



Henna Vasenius

Pääkaupunkiseudun hulevesien mikromuovipäästöt

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

6.1.2024

Tiivistelmä

Tekijä: Henna Vasenius
Otsikko: Pääkaupunkiseudun hulevesien mikromuovipäästöt
Sivumäärä: 37 sivua + 1 liite
Aika: 6.1.2024

Tutkinto: Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine: Kemian prosessitekniikka
Ohjaajat: Projektipäällikkö Jaakko Lehtonen
Lehtori Timo Laitinen

Insinöörityössä kartoitettiin mikromuovien analyysimenetelmiä hulevesinäytteistä, sekä etsittiin käyttökelpoisia menetelmiä mikromuovianalyysiin Myyrmäen kampuksen laboratorioissa. Työ suoritettiin PilotGreen-hankkeelle, jossa työn tilaaja Metropolia Ammattikorkeakoulu on osatoteuttajana. Hankkeen päätoteuttajana toimii vihreää infrastruktuuria edistävä innovaatioyhtiö Forum Virium. Metropolian osalta hankkeen ensimmäisenä insinöörityönä työ toimii myös pohjatutkimuksena tuleville mikromuoviteemaisille projekteille.

Työssä esiteltiin konseptina hulevesi sekä mikromuovit ja niiden yleisimmät lähteet. Mikromuoveja karakterisoitiin niiden syntymistavan, koon ja morfologian sekä polymeerikoostumuksen mukaan. Lisäksi kartoitettiin yleisimpiä mikromuovien kulkeutumisreittejä hulevesiin ja esiteltiin muutamia päästöjen vähennyskokeiluja. PilotGreen-hankkeen kannalta erityisesti vihreä infrastruktuuri on kiinnostava vaihtoehto.

Erityinen fokus työssä oli pääkaupunkiseudun alue ja Helsingin ja Vantaan läpi virtaavan Mätäjoen seutu. Mätäjoen urbaanin sijainnin ja hulevesikaivojen takia se on otollinen sijainti juuri hulevesipäästöjen tutkimiseen.

Työssä laadittiin käytännön suuntaviivoja mikromuovinäytteen ottamiseen, käsittelyyn ja analyysiin käyttäen olemassa olevaa tutkimustietoa. Liitteen esimerkkityöohje voi toimia pohjustavana materiaalina tuleville kokeille.

Avainsanat: mikromuovi, hulevesi, FTIR, mikroskopia

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Henna Vasenius
Title: Microplastic Pollution in Urban Runoff of Greater Helsinki Area
Number of Pages: 37 pages + 1 appendix
Date: 23 December 2023

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Chemical Engineering
Supervisors: Jaakko Lehtonen, Project Manager
Timo Laitinen, Senior Lecturer

In this engineering thesis, methods for analyzing microplastics in urban runoff samples were surveyed. The aim was to find feasible analysis methods to be used in the laboratories of Myyrmäki campus. The thesis was conducted for the PilotGreen project, and as the project's first engineering thesis on Metropolia University of Applied Sciences' behalf, it also serves as a baseline study for future projects focused on microplastics. PilotGreen is a collaborative project launched by Forum Virium, an innovation company centered on green infrastructure.

The concept of stormwater and microplastics, as well as their most common sources, were introduced in the thesis. Microplastics were characterized based on their method of formation, size, morphology, and polymer composition. Additionally, the most common pathways of microplastics into urban runoff were mapped, and a few experimental ways to reduce emissions were presented. Particularly, green infrastructure is of interest to the PilotGreen project.

The thesis focuses particularly on Mätäjoki due to its urban location in Helsinki and Vantaa and its multiple stormwater discharge points. Previous research was utilized to create practical guidelines for sampling, pretreating, and analyzing microplastics in water samples. The sample instructions provided in the appendix could serve as preliminary material for future experiments.

Keywords: Microplastic, Urban runoff, FTIR, Microscopy

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	7
2	Mikromuovien lähteet ja luokittelu	11
2.1	Koostumus ja yhdisteet	11
2.2	Koko ja muoto	12
2.3	Primääriset mikromuovit	13
2.4	Sekundääriset mikromuovit	17
3	Hulevesi	19
3.1	Mikromuovit hulevesissä	19
3.2	Hulevesien puhdistus	21
4	Mikromuovien yleisimmät analyysimenetelmät	24
4.1	Spektroskopia	24
4.2	Mikroskopia	27
4.3	Pyro-GC/MS	28
5	Hulevesinäytteen otto ja käsittely	30
5.1	Näytteenottoaika ja paikka	30
5.2	Näytteenottomenetelmät	32
5.3	Näytteen käsittely	34
5.3.1	Suodatus	34
5.3.2	Tiheyserottelu	35
5.3.3	Orgaanisen aineksen hajotus	36
5.3.4	Muovikontaminaation välttäminen	36
6	Käytettävissä olevat analyysimenetelmät	38
6.1	Näytteen analysointi	38
6.2	Tulosten käsittely	39
7	Yhteenveto	41
	Lähteet	43

Liite 1: Esimerkkityöohje huleveden mikromuovianalyysiin

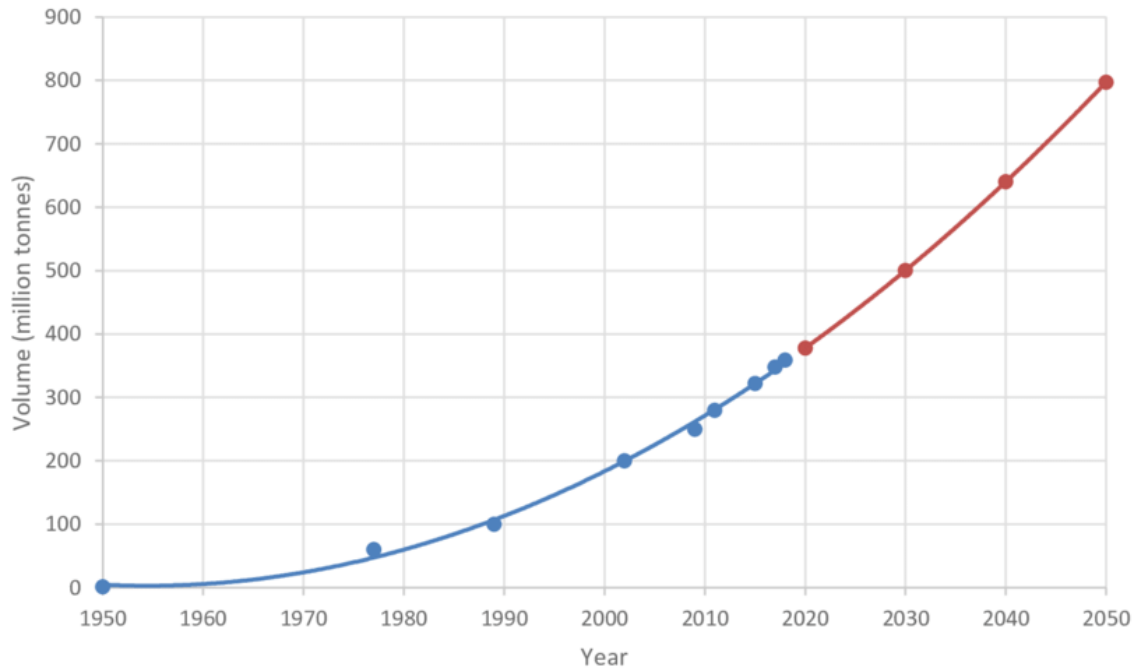
Lyhenteet

- ATR: *Attenuated total reflectance*. Vaimennettu kokonaisheijastus, yleinen FTIR-spektroskopiassa käytetty analyysimenetelmä.
- FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Spektroskopiamenetelmä perustuu infrapunavalon absorptioon, jonka luoma spektri on tunnusomaista molekyylin eri funktionaalisille ryhmille.
- PE: Polyeteeni. Kevyt muovilaatu, jonka kemiallinen kaava on $(C_2H_4)_n$.
- PVC: Polyvinyylidikloridi. Yleisesti käytetty muovilaatu, kemiallinen kaava $(C_2H_3Cl)_n$.
- REACH: *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*. Euroopan unionin asetus kemikaalirekisteröinnistä, kemikaalien arvioinnista, lupamenettelyistä sekä rajoituksista.
- RMSE: *Root mean square error*. Keskineliövirheen neliöjuuri.

1 Johdanto

Mikromuoveja löytyy nykyisin jo käytännössä kaikista maapallon ekosysteemeistä. Mikromuoveiksi luokitellaan kaikki 5 mm:n kokoiset tai sitä pienemmät muovihiukkaset. Alle yhden mikrometrin kokoisia hiukkasia voidaan kutsua myös nanomuoveiksi, ja useimmiten 1–5 mm:n kokoiset hiukkaset luokitellaan suurikokoisiksi mikromuoveiksi. Mikromuoveiksi luokiteltavia aineita käytetään sellaisenaan teollisuudessa ja kotitalouksissa, mutta suurin osa niistä syntyy muovituotteiden, kuten muovipussien tai autonrenkaiden, hajoamistuotteina.

Maailmassa syntyy vuosittain satoja miljoonia tonneja muovijätettä. Teollisen muovintuotannon alettua 1950-luvulla muovien tuotantomäärä on kasvanut tasaisesti joka vuosikymmenellä. Vuonna 2018 muovijätettä syntyi 359 miljoonaa tonnia, ja luvun arvioidaan jopa kolminkertaistuvan vuoteen 2050 mennessä (kuva 1). Muovintuotannon lisääntyessä myös mikromuovien määrä ympäristössä kasvaa. Tällä hetkellä maailman vesistöissä arvioidaan olevan muovijätettä 8 miljoonaa tonnia. Siitä merkittävä osa muuttuu ympäristön vaikutuksesta mikromuoveiksi. [1, s. 1–2.]



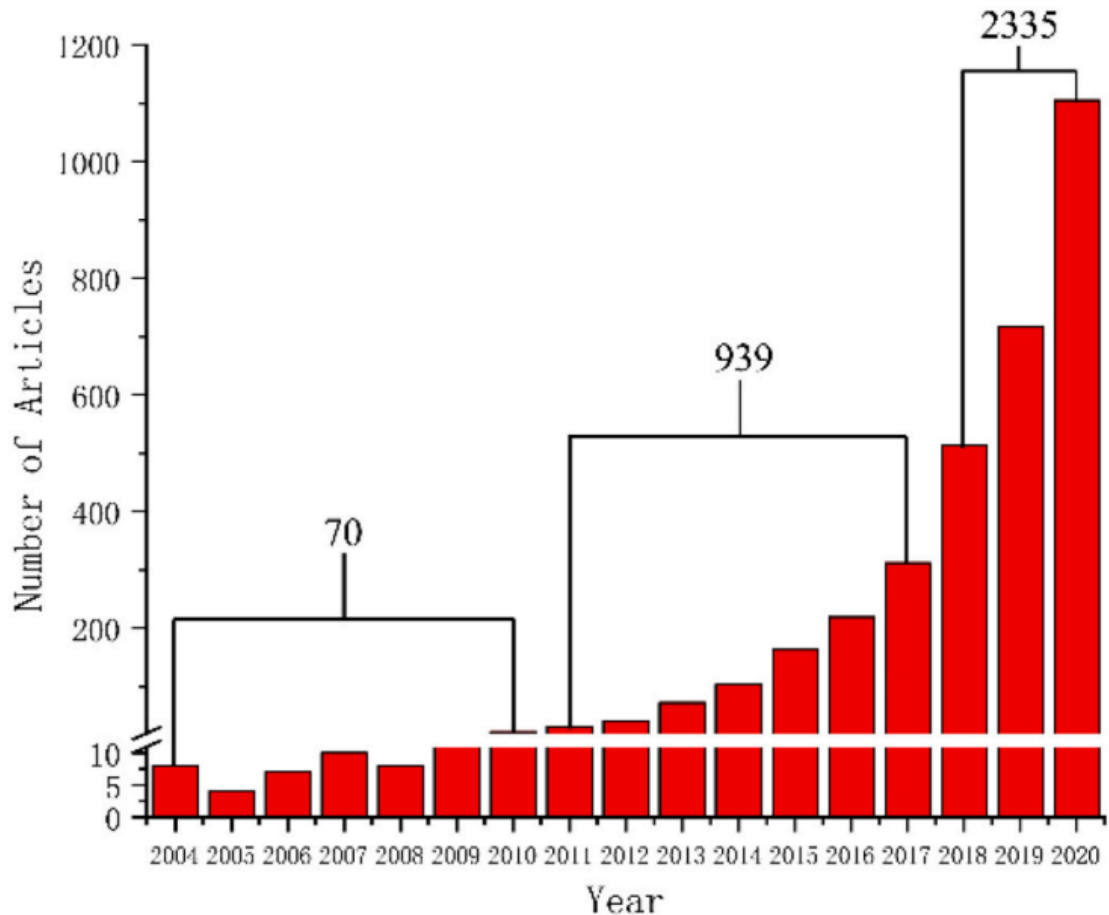
Kuva 1. Maailmassa vuosittain tuotettu muovimäärä 1950–2019 sekä ennuste välille 2020–2050, yksikkö miljoonaa tonnia [2, s. 6].

Mikromuoveilla on lukuisia, vielä osin tuntemattomia haittavaikutuksia ympäristöön, ja erityisesti vesieliöt vaikuttavat olevan haitoille alttiita. Myös ihmisestä on löydetty mikromuoveja, ja niiden vaikutukset ovat vielä suurelta osin tuntemattomia. Mikromuoveja yleisesti sekä niiden mahdollisia haittavaikutuksia käsitellään tämän työn luvussa 2.

Hulevesillä tarkoitetaan rakennetun ympäristön sade- ja sulamisvesiä [3]. Niihin paneudutaan tarkemmin luvussa 3, joka käsittelee mikromuovien kulkeutumista hulevesien mukana. Erityisenä mielenkiinnon kohteena tässä työssä toimii Myyrmäen suuralueen läpi kulkeva Mätäoja (Helsingin puoleinen osuus tunnetaan nimellä Mätäjoki). Sen urbaani sijainti tekee siitä oivallisen näytteenottopaikan, kun halutaan tarkastella esimerkiksi rengaspäästöjen kulkeutumista ympäristössä. Hulevesien mukana kulkeutuvilla mikromuovipäästöillä on suuri riski päätyä vesistöihin ja häiritä niiden ekosysteemien eliöitä [4, s. 1–3].

Muovintuotannon ja mikromuovien määrän lisääntyessä myös kiinnostus niitä kohtaan on viime vuosina kasvanut. Mikromuoviaiheisten tutkimusten määrä on

20 vuodessa moninkertaistunut (kuva 2). Silti vakiintuneita tai standardoituja menetelmiä niiden tutkimiseen ei ole toistaiseksi kehitetty, ja se heikentää tutkimusten välistä vertailukelpoisuutta.



Kuva 2. Vuosittain julkaistut artikkelit 2004–2020 asiasanoilla mikromuovit, muoviroska ja nanomuovit [5, s. 3].

