



Ida Savolainen

Mätäjoen mikromuovien analysointi- menetelmien tehostaminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

31.10.2024

Tiivistelmä

Tekijä:	Ida Savolainen
Otsikko:	Mätäjoen mikromuovien analysointimenetelmien tehostaminen
Sivumäärä:	43 sivua + 3 liitettä
Aika:	31.10.2024
Tutkinto:	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine:	Bio- ja elintarviketekniikka
Ohjaajat:	Lehtori Miika Kuivikko Projektipäällikkö Jaakko Lehtonen

Tämä insinööri työ on jatkoa Mikromuovit hulevesissä -innovaatioprojektille. Innovaatioprojektin tarkoituksena oli kehittää tapoja mikromuovien analysoimiseen hulevesissä. Projektissa keskityttiin Mätäjoesta otettuihin pintavesinäytteisiin.

Insinööri työssä pyrittiin tehostamaan innovaatioprojektissa kehitettyjä mikromuovinäytteiden käsittely- ja tutkimismenetelmiä. Työn tarkoituksena oli saada parempi käsitys Mätäjoen mikromuovikonsentraatiosta sekä selvittää niiden muovilaatua ja kokuokkaa.

Insinööri työn tilaajana toimi Helsingin kaupunki, ja se tehtiin yhteistyössä Metropolian ja PilotGreen-hankkeen kanssa. Insinööri työssä hyödynnettiin Henna Vaseniuksen insinööri työssään kehittelemää teoreettista mikromuovinäytteiden käsittelymenetelmää. Näytteet käsiteltiin natriumkloridi-tiheyserotellulla, suodatettiin lasikuitusuodattimien läpi ja lopuksi näytteisiin lisättiin vetyperoksidia orgaanisen materian poistamiseksi. Käsitellyt näytteet analysoitiin FTIR-spektroskoopin avulla, jolla valitut partikkelit saatiin tunnistettua. Työssä on pohdittu mikromuovien mahdollisia lähteitä sekä muita menetelmiä, joilla tutkimusta voitaisiin jatkaa.

Insinööri työn aikana saatiin tehostettua innovaatioprojektin aikana kehitettyjä tekniikoita, mikä paransi huomattavasti mikromuovipartikkelien tunnistusta niin silmämääräisesti kuin FTIR:n analyysissäkin. Tämän ansiosta löydettyjen mikromuovipartikkelien määrä saatiin nostettua neljästä partikkelista neljäntoista partikkeliin. On kuitenkin myös huomioitava, että näytteenotto suoritettiin eri ajankohtana, jolloin sääolosuhteet olivat erilaiset, mikä on myös voinut vaikuttaa löydettyjen partikkelien määrään olennaisesti.

Avainsanat: mikromuovit, Mätäjoki, FTIR, analysointi, vetyperoksidi

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Ida Savolainen
Title: Enhancing The Microplastic Analysis Methods of Mätäjoki
Number of Pages: 43 pages + 3 appendices
Date: 31 October 2024

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Biotechnology and Food Engineering
Supervisors: Miika Kuivikko, Senior Lecturer
Jaakko Lehtonen, Project Manager

This engineering thesis is a continuation of the Microplastics in Stormwater -innovation project. The objective of the project was to develop methods to analyse microplastics in stormwater. The project focused on surface-level water samples taken from the river Mätäjoki.

The engineering thesis aimed to enhance the processing and researching methods of microplastic samples developed in the innovation project. The purpose of the thesis was to gain a better understanding of the microplastic concentration and to determine the different grades of plastics and their sizes in the Mätäjoki River.

The client for the project was the city of Helsinki, and the project was done in collaboration with Metropolia University of Applied Sciences and the PilotGreen-project. In this thesis, the theoretical microplastic sample processing method developed by Henna Vasenius in her engineering thesis was utilised. The samples were treated with sodium chloride density separation, filtered through glass fibre filters and finally hydrogen peroxide was added to get rid of the unwanted organic materials. The processed samples were analysed using a FTIR spectroscope with which the selected particles could be identified. In this thesis, the possible sources for microplastics, as well as other possible methods by which the research could be continued were also considered.

During the engineering thesis, the techniques developed during the innovation project were enhanced, which significantly improved the identification process of microplastic particles both by the human eye and FTIR analysis. Thanks to this, the number of found microplastic particles could be increased from four particles to fourteen particles. However, it should be noted that the sampling was done at a different time, when the weather conditions were different which could also have had a significant impact on the number of particles found.

Keywords: microplastics, Mätäjoki, FTIR, analysis, hydrogen peroxide

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	2
2.1	Mikromuovien määritelmä ja luokittelu	3
2.2	Mikromuovien lähteet	5
2.3	Ympäristövaikutukset	8
3	Näytteenotto	9
3.1	Näytteenottopaikan valinta	9
3.2	Näytteenottomenetelmät	12
3.3	Verkot ja siivilät näytteiden keräämisessä	13
4	Näytteenkäsittely	15
4.1	Lähtötilanne	16
4.2	Valitut menetelmät	18
4.2.1	Tiheyserottelu	20
4.2.2	Suodatus	22
4.2.3	Vetyperoksidikäsittely	23
4.2.4	Näytteenkäsittelymenetelmien testaus	25
5	Näytteenanalysointi	26
5.1	Stereomikroskooppi	26
5.2	FTIR-spektroskopia	28
5.3	Muita mahdollisia analysointimenetelmiä	31
5.3.1	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi eli SEM	32
5.3.2	EDX eli energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssi	33
5.3.3	MALDI-TOF	34
5.3.4	Raman-spektroskopia	34
6	Tulokset	35
6.1	Löydetyt mikromuovipartikkelit	37
6.2	Kokojakauma	39
7	Pohdintaa	39

Liite 1: MetropoliLabin perusveden laadulliset analyysitulokset

Liite 2: Kaavio mikromuovien ja orgaanisen materian erottamisesta

Liite 3: FTIR Spektrin tulkitseminen

Lyhenteet

EDX Energiadisersiivinen röntgenfluoresenssi

FTIR Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia

MALDI Matriisiavusteinen laserdesorptioinisaatio

POP Persistent Organic Pollutants eli pysyvät orgaaniset yhdisteet

1 Johdanto

Muovin käytön lisääntyminen, heikko kierrätys ja piittaamattomuus ovat tehneet muovijätteestä merkittävän ympäristöongelman. Vuonna 2015 vain noin 9 % globaalista muovijätteestä kierrätettiin ja 12 % poltettiin. Noin 79 % globaalista muovijätteestä päätyi kaatopaikoille tai ympäristöön. [1.] Erityisesti meriin päätyvä muovijäte on iso huolenaihe, sillä valtameriin päätyy vuosittain noin 8 miljoonaa tonnia muovijätettä. Ellei muutosta roskaamisen suhteen tapahdu, on ennustettu, että vuonna 2050 merissä on enemmän muovia kuin kalaa. [2.] Muovi päätyy ympäristöön ja meriin erikokoisina kappaleina ihmisen toiminnan seurauksena. Myös muovin äärimmäisen hidas hajoaminen tekee ympäristöön päätyvästä muovista ongelmallisen. Ympäristöön päätyneet mikromuovit ajautuvat lopulta ihmiseen ravintoketjun kautta. Mikromuovien haitoista ihmiselle ei tiedetä vielä paljoakaan, mutta on huomioitavaa, että mikromuovit voivat toimia vektoreina haitallisille kemikaaleille. Mikromuovien pintaan voi kiinnittyä esimerkiksi pysyviä orgaanisia yhdisteitä eli POP-yhdisteitä ja taudinaiheuttajia. On myös mahdollista, että niistä voi vapautua niiden valmistuksessa käytettyjä lisäaineita, kuten ftalaatteja. [3.]

Tämä insinööri työ pohjautuu monialainen innovaatioprojekti -kurssilla suoritettuun tutkimukseen mikromuoveista Mätäjoessa [4], Henna Vaseniuksen kirjoittamaan insinööri työhön pääkaupunkiseudun hulevesien mikromuovipäästöistä [5] sekä ISO 24187:2023 -standardiin [6].

Työn päätavoitteena on tehostaa aikaisemmassa projektissa luotuja mikromuovinkäsittelymenetelmiä sekä kartoittaa Mätäjoen kokonaismikromuovikonsentraatiota. Aiempiin menetelmiin kuuluivat muun muassa näytteen käsittely vetyperoksidilla sekä näytteen suodattaminen. Tässä työssä käsittelymenetelmiin lisättiin näytteen tiheyserottelu natriumkloridilla, jonka avulla näytteestä saatiin puhtaampi.

Menetelmien tehostaminen oli oleellista, sillä innovaatioprojektin loputtua menetelmät olivat hyvin aikaa vieviä ja mikromuovien tunnistus oli turhan vaikeaa. Parantelemalla innovaatioprojektissa luotuja menetelmiä saadaan mahdollisista jatkotutkimuksista tehokkaampia niin, että tutkimuksissa on helpompaa keskittyä saatujen tuloksien tarkasteluun. Kun voidaan olla varmoja, että tutkittavaksi jääneet hiukkaset ovat mikromuoveja, turhia Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopia-, lyhennettynä FTIR-analyysejä, ei tarvitse tehdä eikä aikaa ei mene hukkaan.

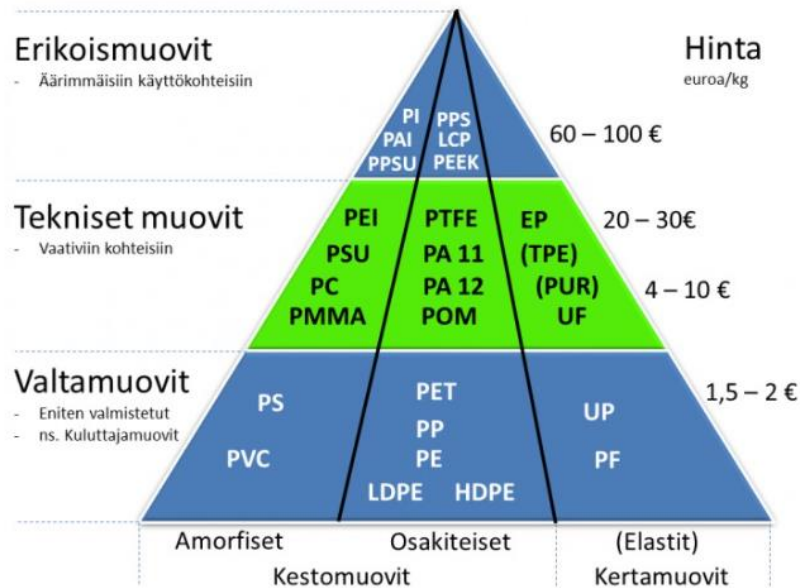
Tutkimuksen näytteenotto paikaksi valikoitui Mätäjoki, sillä se on yhteyksissä runsas liikenteeseen kehä 1:seen. Autotiestä pitäisi teoriassa kulkeutua autonrenkaista peräisin olevaa mikromuovia Mätäjokeen.

Insinööritö suoritettiin yhteistyössä PilotGreen-hankkeen kanssa, ja työn tilaajana toimi Helsingin kaupunki. Insinööritön ohjasi lehtori Miika Kuivikko.

Helsingin kaupunki ottaa tällä hetkellä Mätäjoesta vesinäytteitä noin kolme kertaa vuodessa, ja näytteistä on tähän asti tutkittu vain yleisiä vesilaadun parametreja. Helsingin kaupunki haluaa lisätä haitta-aineiden esiintymisen tutkimuksia vesistöissä sekä suunnittelee lisäävänsä mikromuovikonsentraation seurannan vesistöissä. Helsingin kaupungin toiveena oli myös, mikäli mahdollista selvittää Mätäjoessa esiintyvän mikromuovin kokojakaumaa. Työssä saadusta datasta voi olla hyötyä mikromuoviseurannan kehittämisessä sekä mikromuovin syntymisen estämisessä.

2 Teoria

Yleisesti kaikista polymeerisistä materiaaleista puhutaan muovina, vaikka polymeereillä voi olla isoja eroja tarkastellessa niiden ominaisuuksia. Muovit voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri kategoriaan: valta-, tekniset ja erikoismuovit. Muovit voidaan lajitella myös kerta- ja kestopuoveihin. Kuvassa 1 on esimerkki eri muovilaatujen kategorioinnista. [7.]



Kuva 1. Muovien luokittelu käyttöalueen, fysikaalisten ominaisuuksien ja hinnan mukaan [7].

Jako tehdään sen perusteella, millaiset ominaisuudet muovilla on sitä prosessoitaessa. Kestomuovit voidaan sulattaa ja muotoilla uudestaan. Kertamuoveja ei voida muotoilla enää uudestaan niiden kerran saatua muotonsa. Kestomuovit lajitellaan myös kemiallisten ominaisuuksiensa perusteella amorfisiin ja osakiteisiin muoveihin, millä on merkitystä muovin visuaalisten ominaisuuksien kannalta. Amorfiset muovit voivat olla läpinäkyviä toisin kuin osakiteiset muovit. Osalla muoveista on paljon kumeja muistuttavia ominaisuuksia, ja niitä kutsutaan elasteiksi. [7.]

