoa, jota voi käyttää öljytorjunnan ja hulevesien suodatuksen lisäksi viherrakentamisessa tai esimerkiksi hyötykasviviljelmillä muovisen katemateriaalin sijasta. Hiuskuitumaton kehitystyön yhteydessä oli kuitenkin noussut esiin huoli tiettyjen lainsäädännössä määritettyjen raja-arvojen mahdollisesta ylittymisestä. Tämän selvitystyön tavoitteena oli kehittää luotettava menetelmä, jolla voisi tutkia hiusmateriaalin sisältämien raskasmetallien määrää ja laatua, sekä verrata niitä lainsäädännön raja- ja kynnysarvoihin.

Selvitystyötä ohjaavaksi lainsäädännöksi valittiin valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017 eli MARA-asetus. Hiusmateriaalia ei ole mainittu ympäristöön liittyvässä lainsäädännössä, eikä hius ole toistaiseksi myöskään MARA-asetuksen soveltamisalaan kuuluva jäte. Tämä aiheutti omat haasteensa lainsäädännön soveltamisessa. Hiusmateriaalia päädyttiin vertaamaan kivihiileen, turpeen ja puuperäisen aineksen polton lentotuhkiin, pohjatuhkiin ja leijupetihiekkaan, joiden käyttökohteista karsittiin pois tuhkamursketiet sekä teollisuus- ja varastorakennusten pohjarakenteet, jolloin siihen sovellettavat raja-arvot olisivat väylä- ja kenttärakenteiden raja-arvoja.

Hiusmateriaalista liukenevat raskasmetallit määritettiin mukailemalla lainsäädännön hyväksymää standardia SFS-EN 12457-2, joka on laadunvarmistukseen käytettävä yksivaiheinen ravistelutesti. MARA-asetuksessa raja-arvot oli nimittäin ilmoitettu haitallisten aineiden liukoisuuksina. Lisäksi kokonaisesta ja murskatusta hiuksesta määritettiin kokonaispitoisuudet suoraan materiaalista mittaamalla, sillä maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista (24/11) ja valtioneuvoston asetuksen maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007) antavat tiettyjen raskasmetallien kokonaispitoisuuksia koskevia kynnys- ja ohjearvoja. Myös jätelakia, lannoitevalmistelakia, maa- ja metsätalousministeriön asetusta lannoitevalmisteista koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta sekä ympäristönsuojelulakia käytiin läpi selvitystyön menetelmiä suunniteltaessa mahdollisten selvitystyötä tehtäessä huomiota vaativia seikkojen kartoittamiseksi.

Raskasmetallien mittaamiseen yksivaiheisesta ravistelutestistä saadusta suodoksesta ja hiusmateriaalista käytettiin kenttämallista XRF-analysaattoria, jolla saatiin suuntaa antavia tuloksia. Menetelmä raskasmetallien mittaamiseksi hiuksista luotettavasti XRF-analysaattorilla täytyi kehittää alusta alkaen itse, sillä Suomessa ei ole tietojen mukaan aiemmin käytetty XRF-analysaattoria hiusnäytteiden tutkimiseen. Kehittämistyön vaiheita olivat muun muassa hiusmateriaalin esikäsittely alle neljä millimetrin mittaiseksi, SFS-standardien

mukaisen ravistelutestin soveltaminen, suodatuslaitteiston soveltuvuuden testaaminen, kosteudenimemiskyvyltään hiuksenkaltaisen ja raskasmetallipitoisuuksiltaan vähäisen materiaalin löytäminen kalibrointia varten sekä XRF-analysaattorin kalibrointi hius- ja nestenäytteille soveltuvaksi.

XRF-analysaattoria käyttämällä saatiin tuloksia, joiden mukaan hiuksista liukeni suodokseen useita raskasmetalleja. Joitakin raskasmetalleja, kuten kromia, nikkeliä, seleeniä ja lyijyä, ei havaittu suodoksessa ppm-tasolla ollenkaan. Muun muassa vanadiinia, kromia ja sinkkiä havaittiin, mutta näiden pitoisuudet eivät ylittäneet selvitystyötä tehtäessä huomioidussa valtioneuvoston asetuksessa eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (843/2017) määriteltyjä raja-arvoja. Esimerkiksi elohopean osalta raja-arvot taas ylittivät, joten kyseisen raskasmetallin pitoisuus hiuksissa vaatii tarkempaa tutkimusta muita menetelmiä käyttäen.