Tänä vuonna ilmestynyt ISO-standardi 24187:2023 [6] määrittelee mikromuovien näytteenoton ja analyysin minimivaatimukset, muttei ota enempää kantaa eri näytteenottotilanteisiin ja olosuhteisiin. Tämä opinnäytetyö pyrkii löytämään käyttökelpoisia menetelmiä näytteen ottamiseen, käsittelyyn ja analysointiin, keskittyen erityisesti menetelmiin, joita on mahdollista käyttää Metropolian Myyrmäen kampuksen laboratorioissa. Luku 4 käsittelee yleisimpiä mikromuovitutkimuksissa käytettyjä analyysimenetelmiä, ja luvuissa 5 ja 6 pureudutaan käytännön työvaiheisiin näytteenoton ja analyysin suhteen.

Liitteessä 1 on esitelty esimerkkityyöhje, jota voidaan hyödyntää tulevissa projekteissa.

Opinnäytetyö suoritettiin Metropolia Ammattikorkeakoululle PilotGreen-hankkeen puitteissa. Hankkeen päätoteuttajana toimii Helsingin kaupungin innovaatioyhtiö Forum Virium. PilotGreen on Euroopan aluekehitysrahaston rahoittama, ja sitä toteutetaan yhteistyössä yritysten, kaupunkien ja oppilaitosten kanssa. Hankkeen tarkoitus on edistää vihreää ja ekosysteemipalveluita tarjoavaa kaupunkirakentamista. Sen tavoitteena on lisätä viihtyisyyttä ja luonnon monimuotoisuutta kaupunkiympäristössä sekä tuoda uudenlaisia ratkaisuja muun muassa ilmastonmuutokseen sopeutumiseen. [7.]

2 Mikromuovien lähteet ja luokittelu

Mikromuoveja voidaan luokitella niiden sisältämien kemiallisten yhdisteiden mukaan. Eri muovityypeillä on erilainen kemiallinen koostumus, ja ne vaikuttavat eri tavoin ympäristöön hajotessaan. Yhdistetyyppien lisäksi mikromuoveja voidaan myös jaotella koon ja muodon mukaan sekä sen mukaan, ovatko ne primäärisiä vai sekundäärisiä.

2.1 Koostumus ja yhdisteet

Muovit ovat yhdistetyypiltään synteettisiä polymeerejä. Ne koostuvat yhdestä tai useammasta keskenään identtisestä rakenneosasta, monomeerista. Yhtä rakenneosaa toistavia polymeerejä kutsutaan homopolymeereiksi. Kopolymeerit sen sijaan muodostuvat useammasta erilaisesta monomeerista, jotka toistuvat polymeerirakenteessa.

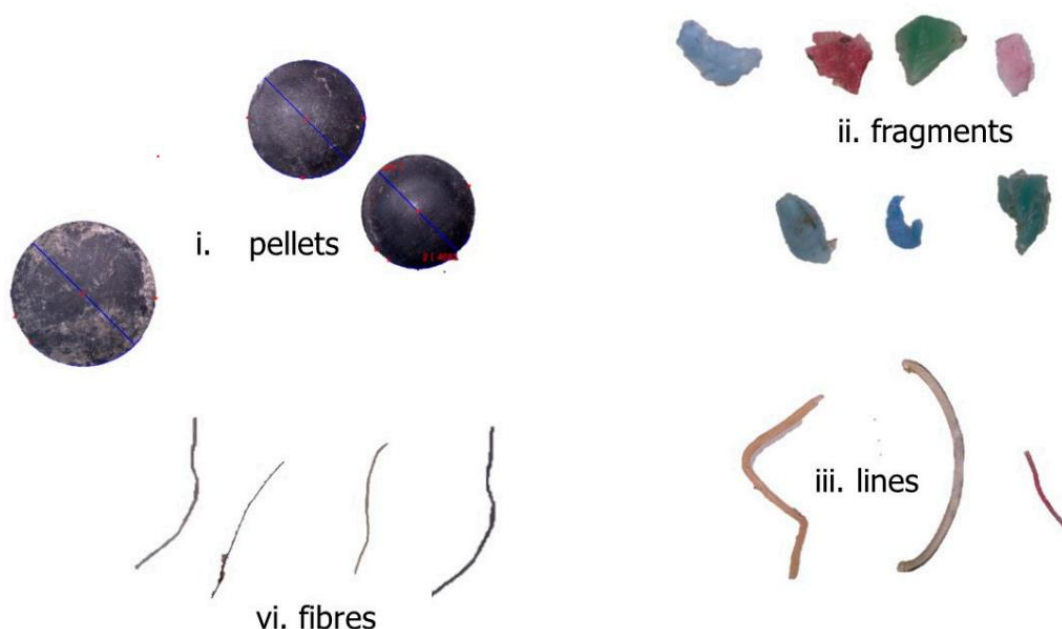
Muovin tuotannossa monomeerit käyvät läpi polymerisaatioprosessin, jonka tuloksena syntyy eri kokoisia polymeerimolekyylejä. Yleisimpiä nykyään käytettäviä – ja eniten ympäristöstä löytyviä – muoveja ovat erilaiset polyeteenit, joiden perusrakenne muodostuu eteenistä (C_2H_4) sekä polypropeeni, jonka rakenne koostuu propeenista (C_3H_6). Muita yleisiä muovilaatuja ovat styreenistä (C_8H_8) muodostuva polystyreeni sekä polyvinyylikloridi (PVC), jonka monomeerinä toimii vinyylkloridi (C_2H_3Cl) [8].

Myös mikromuoveja voidaan luokitella niiden sisältämien monomeerien mukaan. Näin saadaan arvokasta tietoa niiden alkuperästä. Toistaiseksi kuitenkin esimerkiksi Euroopan unionin REACH-asetus (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) käsittelee mikromuoveja yhtenä yhdisteenä niiden erilaisista kemiallisista koostumuksista huolimatta [9, s. 2]. Se voi omalta osaltaan vaikeuttaa mikromuoveihin liittyvää säätelyä, sillä eri muovilaadut ja hiukkaskoot käyttäytyvät ympäristössä hyvinkin eri tavoin.

Eri muovilaaduilla on toisistaan poikkeavat tiheydet, useimpien ollessa 0,85–1,41 kg/l. Tiheys vaikuttaa muovipartikkelien käyttäytymiseen vesialueilla. Tiheämmät polymeerit kuten PVC ovat taipuvaisempia uppoamaan vesistöjen pohjaan, kun taas matalatiheyksinen polyeteeni jää helposti veden pintaan kellumaan. Muovien pintaan kertyvä levistä tai mikrobeista muodostuva biofilmi kasvattaa niiden tiheyttä, lisäten uppoamistaipumusta ja mikromuovien kertymistä vesistöjen pohjaan. Pohjasedimentistä löytyykin usein pintavesiä huomattavasti korkeampia mikromuovipitoisuuksia. [10, s. 11.]

2.2 Koko ja muoto

Mikromuoveja voidaan luokitella niiden muodon ja morfologian mukaan. Tavallisin tutkimuksissa eritellään kuidut, pelletit ja fragmentit (kuva 3). Fragmentteja syntyy usein suurempien muovituotteiden hajotessa, kun taas kuidut ovat normaalisti tekstiiliperäisiä. Kuidut ovat yleinen löydös myös Suomen vesistöissä, ja ne ovat joissakin tutkimuksissa kattaneet jopa yli 90 % tarkastelluista muovipartikkeleista. [10, s. 14.]



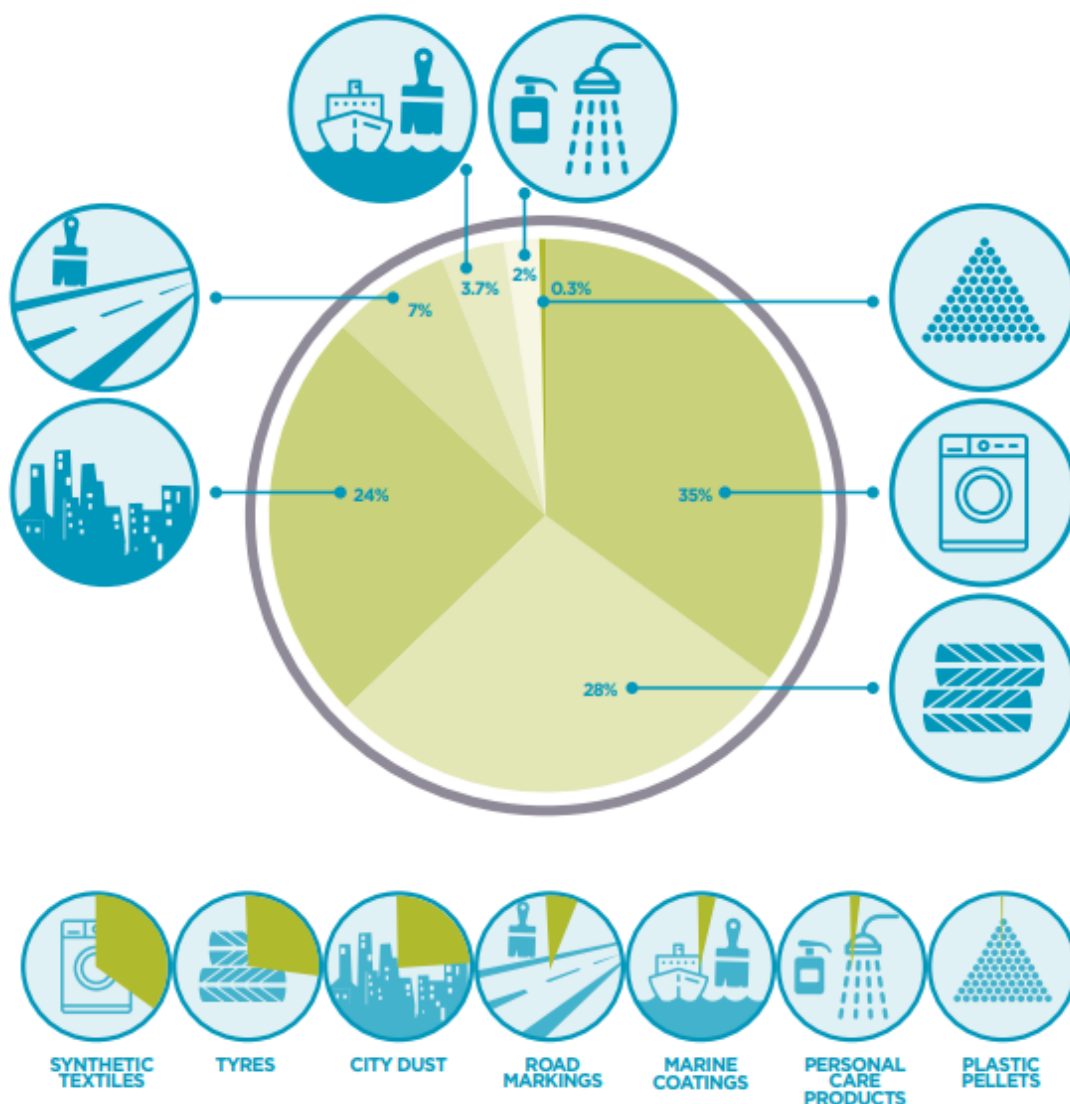
Kuva 3. Mikromuovipartikkelien muotoja mikroskoopilla tarkasteltuna. Kuvassa näkyvissä pelletit, fragmentit ja kuidut. Lisäksi eritelty siimat (*lines*), joita syntyy vesistöissä kalastuksen sivutuotteena. [11, s. 8.]

Mikromuovipartikkelien koko vaikuttaa niiden imeytyvyyteen eliöissä, nanokoisten partikkelien ollessa usein helpoiten imeytyviä. Ihmisen elimistön kohdalla partikkelikoko ei kuitenkaan vaikuta olevan ratkaiseva tekijä mikromuovien haitallisuuden suhteen, vaan terveyshaittaa tuottavat muovipartikkelien kuljetamat haitalliset aineet, kuten muovituotteissa käytetyt lisäaineet. [9, s. 5–9] Lisäaineita käytetään yleisesti muoveissa parantamaan niiden käyttöominaisuuksia, kestävyyttä, väriä tai rakennetta [12, s. 181–186]. Erityisesti ftalaatit ovat paljon käytettyjä lisäaineita myös Suomessa. Niiden epäillään aiheuttavan häiriöitä ihmisten hormonitoimintaan [13].

2.3 Primääriset mikromuovit

Primäärisiksi mikromuoveiksi luokitellaan kaikki muovipartikkelit, jotka ovat kooltaan mikromuoveiksi laskettavia (≤ 5 mm) jo siinä vaiheessa, kun ne päätyvät luontoon. Primäärisiksi mikromuoveiksi lasketaan muun muassa puhdistus- ja hygieniatuotteissa käytettävät mikrorakeet sekä muovintuotannossa käytettävät muovipelletit, mutta toisaalta myös synteettisistä tekstiileistä käytön yhteydessä irtoavat mikrokuidut sekä autonrenkaista irtoavat hiukkaset. Myös tekonurmikentissä käytettävät mikrorakeet luokitellaan primäärisiksi mikromuoveiksi.

Joidenkin arvioiden mukaan primääriset mikromuovit vastaavat 15–31 prosentista maailman mikromuovipäästöistä. Suurin osa primäärisistä mikromuoveista syntyy maalla tapahtuvista aktiviteeteista, joista merkittävimpiä saastuttajia ovat juuri tekstiilien tuotanto ja käyttö sekä rengaspäästöt (kuva 4). [14, s. 5, 21.]