Muovit kuluvat käytössä ja siten muodostavat mikromuovipartikkeleja, jotka ajan kuluessa ajautuvat luontoon. Eniten maailman mikromuovikuormitusta kasvattavat autonrenkaat, synteettiset tekstiilit, hygienia- ja kosmetiikkatuotteet sekä erilaiset muoviset pelletit. [8.]

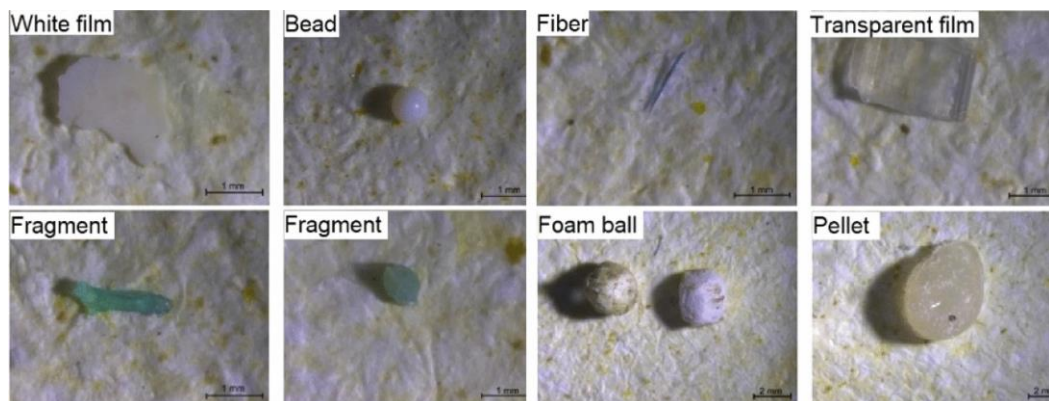
2.1 Mikromuovien määritelmä ja luokittelu

Mikromuovien yleisimmin käytetyssä määritelmässä halkaisijaltaan alle 5 mm olevat muovipartikkelit lasketaan mikromuoveiksi. ISO 24187:2023 -standardin

uuden määritelmän mukaan mikromuoviksi lasketaan veteen liukenemattomat partikkelit, joiden koko luokka vaihtelee 1–1000 µm. Lisäksi standardi määrittelee kokoluokaltaan 1—5 mm olevat partikkelit erikseen isoiksi mikromuoveiksi. [6.]

Mikromuovisaastetta esiintyy niin vedessä, maassa kuin ilmassakin. Osa mikromuoveista päätyy luontoon suoraan mikromuovina, jolloin niitä kutsutaan primäärisiksi mikromuoveiksi. Primäärisiä mikromuovin lähteitä ovat esimerkiksi polyetyleni (PE), polypropeeni (PP) sekä polystyreeni (PS). Näitä muovilaatuja käytetään usein esimerkiksi kosmetiikassa ja lääkinällisissä tuotteissa.

Mikromuovien muoto vaihtelee riippuen siitä, mistä se on peräisin (kuva 2). Muodoltaan tasaiset helmet, pallot ja pelletit ovat primäärisiä mikromuoveja. Hiutale tai fragmenttimaiset partikkelit ovat sekundäärisiä mikromuoveja [9].



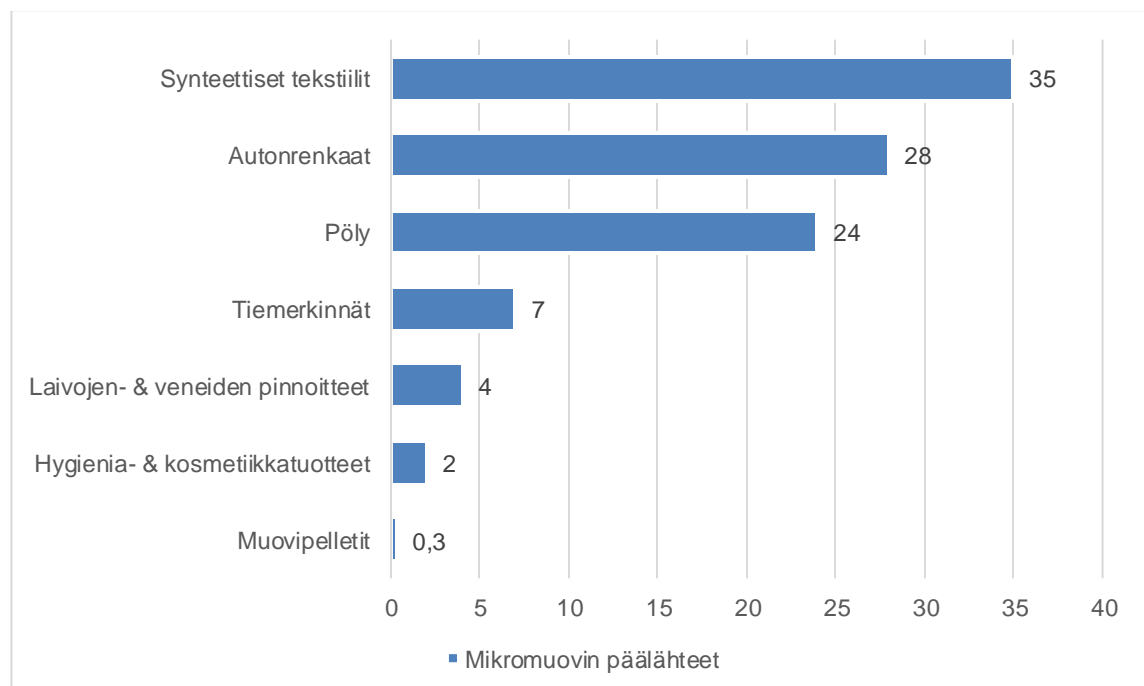
Kuva 2. Esimerkkejä erilaisista mikromuovin esiintymismuodoista [9].

Sekundääriset mikromuovit ovat luontoon päätyneiden muovien hajoamistuotteita. Muovin hajoamiselle on erilaisia syitä, ja niihin lukeutuvat fyysiset, kemialliset ja biologiset prosessit, jotka johtavat muoviroskan fragmentoitumiseen. Esimerkiksi auringon uv-säteily ja lämpötilojen vaihtelu edistävät muovien hajoamista. Sekundäärisiksi mikromuoviksi voidaan luokitella esimerkiksi

autonrenkaista niiden kuluessa irtoavat hiukkaset sekä mereen ja maastoon joutuneen muoviroskan hajoamistuotteet. [10.]

2.2 Mikromuovien lähteet

Suurin osa merten mikromuovista on peräisin tavallista kuluttajien tuotteista (kuva 3). Synteettiset tekstiilit, kuten polyesteri, nylon ja akryyli, muodostavat siitä yli kolmasosan. Pikamuodin ollessa aina vain suositumpaa verkossa tapahtuvan ostamisen ansiosta, jopa 60 % vaatteiden tekstiilikoostumuksesta on tekkokuitua. [8.] Koska pikamuoti ei kestä käyttöä, kuluttajat joutuvat ostamaan aina vain enemmän vaatteita. Synteettisillä kuiduilla saadaan tuotettua halpoja ja monipuolisia tekstiilejä. Synteettisiä kuituja käytetään tekstiileissä, jotta vaatteista saadaan joustavia, erityisesti urheiluvaatteissa. Joustavuuden avulla saadaan myös tehostettua tuotantoa, sillä vaatteita ei tarvitse valmistaa niin monessa eri koossa, kun yksi vaatekoko sopii useammalle vartalolle.



Kuva 3. Mikromuovien lähteet prosenttiosuuksina [8].

Pesun aikana tekstiilit joutuvat mekaanisen ja kemiallisen rasituksen alaiseksi, minkä takia tekstiileistä irtoaa kuituja. Luonnonkuidut hajoavat biologisesti, kun taas synteettiset kuidut mahdollisesti hajoavat hitaasti, mutta se edellyttää mikrobien läsnäoloa [11]. Pesuvedet kulkeutuvat putkistoista jätevedenpuhdistamoon, mutta pienen kokonsa takia synteettiset kuidut johdetaan puhdistetun veden mukana eteenpäin ilman käsittelyä. Synteettiset kuidut ajautuvat siis pesun yhteydessä lopulta valtameriin. [8.] Tätä ongelmaa vastaan on kehitetty jo joitakin mikromuovisuodattimia pesukoneita varten ja EU suunnittelee niiden olevan tulevaisuudessa pakollinen osa jokaisessa pesukoneessa. [12.]

Autonrenkaiden valmistuksessa käytetään metallin, synteettisen kumin, muovipolymeerien ja luonnon kumin sekoitusta. Mikromuovit muodostavat synteettisten polymeerien matriisin, joka antaa renkaalle jäykkyyttä ja pitoa. Renkaat kuluvat lämmön ja kitkan seurauksena niiden ollessa kontaktissa tienpinnan kanssa. [8.] Renkaiden kuluessa noin 1,2–6,7 kg partikkeleita irtoaa renkaiden elinkaaren aikana. Renkaiden kulumiseen ja kulumistuotteiden syntyyn vaikuttaa ajoneuvon paino sekä kuljettajan ajotyyli. Raskas jarruttaminen ja vääntömomentit lisäävät kulumista. [13.] Yli 95 % Suomen käytöstä poistetuista renkaista kierrätetään ja hyödynnetään. Euroopassa käytettyjen renkaiden hyödyntämistäaste on keskimäärin 95 %. Käytöstä poistetut renkaat pyritään mahdollisuuksien mukaan pinnoittamaan uudelleenkäyttöön, kierrättämään materiaalina sekä hyödyntämään energiana jätehierarkian mukaisesti. Rengasmateriaali voidaan jalostaa uudelleen eri käyttötarkoitusten mukaan leikkeeksi, granulaatiksi, rouheeksi tai jauheeksi. [14.]

Myös pöly voi sisältää mikromuovipartikkeleita.

Suurin osa maaleista sisältää muovia ja vuonna 2022 julkaistun sveitsiläisen tutkimuksen mukaan maalien epäiltiin olevan vastuussa noin 58 %:sta merien mikromuovia. [15.]

Tiemarkintöihin käytetyissä maalit sisältävät polymeerejä, jotta merkinnät olisivat mahdollisimman pitkäkestoisia. Euroopassa termoplastiset eli

lämpömuovattavat materiaalit ovat suosittuja. Kulkuneuvojen ja sään aiheuttaman hankauksen seurauksena mikromuovipartikkelit leviävät lopulta meriin tuulen ja sateen kantamina. [8.]

Laivoja ja veneitä pinnoitetaan esimerkiksi korroosionesto- sekä antifouling-maaleilla. Antifouling-maalit eli myrkkymaalit ovat vesikasvien- ja eläinten kasvun estämiseen tarkoitettuja aineita, joilla suojataan esimerkiksi veneiden pohja ja muita vedenalaisia pintoja. Myrkkymaaleista irtoaa mikromuovien lisäksi säilöntäaineita, jotka ovat erittäin haitallisia niin ihmisen terveydelle, kuin meren eliöille. [16.] Turvallisuus- ja kemikaalivirasto suosittelee niiden välttämistä ja vaihtoehtoisten menetelmien käyttämistä veneiden pohjien puhtaana pitämiseksi [17].

Hygieniä- ja kosmetiikkatuotteissa käytetään polymeerejä, jotta tuotteisiin saadaan lisättyä tiettyjä ominaisuuksia. Näitä ominaisuuksia ovat esimerkiksi peittävyys, mattatekstuuri sekä koostumuksen muokkaus eri tarpeisiin esimerkiksi silkisemmäksi. Mikromuovirakeita sisältävien kosmetiikkatuotteiden myynti on kielletty Euroopassa sekä useissa maissa mukaan lukien Kanadassa ja Yhdysvalloissa, johtuen niiden aiheuttamista ympäristöhaitoista. [18.] Muita kuin raemaisia mikromuoveja saa kuitenkin edelleen käyttää kosmetiikkatuotteissa.

Muovia tuotetaan lisäksi suoraan mikromuoveiksi pellettien ja jauheen muodossa. Kun näitä primäärisiä mikromuoveja valmistetaan, prosessoidaan, kuljetetaan paikasta toiseen tai kierrätetään, pelletit saattavat syystä tai toisesta levitä ympäristöön. Vuonna 2019 Teksasin osavaltio määräsi 50 miljoonan dollarin sakon texasilaiselle muovinvalmistajalla. Muovinvalmistaja oli laittomasti laskenut tuhansia linssin kokoisia muovipellettejä Persianlahden rannikolla olevaan puroon ja lahteen. [19.]

Suomessa päätyy huomattavat määrät muovisilppua pelloille kauppojen ruokahävikin mukana. Ruokakauppojen biojätteestä valmistettava lannoite sisältää myös tuotteiden pakkausjätettä, sillä biojätteitä ei erotella kaupoissa. Lain mukaan muovia saa päätyä kierrätyslannoitteeseen, sillä halutaan pitää kiinni

biojätteen ravinteiden kierrosta. Laki on kuitenkin uudistumassa vuoden 2028 alussa siten, että kierrätyslannoitteiden muovin määrä puolitettaisiin nykyisestä ylärajasta. Ministeriön virkamies Titta Berlin kuitenkin arvioi, että lannoitteissa on vielä silloinkin niin paljon muovia, että se on paljain silmin nähtävissä. Tältä osin olisi siis tärkeää kehittää menetelmiä, joilla muovi saadaan eroteltua biojätteestä niin, ettei hinta nouse liian korkeaksi. Teknologian ollessa liian kallista saattaa biojätteen kierrätys loppua kokonaan, jolloin biojätteelle täytyisi keksiä uusi käyttökohde. [20.]