Kokonaispitoisuuksia mitattiin XRF-analysaattorilla murskatusta ja kokonaisesta hiuksesta. Muun muassa antimoni, arseeni, kadmium, koboltti, kromi, lyijy, nikkeli ja vanadiini eivät ylittäneet mittauksissa kokonaispitoisuuksiltaan valtioneuvoston asetuksen maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007) kynnys- tai ohjearvoja minäkään hiusnäytteen osalta. Toisaalta taas esimerkiksi elohopean kokonaispitoisuus ylitti kynnysarvon tai jopa alemman ohjearvon, mutta ei ylempää ohjearvoa. Verratessa raskasmetallien kokonaispitoisuuksia maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista (24/11) raja-arvoihin havaittiin ainoastaan elohopean ylittävän raja-arvon.

Kehitystyön jatkoksi kannattaa luoda kalibroinnin laadunvarmistusjärjestelmä. Selvitystyön laajuuden vuoksi sitä ei kuitenkaan luotu tämän kokonaisuuden yhteydessä. Menetelmänä voisi käyttää eri valmistajalta tilatuista standardiliuoksista tehtyjen standardinäytteiden mittaamista metodeilla, jotka luotiin hiusmateriaalille ja nestenäytteille XRF-analysaattorin kalibroinnin yhteydessä. Laadunvarmistusnäytteiden tuloksista voisi raportoida erikseen toimeksiantajalle.

XRF-analysaattorin hyviä puolia ovat sen nopeus ja kenttätyöskentelyn mahdollistaminen. Epävarmuustekijänä on XRF-analysaattorin kalibroinnin soveltuminen hiusmateriaalille ja nestenäytteille. Nanosuodattimeen perustuva lisälaitemenetelmä antaa tarkkoja tuloksia pienistäkin pitoisuuksista, mutta sen käyttöä rajoittaa se, että menetelmällä voi tutkia vasta kuuden eri alkuaineen pitoisuuksia. Tutkimusta voisi jatkaa käyttämällä muita menetelmiä raskasmetallien määrittämiseen hiusmateriaalista ja suodoksista. Vertailututkimuksia kannattaisi tehdä kenttäanalysaattorilla ja laboratorionalyysimenetelmillä. Tätä kautta voisi varmistaa kenttämällisen X-MET8000 Expert Geo - Soil & Mining -analysaattorin soveltuvuuden hiusmateriaalin raskasmetallien mittaamiseen.

Lähteet

3AWater Oy. 2022. 3AWater Multimetal Water Analysis System. Viitattu 29.1.2022. Saatavissa <https://www.3awater.com/product/>

Ataman Chemicals. 2015. Polyquaternium. Viitattu 25.2.2022. Saatavissa <https://ataman-kimya.com/sayfalar.asp?LanguageID=2&cid=3&id=3322&id2=7195>

Buffoli, B., Rinaldi, F., Labanca, M., Sorbellini, E., Trink, A., Guanziroli, E., Rezzani, R. & Rodella, L. 2013. The human hair: from anatomy to physiology. International Journal of Dermatology 2014, 53, 331–341. Viitattu 20.1.2022. Saatavissa <https://www.mauro-labanca.com/wp-content/uploads/2018/11/Labanca-2014.pdf>

Clas Ohlson. 2022. Erikoissakset, hiiliterästä. Sähköpostiviesti asiakaspalveluun. Vastantaja Pajarinen, R. Lähetetty 7.2.2022.

Direktiivi 2008/98/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi jätteistä ja tiettyjen direktiivien kumoamisesta. Viitattu 10.2.2022. Saatavissa <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=celex%3A32008L0098>

Draelos, Z. 2015. Cosmetic Dermatology: Products and Procedures. Viitattu 30.1.2022. Saatavissa rajoitettusti <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.saimia.fi/lib/lab-ebooks/reader.action?docID=4443318>

EU-lannoitevalmisteasetus 1009/2019. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus EU-lannoitevalmisteiden asettamista saataville markkinoilla koskevien sääntöjen vahvistamisesta ja asetusten (EY) N:o 1069/2009 ja (EY) N:o 1107/2009 muuttamisesta sekä asetuksen (EY) N:o 2003/2003 kumoamisesta. Viitattu 25.8.2022. Saatavissa https://mmm.fi/documents/1410837/12122311/OJ_L_2019_170_FULL_FI_TXT.pdf/82fa24bc-80ef-6b3b-9060-5c4ef12353b0/OJ_L_2019_170_FULL_FI_TXT.pdf?t=1562152099000

Finfocus Instruments Oy. 2020. Alkuaineanalyysi huipputasoinen analyysilaitteilla. Viitattu 25.1.2022. Saatavissa <https://finfocus.fi/alkuaineanalyysi>

Hiukka Hyvä. Tiesitkö että hiustenleikkauksellasi voit auttaa vesistöjen puhdistuksessa? Viitattu 9.3.2022. Saatavissa <https://hiukkahyva.fi/>

Jätelaki 646/2011.