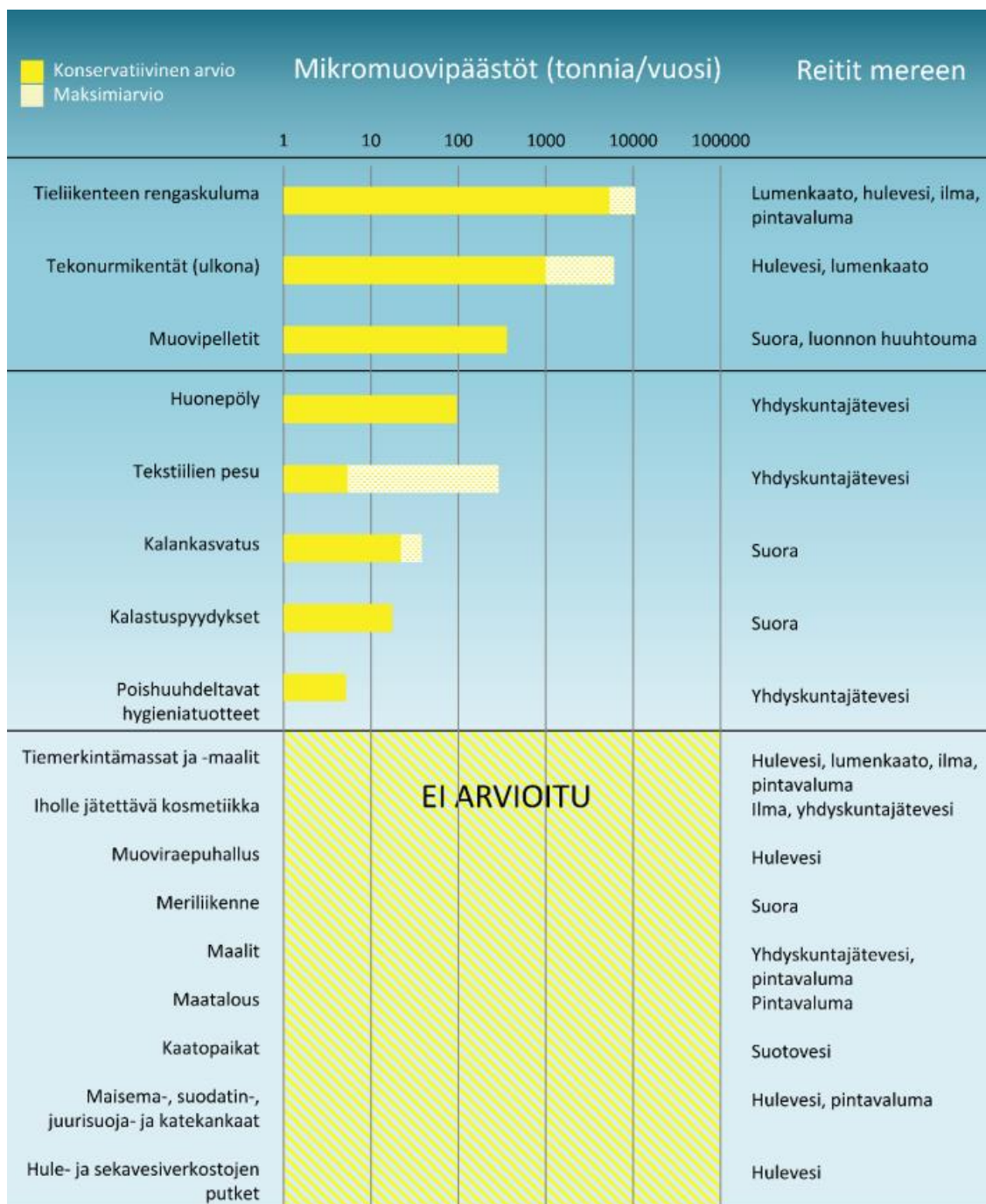


Kuva 4. Primääristen mikromuovien lähteet ja niiden osuus ympäristön mikro-muovikuormasta globaalisti [14, s. 21].

Autonrenkaat valmistetaan osittain synteettisistä kumipolymeereistä, joiden raaka-aineet ja valmistusprosessit muistuttavat läheisesti muoveja. Tästä syystä niistä kuluessa irtoavat kumi- ja muovihiukkaset usein luokitellaan mikromuoveihin. Autonrenkaiden kulumistuotteet muodostavat suuren määrän hulevesien mikromuovipäästöistä. Niiden arvioidaan myös vastaavan 5–10 %:sta kaikesta mereen päätyvästä muoviroskasta, ja 3–7 %:sta ilmaan päätyvistä mikrohiukkasista [15, s. 1]. Näin ollen rengaspäästöt ovat myös merkittävä ilmansaasteiden aiheuttaja vilkkaasti liikennöidyillä alueilla. Päästöjen vähentämiseksi on

ehdotettu muun muassa tieliikenteen vähentämistä rahtikuljetuksissa silloin, kun vaihtoehtoisia väyliä on olemassa, tarkempia standardeja ja dokumentointia rengasvalmistajille, sekä renkaiden kulumisen tarkempaa seurantaa [16]. Rengaspäästöt luokitellaan toisinaan myös sekundäärisiin mikromuoveihin, mikä tekee kirjallisuudesta löytyvien lukujen vertailusta haastavaa. Tässä työssä renkaista irtoavia hiukkasia käsitellään useimpien julkaisujen mukaisesti primäärisinä mikromuoveina.

Renkaiden lisäksi hulevesiin päätyy mikromuoveja tiemerkitöjen kulumisesta. EU:ssa tieliikenteen arvioidaan vuosittain synnyttävän noin kilon verran muovihiukkasia per asukas. [4, s. 5.] Muita mikromuovien lähteitä ovat muun muassa tekonurmikentissä käytettävä kumirouhe, muovipelletit sekä kalastus (kuva 5).



Kuva 5. RoskatPois! -hankkeen tunnistamat mikromuovilähteet ja niistä aiheutuvat arvioidut vuosittaiset päästöt Suomessa. Arviot ilmoitettu kokonaispäästöinä. Mereen päätyvien päästöjen määrä ei ole mukana arviossa. [17, s. 6.]

Tekonurmikenttien ja esimerkiksi kosmetiikan sisältämiin mikrorakeisiin on EU:n tasolla jo puututtu, ja kumirouheen käyttökielto astuu voimaan vuonna 2031 [18]. Primääristen mikromuovien päästöjen säätely on pääsääntöisesti

sekundäärisiä suoraviivaisempaa, ja ongelmaan on helpompaa puuttua heti sen alkulähteillä.

2.4 Sekundääriset mikromuovit

Sekundääriseksi mikromuoveiksi määritellään ne muovit, jotka eivät luontoon päätyessään ole alle 5 mm:n kokoisia. Muovituotteista syntyy mikromuoveja ympäristön olosuhteiden, kuten UV-säteilyn aiheuttaman hajoamisen seurauksena. Yleisimpiä sekundääristen mikromuovien lähteitä ovat erilaiset kertakäyttöiset muovituotteet, kuten muovipussit, juomapullot ja muovipakkaukset [19]. Mikrokokoja suurempia muoveja voidaan kutsua myös makromuoveiksi. UV-säteilyn lisäksi makromuoveja hajottavat luonnossa muun muassa vesistöjen aaltoliikkeen sekä ympäristön erilaisten sääolosuhteiden aiheuttama mekaaninen rasitus. Suurin osa sekundäärisistä mikromuoveista muodostuu rannikkoalueilta, missä ne hajotessaan päätyvät vesistöihin [1, s. 2].

Sekundääristen mikromuovien hajonneisuusasteen takia niiden alkulähteitä on usein vaikea jäljittää, joten suuri osa mikromuovien lähteisiin paneutuvasta tutkimuksesta keskittyy toistaiseksi primäärisiin mikromuoveihin. Sekundääristen mikromuovien osuus on kuitenkin ympäristön kuormasta huomattavasti primäärisiä suurempi [14, s. 8–9].

Sekundääristen mikromuovien hajoaminen muodostaa usein huokoisia, suuren pinta-alan omaavia rakenteita. Ne toimivat herkästi kasvualustana haitallisia mikrobeja sisältäville biofilmeille. Näin mikromuovit voivat jopa edistää tautien leviämistä eliöpopulaatioissa ja toimia vektoreina myös muille haitallisille yhdisteille. [20, s. 1–2, 5–10.]

Sekundääristen mikromuovien vapautumista ympäristöön voidaan vähentää rajoittamalla kertakäyttöisten muovituotteiden valmistusta ja käyttöä. Vuonna 2021 voimaan astunut EU:n kertakäyttömuovidirektiivi säätelee EU-alueella kertakäyttöisten muovituotteiden kulutusta, mutta muualla maailmassa lainsäädäntö on toistaiseksi muovien suhteen sallivampi [21]. Myös kehittyneempi

muovien kierrätys voi vähentää päästöjä. Nykyisellään muovien kierrätys on melko vähäistä, ja kierrätyslaitokset voivat jopa aiheuttaa mikromuovipäästöjä, mikäli muovien huuhteluun käytetyn jäteveden suodatus on riittämätöntä [22]. Kierrätyksen haasteiden takia muovinkulutuksen vähentämistä pidetään ensisijaisena keinona vähentää päästöjä.

3 Hulevesi

Hulevesillä tarkoitetaan sade- ja sulamisvesiä, jotka kertyvät maanpinnalle ja muille koville pinnoille rakennetussa ympäristössä. Tiheä rakentaminen lisää läpäisemättömien pintojen määrää ympäristössä, ja näin ollen vaikuttaa myös hulevesien pintavaluntaan. Hulevesien määrään vaikuttavat olennaisesti vesisaatteet, sekä erityisesti Suomessa myös sulavat lumimassat kevättalvisin. [23.]

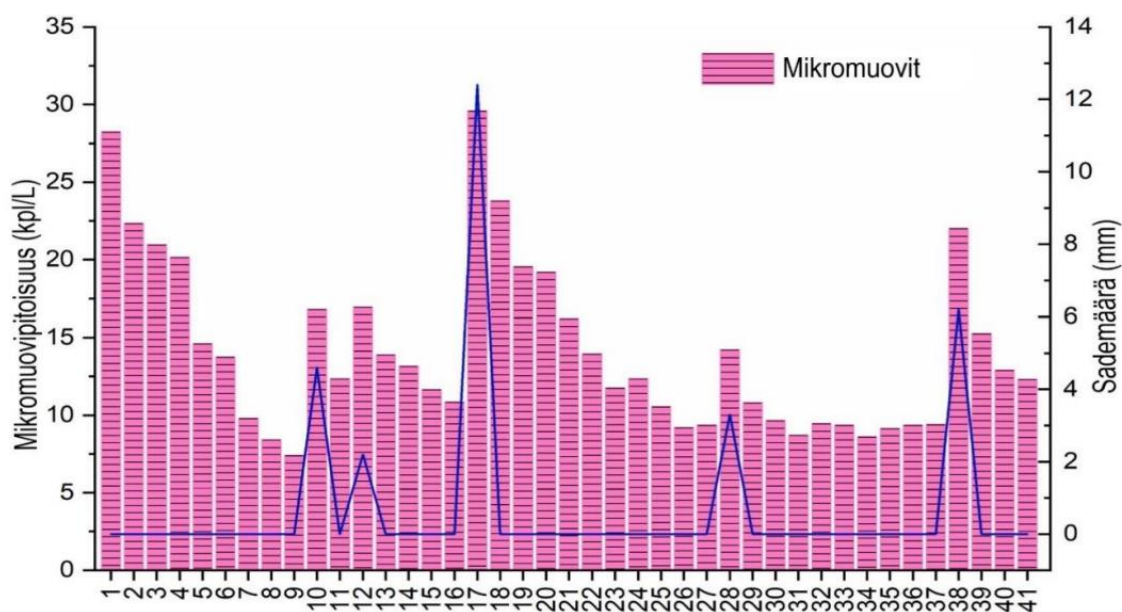
3.1 Mikromuovit hulevesissä

Hulevesien kuljettamia mikromuoveja on esitetty suurimmaksi vesistöjen mikromuovien lähteeksi. Niiden mukana kulkeutuu moninkertainen määrä muovia verrattuna esim. jätevesiin tai ilmassa leijuviin muovihiukkasiin. Alueittain hulevesien kuljettavat muovimäärät voivat vastata jopa yli 60 prosenttia vesistöihin päätyvistä mikromuoveista.

Polyeteeni ja polypropeeni ovat globaalisti yleisiä muoveja hulevesistä mitatuissa näytteissä, mutta erityisesti tiealueiden läheisyydessä korostuvat myös autonrenkaista löytyvät etyleenipropyleenidieenikumi (EPDM) ja styreenibuta-dieenikumi (SBR). Kaikissa tutkimuksissa rengasmuoveja ei kuitenkaan ole sisällytetty hulevesianalyysiin mukaan. Tämän voidaan olettaa johtuvan niiden heterogeenisestä koostumuksesta muihin muovijätteisiin verrattuna, sekä käytettävien analyysimenetelmien rajoitteista. Rengasmateriaaliin usein sekoitettu carbon black -yhdiste hankaloittaa erityisesti FTIR-analyysia, joten tutkimuksen mukaan löydettyjen yhdisteiden määrät voivat vaihdella suurestikin [10, s. 8].

Hulevesistä mitattujen näytteiden yhdistävä tekijä globaalisti on mikromuovipitoisuuksien suuri vaihteluväli eri mittausaikojen ja paikkojen välillä. Pitoisuuksiin vaikuttavat voimakkaasti sateet (kuva 6), vuodenaajat sekä osin satunnaisilta vaikuttavat tekijät. Toistaiseksi dataa on niin niukasti, ettei mikromuovien kulkeutumisesta ennustavia malleja ole mahdollista kehittää. Erityisesti Suomessa lumen mukana kulkeutuvat mikromuovimäärät vaativat lisätutkimusta. Helsingissä noin kolmasosa auratusta lumesta kaadetaan sellaisenaan mereen, ja alustavat

tutkimukset ovat esittäneet sen olevan merkittävä reitti mikromuovien kulkeutumiseen merialueille [24].



Kuva 6. Kiinan Dong Hu -järvestä mitatut mikromuovipitoisuudet sekä tutkimusjakson sademäärät. Vaaka-akselilla on esitetty tutkimusjakson päivät, pylväskuvaajilla esitetty mitatut mikromuovimäärät ja viivakuvaajalla esitetty sademäärä. [10, s. 7.]

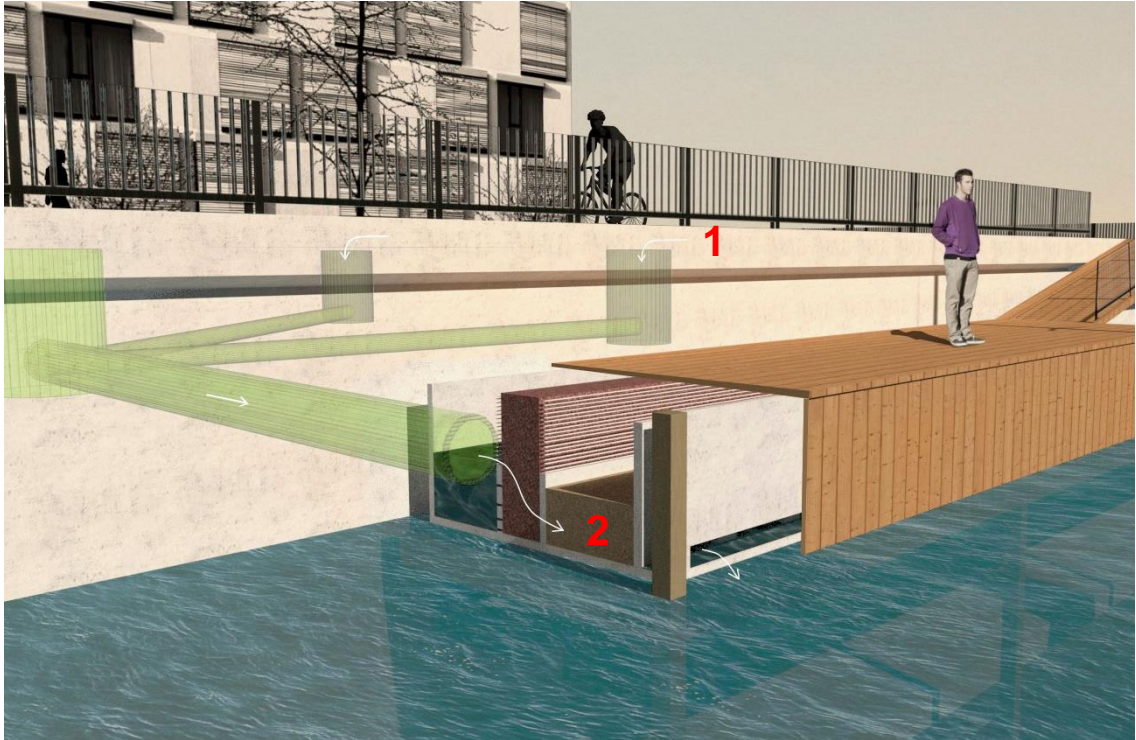
Hulevesien mikromuovipitoisuuksiin on Suomessa jo hieman havahduttu. Joidenkin arvioiden mukaan pääkaupunkiseudulla hulevesiin päätyy yli 2000 tonnia mikromuovia vuodessa [25]. Mikromuovien lisäksi hulevesistä löytyy mm. raskasmetalleja ja muita haitallisia yhdisteitä. Hulevesiä ei normaalisti käsitellä muun jäteveden mukana, vaan käsittelemätön vesi ohjataan sellaisenaan vesistöihin. Tämä aiheuttaa merkittävää muovikuormaa järvi- ja merialueille. [9.] Toisaalta alueilla, joilla hulevedet ohjataan jätevesien mukana puhdistuslaitoksille, ne lisäävät prosessoitavan veden määrää merkittävästi ja tuovat haasteita erityisesti mikrobiperäisiin puhdistusmenetelmiin matalan lämpötilansa takia. [26, s. 11.]