2.3 Ympäristövaikutukset

Ihmisten aiheuttama saaste vesi- ja maaympäristöissä on lisääntynyt viimevuosikymmeninä, ja noin 60–80 % siitä on muovia. On arvioitu, että 4,8–12,7 miljoonaa tonnia huonosti hoidettua muoviroskaa ajautuu valtameriin rannikko- maista joka vuosi. [10.] Mikromuovit ovat kokonsa puolesta hyvin haitallisia erityisesti mereneläville, sillä ne ovat samaa kokoluokkaa planktonin kanssa. Tämä on johtanut siihen, että planktonia syövät eläimet syövät mikromuovia planktonin sijaan ja luonnon kiertokulun kautta mikromuovia päätyy todennäköisesti lopulta myös ihmiseen. [21.] Lisäksi tutkijat ovat löytäneet eläinplankton lajin, joka syö mikromuovia. On mahdollista, että mikromuovin syöminen pahentaa merten saastuneisuutta. Syöty mikromuovi muuntuu nanokokoiseksi, mikä edistää sen leviämistä ympäristöön entisestään. [22.]

Mikromuovit eivät välttämättä ole itsessään niin pahaksi kuin pelätään, mutta niihin on voinut adsorboitua raskasmetalleja [23]. Vielä vertaisarviointia odottavassa artikkelissa, mikromuovipartikkeleita on löydetty munuaisista, maksasta ja aivoista. Artikkelin mukaan partikkelit voivat kulkeutua ruuasta verenkierron kautta aivoihin asti. Tutkimuksessa kuvataan aivoja yhdeksi muovin saastutaneimmaksi kudokseksi, jota on tähän asti tutkittu sekä sanotaan mikromuovimäärien ihmiskehoissa kasvaneen runsaasti vuosien 2016–2024 aikana. Aivoista löytyneellä mikromuovilla voi olla yhteys kasvaneeseen Alzheimerin taudin ja dementian esiintyvyyteen. [24.]

Mikromuovien pintaan voi myös kerääntyä erilaisia haitallisia POP-yhdisteitä (persistent organic pollutants). POP-yhdisteet tarkoittavat erittäin myrkyllisiä, hitaasti hajoavia kemiallisia yhdisteitä. Yhdisteet ovat kaukokulkeutuvia, mikä tarkoittaa sitä, että ne kulkeutuvat ilman, veden sekä eläinten mukana kauas alkuperäisestä lähteestään. Niiden haitallisuus perustuu niiden pitkään säilyvyyteen ympäristössä ja siihen, että ne biokertyvät eliöihin herkästi. Ne ovat haitallisia ihmiselle ja ympäristölle jo pienissä pitoisuuksissa. [25.] Useimmat POP-yhdisteet ovat rasvaliukoisia, ja ne siten kerääntyvät ravintoketjun huipulla oleviin kuluttajiin. POP-yhdisteitä on käytetty esimerkiksi erilaisina teollisuuskemikaaleina sekä torjunta- ja palonestoaineina. Vuonna 2001 solmittiin Tukholman yleissopimus, joka pyrkii kieltämään tai rajoittamaan voimakkaasti POP-yhdisteiden tuotantoa, markkinoille saattamista, tuotantoa, vientiä ja tuontia. [26.]

3 Näytteenotto

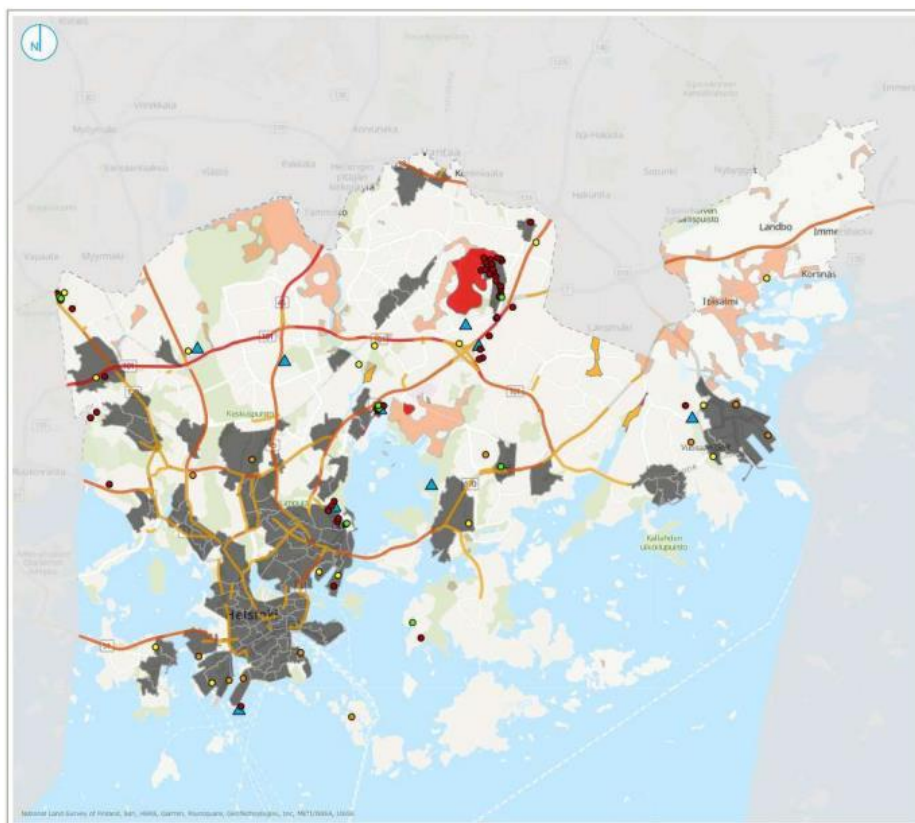
Näytteenottoa suunnitellessa oli tärkeää ottaa huomioon, otettaisiinko näytteitä läheltä vedenpintaa vai -pohjaa. Näin saatiin taattua näytteiden olevan mahdollisimman tasalaatuisia. Tähän työhön valikoitui pintanäytteenotto, sillä pinnasta näytettä otettaessa on helpompaa ottaa näyte siten, ettei joenpohja sekoitu näytteeseen. Joenpohjan sekoittuminen näytteeseen ei olisi varsinaisesti haitannut, mutta se olisi tehnyt näytteiden jatkokäsittelystä monimutkaisempaa ja enemmän aikaa vievää. Läheltä pintaa otetuissa näytteissä pitäisi esiintyä kevyempiä mikromuoveja, kuten PE- ja PP-muoveja [27].

3.1 Näytteenottopaikan valinta

Innovaatioprojektissa näytteenottopaikka valikoitui HuLaKas-projektin tekemä ongelma-alue kartan perusteella (kuva 4). Kartassa oli merkittynä saastuneimmat alueet Uudenmaan alueella, ja Mätäjoki sijoittuu yhdelle pahimmista ongelma-alueista. [28.] Mätäjoki on Helsingin toiseksi suurin luonnollisesti virtaava sisävesialue. Mätäjoki on otollinen näytteenottopaikka mikromuovien tutkimista varten, sillä Mätäjoki on useassa kohdassa yhteydessä autotiehen. Lisäksi

Mätäjoen yhteydessä on vedenpuhdistamoita, joiden kautta Mätäjokeen pääsee ajautumaan kotitalouksien ja tehtaiden vesistä peräisin olevia mikromuoveja.

Mätäjoki on lisäksi tunnetusti saastunut myös muilta osin. Vuonna 2013 Teknoksen maalitehtaalta pääsi sadevesiviemärien kautta vuotamaan suuret määrät liuotinbenssiiniä, joka tappoi kalaston siltä osin Mätäjokea. Sittenkin Mätäjokeen on istutettu uudestaan siellä ennen luonnostaan eläneitä taimenia ja Mätäjokea on kunnostettu kalakantojen elinolosuhteiden parantamiseksi. [29.]

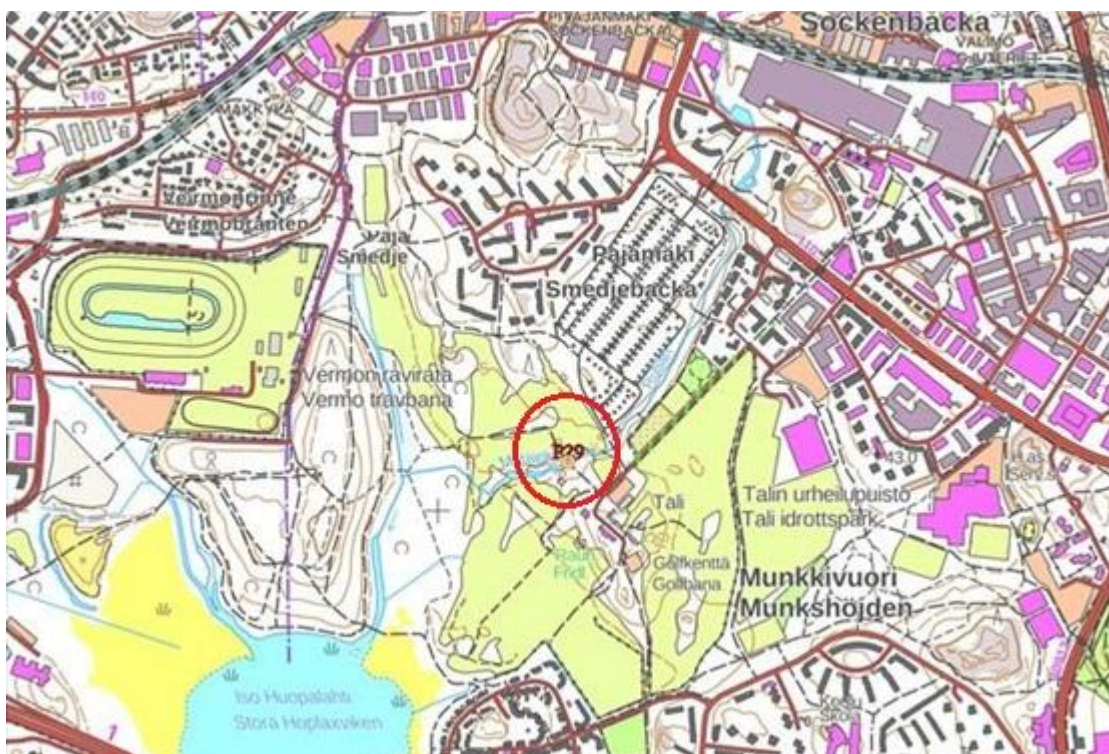


Kuva 4. HuLaKaS-projektin kartta Uudenmaan alueelta. Kartassa punaisella merkityt kohdat ovat suuren saastuneisuuden ja oranssit kohtalaisen saastuneisuuden alueita. [28.]

Lisäksi näytteenottoa valintaa rajasi se, että sen tuli sijoittua suhteellisen lähelle Metropolian kampusta, jotta näytteiden kuljetus näytteenottoa paikalta laboratorioon onnistui mahdollisimman tehokkaasti. Innovaatioprojektin aikana näytteitä kerättiin muutamasta eri pisteestä, kun taas insinööriyössä

näytteenottoaikoja oli vain yksi. Innovaatioprojektin aikana näytteenottoaika toimi Mätäjoen yläjuoksu. Insinööriyön aikana keskityttiin Mätäjoen alajuoksuun.

Näytteenottoaika sovittiin Mätäjoen alajuoksu Talissa (kuva 5). Näytteenottoaika siirtyi alajuoksulle, sen ollessa Helsingin kaupungin käyttämä virtaamadataan keräyspaikka. Näytteenotto suoritettiin yhtä aikaa Helsingin kaupungin tavallisten vesinäytteiden keräämisen kanssa.



Kuva 5. Näytteenottoaika Mätäjoen alajuoksulla lähellä golfkenttää, näytteenottopisteen tunnuksena P29 kartan keskiössä.

Näytteet otettiin 26.4.2024. Koska kevät oli jo pitkällä, vesistöihin oli päässyt ajautumaan lumien sulamisvesiä. Lisäksi näytteenottoviikon alussa oli satanut hyvin suuri määrä lunta, joka oli ehtinyt suurimmaksi osaksi sulaa näytteenotto päivään mennessä. Sulamisvedet voivat vaikuttaa mikromuovien määrään siten, että mikromuovikonsentraatio on suurempi kuin esimerkiksi kesällä mitattaessa. Sadetta oli tullut edellisenä päivänä, mutta itse näytteenottopäivänä ei satanut.