Laki eläimistä saatavista sivutuotteista 517/2015.

Lannoitevalmistelaki 539/2006.

Maa- ja metsätalousministeriö. 2019. Uusi EU-lannoitevalmisteasetus vauhdittaa orgaanisten ja jätepohjaisten lannoitevalmisteiden käyttöä. Viitattu 25.8.2022. Saatavissa <https://mmm.fi/-/uusi-eu-lannoitevalmisteasetus-vauhdittaa-orgaanisten-ja-jatepohjaisten-lannoitevalmisteiden-kayttoa#d69e01cd>

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 24/11.

Matter Of Trust Inc. 1998–2022. Hair mats for oil spills. Viitattu 9.3.2022. Saatavissa <https://matteroftrust.org/clean-wave-program/>

Nawalage, S. & Pathiratne, A. 2020. Application of cytogenetic model *Allium cepa* for screening potential cytogenotoxicity of herbal-based hair dyes. Journal of Environmental Science and Health, Part A. Viitattu 3.2.2022. Saatavissa rajoitetusti DOI: 10.1080/10934529.2020.1795502

Nurminen, P. 2022. Hiukka koirankarvasta ja sivutuotelainsäädännöstä. Blogiteksti. <https://blogit.lab.fi/labfocus/hiukka-koirankarvasta-ja-sivutuotelainsaadannosta/>

Petek, B. & Marinšek Logar, R. 2020. Management of waste sheep wool as valuable organic substrate in European Union countries. Journal of Material Cycles and Waste Management (2021) 23: 44–54. Viitattu 26.1.2022. Saatavissa rajoitetusti <https://www.proquest.com/docview/2477376014?OpenUrlRefId=info:xri/sid:primo&ac-countid=202350>

Puutarha.net. 2022. Kasvien suojaus, lannoitus ja tuholaisten torjunta lampaanvillalla. Viitattu 26.1.2022. Saatavissa https://puutarha.net/artikkelit/18119/kasvien_suojaus_lannoitus_ja_tuholaisten_torjunta_lampaanvillalla.htm

Pylkkänen, T. 2021. Videotallenne Finfoocus Kevättapahtumasta 10.6.2021.

Robbins, C. 2012. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. 1. painos. Berliini: Springer-Verlag.

RSG Rostfrei-Schneidwerkzeuge GmbH. 2022. Carbon steel bandage scissors. Sähköpostiviesti asiakaspalveluun. Vastaanottaja Pajarinen, R. Lähetetty 4.2.2022.

SFS-EN 12457-2. 2002. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 2: Yksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 10 l/kg jätteen raekoon ollessa alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa). Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-EN 12457-3. 2002. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti

uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 l/kg ja 8 l/kg materiaaleille, joiden kiintoaineksen osuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa). Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

SFS-EN 14899. 2006. Jätteiden karakterisointi. Jätemateriaalien näytteiden ottaminen. Näytteenottosuunnitelman laatiminen ja soveltaminen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

Sivutuoteasetus 1069/2009. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus muiden kuin ihmisravinnoksi tarkoitettujen eläimistä saatavien sivutuotteiden ja niistä johdettujen tuotteiden terveyssäännöistä sekä asetuksen (EY) N:o 1774/2002 kumoamisesta. Viitattu 25.2.2022. Saatavissa <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02009R1069-20191214&from=FI>

Suomi Sumilayi Plant-Powered Hair Care. 2022. Raaka-aineluettelo. Viitattu 25.2.2022. Saatavissa <https://sumilayi.fi/pages/raaka-aine-luettelo>

Tampio, E., Vainio, M., Virkkunen, E., Rahtola, M. & Heinonen, S. 2018. Opas kierrätyslannoitevalmisteiden tuottajille. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 37/2018. 73 s. Helsinki: Luonnonvarakeskus (Luke). Viitattu 10.2.2022. Saatavissa <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-606-3>

Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017.

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.

Ympäristöhallinto. 2021. Jätteiden hyödyntäminen maarakentamisessa. Viitattu 23.1.2022. Saatavissa https://www.ymparisto.fi/fi-fi/asiointi/luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/ysln_kertaluonteisen_toiminnan_ilmoitusmenettely/Jatteiden_hyodyntaminen_marakentamisessa

Ympäristöministeriö. 2007. Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi.

Ympäristöhallinnon ohjeita 2 | 2007. Viitattu 11.11.2022. Saatavissa https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10138/41523/OH_2_2007.pdf?sequence=1

Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527.