Hulevesisuunnittelu on Suomessa hyvin uusi kaavoituksen osa-alue, ja siihen on kaupunkisuunnittelussa keskitytty vasta noin viimeisen vuosikymmenen

aikana. Hulevesisuunnittelun rooli korostuu entisestään ilmastonmuutoksen edetessä ja muun muassa rankkasateiden yleistyessä. Hulevesien hallintaa säätelevät Suomessa maankäyttö- ja rakennuslaki, vesihuoltolaki sekä jossakin määrin EU:n tulvadirektiivi, jonka tavoitteena on tulvariskien hallinta. Lainsäädännöstä huolimatta hulevesien tilaa kuitenkin yhä tarkkaillaan huomattavasti vähemmän kuin esimerkiksi talousvesien, ja mikromuovit harvoin sisältyvät yleisiin vedenlaatumittauksiin. [26, s. 12–13.]

3.2 Hulevesien puhdistus

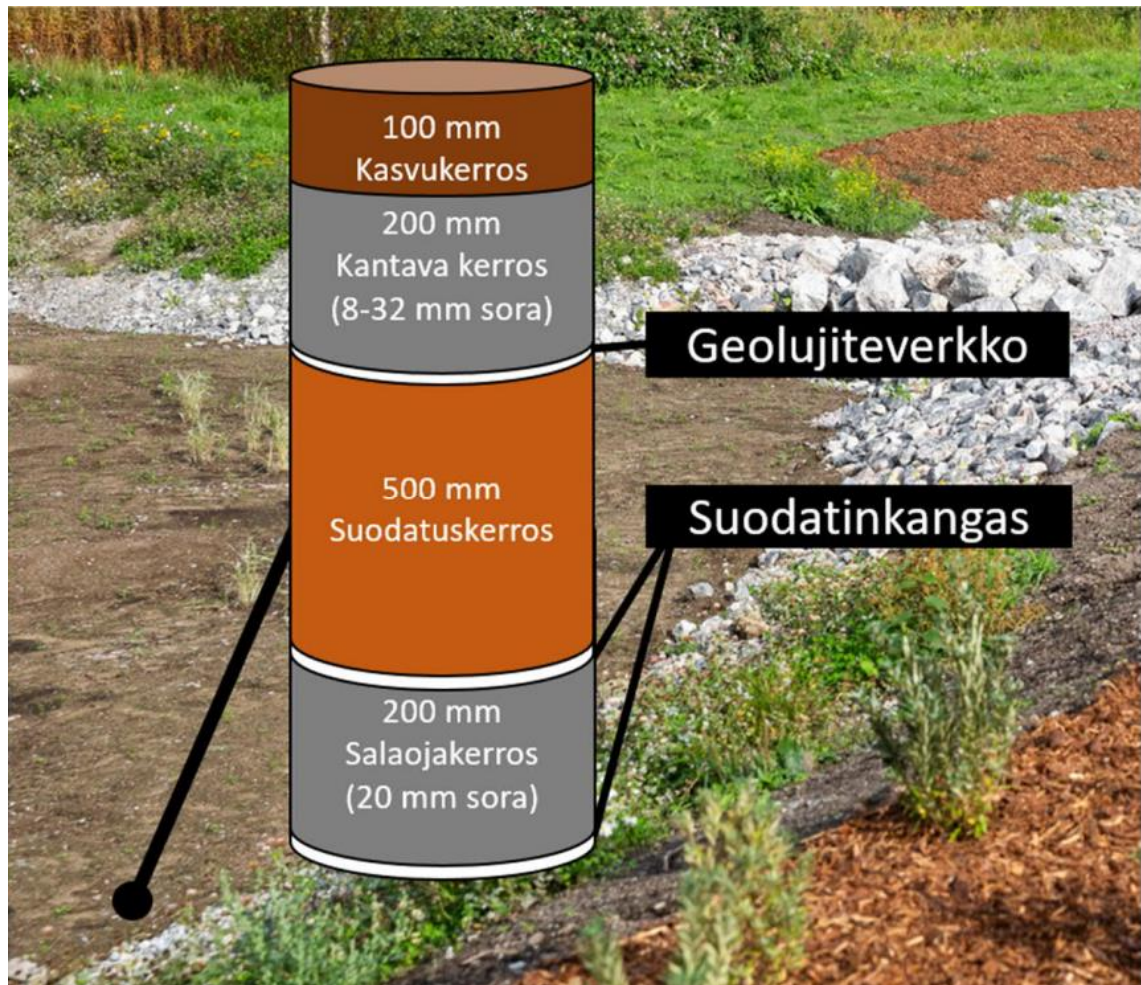
Hulevesien puhdistukseen erityisesti mikromuovien osalta on Suomessa kehitetty muun muassa suodatusarkkuja [27], viherseiniä [28], viherkattoja sekä erilaisia kosteikkoalueita [29]. Suodatusarkut soveltuvat kompaktin kokonsa puolesta hyvin kaupunkiympäristöihin, mutta niiden rakennus- ja asennuskustannukset ovat toistaiseksi suuret, eikä massatuotettuja ratkaisuja ole markkinoilla saatavilla. Ne voivat kuitenkin tarjota jatkossa käyttökelpoisen vaihtoehdon hulevesien käsittelyyn. Suodatusarkun ensimmäinen pilottikokeilu toteutettiin Helsingin Taivallahdessa (kuva 7), ja arkun teknisestä suunnittelusta vastaa WSP Finland. Suodatusmateriaalina arkussa kokeiltiin sekä biohiiltä että hiekkaa, joista jälkimmäinen oli alustavien mittausten perusteella suodatusteholtaan hieman parempi, biohiilen suodattaessa 92–100 prosenttia mikromuoveista ja hiekan 95–100 prosenttia. [27, 29.]



Kuva 7. Havainnekuva Taivallahden suodatinarkun toiminnasta. Hulevesiviemäristä (1) johdettu vesi virtaa laiturin alle kiinnitettyyn suodatusarkkuun (2), josta se päättyy suodatettuna vesistöön. [29.]

Viherseiniä on toistaiseksi hyvin vähän olemassa olevaa tutkimustietoa, mutta ne ovat erityisesti PilotGreen-hankkeen kannalta kiinnostava vaihtoehto. Niitä on kokeiltu alustavasti Helsingin Konalassa Innogreen-hankkeen toimesta. Innogreenin mukaan jatkossa niitä voitaisiin asentaa esimerkiksi vilkkaasti liikennöityjen siltojen yhteyteen [28].

Erilaiset biosuodatuskentät (kuva 8) ovat luonnonmukaisia ja tehokkaita hulevesien suodatusmenetelmiä. Lahden kaupungin toteuttamassa hulevesien puhdistushankkeessa toimivaksi tavaksi hallita hulevesien saasteita todettiin perinteinen puhdistushiekka, kasvillisuuden lisätessä hiekkakentän suodatustehoa. [30.]



Kuva 8. Lahdessa kokeilussa olleen biosuodatuskentän rakenne. Suodatuskerroksessa kokeiltiin eri materiaaleja, joista suodatinhiekkä todettiin tehokkaaksi ja käyttökelpoiseksi useimmilla hulevesialueilla. [30, s. 8.]

Laajojen suodatusalueiden haasteeksi luonnollisesti muodostuu niiden vaatima tila. Tiheästi rakennettuun kaupunkiympäristöön on harvoin mahdollista sisällyttää vastaavia alueita. Hankkeen tarjoamaa tietoa voidaan kuitenkin hyödyntää jatkossa myös muiden viherinfraratkaisujen suunnittelussa.

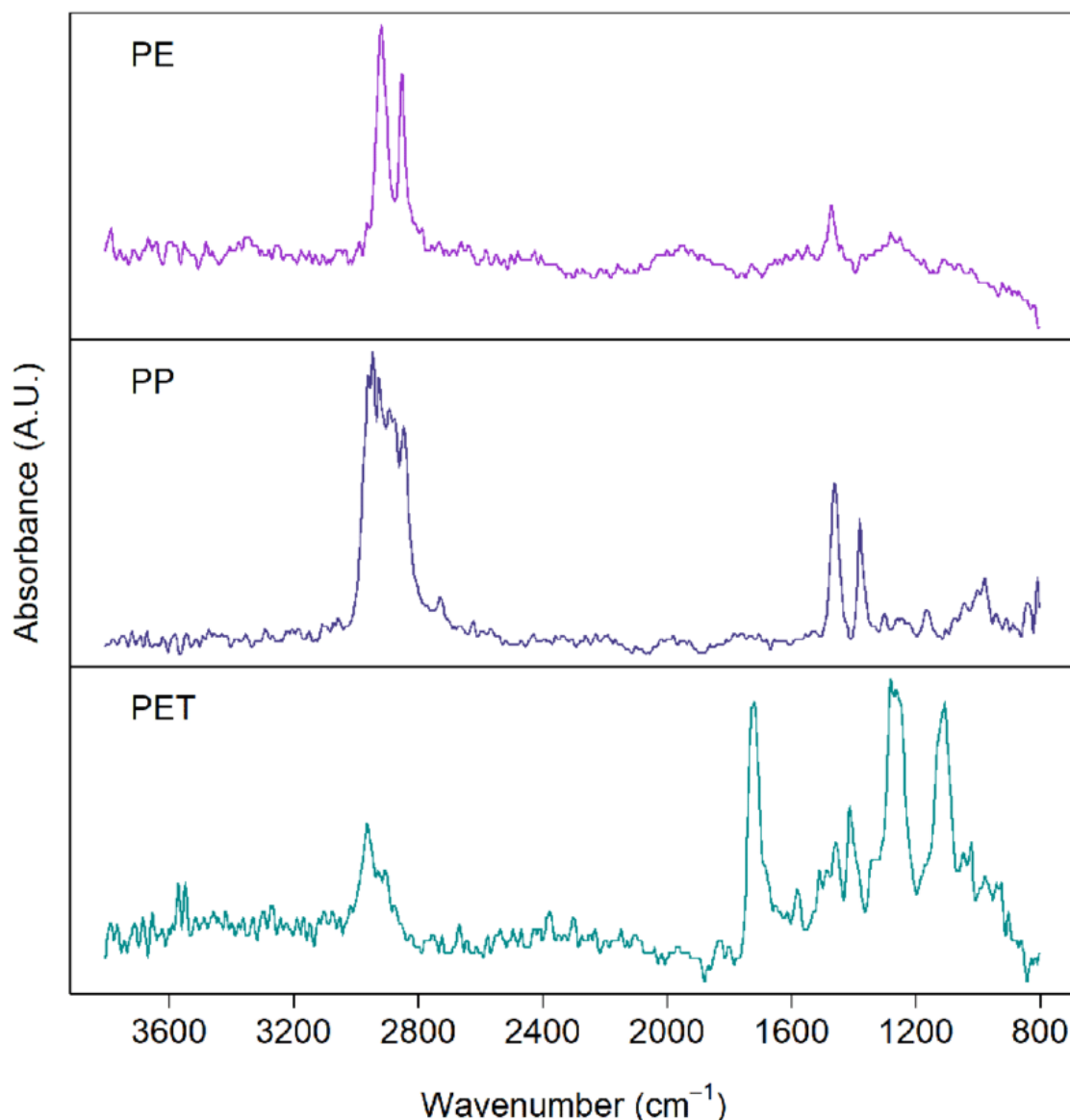
4 Mikromuovien yleisimmät analyysimenetelmät

Yleisimmin käytetyt analyysimenetelmät mikromuovien tutkimuksessa ovat erilaiset spektroskoopit ja optiset menetelmät. Niistä erityisesti FTIR- ja Raman-spektroskopia sekä optiset ja pyyhkäisyelektronimikroskoopit korostuvat tuoreimmissa tutkimuksissa. Tämän lisäksi esimerkiksi kalorimetrisiä ja termogravimetrisiä menetelmiä on kokeiltu, sekä myös luvun lopussa käsiteltyä pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometriaa.

Analyysimenetelmiä käytetään mikromuovien identifiointiin näytteestä, eri muovilaatujen tunnistamiseen, sekä muovien kokonaismäärän tutkimiseen. Niillä voidaan myös määrittää muovien koko- ja muotojakauma sekä eri muoviyhdisteiden suhteelliset osuudet näytteessä. Kaikki tämä on hyödyllistä tietoa, kun halutaan selvittää, mistä mikromuovipäästöt ovat peräisin, ja paljonko ympäristössä ylipäättään on mikromuovikuormaa mittaushetkellä.

4.1 Spektroskopia

Mikromuovien kvalitatiiviseen analyysiin käytetään useimmiten FTIR- ja Raman-spektroskooppeja. FTIR-spektroskoopin toiminta perustuu infrapunasäteilyyn. Muoviyhdisteistä löytyvät funktionaaliset ryhmät absorboivat säteilyä eri tavoin, ja absorptio saa yhdisteessä aikaan värähtelyä. Värähtelyn taajuutta mittaamalla voidaan määrittää yhdisteen kemiallinen koostumus. Taajuudet muodostavat kullekin aineelle tunnusomaisen spektrin, jota voidaan verrata tietokannoista löytyvään dataan (kuva 9).



Kuva 9. Polyeteenin, polypropeenin ja polyeteenitereftalaatin FTIR-spektrit [31, s. 6].

FTIR-spektroskopia on yleinen menetelmä mikromuovien tutkimuksessa, ja yhdistettynä mikroskooppiin (μ -FTIR) sillä voidaan analysoida yksittäisiä 10 mikrometrin kokoisia tai sitä suurempia hiukkasia. Käytännössä näyte kuitenkin usein analysoidaan kokonaisuutena, jolloin hiukkaskoko ei ole rajoittava tekijä analyysissä. Näyte tulisi kuitenkin olla mahdollisimman puhdas muista aineista häiriötömän analyysituloksen saavuttamiseksi. [31, s. 2–3, 5–7.]

FTIR-spektroskooppi sopii sellaisenaan huonosti autonrenkaista peräisin olevien hiukkasten analysointiin rengasmateriaaliin usein lisätyn carbon black -yhdisteen takia. Carbon blackin taitekerroin vääristää analyysistä saatua FTIR-spektriä. Tästä syystä FTIR-menetelmä ei yleensä ole suositeltava, mikäli halutaan tietoa esim. tieliikenteen päästöistä [10, s. 8]. Rajoite on kuitenkin mahdollista kiertää käyttämällä esimerkiksi germaniumista valmistettua ATR-kidettä spektroskoopissa useimmin käytetyn timanttisen kiteen sijaan. [32.]