3.2 Näytteenottomenetelmät

Näytteitä otettaessa oli otettava huomioon näytteenottovälineiden materiaalit, jotta voitaisiin välttyä mahdollisilta kontaminaatioilta. Materiaaleissa välteltiin muovia niin paljon kuin oli mahdollista Metropolialla saatavilla olevan laitteiston ja PilotGreenin budjetin rajoissa. Täysin muovikontaminaatiottomasti näytteitä ei kuitenkaan otettu, sillä kannelliset muoviämpärit osoittautuivat varteenotettaviksi näytteenottovälineiksi keveytensä ja saatavuutensa ansiosta. Mahdollisiin kontaminaatioihin varauduttiin selvittämällä ämpäreiden muovilaatu.

Kuvassa 6 näkyy näytteenottoaikkana toiminut sillan alus. Näytteet kerättiin asettumalla mahdollisimman lähelle joen virtausta ja keräämällä näytevedet numeroituihin ämpäreihin yksitellen mahdollisimman läheltä pintaa. Näytteitä otettiin yhteensä 40 litraa sillan alta. Näytteet kerättiin tavallisiin Orthex-merkkisiin 10 litran kannellisiin muoviämpäreihin.



Kuva 6. Näytteenottoaikka Talissa 26.4.2024.

Innovaatioprojektin aikana näytteenotossa hyödynnettiin LIMNOS-näytteenotinta. LIMNOS oli kuitenkin melko hankala käyttää niin, että näytteet olisivat

mahdollisimman samanlaisia keskenään. Lisäksi halusin nostaa yksittäisen näytteen volyyymia, jotta mikromuovipartikkeleita löytyisi todennäköisemmin enemmän per näyte. LIMNOS ei siis soveltunut näytetilavuuden ja käytettävyytensä vuoksi sopinut tämän työn tarpeisiin.

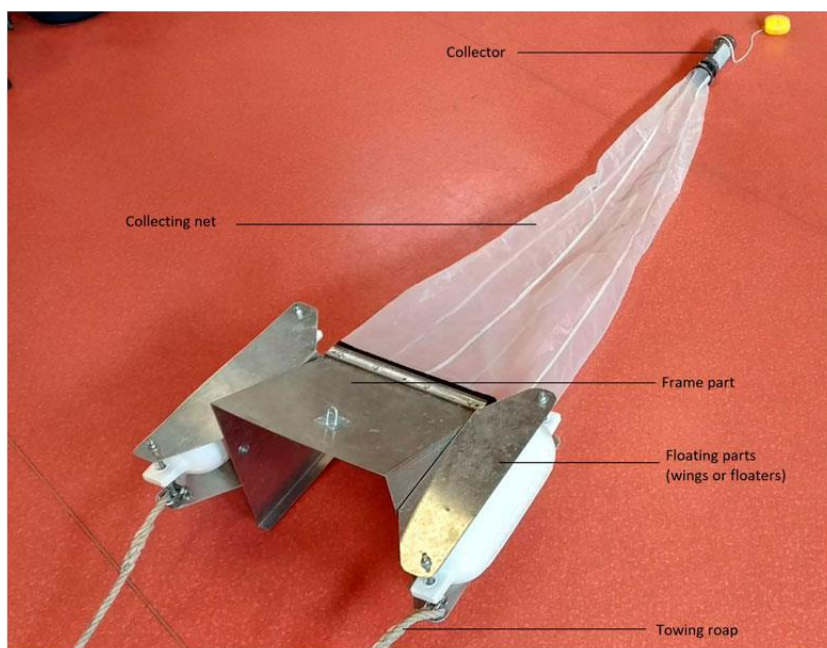
Näytteitä ei tämän työn aikana kerätty ollenkaan joenpohjasta. On mahdollista, että pohjan sedimentistä löytyisi raskaampia muovilaatuja, kuten PVC ja PET [27].

Helsingin kaupunki keräsi myös oman näytteensä Mätäjoesta, mikä lähetettiin Metropolilabin tutkittavaksi. Helsingin kaupunki pitää kirjaa esimerkiksi Mätäjoen pH- ja happitasoista, sekä lämpötilasta (liite 1).

3.3 Verkot ja siivilät näytteiden keräämisessä

Ympäristövesinäytteiden keräämiseen ja käsittelyyn olisivat soveltuneet myös erilaiset verkot ja siivilät.

Merien pintavesien mikromuovikonsentraatioita tutkittaessa käytetään erilaisia verkkoja. Niistä hyvänä esimerkkinä toimii "manta net" kuvassa 8. Verkkoa vedetään esimerkiksi veneen perässä ja manta-verkon suulla olevat kellukkeet pitävät verkkoa pinnalla, jolloin mikromuovi kerääntyy laitteen hyvin tiheäreikäiseen verkkoon. Manta-verkko on mahdollista asettaa myös esimerkiksi joen varrelle, kunhan joki on tarpeeksi syvä ja verkko mahtuu toimimaan tarkoitettusti. [30.]



Kuva 7. Esimerkki "manta net" -mikromuovinkeräysmenetelmästä. [30]

Siivilöitä hyödyntämällä olisi teoriassa mahdollista suorittaa näytteille kokoerotelu, jo ennen minkään laitteen hyödyntämistä [31]. Lisäksi siivilöiden ollessa metallisia pystyttäisiin välttymään näytteiden kontaminoitumiselta.



Kuva 8. Maaseulan erikokoiset siivilät, sekä seula koottuna.

Koululta olisi tarvittaessa löytynyt maaseuloja (kuva 8), jotka olisivat soveltuneet myös nestemäisille näytteille. Maaseula koostui kahdeksasta erilaisesta seulasta ja seulojen tiheydet vaihtelivat 4,75–0,053 millimetrin.

Näytteenkäsittelyä suunniteltaessa harkittiin ensin näytteiden suodattamista metallisten maaseulojen läpi. Näin saataisiin tutkittua mikromuovien kokoja-kaumaa ainakin teoriassa vaivattomasti. Tiheyserottelun jälkeen kuitenkin todettiin, ettei näytteissä ollut ainakaan silmillä havaittavia partikkeleita. Näytteen-suodatus maaseulojen avulla ei siis soveltunut tämän työn tarkoituksiin, koska yksittäisen näytteen koko oli vain 10 litraa. Jos maaseuloja hyödynnettäisiin tästä huolimatta, olisi hyvin todennäköistä, että näytteissä olevat muovipartikkelit katoaisivat maaseulojen monien kerrosten väliin. Maaseula soveltuisi paremmin tutkimukseen, jossa näytteiden koko on satojen litrojen luokkaa ja näytteenkäsittely suoritettaisiin suoraan näytteenottopaikalla.

4 Näytteenkäsittely

Jotta mikromuovipartikkelit olisi mahdollisimman helppo tunnistaa, täytyy neste-mäisistä näytteistä ensin erottaa orgaaninen aine ja kerätä kiintoaines talteen. Orgaanisen aineen erottaminen näytteestä tapahtuu monessa eri vaiheessa, ja tässä työssä käytettyjä menetelmiä ovat tiheyserottelu, suodatus ja vetyperoksidikäsittely. Tutkittavan partikkelin ollessa mahdollisimman puhdas saadaan partikkelista luotettavampi tulos FTIR-analyysissä, sillä laitteen ei tarvitse analysoida likakerroksen läpi.

Näytteenkäsittelymenetelmissä isona apuna toimi ISO 24187:2023 -standardi. Standardi on julkaistu vuonna 2023, ja se on ensimmäinen kansainvälisesti tunnustettu mikromuovitutkimuksia varten luotu standardi. Standardin avulla halutaan yhtenäistää erilaisia mikromuovien analyysimenetelmiä, vaikkakaan standardissa ei erikseen suositella vain yhtä lähestymistapaa mikromuovien testaamiseksi. Sen sijaan standardissa on listattuna useita eri menetelmiä mukaan lukien näytteenotto, näytteen valmistelu ja tulosten analysointi. Standardissa käytettyjä menetelmiä voidaan hyödyntää niin ympäristö-, juomavesi- kuin elintarvikematriiseissa. [6].

Näytteen suodattaminen ja vetyperoksidikäsitely ovat yksiä käytetyimmistä näytteenkäsittely menetelmistä mikromuovitutkimuksissa näytteen ollessa nestemäinen [32].

Vuonna 2020 ASTM International julkaisi ensimmäisen standardin nestemäisten mikromuovinäytteiden käsittelyä varten. Tämä metodi on sittemmin validoitu, ja sitä suositellaan juomaveden, pintavesien, jätevesien sekä meriveden käsittelemiseen. [33.]

Mikromuovien analysoimiseen keskittyneessä standardissa mainitaan myös näytteen kuivatusmenetelmä, jossa näytettä lämmitetään, kunnes ylimääräinen neste haihtuu pois näytteestä [6]. Haihduttaminen ei kuitenkaan soveltunut tähän työhön, sillä haihdutuksessa olisi otettava huomioon myös tarpeeksi alhainen lämpötila tutkittavien muovien sulamisen estämiseksi. Menetelmä olisi siis todella aikaa vievä näin suurissa näytemäärissä. Standardissa mainitaan myös maanäytteelle sopivia käsittelytapoja [6], mutta ne eivät olleet oleellisia tässä työssä.

4.1 Lähtötilanne

Näytteenkäsittelyn lähtötilanteena toimi innovaatiokurssin aikana kehitetty menetelmä (kuva 9). Näytteenkäsittelyn prosessi oli yksinkertainen. Näytteitä kerättiin näytteenottimesta riippuen yhden tai kahden litran lasipulloihin, jotka numeroitiin ja kuljetettiin koululle. Koululla pulloihin lisättiin 1 ml vetyperoksidia per litra, jotta vetyperoksidi tuhoaisi näytteen turhan orgaanisen materiaalin. Lisäyksen jälkeen näytteet asetettiin lämpökaappiin 50 °C:seen yön yli, jotta lämpö tehostaisi vetyperoksidin aiheuttamaa hapetusreaktiota.



Kuva 9. Prosessikaavio innovaatiokurssilla käytetystä näytteenkäsittelymenetelmästä [4].

Hapetusreaktion jälkeen näytteet suodatettiin vesisuodatusjärjestelmän ja lasikuitusuodattimien avulla. Yhdelle suodattimelle laitettiin aina yksi näyte kokonaisuudessaan. Tämän jälkeen suodattimia tarkasteltiin spektromikroskoopin avulla ja suodattimilta valittiin tutkittavaksi haluttuja partikkeleita. Valitut partikkelit siirrettiin FTIR:n omille lasilevyille ja annettiin laboratorioinsinöörin analysoidavaksi FTIR:llä. Kun FTIR oli antanut näytteelle parhaan vastaavuuden, vertailtiin spektrejä silmämääräisesti. Partikkelien kokoa ei lopulta tutkittu ollenkaan.

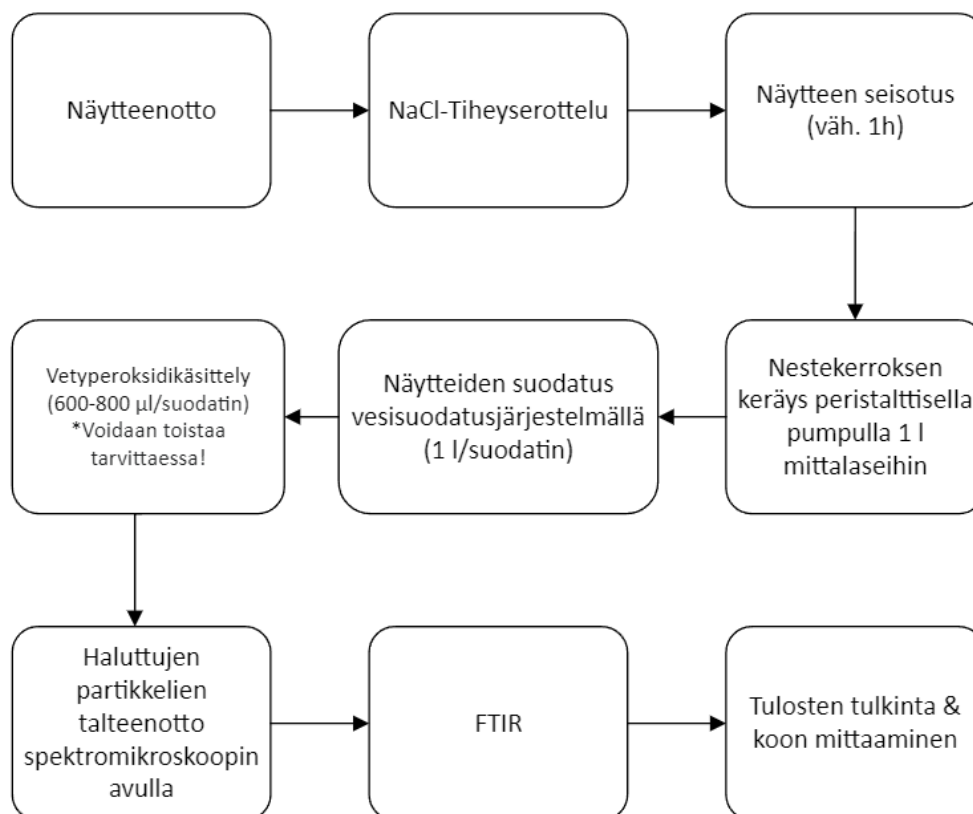
Innovaatiokurssin aikana ryhmä ei löytänyt vetyperoksidikäsittelyssä vaadittuja vetyperoksidimääriä ja päätyi kokeilemaan eri määriä vetyperoksidille. Innovaatioprojektin aikana ongelmia aiheutti näytteiden likaisuus, kun suurta osaa orgaanisesta aineesta ei saatu poistettua liian pienen vetyperoksidimäärän takia. Vetyperoksidin määrä vaihteli innovaatioprojektin tutkimuksissa 1—50 ml:n yhteen litraan näytettä lisättynä. Vetyperoksidimäärän ollessa näin pieni eroja ei huomattu lisätyn vetyperoksidin määrän vaikutuksissa.

Lisäksi koon tutkiminen jäi pois innovaatioprojektin aikana, sillä projektiryhmä ei tiennyt, että näytteiden kokoa voi mitata myös FTIR:n avulla.

4.2 Valitut menetelmät

Insinööriyön suunnitteluvaiheessa vaadittavat vetyperoksidimäärät saatiin selvitettyä ja selvisi, että vetyperoksidin ja näytteen suhde on 1:1 [6]. Käytössä ollessa varsin suuret näytemäärät oli todettava, ettei vetyperoksidikäsittelyä voitaisi tehdä näytteelle sen ollessa nestemäisessä muodossa. Vetyperoksidi ei ole kallista, mutta koska kyseessä on valvottava kemikaali, olisi vaikeaa saada sitä näin suurissa määrissä. Tämän takia alettiin selvittää, kuinka käytetyn vetyperoksidin määrää saataisiin vähennettyä. Isona apuna tässä toimi Henna Vaseniuksen insinööriyössä mainittu teoreettinen käsittelytyöohje [5].

Tämän selvittyä päädyttiin tekemään vesinäytteille ensin tiheyserottelu natriumkloridin avulla. Tiheyserottelun ansiosta näytteen pystyi suodattamaan ilman, että suodattimet menivät orgaanisesta materiasta tukkoon. Tiheyserottelun ja näytteensuodatuksen avulla saatiin vähennettyä reilusti tarvitun vetyperoksidin määrää, kun käsiteltävän näytteen koko pieneni. Näytteenkäsittely päädyttiin suorittamaan seuraavasti (kuva 10).



Kuva 10. Parannellun näytteenkäsittelyn prosessikaavio.

Prosessi monimutkaistui lähtötilanteesta seuraavasti. Näytteenoton jälkeen tilavuudeltaan 10 litran näytteisiin tehtiin ensin tiheyserottelu, lisäämällä niihin suolaa. Suolan lisäämisen jälkeen näytteen annettiin seistä kerroksien muodostumiseksi. Nestekerros kerättiin talteen peristalttisen pumpun avulla, jotta muodostunut nestekerros pysyisi mahdollisimman liikkumattomana. Jos nestekerros tässä vaiheessa sekoittuisi uudestaan orgaaniseen materiaan, olisi tiheyserottelun suorittaminen turhaa. Mitä vähemmän orgaanista materiaa ajautuu suodattimelle, sitä helpompaa partikkelien analysointi on. Näytteiden suodattamisen jälkeen suodattimet käsiteltiin vetyperoksidilla, jotta vielä suodattimelle jäänyt orgaaninen materia saadaan hajotettua. Vetyperoksidikäsittely voidaan halutessa toistaa useampaan otteeseen näytteen sisältäessä erityisen paljon orgaanista materiaa, esimerkiksi tutkittaessa pohjavesinäytteitä. Näytteenkäsittelyn jälkeen suodattimilta sai kerättyä talteen analysoitavaksi halutut partikkelit

spektromikroskoopin ja pinsettien avulla. FTIR-analysoinnin yhteydessä partikkelin koko on helppo mitata.

Innovaatioprojektissa kehitetyt näytteenkäsittelytekniikat siis monimutkaistuivat reippaasti, mikä taas tehosti näytteiden analysointia niin silmämääräisesti, kuin FTIR:n analyyseissäkin.

4.2.1 Tiheyserottelu

Yhdeksi menetelmäksi valikoitui tiheyserottelu natriumkloridilla, sillä sen avulla saatiin pienennettyä näytemäärää vetyperoksidikäsittelyä varten. Tiheyserottelun suorittaminen juuri NaCl:n avulla valikoitui sen myrkyttömyyden ja vaivattomuuden takia. NaCl reagoi suhteellisen nopeasti, ja näytettä pystyttiin jatkokäsittelymään jopa saman päivän aikana. Tiheyserottelu on mahdollista suorittaa myös esimerkiksi $ZnCl_2$:n, NaI:n, KBr:n tai kaliumformaatin avulla [6].

Tiheyserottelu ei ole pakollinen toimenpide, mutta sitä suositellaan, sillä sen avulla saadaan kevyet muovipartikkelit erottumaan muusta näytteen kiintoaineesta ja nousemaan nestekerroksen pinnalle. Tiheyserottelun avulla saadaan myös painavimmat orgaaniset partikkelit laskeutumaan nestekerroksen pohjalle.

Tiheyserottelu suoritettiin seuraavasti:

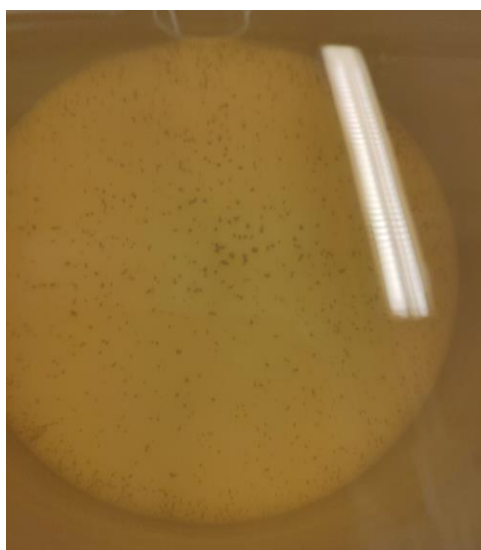
Näyteämpäri punnittiin ja tuloksesta vähennettiin ämpärin paino. Saadun tuloksen avulla laskettiin, kuinka paljon suolaa näytteeseen voi lisätä saadakseen aikaan kylläisen suolaliuoksen (kaava 1). Suolan liukoisuus 25 °C:seen veteen on 357 g/l.

$$10\,023\text{ g} - 373\text{ g} = 9\,639\text{ g}$$

$$9\,639\text{ g} * 0,357 = 3441,123\text{ g} \approx 3,4\text{ kg}$$

Suolaa lisättiin siis kyseisessä näytteessä 3,4 kg. Suola lisättiin noin 100 g kerrallaan näytteeseen käyttäen apuna magneettisekoittajaa. Oli tärkeää odottaa

aina lisäysten välillä, että edellinen lisäys oli suurimmaksi osaksi liuennut näytteeseen. Odottaessa suolan liukenemista näyte on suojattava kannella. Koko suolamäärän lisäämiseen kului noin 1 tunti. Kun suolaa ei enää liuennut, annettiin näytteen seistä kannen alla vähintään tunti, mielellään yön yli kerrosten erottumiseksi. Jos näytettä ei jatkokäsitelty samana päivänä, se asetettiin +6 °C:seen kylmiöön. Kuvassa 11 voidaan nähdä näytteen pohjalle laskeutunut orgaaninen materia.



Kuva 11. Näyte tiheyserottelun jälkeen. Kuvassa erottuu selkeästi pohjalle laskeutunut ylimääräinen suola sekä tummina partikkeleina näkyvä orgaaninen materiaali.

Tiheyserottelun jälkeen näytteelle tehtiin tiheysmittaus, jonka tuloksena oli $1,17310 \text{ g/cm}^3$. Tämän perusteella nestekerroksessa voisi esiintyä esimerkiksi polypropeenia, polymetyylipenteeniä, polyakrylonitriiliä tai polyetyleniä [34].

Jotta tiheyserottelun aikana saadut kerrokset eivät pääsisi sekoittumaan, näytteen nestekerros kerättiin talteen peristalttisen pumpun avulla (kuva 12). Neste kerättiin yhden litran mittalaseihin, jotka numeroitiin. Mittalasiin suut suojattiin foliolla, jotta mittalaseihin ei pääse tekstiilikuituja ilmasta.



Kuva 12. Nestekerroksen talteenotto peristalttisen pumpun avulla.

Lähestyessä ämpärin pohjaa oli tärkeää varoa keräämästä suolaa. Suola kiteytyy suodattimilla kuivuessaan, mikä vaikeuttaa partikkeleiden keräämistä. Työskentelyn aikana oli tärkeää käyttää kumihanskoja sekä suojata työpöytä, sillä suola kuivattaa ihoa hyvin tehokkaasti ja kuivuneen suolaveden puhdistaminen työtasoilta osoittautui yllättävän vaivalloiseksi.

4.2.2 Suodatus

Suodatus suoritettiin moottoroidun pumpun avulla vesisuodatusjärjestelmän läpi käyttäen apuna lasikuituisia suodattimia (kuva 13). Suodattimien halkaisija oli 47 mm ja tiheys 1,5 μm . Jokaista näyte litraa varten vesisuodatusjärjestelmään vaihdettiin uusi suodatin. Käytetyt suodattimet kerättiin yksittäisiin kannellisiin petrialjoihin odottamaan jatkokäsittelyä turvassa ilman tekstiilikuitukontaminaatioita.

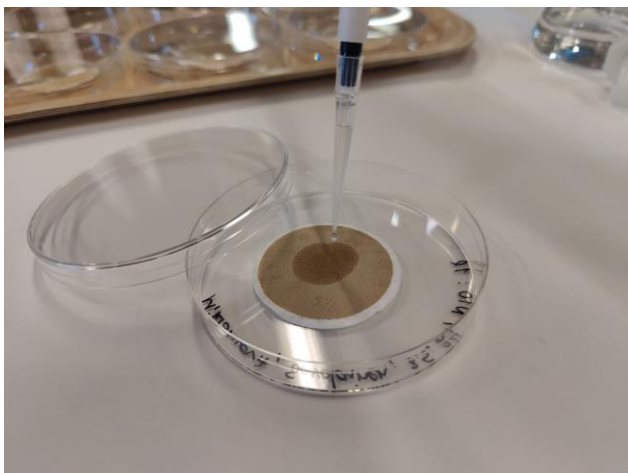


Kuva 13. Vesisuodatusjärjestelmä

Tiheyserottelun ja vetyperoksidin ansiosta suodatus onnistuu muutamissa minuuteissa ilman, että suodattimet sakkautuvat turhasta orgaanisesta materiasta. Suodatuksen lopuksi nestemäisen näytteen kiinteä osuus jää kiinni suodattimeen. Tässä vaiheessa näytteessä olevat mikromuovipartikkelit ovat vielä orgaanisen materiaalia seassa.

4.2.3 Vetyperoksidikäsittely

Vetyperoksidikäsittelyn avulla näytteeseen jäänyt kevyt orgaaninen materiaali saadaan puhdistettua suodattimelta (kuva 14). Vetyperoksidi aiheuttaa hapetusreaktion, joka tuhoaa orgaanisen materian.



Kuva 14. Vetyperoksidikäsitteily tehtiin suoraan petrimaljalla, jotta halutut partikkelit eivät katoa näyteastioita vaihdettaessa.

Vetyperoksidia lisättiin 600–800 μl per suodatin näytteen kosteudesta riippuen. Näytteen ollessa kuiva vetyperoksidia pystyi lisäämään enemmän. Oli tärkeää olla lisäämättä liikaa vetyperoksidia suodattimelle, jotta mikromuovipartikkelit eivät liukuneet vetyperoksidin mukana pois suodattimelta petrimaljoja liikutettaessa.

Kun vetyperoksidi oli lisätty (kuva 15), asetettiin näytteet lämpökaappiin 37 °C:seen noin tunniksi hapetusreaktion tehostamiseksi ja näytteiden kuivattamiseksi. Jos näytteitä ei haluttu analysoida heti, näytteet voitiin jättää huoneenlämpöön odottamaan. Jos näytteitä haluttiin siirrellä näytteiden ollessa vielä märkiä, oli tärkeää varoa liikuttamasta suodattimia petrimaljoissaan, jotta mikromuovipartikkelit eivät ajaudu nesteen mukana suodattimien alle. Partikkeleita ei pystytä enää keräämään suodattimien alta, joten sinne ajautuvat partikkelit menevät hukkaan.



Kuva 15. Vetyperoksidilla käsitellyt suodattimet petrimaljoissaan.

Vetyperoksidi kupli enemmän, kun sitä lisättiin kosteaan lasikuitusuodattimeen kuivan sijaan. Vetyperoksidi kuitenkin puhdisti näytettä yhtä paljon riippumatta siitä, oliko lasikuitusuodatin kuiva tai kostea. Vetyperoksidikäsitely voidaan toistaa tarvittaessa, eli silloin kun tutkittavaksi haluttujen partikkelien päällä on vielä orgaanista ainesta.

Vetyperoksidi on yksi räjähteiden lähtöaineista, joten sen käyttöön on oma lainsäädäntönsä sen kuuluessa valvottaviin kemikaaleihin. Sen käyttöön on asetettu raja-arvo, joka mahdollistaa sen käytön esimerkiksi puhdistus- ja pesuaineissa. Tavallisen kuluttajan ei ole mahdollista hankkia vetyperoksidia yli 35 painoprosentin pitoisuudella. [35.]