Uudemmissa mikromuovitutkimuksissa yksi käytetyimmistä menetelmistä on Raman-spektroskopia. Raman-spektroskoopissa säteilyn lähteenä toimii useimmiten laser tai röntgensäde. Menetelmä mittaa säteilyn hajottumista analysoitavassa näytteessä. Raman-spektroskopiaa käytettäessä näytteet eivät juuri vaadi ennakkokäsittelyä, mikä tekee analyysistä suoraviivaisempaa. [33, 34] Itse laite on kuitenkin yleensä FTIR:ää hitaampi. Mikroskooppiin yhdistettynä menetelmällä on mahdollista analysoida jopa 1 mikrometrin kokoisia yksittäisiä hiukkasia. [31, s. 7–9.]

FTIR- ja Raman-spektroskopian lisäksi mikromuovien analysoinnissa on kehitetty muun muassa lähi-infrapunaspektroskopiaa sekä LDIR-spektroskopiaa (laser direct infrared), mutta lähes kaikilla menetelmillä haasteelliseksi on muodostunut puutteellinen spektritietokanta eri muovilaaduille sekä liian vähäinen analyysistä saatava spektritieto erityisesti pitkälle hajonneiden mikromuovien kohdalla.

Muita haasteita spektroskopia-analyysille luovat muovipartikkeleiden erilaiset värit, muodot ja koot. Myös epäpuhtaudet, kuten levät, epäorgaaniset yhdisteet sekä muoveissa käytetyt lisäaineet aiheuttavat toisinaan päällekkäisiä spektrejä muoviyhdisteiden kanssa. Yhdistelemällä eri tutkimusmenetelmiä on mahdollista saada tarkkaa tietoa hiukkasista, mutta nopean ja automatisoidun menetelmän kehittäminen on yhä työn alla. *In situ* -analyysi suoraan näytteenottoapaikan olosuhteissa on nykyisellään käytännössä mahdoton mikrohiukkasten matalan konsentraation ja ympäristön aiheuttaman taustaspektrin takia. [31, s. 15–20.]

4.2 Mikroskopia

Mikroskopia ja muut visuaaliset menetelmät ovat yleisiä ensimmäisen vaiheen analyysiejä mikromuoveja arvioidessa. Joidenkin tutkimuskatsausten mukaan ne ovat jopa spektroskopioita yleisemmin käytettyjä [35, s. 151, 155–156]. Visuaalisiin menetelmiin voidaan identifioida mikromuovipartikkeleita näytteestä sekä luokitella niitä koon tai muodon mukaan. Usein visuaalisia menetelmiä voidaan käyttää myös ennen spektroskopia-analyysia sopivien hiukkasten löytämiseen tai yhdistettynä spektroskooppiin mahdollistaen pienempien hiukkasten analysoinnin.

Mikroskopiamenetelmistä optinen mikroskopia (OM) soveltuu yli 100 mikrometrin kokoisille muovihiukkasille. Se on paljon käytetty menetelmä, mutta sen virhemarginaali on korkea. Läpinäkyvien muovien kohdalla virheellisen tunnistamisen mahdollisuudeksi on esitetty jopa yli 70 prosenttia [36, s. 2]. Erityisesti ympäristöstä otetuissa mikromuovinäytteissä on usein muovin lisäksi muita epäpuhtauksia. Yleisimmin vesinäytteistä löytyy mineraaleja ja bioperäisiä polymeerejä, jotka hankaloittavat mikromuovien identifiointia. Muuta ainesta voidaan erotella näytteestä useilla eri menetelmillä, joita on käsitelty tarkemmin luvussa 5.3. Tämä parantaa optisten menetelmien tarkkuutta.

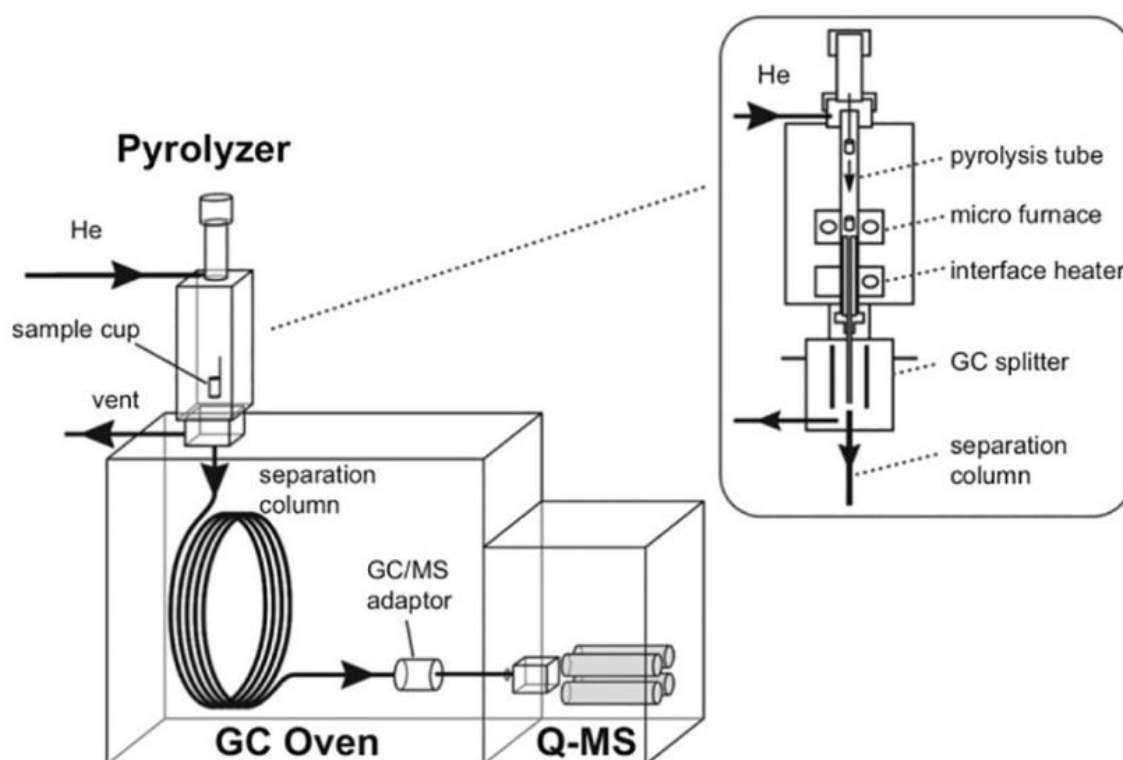
Jonkin verran optista mikroskopiaa pienempiä hiukkasia voidaan analysoida pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM). Sille soveltuva hiukkaskoko on muutamasta sadasta nanometrillä ylöspäin. Se yhdistetään usein energiadiispersiiviseen röntgenfluoresenssispektrometriin (EDX), jolla saadaan samaan aikaan tietoa näytteen kemiallisesta koostumuksesta. Se ei kuitenkaan tarjoa tietoa esimerkiksi näytteen vetypitoisuudesta, joten analyysi voi jäädä muovien osalta vajaaksi. [36, s. 3.]

Tulevaisuuden tekoälyyn perustuvat tunnistamistekniikat voivat parantaa optisten menetelmien tarkkuutta, mutta toistaiseksi ne ovat verrattavissa ihmisen suorittamaan manuaaliseen analyysiin. Tekoälysovellutusten etuna on

nopeampi tulosten käsittely ja työvoimatarpeen vähentyminen analyysien suorittamisessa. [37, s. 1, 9; 38, s. 5–9.]

4.3 Pyro-GC/MS

Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometria (Pyro-GC/MS) perustuu näytteiden kuumentamiseen hapettomissa olosuhteissa. Kuumennuksen seurauksena muovipartikkelit hajoavat monomeereiksi tai pienemmiksi rakenneosiksi, ja eri komponentit tunnistetaan niiden retentioajan perusteella kaasukromatografian kolonnissa (kuva 10). Lopuksi massaspektrometrillä analysoidaan hajonneiden molekyylien massat. Tämä avustaa yhdisteiden tunnistamisessa. [39.]



Kuva 10. Pyro-GC/MS laitteen tyypillinen rakenne [36, s. 8].

Useimmin käytetyt pyrolyysilämpötilat ovat 550 ja 700 °C:n väliltä, ja näyte on esikäsiteltävä muiden menetelmien tapaan ennen analyysia. Tulosten tulkinta

perustuu muovien hajoamistuotteiden tunnistamiseen. Polymeerien identifiointiin käytetään indikaattoryhdisteitä ja -ioneja, joista tavallisimpia ovat polyeteenin hajoamisesta syntyvät alkaanit ja alkeenit, polypropeenin hajoamisesta syntyvät propeenit sekä useiden muovilaatujen hajoamistuotteena syntyvät tolueenit. [36, s. 9.]

5 Hulevesinäytteen otto ja käsittely

Näytteenotto on työvaiheena tärkeä ja tarkkuutta vaativa. Mikromuovinäytteen ottamisessa haasteita tuo riittävän suuren näytetilavuuden saavuttaminen vesinäytteenotossa sekä näytteenoton, kuljetuksen ja analyysin aikana muovikontaminaation välttäminen.

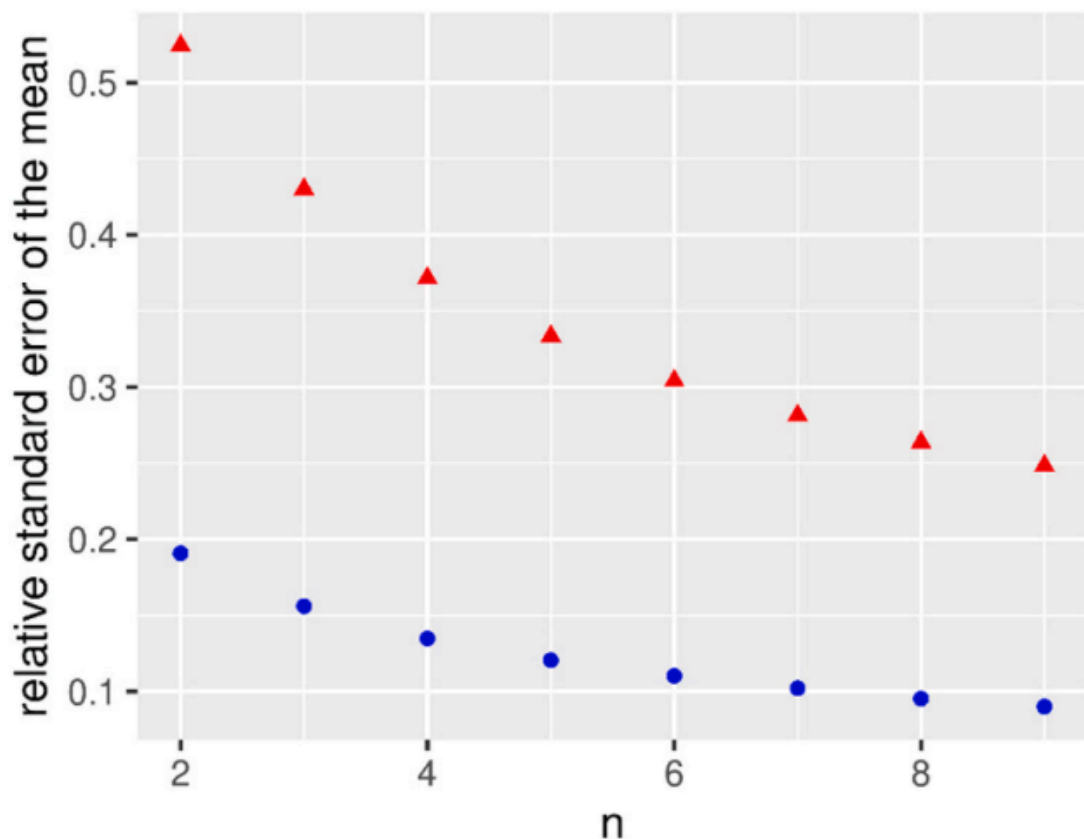
Ennen näytteenottosuunnitelmaa tulee määritellä näytteenoton tavoite. Tämä määrittää näytteenoton paikkaa, frekvenssiä ja tekniikkaa sekä näytteen käsittelyä. Tavoitteina voi olla esimerkiksi mikromuovien paikallisen tai ajallisen vaihtelun tutkiminen tai päästöjen vähentämiseen tarkoitettujen ratkaisujen arviointi. Vesinäytteenoton peruseriaatteita määrittelee ISO-standardi 5667-1:2023. [40.]

5.1 Näytteenottoaika ja paikka

PilotGreen-hankkeen kannalta kiinnostavana näytteenottopaikkana pidetään Vantaan Mätäojaa sen keskeisen sijainnin ja hulevesivirtausten takia. Helsingin puolella joki tunnetaan nimellä Mätäjoki. Joen kaukaisimmat haarat lähtevät Vantaan Kaivokselasta ja Louhelasta, ja joki laskee Helsingin puolella Huopalahteen. [41.] Useat joen varrella sijaitsevat asuinalueet ohjaavat sadevesiviemärinsä Mätäojaan [42]. Erityisesti Kannelmäen ja Malminkartanon alueilla tällä voi olla merkittävää vaikutusta joen mikromuovipitoisuuksiin.

Kertaluontoisella näytteenotolla joen eri kohdista voidaan saada käyttökelpoista dataa joen mikromuovipitoisuuksista, varsinkin jos vertailuun otetaan liikenne- ja asutusprofiilin puolesta erilaisia näytteenottopaikkoja. Kuitenkin erityisen mielenkiintoista voi olla vertailla vuodenaikojen tai sääolosuhteiden vaikutusta pitoisuuksiin. Luvussa 3 käsiteltiin sateiden vaikutusta mikromuovipitoisuuksiin, ja kuvan 6 kuvaajasta on luettavissa selkeä trendi sadepäivien ja suuremman mikromuovikuorman välillä.

Useimmissa tutkimuksissa näytteenottoapaikalta on otettu 2–4 rinnakkaisnäytettä [43, s. 2; 44, s. 2]. Otettavien näytteiden määrä voidaan päättää etukäteen koetta suunniteltaessa tai määrittää kokeellisesti käyttäen keskivirheeseen tai luotamusväliin perustuvia menetelmiä ja haluttua tarkkuutta. Eräs hollantilaistiimi [45] käytti merialueiden sedimenttinäytteitä tutkiessaan mediaanin suhteellista keskivirhettä rinnakkaisnäytteiden minimimäärän määrittämiseen (kuva 11). Tutkimuksen tarkoitus oli laatia kustannustehokas suunnitelma mikromuovien seuranta tutkimusta varten. Suhteellisen keskivirheen laskiessa enää alle 0,05:llä uusien rinnakkaisnäytteiden kohdalla seuraavat näytteet todettiin taloudellisesti kannattamattomiksi. Tällä menetelmällä riittävä tarkkuus saavutettiin kahdella rinnakkaisnäytteellä näytteenottoapaikoissa, joissa mikromuovien jakautuminen oli hyvin homogeenistä, ja neljällä rinnakkaisnäytteellä paikoissa, joissa näytteiden välillä oli enemmän vaihtelua.