4.2.4 Näytteenkäsittelymenetelmien testaus

Menetelmän pätevyyttä voidaan testata suorittamalla täysin samat tiheyserottelu- ja suodatuskäsittelyt laboratoriovedelle. Siten voidaan olla varmoja, että näiden näytteenkäsittelymenetelmien avulla löydetyt mikroovinit ovat peräisin juuri mätäjoesta. Käsitelyjen jälkeen tutkitaan, löytyikö suodattimilta mikroovinia. Tämä mikroovini olisi silloin todennäköisesti peräisin esimerkiksi

näytteen kuljettamiseen ja säilyttämiseen käytetyistä ämpäreistä tai NaCl:n muovisesta säilytuspussista.

Näytteiden käsittelymenetelmiä on myös mahdollista testata itse tehdyllä mikromuovinesteseoksella. Tämä olisi erittäin hyödyllistä siinä tapauksessa, ettei näytteistä löytyisi yhtäkään mikromuovipartikkelia. Tiedettäisiin, että menetelmissä olisi jotain vikaa, sillä alueelta on löytynyt ainakin joitakin mikromuovipartikkeleita edellisen tutkimuksen aikana innovaatioprojektissa. Tämä testi ei kuitenkaan ollut välttämätön, sillä mikromuovipartikkeleita löydettiin tutkimusten aikana useita.

5 Näytteenanalysointi

Näytteen analysoimiselle on useampi mahdollinen tapa, mutta tässä työssä päädyttiin käyttämään spektromikroskooppia ja FTIR:ää. Laitteet valikoitiin jo innovaatioprojektin aikana sen perusteella, mitkä koululta löytyivistä laitteista soveltuivat parhaiten mikromuovitutkimuksiin. Parhaan soveltuvuuden perusteena toimi se, että kyseisiä laitteita oli käytetty entuudestaan muissa mikromuovitutkimuksissa. Lisäksi innovaatioprojektin aikana projektiryhmä haastatteli laboratorioinsinööri Patrik Paxalia, lehtori Timo Laitista sekä insinööriyönohjaajaa, jotta teoreettisesti valitut laitteet olivat myös kokemuksen perusteella soveltuvia projektin tarpeisiin.

Mikromuovitutkimuksissa yleisimmät menetelmät ovat infrapuna- sekä Raman-spektroskopia. Nämä menetelmät eivät kuitenkaan sovellu nanokokoisten mikromuovipartikkelien tutkimiseen, sillä nanokoon partikkelit ovat pienempiä kuin infrapuna- ja Raman-spektroskopiassa käytettävän valon aaltopituus. [30.]

5.1 Stereomikroskooppi

Stereomikroskooppia käytetään näytteiden kolmiulotteiseen tarkasteluun pienillä suurennustasoilla. Työssä käytetyn stereoskoopin (kuva 16) suurennusteho oli säädeltävissä 8–35-kertaiseksi. Stereomikroskoopissa on kaksi erillistä linssiä,

joiden avulla käyttäjä voi havaita kiinteiden näytteiden yksityiskohdat ja syvyydet.



Kuva 16. Suodattimien tarkasteluun ja mikromuovipartikkelien keräämiseen käytetty Leican stereoskooppi.

Stereomikroskooppia käytettiin mikromuovien silmämääräiseen tunnistukseen näytteistä. Sen avulla pystyttiin tunnistamaan isompia mikromuovipartikkeleita. Lisäksi jatkotutkimuksiin valitut partikkelit saatiin stereomikroskoopin avulla siirrettyä suodattimilta FTIR:n näytelaseille. Silmämääräisessä tunnistuksessa hyvänä apuna toimi liitteessä 2 oleva kaavio. Kaavion perusteella oli helpompi tunnistaa, mitkä partikkeleista olivat orgaanisia ja mitkä mikromuovia.

5.2 FTIR-spektroskopia

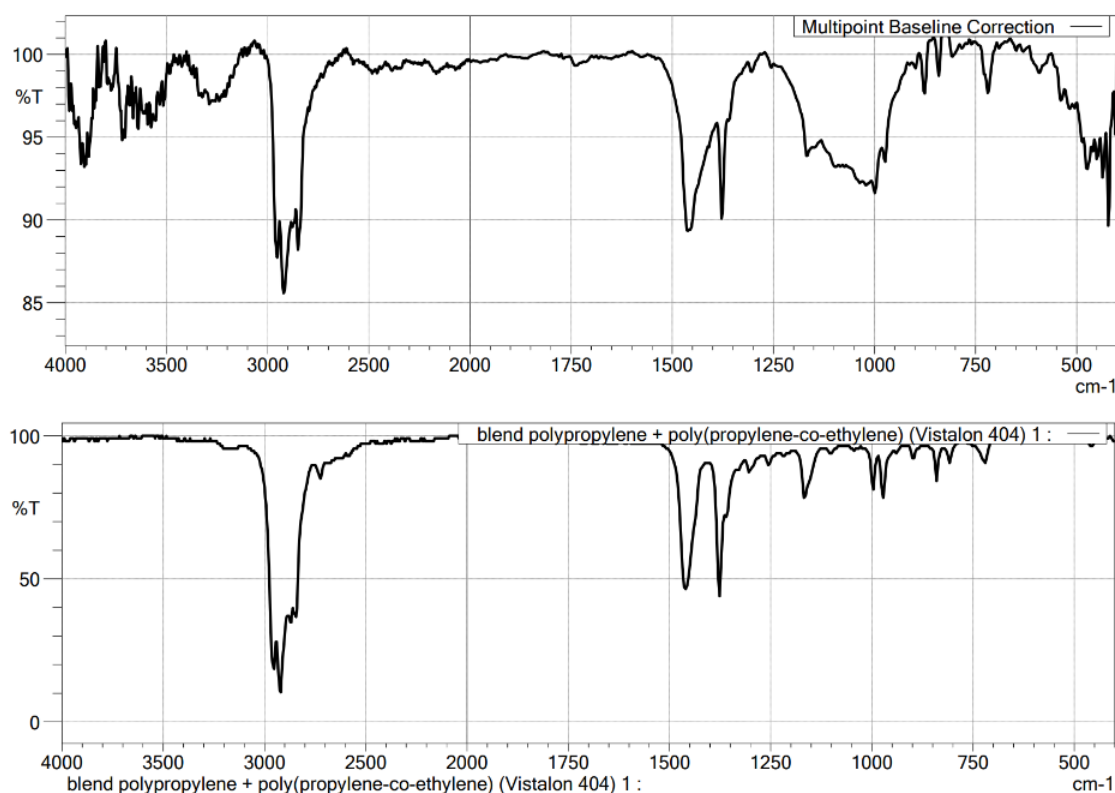
FTIR:n eli Fourier-muunnosinfrapunaspektrometrian (kuva 17) avulla voidaan tunnistaa aineita ja selvittää molekyylien rakenteita.



Kuva 17. Takana FTIR ja etualalla SurveyIR-lisäosa.

Spektrin alkupäässä olevat huiput esiintyvät jokaisella näytteellä, sillä ilmasta erittyy vesihöyryä näytteeseen. Spektrin oikealla puolella olevat huiput ovat jokaisella näytteellä on omanlaisiansa (kuva 18), ja tätä kohtaa spektrissä sanotaankin aineen “sormenjäljeksi”. Spektrin huippukohdat vaihtelevat sen mukaan,

mitä alkuaineita materiaalissa on. Liitteessä 3 on yksinkertaistettu ohje spektrin tulkitsemiseksi.



Kuva 18. Esimerkkikuva spektristä. Yläpuolella näytteestä analysoitu spektri ja alapuolella kirjaston parhaan vastaavuuden omaava materiaali, tässä tapauksessa polypropyleeni-sekoite.

Molekyylin rakenne määrää spektrin ulkonäön. Spektristä voidaan nähdä, mitä atomeja ja atomiryhmiä siinä on tai ei ole, sekä atomeja yhdistävät sidokset (Liite 3). Aineen tunnistaminen tapahtuu vertaamalla näytteen spektriä laitteen oman kirjaston referenssispektreihin (kuva 18). [36, s. 90, 95.]

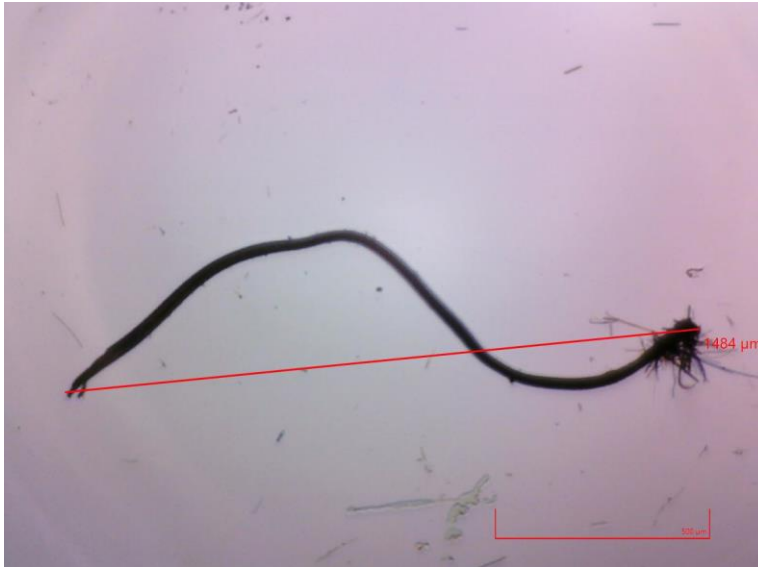
Laitteen luettua näytteen laite antaa spektrille scoren eli lukeman, joka kertoo spektrin tunnistuksen luotettavuudesta. Scoren ollessa 800 tai korkeampi on laitteen antama tulos luotettava. Spektrin vertaaminen myös silmämääräisesti on tärkeää, sillä tietokone antaa yleensä useammankin mahdollisen tuloksen. Vertaamalla käyrien muotoja silmämääräisesti saadaan aikaan paras vastavuus. [37.]

Näytteen analysoimista varten analysoitavat partikkelit asetetaan varovasti pinsettien avulla FTIR:n omille hopealla päällystetyille näytelaseille (kuva 19).



Kuva 19. FTIR-analysoinnissa käytettävä hopealla päällystetty näytelasi petri-maljassa.

Pitkiä kuitumaisia näytteitä on mahdollista kiinnittää näytelasiin teipin avulla, jolloin näytteen analysointi helpottuu. Näytteen ollessa teipillä kiinni lasissa näytettä on myös mahdollista litistää lasia vasten pienellä metallisella rullaimella, joka helpottaa näytteen analysointia. Tässä projektissa tutkitut partikkelit olivat kuitenkin liian pieniä tämän tekniikan hyödyntämiseen. Ilman kiinnitystä partikkeli vain tarttui rullaimeen, mikä johti joidenkin partikkelien katoamiseen ennen analysointia.



Kuva 20. Kuitumainen mikromuovi FTIR:n "eSPOT"-ohjelmassa.

Ohjelman avulla näytteestä otettuun kuvaan pystytään piirtämään viiva haluttuun kohtaan, josta saadaan mitattua näytteen koko.

Näytteitä on mahdollista analysoida myös ATR-lisäosan avulla, jossa näyte puristetaan timanttista levyä vasten ja näytteen analysointi tapahtuu näytteen lävitse. Tätä tekniikkaa kokeiltiin insinööriyön aikana kerran, mutta se toimii paremmin isojen mikromuovipartikkelien kanssa eikä niitä löytynyt näytteistä tällä kertaa.

On huomioitava, että FTIR ei ole paras mahdollinen menetelmä autonrenkaista peräisin olevan muovin analysoimiseen näytteen ollessa hyvin tumma. Koska näyte heijastaa valoa todella huonosti, FTIR ei pysty analysoimaan näytettä yhtä luotettavasti, kuin vaaleamman sävyisistä näytteistä.