Kuva 11. Rinnakkaisnäytteiden lukumäärän (n) vaikutus mediaanin suhteelliseen keskivirheeseen hollantilaistutkimuksessa. Punaisella merkitty mittauspaikka, jossa mikromuovien määrä oli vaihtelevampi ja sinisellä merkitty kohde,

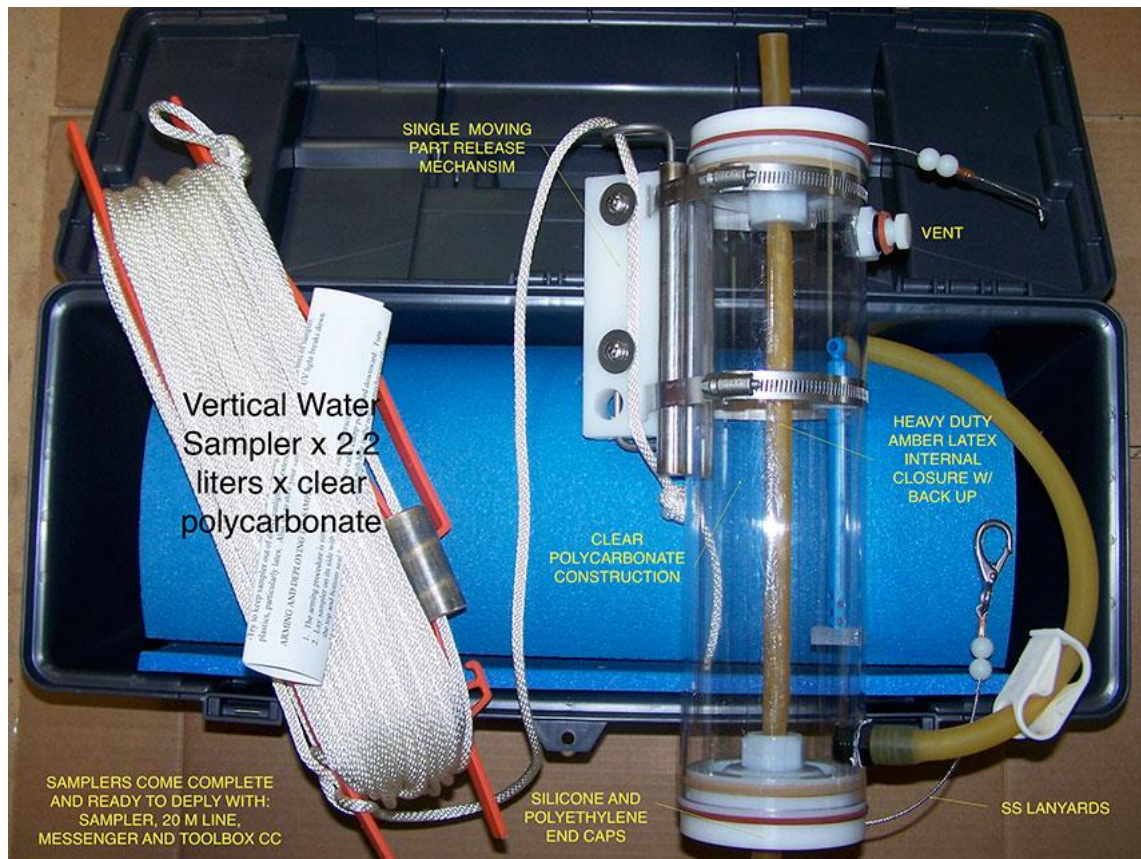
jossa oli vähemmän vaihtelua. Keskiarvon pieneminen hidastuu rinnakkaisnäytteiden lukumäärän lisääntyessä. [45, s. 5.]

Erytyisesti, jos halutaan tehdä seuranta esimerkiksi sateen vaikutuksista mikromuovipitoisuuksiin, on syytä valita näytteenotto paikaksi sellainen, jossa on aikaisemmissa mittauksissa ollut mahdollisimman vähän vaihtelua rinnakkaisnäytteiden välillä. Tällöin riittävä mittaustarkkuus on mahdollista saada pienemmällä määrällä rinnakkaisnäytteitä, vähentäen näytteenottoon ja analyysiin vaadittavaa työmäärää.

5.2 Näytteenottomenetelmät

Mikromuovien näytteenottoon vedestä on muutamia yleisesti käytettyjä menetelmiä, mutta kuten analyysimenetelmienkin kohdalla, erityistä standardia siihen ei toistaiseksi ole olemassa. Näytteenoton haasteena on usein vesinäytteen riittävä tilavuus. Näytteen tulisi olla tilavuudeltaan riittävän suuri, jotta se olisi representatiivinen poikkileikkaus vesialueen tilasta. [35, s. 152, 157.]

Tavallisimmin jokien vesinäytteet otetaan 0–30 cm:n syvyydestä käyttäen esimerkiksi metalliastiaa tai lasipulloa. Myös erityistä vesinäytteenottolaitetta (kuva 12) voidaan käyttää, mutta näytteenottimen materiaalit on huomioitava mahdollisena muovikontaminaation lähteenä. Edustavan näytteen saavuttamiseksi näytteen tilavuuden tulisi yleensä olla useita litroja, joidenkin tutkimusten käyttäessä jopa yli 10 litraa per näyte [35, s. 152]. Mikromuovien analyysia käsittelevä ISO-standardi 24187:2023 [6, s. 10] suosittelee näytetilavuuden mitoittamista analysoitavien hiukkasten koon mukaan. Koska pienemmät hiukkaset ovat näytteessä verrattain yleisempiä, jopa alle litran näytettä voidaan harkita, mikäli kaikkien käytettävien analyysilaitteiden detektoriraja on alle 10 mikrometrin luokkaa. On huolehdittava, että myös suodatin pystyy suoriutumaan näin pienten hiukkasten suodattamisesta.



Kuva 12. Tyypillinen vesinäytteenotin. Näytteenotin voidaan sulkea vedenpinnan yläpuolelta laitteen mekanismin avulla. [46.]

Näytteenoton helpottamiseksi voidaan harkita komposiittinäytteenottoa käyttäen useita pienempiä astioita, mutta on syytä pohtia, vaikuttaako tämä näytteen edustavuuteen. Jokinäytteenottoa käsittelevä ISO-standardi 5667-6:2016 hyväksyy osanäytteiden käytön, kunhan osanäytteiden välillä voidaan odottaa joki-veden koostumuksen pysyneen samana (käytännössä kaikkien osanäytteiden ottamiseen tulisi käyttää korkeintaan 5 minuuttia). ISO 5667-6:2016 määrittelee yleisiä ohjeita eri näytteenottopaikoille ja menetelmille, näytteen säilytykselle sekä näytteenottovälineiden käsittelylle. [47.]

Jokinäytteenotossa erityistä haastetta luo virtaava vesi, mutta tavallisimmin näyte otetaan ”puhtaasta likaisempaan päin”, eli latvavesiltä alajuoksulle. Myös sedimenttinäytteen otto voi joissakin tilanteissa olla tarkoituksenmukaista. Se on kuitenkin prosessina pintavesinäytettä monimutkaisempi.

Vesinäytteen suuren tilavuuden vuoksi sen kuljetettavuus on heikko, erityisesti jos näytteitä otetaan useampi rinnakkaisnäyte kerralla. Tästä syystä voi olla mielekästä tehdä jonkinlaista alkukäsittelyä jo näytteenottoaikalla, esimerkiksi mahdollisuuksien mukaan suodattaa näyte jo ennen laboratorioon kuljettamista. Jos tähän ei ole tutkimuksen puitteissa mahdollisuutta, on todennäköisesti tehtävä joitakin kompromisseja näytteen tilavuuden suhteen.

Vesinäytteenottoon käytetään usein myös erilaisia haaveja ja verkkoja. Niihin liitetyn virtausmittarin avulla vältetään suuren vesinäytteen kuljetus, ja kerralla on mahdollista analysoida suurempia tilavuuksia. Tämä voi erityisesti mikro-muovianalyyseissa olla perusteltua, sillä yleisimmät mitatut pitoisuudet liikkuvat kymmenissä tai sadoissa muovipartikkeleissa per litra. Välineet ovat kuitenkin usein kalliita, eikä niitä pienemmän mittakaavan tutkimuksissa ole kovinkaan realistista käyttää. [35, s. 151–152.]

5.3 Näytteen käsittely

Näytteenoton jälkeen mikromuovia sisältävä vesinäyte on käsiteltävä analyysia varten. Näytteestä pyritään poistamaan veden lisäksi mineraalipitoiset sedimenttijäämät sekä orgaaninen aines, kuten levät ja kasvien osat. Huolellinen esikäsittely mahdollistaa tarkan analyysituloksen, mutta monivaiheinen prosessi on melko työläs ja aikaa vievä.

5.3.1 Suodatus

Ensimmäinen työvaihe näytteenoton jälkeen on suodatus. Se voidaan suorittaa joko näytteenottoaikalla tai laboratoriossa. Myyrmäen kampuksen laboratorionsta löytyy erityisesti vesinäytteille suunnattuja suodatuslaitteita, joihin voidaan

valita sopiva suodattimen huokoskoko tutkittavaa mikromuovien partikkelikokoa silmällä pitäen.

Usein käytännön seikat määrittävät, minkä kokoisia hiukkasia on syytä ottaa näytteestä talteen. Tällaisia seikkoja voivat olla esimerkiksi analyysilaitteiden havaitsemat hiukkaskoot tai suodattimen tukkiutuminen. ISO 24187:2023 -standardi suosittelee suodatuksen fraktiointia eri huokoskokoisin suodattimin tukkeutumisen välttämiseksi. Standardin mukaan alle 10 mikrometrin huokoskokoja käyttäessä on syytä käyttää paine- tai alipainesuodatusta, sillä vesi ei muutoin läpäise suodatinta. [6, s. 10–11.]

5.3.2 Tiheyserottelu

Suodatuksen jälkeen tallella on kostea näyte, jossa on mikromuovien lisäksi myös vettä, mineraaleja ja sedimenttihiukkasia. Sedimentin ollessa huomattavasti vettä ja muovia tiheämpää, sen erottamiseen näytteestä käytetään tavallisesti tiheyteen perustuvia menetelmiä. Sedimentin tiheys on normaalisti noin 2,7 kg/l [35, s. 153], kun taas muovin tiheys on 0,85–1,41 kg/l [10, s. 11] ja veden noin 1 kg/l.

Mikromuovien tiheyserotteluun näytteestä käytetään erilaisia kylläisiä suolaliuoksia. Ylivoimaisesti käytetyin on natriumkloridin vesiliuos, todennäköisesti sen helpposta saatavuudesta johtuen. Sen tiheyden ollessa noin 1,2 kg/l on kuitenkin mahdollista, että raskaimmat polymeerit (kuten PET-muovit) jäävät liuoksesta erottelematta. Tämän takia, mikäli mahdollista, on suositeltavampaa käyttää korkeamman tiheyden omaavia natriumjodidi- tai sinkkibromidiliuoksia, joiden tiheydet ovat vastaavasti 1,6 kg/l ja 1,7 kg/l. Näistä natriumjodidi on ympäristölle vähemmän haitallinen, mutta sillä on taipumus reagoida selluloosasta valmistettujen suodattimien ja välineiden kanssa. [35, s. 153.]

ISO-standardi suosittelee suolaliuoksen käyttöä tiheyserottelussa, muttei määrittele erottelu-aikaa. Useimmin tutkimuksissa annetaan sekoitetun näytteen kerrostua yön yli [44, s. 3].

5.3.3 Orgaanisen aineksen hajotus

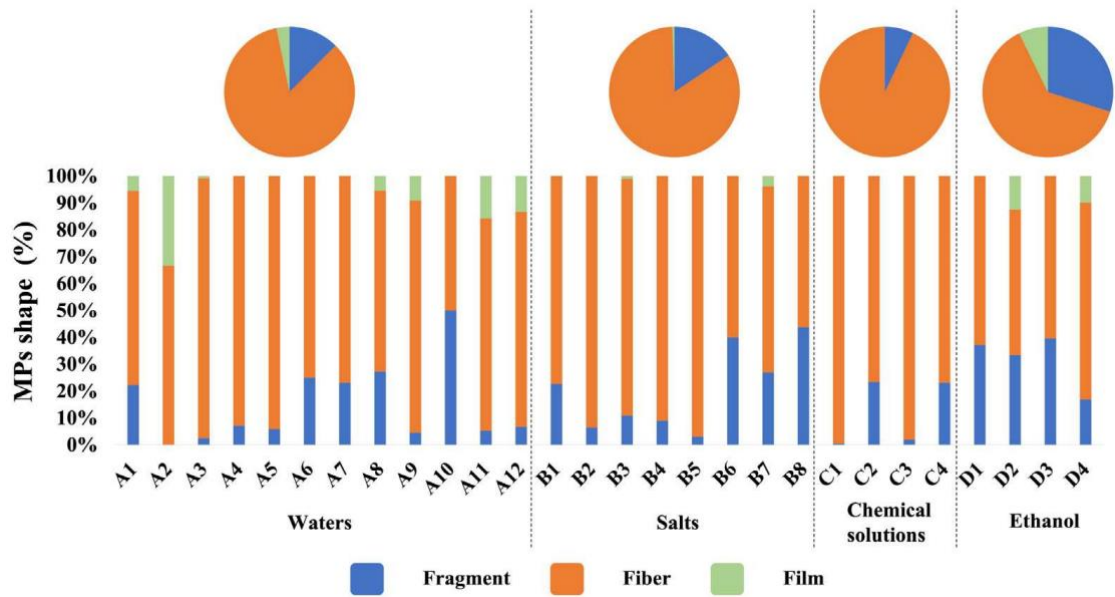
Viimeisenä vaiheena näytteestä voidaan hajottaa orgaaninen aines, kuten levät sekä kasvi- ja eliöpohjaiset jäänteet. Tämä tehdään useimmin hapetusmenetelmällä käyttäen vetyperoksidia ja lämpöä. Eri tutkimuksissa käytetyt lämpötilat vaihtelevat huoneenlämmön ja 75 celsiusasteen välillä, ja vetyperoksidiliuosten vahvuudet 15 ja 35 tilavuusprosentin välillä. 15-prosenttinen liuos 50 asteen lämpötilassa yön yli on eräässä tutkimuksessa todettu tehokkaaksi yhdistelmäksi, ja se on poistanut suurimman osan orgaanisesta aineksestä näytteessä [48, s. 19–22]. ISO 24187:2023 -standardi ei kuitenkaan turvallisuussyistä suosittele 25 asteen lämpötilan ylittämistä vetyperoksidia käyttäessä.

Hapetusvaihe on joissakin tutkimuksissa myös jätetty kokonaan väliin. Orgaaninen aines kuitenkin häiritsee sekä visuaalista analyysia että FTIR-spektriä, joten sen huolellinen poistaminen näytteestä on perusteltua. [35, s. 154-155.]