5.3 Muita mahdollisia analysointimenetelmiä

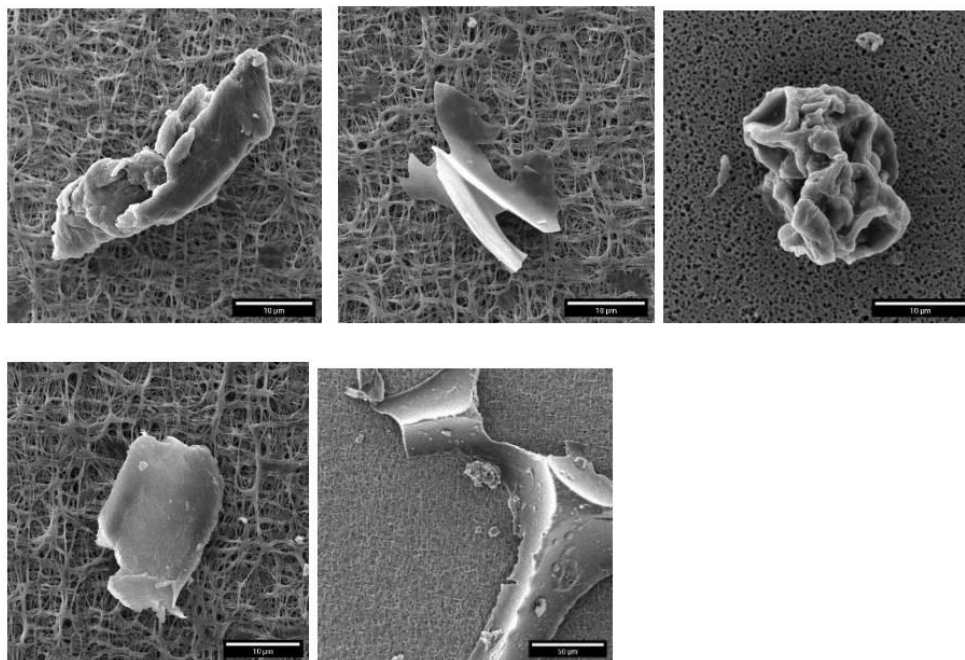
Mikromuovipartikkeleita on mahdollista analysoida myös monella muulla tavalla. Insinööriyössä kuitenkin keskityttiin niihin menetelmiin, jotka olivat jo muissa mikromuovitutkimuksissa hyväksi havaittuja, sekä otettiin huomioon koululta jo löytyvä laitteisto. Jos aikaa ja resursseja olisi ollut enemmän, olisi ollut

mielenkiintoista jatkaa tutkimuksia esimerkiksi SEM:in, EDX:n, Maldi-TOF:n ja Raman-spektroskopian avulla.

Eryteisesti SEM vaikuttaa varteenotettavalta menetelmältä, jos näytteen saa tutkia suoraan suodattimelta. SEMillä on mahdollista tutkia jopa nano-kokoluokkaan kuuluvia muovipartikkeleita, joten saatu tulos olisi luotettavampi mikro-muovikonsentraation kannalta.

5.3.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi eli SEM

SEM on hyvin monipuolinen tekniikka, jonka avulla saadaan korkearesoluutioidisia kuvia sekä yksityiskohtaista informaatiota näytteen pinnasta. Se on elektronimikroskopoinnin laji, jossa käytetään kohdistettua elektronisuihkua näytteen pinnan skannaamiseen. Skannauksen jälkeen SEM kerää saadut signaalit erilaisten detektorien avulla. Suihkun elektronit ovat vuorovaikutuksessa näytteen atomien kanssa tuottaen erilaisia signaaleja, joiden avulla saadaan tietoa näytteen pinnan topografiasta ja koostumuksesta. SEM:illä näytteistä saadaan kuvia optista mikroskopiaa paremmalla resoluutiolla jopa nanometrien kokoluokassa (kuva 21). [38.]



Kuva 21. Tsekkiläisessä mikromuovitutkimuksessa SEM:illä otettuja kuvia [38].

Suurta osaa kiinteistä näytteistä voidaan analysoida SEM:illä sellaisenaan. Biologiset ja eristävät näytteet kuitenkin vaativat usein erikoistuneempaa kuvaustapaa, kuten low vacuum (tyhjiö) tai low-kV (alijännite) -kuvausta pintavarausten ja elektronisuihkun aiheuttamien vaurioiden takia. Eristävät näytteet, kuten mikromuovi, voidaan päällystää ohuella kerroksella grafiittia, kultaa tai platinaa, jotta pintavarausta saadaan vähennettyä kuvan laadun parantamiseksi. [38.]

SEM:istä on eniten hyötyä mikromuovitutkimuksissa, silloin kun halutaan keskittyä niiden kokoluokan ja konsentraation selvittämiseen. Millään muulla laitteella, ei ole ollut ainakaan tähän asti mahdollista tutkia 1 µm:n kokoisia mikromuoveja. [39.] SEM:illä ei kuitenkaan pystytä tunnistamaan synteettisiä hartseja, eli kalvon muodostavia polymeerejä [30].

5.3.2 EDX eli energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssi

Mikromuovinäytteissä, joissa on useampia polymeerejä, saadaan enemmän informaatiota analysoimalla näytettä SEM:in lisäksi EDX:n avulla, jolla saadaan näytteen kemiallinen koostumus selville.

EDX:ää eli energiadiispersiivista röntgenfluoresenssia käytetään alkuaineanalytiikassa. Siinä mittauksen aikana suurenergiainen röntgensäteily irrottaa atomin sisäkuorilla olevia elektroneja. Syntyneeseen vapaaseen paikkaan siirtyy uusi elektroni, ja vapautuva ylimääräinen energia poistuu atomista röntgenfluoresenssisäteilynä. [36, s. 133.]

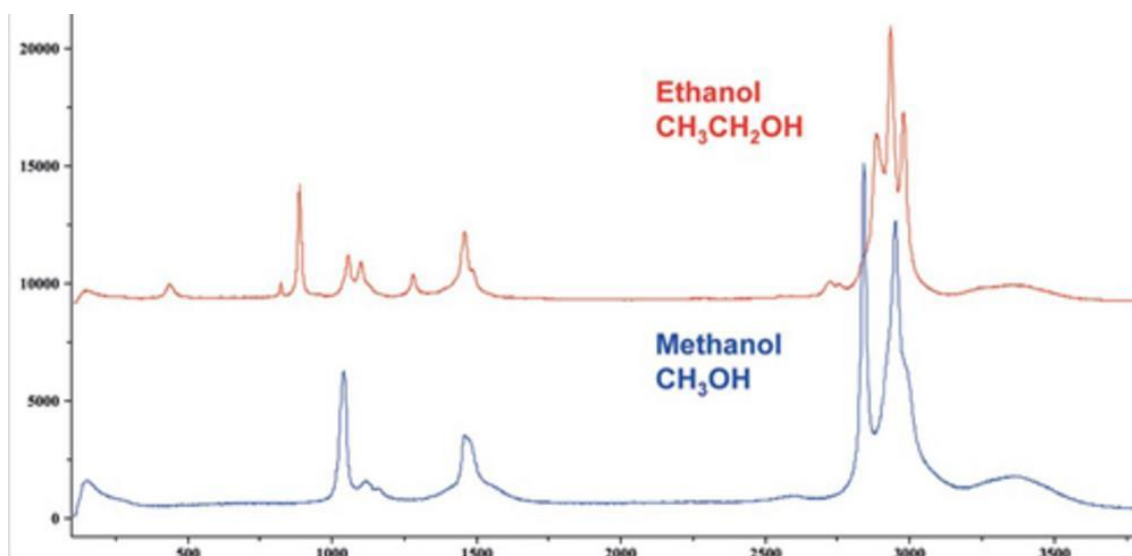
Säteily ohjataan suodattimen ja kollimaattorin läpi näytteen pintaan. Tästä syntyvä fluoresenssisäteily mitataan energiadiispersiivisellä ilmaisimella. Syntyneen röntgensäteilyn aallonpituus on jokaiselle alkuaineelle ominainen ja säteilynperusteella saadaan identifioitua tutkittavan näytteen alkuainekoostumus. [40.]

5.3.3 MALDI-TOF

MALDI-TOF eli matriisiavusteinen laserdesorptioionisaatio on yksi massaspektrometriassa käytetyistä ionisointitekniikoista. Siinä analysoitava näyte liuotetaan näytteelle sopivaan matriisiaineeseen, joka annostellaan näytelevylle. Näyte ionisoidaan lasersäteen avulla. Yleisimmin MALDI-tekniikkaan yhdistetään lisäksi lentoaikamassaspektrometrit eli TOF. MALDI-TOF analysointi soveltuu erityisesti polymeerien, hiilihydraattien, proteiinien sekä oligonukleotidien määrittämiseen. Lisäksi MALDI-TOF-laitteistoja käytetään mikrobiologisissa sovelluksissa bakteerien ja sienien tunnistukseen. [41.]

5.3.4 Raman-spektroskopia

Raman on kemiallinen analyysitekniikka, joka ei vahingoita näytettä. Sen avulla voidaan tunnistaa kemiallisia rakenteita. Se soveltuu niin orgaanisille, kuin epäorgaanisille näytemateriaaleille. Vain metallit ja metalliseokset eivät sovellu Ramanilla tehtyihin tutkimuksiin. Sen toimintaperiaate perustuu sen monokromaattisessa valossa mittaamiin muutoksiin, jotka siroavat epäelastisesti näytteen pinnasta. Kemialliset sidokset omaavat omat tunnusomaiset värähtelytaajuuksensa, jotka näkyvät piikkeinä Raman-spektrissä (kuva 22). [42.]



Kuva 22. Esimerkki Raman-spektristä.

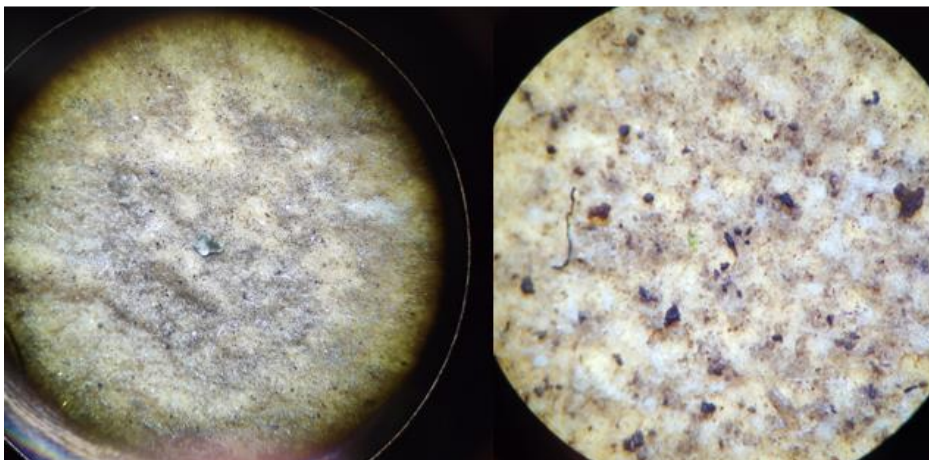
Suurin osa sironneesta valosta on samalla aallonpituudella kuin Ramanin laser, eikä siitä saatu tietoa ole hyödyllistä. Tätä kutsutaan Rayleigh sironnaksi. Hyvin pieni osa, tyypillisesti vain noin 0,0000001 %, sironneesta valosta taas siroaa eri aallonpituuksilla, jotka riippuvat näytteen kemiallisesta rakenteesta. Tätä pientä osaa kutsutaan Raman-sironnaksi. Raman-spektrin tulkinta on hyvin samanlaista kuin FTIR-spektrissä. Myös Raman-analyysissä saatua spektriä verrataan Ramanin oman kirjaston spektreihin, jonka perusteella näytteen kemiallinen koostumus tunnistetaan. Spektrin intensiivisyys on suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon. [43.]

Ramanilla on mahdollista analysoida myös nestemäisiä näytteitä, joten sen perusteella Raman olisi sovellut FTIR:ää paremmin tähän insinööriyöhön. Ramania ei kuitenkaan löydy koululta, joten se jätettiin tästä työstä pois ja tilalle otettiin FTIR.

6 Tulokset

Tiheyserottelun ja oikean vetyperoksidi määrän ansiosta näytteistä saatiin huomattavasti puhtaampia. Kuvassa 23 voidaan havaita suodattimien likaisuus

innovaatioprojektin aikana, kun taas kuvassa 24 on selkeästi havaittavissa suodattimien puhtaus näytteen käsittelymenetelmien parannuksien jälkeen.



Kuva 23. Innovaatiokurssilla tutkitut näytteet suodatuksen jälkeen [4].

Kuvassa 23 voidaan selkeästi havaita orgaanista materiaalia, joka ei ole tuhoutunut vetyperoksidikäsittelyssä. Innovaatioprojektin aikana vetyperoksidia lisättiin vain 1 ml yhteen litraan näytettä, eikä tiheyserottelua suoritettu ollenkaan. Näytteiden likaisuus aiheutti ongelmia niin näytteiden tunnistamisessa, keräämisessä, kuin FTIR-analyysissäkin.



Kuva 24. Mikromuoveja spektromikroskoopissa valmiina kerättäväksi.

Suodattimilla näkyvät kaksi ensimmäistä partikkelia ovat synteettisiä kuituja, kun taas oikealla olevalla suodattimella näkyvä partikkeli näyttäisi olevan jonkin isomman kiinteä muovikappaleen fragmentoitumisen lopputulos.

6.1 Löydetyt mikromuovipartikkelit

Insinööriyön aikana mikromuovipartikkeleita löytyi yli puolet enemmän, kuin innovaatioprojektissa. Innovaatioprojektin lopuksi yhteensä 58,9 litrasta Mätäjoesta kerättyä vettä löytyi vain neljä mikromuovipartikkelia. Näistä neljästä muovipartikkelista vain yksi partikkeli sai FTIR:n analyysistä tuloksen, joka oli luotettava lukemansa perusteella.