5.3.4 Muovikontaminaation välttäminen

Erityisen tärkeää näytteen käsittelyvaiheessa on välttää kaikkea mahdollista muovikontaminaatiota. Ylimääräisiä muovipartikkeleita näytteeseen voi joutua vaatteista, käytetyistä välineistä tai astioista ja jopa itse laboratorioreagensseista. Yleisimmin reagensseista löytyy kuitumaisia mikromuovihiukkasia (kuva 13). [49, s. 3–6.]

Käytetyt vedet ja reagenssit on syytä suodattaa ennen käyttöä pienen huokoskoon omaavalla suodattimella, jotta voidaan minimoida niiden aiheuttama häiriö analyysissa. Yleisimmin käytetyt suodattimien huokoskoot ovat 0,45–20 mikrometriä [45, s. 2; 50, s. 4]. Myös näytettä voidaan suodattaa eri työvaiheiden välissä uudelleen.



Kuva 13. Laboratorioreagensseista löydettyjen mikromuovien muodot. Kuidut (esitetty oranssilla) ovat yleisin muototyyppi kaikissa näytteissä. Lisäksi eritelty fragmentit (sininen) ja kalvot (vihreä). [49, s. 5.]

Muita keinoja vähentää kontaminaatiota on käyttää puuvillaisia suojavaatteita, välttää muovisia astioita ja välineitä näytteen säilytyksessä ja käsittelyssä, sekä puhdistaa laboratorion pinnat etanoliliuoksella aina ennen näytteen käsittelyä. Näyteastia tulisi myös olla peitettynä esimerkiksi alumiinifoliolla aina kun mahdollista.

6 Käytettävissä olevat analyysimenetelmät

Myyrmäen kampuksen laboratorioissa soveltuvimpia menetelmiä mikromuovinäytteiden analyysiin ovat optinen mikroskopia sekä FTIR-spektroskopia. Mikroskoopin avulla voidaan erotella muovihiukkaset mahdollisesta muusta näyteaineksesta sekä tutkia muovihiukkasten kokojakaumaa ja morfologiaa. Pelkkää muovia sisältävä näyte voidaan tämän jälkeen analysoida kokonaisuudessaan spektroskoopilla, joka antaa tietoa sen koostumuksesta.

6.1 Näytteen analysointi

Esikäsiteltyä näytettä voidaan tutkia käyttäen FTIR-laitteeseen liitettyä SurveyIR-mikroskooppia. Mikroskoopin avulla on mahdollista erottaa visuaalisesti muovipartikkelit ja mahdolliset näytteeseen yhä jääneet ei-muoviset hiukkaset, sekä luokitella mikromuoveja esimerkiksi koon, värin tai muodon mukaan. Mikroskoopin valokuvausominaisuus helpottaa muovien luokitteluprosessia. Tehtävään voidaan myös hyödyntää erilaisia tekoälysovelluksia, jotka tunnistavat ja luokittelevat muovipartikkelit tietokonenäköä käyttäen [37, s. 3–9, 38, s. 3–8]. Useimmat tekoälysovellukset ovat kuitenkin hyvin alkeellisessa vaiheessa, ja ne vaativat manuaalista työtä parametrien määrittämiseksi ja algoritmin ”opettamiseksi”. Joitakin valmiita koodeja kirjallisuudesta kuitenkin löytyy, ja niitä on mahdollista hyödyntää analyysitulosten käsittelyssä.

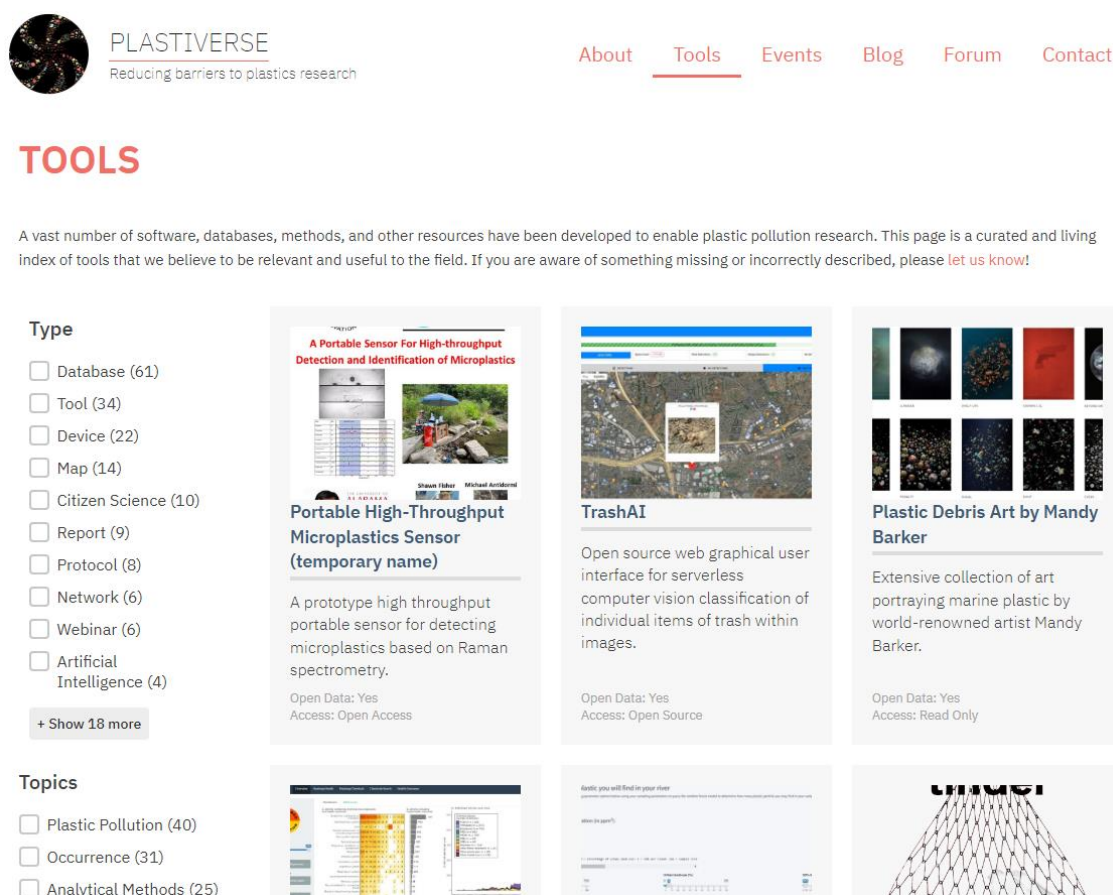
Kun näytteessä vaikuttaa olevan jäljellä pelkkää muovia, voidaan kvalitatiivinen analyysi suorittaa FTIR-spektroskoopilla. Useimmiten mikromuovien tutkimuksessa käytetään vaimennettua kokonaisheijastusta (ATR, *attenuated total reflectance*). Koko näyte voidaan analysoida kerralla, ja siitä syntyvä spektri kertoo näytteen polymeerikoostumuksesta. FTIR-laitteen ohjelmisto tunnistaa yhdisteet datakirjaston avulla. Näyte on syytä analysoida pariin kertaan tuloksen vahvistamiseksi.

Muovinäyte voidaan myös punnita muovien kokonaismäärän selvittämiseksi, mutta partikkelien lukumäärä on massaa tarkempi mikromuovimäärän

indikaattori. Tämän voidaan katsoa johtuvan suurempien hiukkasten vääristävästä vaikutuksesta näytteen massakoostumukseen. [45, s. 4–5.]

6.2 Tulosten käsittely

Mikromuovianalyysista saatava datan määrä on suuri. Mahdolliset käsiteltävät tulokset koskevat näytteen kokojakaumaa, hiukkasmäärää, FTIR-spektriä sekä polymeerikoostumusta. ISO 24187:2023 -standardi listaa joitakin avoimia tiedostomuotoja, joita suositellaan analyysitulosten käsittelyyn. Standardi suosittelee myös manuaalisen työn välttämistä tulosten käsittelyssä virheiden välttämiseksi. Muun muassa Open Specy [51] sekä Plastiverse [52] (kuva 14) tarjoavat avoimen lähdekoodin sovelluksia muovien tutkimukseen, tarjoten vaihtoehtoja sekä spektrien että mikroskooppikuvien analysointiin tekoälyn avulla.



PLASTIVERSE
Reducing barriers to plastics research

About Tools Events Blog Forum Contact

TOOLS

A vast number of software, databases, methods, and other resources have been developed to enable plastic pollution research. This page is a curated and living index of tools that we believe to be relevant and useful to the field. If you are aware of something missing or incorrectly described, please [let us know!](#)

Type

- Database (61)
- Tool (34)
- Device (22)
- Map (14)
- Citizen Science (10)
- Report (9)
- Protocol (8)
- Network (6)
- Webinar (6)
- Artificial Intelligence (4)

+ Show 18 more

Topics

- Plastic Pollution (40)
- Occurrence (31)
- Analytical Methods (25)

Portable High-Throughput Microplastics Sensor (temporary name)
A prototype high throughput portable sensor for detecting microplastics based on Raman spectrometry.
Open Data: Yes
Access: Open Access

TrashAI
Open source web graphical user interface for serverless computer vision classification of individual items of trash within images.
Open Data: Yes
Access: Open Source

Plastic Debris Art by Mandy Barker
Extensive collection of art portraying marine plastic by world-renowned artist Mandy Barker.
Open Data: Yes
Access: Read Only

Kuva 14. Plastiverse tarjoaa analyttisten työkalujen lisäksi tietokantoja ja opetusmateriaaleja muovien tutkimukseen liittyen. [52.]

Tulosten regressioanalyysiin ISO-standardi 24187:2023 suosittelee keskineliövirheen neliöjuurta (RMSE, *root mean square error*), joka on esitetty kaavassa 1.

$$E_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (1)$$

E_{RMS} on keskineliövirheen neliöjuuri
 y_i on mitattu arvo
 \hat{y}_i on laskennallinen arvo
 n on havaintojen lukumäärä.

7 Yhteenveto

Mikromuovien määrän räjähdysmäisen kasvun takia niiden tutkimus on ajan-kohtaista useilla tieteenaloilla. Muovijätettä syntyy nykyisellään satoja miljoonia tonneja, ja määrän ennustetaan jatkavan kasvua tulevaisuudessakin. Mikromuovien haittavaikutuksia ympäristöön ja eliöihin ei vielä juurikaan tunneta, mutta aiheeseen liittyvien julkaisujen määrä on kasvanut vuosittain.

Tämä insinööri työ suoritettiin PilotGreen-hankkeelle ja työn tilaajana toimi Metropolia Ammattikorkeakoulu. Työssä pyrittiin löytämään toimivia, käyttökelpoisia menetelmiä mikromuovinäytteiden ottamiseen ja analysointiin Metropolian Myyrmäen kampuksen laboratorioissa. Hankkeen erityisenä fokuksena toimivat kaupunkiympäristön hulevedet, joiden roolia mikromuovien kuljettimena haluttiin tutkia mahdollisten päästöjä vähentävien ratkaisujen löytämiseksi. Tässä työssä relevantiksi tutkimuskohteeksi rajautui pääkaupunkiseudun läpi virtaava Mätä-joki.

Rakennetun ympäristön hulevedet ovat tavallisia kulkeutumisväyliä mikromuoveille. Sade- ja sulamisvesien mukana kulkeutuu muun muassa autonrenkaiden kulumistuotteita, muovipellettejä sekä tekonurmikenttien kumirouhetta. Hulevesisuunnittelulla voidaan todennäköisesti vaikuttaa mikromuovipäästöihin, ja erityisesti Suomessa huomionarvoista on myös auraslumen mikromuovikuorma. Hulevesien puhdistukseen on käynnissä erilaisia infrastruktuurikojeita, joita käsiteltiin luvussa 3.2.

Mikromuovien heterogeenisyyden takia niiden luokittelu on haastavaa, eikä esimerkiksi REACH-asetus nykyisellään erottele mikromuoveja eri yhdistetyyppien mukaan. Eri mikromuovihiukkasia on kuitenkin mahdollista luokitella koon, muodon, polymeerikoostumuksen sekä primäärinen-sekundäärinen -jaottelun mukaan.

Mikromuovien tutkimukseen käytetään nykyisellään useita eri analyysimenetelmiä. Erityisesti spektroskopiamenetelmät ja mikroskoopit ovat suosittuja, niiden lisäksi pyro-GC/MS on jonkin verran käytetty ja osoittautunut tutkimuksissa

käyttökelpoiseksi. Myyrmäen kampuksen laboratoriossa käytettäviksi menetelmiksi valikoituivat FTIR-spektroskopia sekä optinen mikroskopia. Niillä on mahdollista saada tietoa muovien hiukkasmääristä, partikkelikoosta sekä polymeeri-koostumuksesta.

Analyysimenetelmien eriäväisyyden takia eri tutkimukset ovat harvoin keskenään vertailukelpoisia. Lukuisten toimijoiden peräänkuuluttama analyysi- ja näytteenottomenetelmien yhtenäistäminen olisi tarpeen, jotta tutkimustulosten vertailu olisi nykyistä mielekkäämpää. Tämän työn kirjoitushetkellä olemassa on ainoastaan minimivaatimukset tutkimukselle asettava ISO 24187:2023 -standardi, mutta kehitteillä on myös tarkempia standardeja huomioiden eri näytteenottoaikojen ja analyysimenetelmien erityispiirteet.

Analyysia edeltävät näytteenotto- ja käsittelyvaiheet ovat jokseenkin työläitä ja aikaa vieviä. Siksi lukuisten rinnakkaisnäytteiden otto on harvoin käytännöllistä hulevesinäytteiden kohdalla. Tässä opinnäytetyössä pyrittiin löytämään hyviä yleisiä suuntaviivoja hulevesien mikromuovianalyysiin, ja liite 1 esittää käytännönläheisen työohjeen näytteen ottoon, käsittelyyn ja analyysiin. Se voi toimia suuntaa antavana ohjeena tuleville aiheen parissa suoritettaville projekteille.

Lähteet

- 1 Anjali Devi, Abish Hansa, Hitakshi Gupta, Karri Syam, Manyata Upadhyay, Mandeep Kaur, Behnam Asgari Lajayer, Ritika Sharma. 2023. Microplastics as an emerging menace to environment: Insights into their uptake, prevalence, fate, and Sustainable Solutions. *Environmental Research*, Vol. 229.
- 2 Rouch, D. A. 2023. Plastic future: How to reduce the increasing environmental footprint of plastic packaging. Working Paper No. 11. Clarendon Policy & Strategy Group. Melbourne, Australia.
- 3 Hulevesi. Verkkoaineisto. HSY. <<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/hulevesi/>> Luettu 25.8.2023.
- 4 Chengqian Wang, David O'Connor, Liuwei Wang, Wei-Min Wu, Jian Luo, Deyi Hou. 2022. Microplastics in urban runoff: Global occurrence and fate. *Water Research*, Vol. 225.
- 5 Chongyu Zhou, Ran Bi, Chuanghong Su, Wenhua Liu, Tieyu Wang. 2022. The emerging issue of microplastics in marine environment: A bibliometric analysis from 2004 to 2020. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 179.
- 6 ISO 24187:2023. Principles for the analysis of microplastics present in the environment. International Organization for Standardization.
- 7 PilotGreen tuo uusia keinoja kasvillisuuden lisäämiseen kaupungeissa. Verkkoaineisto. Forum Virium Helsinki. <<https://forumvirium.fi/projektit/pilotgreen/>>. Luettu 5.11.2023.
- 8 The 7 most common types of plastics and their everyday uses. Verkkoaineisto. Polymer Molding, Inc. <<https://www.polymermolding.com/the-7-most-common-types-of-plastics-and-their-everyday-uses/>>. Luettu 13.6.2023.
- 9 Mitrano, D.M., Wohlleben, W. 2020. Microplastic regulation should be more precise to incentivize both innovation and environmental safety. *Nature Communications*, Vol. 11.
- 10 Jääskö, Emma. 2021. Hulevesien mikromuovit sisävesissä: vaikutukset ja ehkäisykeinot. Kandidaatintyö. Tampereen yliopisto, tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta. Trepo-tietokanta.

- 11 Massarelli, C., Campanale, C., Uricchio, V.F. 2021. A Handy Open-Source Application Based on Computer Vision and Machine Learning Algorithms to Count and Classify Microplastics. *Water*, Vol. 13.
- 12 John N. Hahladakis, Costas A. Velis, Roland Weber, Eleni Iacovidou, Phil Purnell. 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 344, s. 179-199.
- 13 Ftalaatit. Verkkoaineisto. Terveysten ja hyvinvoinnin laitos. <<https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/ftalaatit>>. Päivitetty 1.3.2023. Luettu 17.6.2023.
- 14 Boucher, J., Friot D. 2017. Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources. Gland, Switzerland: IUCN.
- 15 Pieter Jan Kole, Ansje J. Löhr, Frank G. A. J. Van Belleghem, Ad M. J. Ragas. 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 14.
- 16 Measures to reduce microplastics impact on the environment. Verkkoaineisto. Environmental Coalition on Standards. <<https://ecostandard.org/resources/measures-to-reduce-microplastics-impact-on-the-environment-ecos-response-to-call-for-evidence/>>. 2021. Luettu 13.6.2023.
- 17 Setälä, O., Suikkanen, S. (toim.). 2020. Suomen merialueen roskaantumisen lähteet. Suomen ympäristökeskuksen raportteja, 9/2020.
- 18 EU:n laajuinen rajoitus vähentää mikromuovien päästöjä ympäristöön. 2023. Verkkoaineisto. Ympäristöministeriö. <<https://ym.fi/-/eu-n-laajuinen-rajoitus-vahentaa-mikromuovien-paastoja-ymparistoon>>. 27.4.2023. Luettu 17.12.2023.
- 19 Microplastics. Verkkoaineisto. National Geographic. <<https://education.nationalgeographic.org/resource/microplastics/>>. Luettu 13.6.2023.
- 20 Ruiqi Bao, Zhiruo Cheng, Yipeng Hou, Chaolin Xie, Jingrun Pu, Licheng Peng, Liu Gao, Wei Chen, Yuanyuan Su. 2022. Secondary microplastics formation and colonized microorganisms on the surface of conventional and degradable plastic granules during long-term UV aging in various environmental media. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 439.
- 21 Parlamentti sinetöi kertakäyttömuovin kiellon vuoteen 2021 mennessä. 2019. Verkkoaineisto. Euroopan parlamentti. <<https://www.europarl.europa.eu/news/fi/press-room/20190321IPR32111/parlamentti-sinetoi>>

- kertakayttomuovin-kiellon-vuoteen-2021-menessa>. 27.3.2019. Luettu 13.6.2023.
- 22 Erina Brown, Anna MacDonald, Steve Allen, Deonie Allen. 2023. The potential for a plastic recycling facility to release microplastic pollution and possible filtration remediation effectiveness. *Journal of Hazardous Materials Advances*, Vol. 10.
- 23 Hulevesiopas. 2012. Verkkoaineisto. Suomen Kuntaliitto. <<https://www.kuntaliitto.fi/julkaisut/2012/1481-hulevesiopas>>. Luettu 20.8.2023.
- 24 Pikkarainen, Kaisa. 2017. Puhdas kuin lumi? Lumi mikromuovien ja muun roskan reittinä kaupunkialueelta mereen. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto, ympäristötieteiden laitos. Helda-tietokanta.
- 25 Luukkonen, Kimmo. 2020. Kuinka mikromuovit saa suodatettua pois hulevesistä? Verkkoaineisto. Helsingin yliopisto. <<https://www.helsinki.fi/fi/uutiset/ilmasto-ja-luonnon-monimuotoisuus/kuinka-mikromuovit-saa-suodatettua-pois-hulevesista>>. 14.9.2020. Luettu 9.8.2023.
- 26 Antola, Noora. 2018. Ohjeistuksia hulevesinäytteiden ottoon. Opinnäytetyö. Turun Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 27 Suodatusarkku – uusi ratkaisu hulevesien käsittelyyn. Verkkoaineisto. WSP. <<https://www.wsp.com/fi-fi/projects/suodatusarkku-uusi-ratkaisu-hulevesien-kasittelyyn>>. Luettu 9.8.2023.
- 28 Mikromuovien päätymistä Itämereen pyritään estämään viherseinän avulla. Verkkoaineisto. Innogreen. <<https://innogreen.fi/2020/09/mikromuovi-viherseina-itamerihaaste/>>. 29.9.2020. Luettu 9.8.2023.
- 29 Malve, Riitta. 2020. Hulevesien mikromuovit pysähtyvät suodatusarkkuun. Verkkoaineisto. Rakennustaito. <<https://rakennustaito.fi/hulevesien-mikromuovit-pysahtyvat-suodatusarkkuun/>>. 21.9.2020. Luettu 9.8.2023.
- 30 Hulevedet ja niiden hallinta. Verkkoaineisto. Lahden kaupunki. <<https://www.lahti.fi/asuminen-ja-ymparisto/ymparistonsuojelu-ja-valvonta/ympariston-tila/hulevedet-ja-niiden-hallinta/>>. Luettu 9.8.2023.
- 31 Asamoah, B.O., Uurasjärvi, E., Rätty, J., Koistinen, A., Roussey, M., Peiponen, K.-E. 2021. Towards the Development of Portable and In Situ Optical Devices in Micro and Nanoplastics in Water. A Review on Current Status. *Polymers*, Vol. 13.

- 32 Carbon Black Analysis using FT-IR with Germanium and Diamond ATR. Verkkoaineisto. Thermo Fisher Scientific. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/AN50829-E-0312M-H_Carbon-Black-FTIR.pdf>. Luettu 4.11.2023.
- 33 Madhu. 2021. Difference between FTIR and Raman Spectroscopy. Verkkoaineisto. Difference Between. <<https://www.differencebetween.com/difference-between-ftir-and-raman-spectroscopy/>>. 28.4.2021. Luettu 3.7.2023.
- 34 Comparison of Raman and FTIR Spectroscopy: Advantages and Limitations. 2021. Verkkoaineisto. Gateway Analytical. <<https://gatewayanalytical.com/resources/publications/comparison-raman-and-ftir-spectroscopy-advantages-and-limitations/>>. 7.12.2021. Luettu 3.7.2023.
- 35 Joana Correia Prata, João P. da Costa, Armando C. Duarte, Teresa Rocha-Santos. 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. TrAC Trends in Analytical Chemistry, Vol. 110.
- 36 Sungyup Jung, Seong-Heon Cho, Ki-Hyun Kim, Eilhann E. Kwon. 2021. Progress in quantitative analysis of microplastics in the environment: A review. Chemical Engineering Journal, Vol. 422.
- 37 Bin Shi, Medhavi Patel, Dian Yu, Jihui Yan, Zhengyu Li, David Petriw, Thomas Pruyn, Kelsey Smyth, Elodie Passeport, R.J. Dwayne Miller, Jane Y. Howe. 2022. Automatic quantification and classification of microplastics in scanning electron micrographs via deep learning. Science of The Total Environment, Vol. 825.
- 38 Clementina Vitali, Ruud J.B. Peters, Hans-Gerd Janssen, Anna K. Undas, Sandra Munniks, Francesco Simone Ruggeri, Michel W.F. Nielen. 2023. Quantitative image analysis of microplastics in bottled water using artificial intelligence. Talanta, Vol. 266, Part 1.
- 39 Py-GC-MS-analyysi. Verkkoaineisto. Measurlabs. <<https://measurlabs.com/fi/menetelmat/py-gc-ms-analyysi/>>. Luettu 11.7.2023.
- 40 ISO 5667-1:2023. Water quality. Sampling. Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques. International Organization for Standardization.
- 41 Mätäjoki. 2013. Verkkoaineisto. Virtavesien hoitoyhdistys ry. <<https://virtavesi.com/index.php?upperCatId=23&catid=44>>. 21.12.2013. Luettu 25.8.2023.

- 42 Mäki-Petäjä, Päivi. 2020. Likaisen kaupunkipuron kunnostus lohijoeksi jatkuu – Mätäjoen padosta tehdään luonnonmukainen koskipaikka. Verkkoaineisto. MTV Uutiset. <<https://www.mtvuutiset.fi/artikkeli/likaista-kaupunkipuroa-kunnostetaan-lohijoeksi-matajoen-padosta-tehdaan-luonnonmukainen-koskipaikka/7880728#gs.4vc79d>>. 27.7.2020. Luettu 25.8.2023.
- 43 Subharthe Samandra, Jai Singh, Katie Plaisted, Olivia J. Mescall, Bob Symons, Shay Xie, Amanda V. Ellis, Bradley O. Clarke. 2023. Quantifying environmental emissions of microplastics from urban rivers in Melbourne, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 189.
- 44 Peter Conowall, Kathryn M. Schreiner, Elizabeth C. Minor, Thomas Hrabik, Casey W. Schoenebeck. 2023. Variability of microplastic loading and retention in four inland lakes in Minnesota, USA. *Environmental Pollution*, Vol. 328.
- 45 Patrick S. Bäuerlein, Maarten W. Erich, Willem M.G.M. van Loon, Svenja M. Mintenig, Albert A. Koelmans. 2023. A monitoring and data analysis method for microplastics in marine sediments. *Marine Environmental Research*, Vol. 183.
- 46 Student Water Samplers. Verkkoaineisto. Aquatic Research Instruments. <http://www.aquaticresearch.com/student_water_samplers.htm>. Luettu 5.11.2023.
- 47 ISO 5667-6:2016. Water quality. Sampling. Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams. International Organization for Standardization.
- 48 Carlo Giacomo Avio, Stefania Gorbi, Francesco Regoli. 2015. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. *Marine Environmental Research*, Vol. 111, s. 18-26.
- 49 Gurusamy Kuttralam-Muniasamy, V.C. Shruti, Fermín Pérez-Guevara, Priyadarsi D. Roy, I. Elizalde-Martínez. 2023. Common laboratory reagents: Are they a double-edged sword in microplastics research? *Science of The Total Environment*, Vol. 875.
- 50 Aishwarya Purushothaman, N.K. Vishnudattan, S.P. Nehala, M.D. Meghamol, K.V. Neethu, Jorphin Joseph, S. Bijoy Nandan, K.B. Padmakumar, Lathika Cicily Thomas. 2023. Patterns and variability in the microplastic contamination along the southwest coast of India with emphasis on submarine groundwater discharge sites. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 194.
- 51 Win Cowger, Zacharias Steinmetz, Andrew Gray, Keenan Munno, Jennifer Lynch, Hannah Hapich, Sebastian Pimpke, Hannah De Frond, Chelsea

Rochman, and Orestis Herodotou. 2021. Microplastic Spectral Classification Needs an Open Source Community: Open Specy to the Rescue! Analytical Chemistry, Vol. 93

- 52 Tools. Verkkoaineisto. Plastiverse. <<https://www.plastiverse.org/tools>>. Luettu 4.11.2023.

Esimerkkityöohje huleveden mikromuovianalyysiin

Työssä tutkitaan Mätäjoen mikromuovipitoisuuksia. Tarvittaessa ohjetta voidaan sellaisenaan hyödyntää myös toistomittauksiin pitkäaikaisempaa tutkimusta varten, jos halutaan tarkastella esimerkiksi sääolosuhteiden vaikutusta. Tällöin näytteenottoaika on syytä valita sijainti, jossa aiemmissa mittauksissa on ollut mahdollisimman vähän vaihtelua rinnakkaisnäytteiden välillä.

1. Valitse näytteenottoaikat tarkoituksenmukaisesti. Mätäjoen kohdalla huomionarvoisia paikkoja voivat olla joen ala- ja yläjuoksu tai asutuskeskusten läheiset sijainnit.
2. Ota näytteet noin 1 metrin korkeudelta pohjasta katsottuna käyttäen automaattisulkunäytteenotinta. Ota pintanäyte samasta kohdasta käyttäen esimerkiksi näytteenottopulloa. Jokaisesta näytteenottoaika- ja -syvyydestä tulee ottaa 2–4 rinnakkaisnäytettä. Varmista, ettei veteen sekoitu esimerkiksi pohja-ainesta rinnakkaisnäytteiden välissä. Näytteet voidaan ottaa osanäytteinä, tällöin on varmistettava, että näytteen koostumus pysyy homogeenisena (luku 5.2).
3. Kuljeta näytteet esimerkiksi lasipulloissa laboratorioon. Vältä muovisten säilytysastioiden tai korkkien käyttöä. Lasipullot voidaan sulkea tarvittaessa alumiinifoliolla.
4. Säilytä näytteet kylmässä, mikäli analyysia ei ole mahdollista suorittaa heti. Tämä ehkäisee ylimääräisen mikrobikasvuston muodostumista.
5. Suodata näyte vesisuodatinjärjestelmällä käyttäen lasikuitusuodatinta.
6. Suorita tiheyserottelu sekoittamalla näyte kylläiseen natriumkloridiliuokseen. Sekoitusta tulisi jatkaa vähintään tunnin ajan, magneettisekoitin on suositeltava.

7. Sekoituksen jälkeen jätä näyte kerrostumaan vähintään muutamaksi tunniksi, mieluiten yön yli. Liuksen pohjalla on tämän jälkeen sedimentti, ja päällimmäisessä kerroksessa itse näyte. Pohjakerros voidaan hävittää, päällimmäinen kerros otetaan talteen jatkokäsittelyä varten.
8. Suodata näyte uudelleen kohdan 5 tavalla.
9. Siirrä suodatettu näyte 15-prosenttiseen vetyperoksidiliuokseen. Sekoita hyvin ja siirrä näyte yöksi 50 °C lämpökaappiin.
10. Suodata näyte vielä kertaalleen kuten kohdassa 5.
11. Siirrä näyte esim. petrimaljalle ja erottele muovihiukkaset valomikroskoopin avulla muusta materiaalista. Esikäsittelyn jälkeen suurin osa näytteestä tulisi olla muovia, tämä voidaan kuitenkin vielä visuaalisesti varmistaa mikroskoopin avulla. Mikroskoopin avulla voidaan myös tarkastella partikkelien koko- ja muotojakaumaa, tämä prosessi on kuitenkin syytä tehdä tietokoneavusteisesti, mikäli mahdollista sen työläyden ja korkean virhemarginaalin takia.
12. Analysoi muovinäyte FTIR-laitteella. Analyysi antaa tietoa näytteen polymeerikoostumuksesta. Spektridata on syytä käydä myös läpi tulosten vahvistamiseksi. Mittauksen toistaminen parantaa tuloksen luotettavuutta.