Vertailun vuoksi tšekkiläisessä tutkimuksessa SEM:illä analysoiduista juomavesinäytteistä mikromuovipartikkeleja löytyi monikertainen määrä omiin löydöksiini verrattuna. Tutkimuksen näytteistä suurin osa mikromuovipartikkeleista olivat 1–10 µm:n kokoluokkaa. SEM:in suurennustehon ansiosta näytteistä pystyttiin analysoimaan pienimmätkin mikromuovipartikkelit, jonka seurauksena konsentraatiot olivat jopa 3 600 partikkelia litrassa käsittelemätöntä näytevettä ja 630 partikkelia vedenkäsittelylaitoksessa käsitellyssä näytevedessä. [39.]

Insinööriyön aikana löydettiin yhteensä 14 mikromuovipartikkelia 40 litrasta Mätäjoen vettä. Mikromuoveja löytyi siis 0,35 partikkelia litraa kohden. Kaikki partikkelit on listattuna taulukkoon 1.

Taulukko 1. Löydettyjen muovipartikkelien parhaan vastaavuuden saaneet materiaalit FTIR:n omista kirjastoista.

Score	Koko (μm)	FTIR:n antama paras vastaavuus
806	580	blend polypropylene + poly(propylene-co-ethylene), Vistalon 401
727	193	POLYETHYLENE PLASTICIZED #2
680		POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), Sigma Aldrich
725	744	polymer blend (4:1) from polyamide-6 and poly(ethylene-co-propylene)
755	37	Polyacrylonitrile
871	1484	Polyacrylonitrile
736	18	Polyester
660		poly(ethylene glycol adipate-co-isophthalate), copolyester
739	323	POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)
693	323	poly(2,3-dimethyl-2-Z-butenylene), poly(cis-dimethylbutadiene)
781	22	Polyacrylonitrile
772	873	POLYPROPYLENE, Sigma Aldrich
690	515	poly(hexadecylethylene), poly(1-octadecene), isotactic
734	924	POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), Sigma Aldrich

Löydettyjä muoveja käytetään kaikista eniten muovipakkauksien, kuten muovipullojen materiaalina. Näitä muoveja ovat esimerkiksi polypropyleeni (PP), polyetyleni (PE) sekä polyetyleenitereftalaatti (PET). Lisäksi vaatteisiin, kodintekstiileihin ja turvavöihin käytettyjä muoveja, kuten polyesteriä, polyakrylonitriliä ja polyamidia, löytyi. [44.] Osa löydetyistä partikkeleista oli sekoitteita, joten niiden mahdollisia alkuperiä on vaikeampi selvittää ja se vaatisi tarkempia analyysejä esimerkiksi SEM:in avulla.

On siis hyvin todennäköistä, että Mätäjokeen nämä mikromuovit ovat päättyneet roskaamisen sekä synteettisten tekstiilien pesun takia.

6.2 Kokojakauma

Partikkelien kokoja mitattiin FTIR:n avulla. Kaikkien kuitumaisten näytteiden pituutta ei saatu mitattua, sillä kuidut olivat niin pitkiä, ettei se onnistunut FTIR:n mittaussovelluksella näytteiden mennessä yli mitta-asteikon. Silmämääräisesti arvioiden kaikki löydetyt kuidut olivat alle 5 000 μm (0,5 cm) pitkiä. Halkaisijaltaan kuitumaiset näytteet vaihtelivat 18–37 μm :n.

On huomioitavaa, että FTIR:n mittaustarkkuus on huomattavasti epätarkempi, kuin esimerkiksi tehokkaimmilla valomikroskoopeilla tai SEM:illä. Koska SEM:illä on mahdollista mitata myös nanomittakaavan mikromuoveja, on mahdollista, että näytteissä esiintyi enemmän mikromuovia, kuin FTIR:illä oli mahdollista analysoida.

7 Pohdintaa

Työn tavoitteena oli siis tehostaa innovaatioprojektin aikana luotuja näytteen käsittely- ja analysointimenetelmiä sekä selvittää minkä kokoluokan mikromuoveja Mätäjoesta löytyy. Tavoitteet saavutettiin, sillä niin näytteenottoa kuin käsittelyäkin saatiin tehostettua reippaasti. Lisäksi työn aikana oma silmä harjaantui mikromuovipartikkelien tunnistukseen suodattimelta, joka tehosti tutkimuksen suorittamista.

Näytteenotto onnistui todella tehokkaasti, mutta voisi olla mielekästä tutkia vielä näytteenkeruuvälineistöä. Näyteämpärin ollessa muovia on mahdollista, että siitä irtoaisi mikromuovia näytteeseen. Innovaatioprojektin aikana näytteenottoastiana käytettiin lasipulloja. Niiden puutteena oli lähinnä se, että niiden kuljettaminen paikasta toiseen oli vaivalloista. Innovaatioprojektin aikana projektitiimiin kuului niin monta jäsentä, ettei näytteiden suurimäärä kuitenkaan haitannut käsipareja ollessa yllin kyllin. Insinööriyön aikana päätettiin tehostaa näytteenottoa käyttämällä ämpäreitä. Näin saatiin kerättyä suurempi volyymisiä näytteitä ja näytteitä tarvitsi käydä keräämässä vain kerran. Koska näyte, jota tutkittiin, ei varsinaisesti pilaannu ajan kuluessa, pystyttiin näytteitä keräämään kerralla talteen useampi. Teknisesti on mahdollista, että vesinäytteessä voisi alkaa kasvaa mikrobeja tai levää ajan mittaan. Tältä pystyttiin kuitenkin välttymään säilyttämällä näytteitä kylmiössä, silloin kun niitä ei tutkittu.

Tiheyserottelua suoritettaessa ensimmäisen kerran kaikki suola lisättiin kerralla, jolloin näyteämpärin pohja oli niin paksun suolakerroksen peitossa, ettei magneettisekoittaja olisi toiminut. Sekoittaminen suoritettiin siis sillä kerralla manuaalisesti lasisauvan avulla. On mahdollista, että tästä aiheutunut hankaus olisi rikkonut näyteämpärin pintaa ja siitä olisi irronnut mikromuovia näytteeseen.

Ensimmäisen näyteämpärin kanssa ei vielä ollut oivallettu suojata näytteitä huoneilman tekstiilikuitukontaminaatioilta, joten on mahdollista, että kaikki löydetyt kuidut eivät olisi peräisin Mätäjoesta. Tämän huomasi selvästi, kun vertailtiin näytteen 1 ja näytteen 2 suodattimia. Näytteen 2 suodattimissa oli selvästi vähemmän kuitumaisia partikkeleita. Suurin osa kuitumaisista partikkeleista osoitautui kuitenkin orgaaniseksi materiaaliksi niiden hajotessa pinsettien kosketuksesta. On suositeltavaa jatkon kannalta, että mikäli muovisten ämpärien käyttöä jatketaan tutkimuksissa, näyteämpärit olisivat kaikki saman värisiä. Lisäksi ämpärien tulisi olla väriltään selkeästi tunnistettavissa. Siten mahdollisen kontaminaation tapahtuessa ämpäristä peräisin olevat partikkelit olisivat helposti tunnistettavissa.

Työssä haastavinta oli mikromuovipartikkelien talteen kerääminen suodattimilta niiden koon takia. Mikromuoveja oli helpompaa tunnistaa kuin innovaatioprojektin aikana, sillä tiheyserottelun ja tehokkaamman vetyperoksidikäsittelyn ansiosta suodattimilla ei juurikaan esiintynyt orgaanisia partikkeleita. Lisäksi tällä kertaa työnsuorittaja osasi jo tunnistaa mikromuoveja silmämääräisesti. Partikkeleita kerätessä käsittelyistä selvinneet orgaaniset kuidut hajosivat, kun niitä yritti siirtää pinsettien avulla. Tämän ansiosta työskentely tehostui, sillä pinseteillä poimittavia partikkeleita oli jäljellä enää muutama. Vain paljaalla silmällä erotettavissa olevat partikkelit oli mahdollista kerätä pinseteillä, ja sekin oli joidenkin näytteiden kohdalla varsin haastavaa partikkelien pienen koon takia. Jatkotutkimuksia ajatellen kaikista tehokkainta olisi, jos partikkelin pystyisi analysoimaan suoraan suodattimelta. Tämän pitäisi olla mahdollista käytettäessä eri materiaalista valmistettua suodatinta. Brukerin nettisivuillaan listaamista suodatinmateriaaleista alumiinioksidi-, silikonimembraani- ja kultasuodattimien sanotaan sopivan FTIR:n näytteen läpäisevään tilaan [45]. Näitä suodattimia ei kuitenkaan löytynyt entuudestaan koululta ja ne ovat hyvin hintavia, joten niiden testaaminen jäi tästä projektista pois.

Lisäksi haastavaksi osoittautui haluttujen partikkelien siirtäminen lasilevyllä FTIR-laitteeseen, siten että partikkelit pysyivät levyllä. Jos lasilevyn asetti kannellisen petrimaljan sisään, jotkin partikkeleista pomppasivat kiinni kanteen ja näytteet täytyi kerätä uudestaan talteen. On siis mahdollista, että partikkeleita oli todellisuudessa useampia kuin mitä olen tässä työssä listannut. Jos lasilevyt olisi saatu kannellisen petrimaljan sisään säilöön, työskentely olisi tehostunut koska analysoitavia näytteitä olisi pystytty keräämään useampia yhtä FTIR-analyytikertaa varten. Ilman kantta säilöessä kerätyt näytteet voivat kadota ilmvirran seurauksesta tai huoneilmasta voi ajautua tekstiilikuituja näytelasille vaikeuttamaan analyysseja. Nyt partikkelit piti kerätä ja analysoida yksitellen.

Tämän projektin aikana tyydyttiin FTIR:n antamiin koonmittaustuloksiin, sillä näytteet oli analysoitava FTIR:llä joka tapauksessa. Lisäksi partikkelien siirtäminen FTIR:n näytelaseilta valomikroskoopille osoittautui lähes mahdottomaksi, sillä laitteet sijaittivat eri kerroksissa ja näytepartikkelit olivat hyvin herkkiä

turhalle liikuttamiselle. Jatkossa on suositeltavaa, että kaikki analyysiin vaadittavat laitteet olisivat samassa huoneessa ja mahdollisimman lähekkäin. Näin mahdollisimman moni partikkeli säilyy tallessa.

Lisäksi voitaisiin miettiä FTIR-lasilevyjen merkitsemistä jotenkin. FTIR:llä tutkitavan partikkelin paikantaminen näytelevyltä on yllättävän haastavaa, sillä etäisyyksien hahmotus on vaikeaa suurennuksen takia. Jos lasille voitaisiin piirtää esimerkiksi ruudukko, olisi tutkitavan partikkelin löytäminen levyllä helpompaa. Tällöin voitaisiin tutkia useampaa näytettä kerralla niin, että on helpompi tietää, mikä näyte oli mikäkin ja työskentely nopeutuisi. Tämä ei ole välttämättä mahdollista, sillä FTIR:n lasilevyt naarmuuntuvat todella helposti ja naarmuuntuneisuuskin vaikeuttaa analyysituloksia.

Vertaillen löydettyjen partikkelien määrää muihin tutkimuksiin huomattiin, että mikromuovikonsentraatio voi vaihdella hulevesissä paljonkin. Kanadalaisessa tutkimuksessa kerättiin 15 eri sijainnista hulevesinäytteitä sekä sateella että kuuvaikutena. Mikromuovia löytyi jokaisesta näytteestä vaihtelevasti 0,7–200,4 kpl/l, eli keskiarvoltaan noin 31,9 kpl/l. Eniten näytteistä löytyi kuitumaisia mikromuovipartikkeleita ja keskimääräisesti partikkelit vaihtelivat 125–250 µm:n kokoluokassa. Toiseksi eniten mikromuovipartikkeleita oli 37–125 µm:n kokoluokassa. Tutkimuksessa eniten mikromuovia löytyi näytteistä, jotka oli kerätty sateen aikaan. Eri maastoilla taas ei ollut huomattavaa vaikutusta näytteiden mikromuovikonsentraatioon. Tutkimuksessa näytteet oli analysoitu Raman-spektroskopian avulla. [46.] On siis hyvin mahdollista, että säätilat ovat vaikuttaneet myös tämän insinööriyön aikana löytyneiden partikkelien määrään sadevesien ja lumen kuljettaessa luontoon päätyntä mikromuovia kohti luonnonvesiä.

Tulevaisuudessa on suositeltavaa lisätä SEM tutkimusmenetelmiin, jotta saataisiin parempi käsitys mikromuovin kokonaiskonsentraatiosta. SEM:in avulla pystyttäisiin vertailemaan tarkemmin myös ala- ja yläjuoksulta kerättyjen näytteiden konsentraatioiden eroja. Lisäksi pystyttäisiin luotettavammin tutkimaan sateen ja lumen vaikutusta konsentraatioihin. Tässä työssä ei keskitytty säätilojen vaikutukseen konsentraatioissa, sillä näytteiden käsittelymenetelmät eivät olleet aluksi

tarpeeksi tehokkaita. Koska partikkeleita oli innovaatioprojektin aikana löydetty niin pieniä määriä, niiden vertaileminen ei olisi antanut kunnollista dataa. Nyt kun menetelmiä on saatu tehostettua, konsentraatioiden tarkempi tutkiminen on sillä tasolla, että saatu data on oikeasti hyödyllistä ja varteenotettavia päätelmiä on mahdollista suorittaa.

Lähteet

- 1 Geyer, Roland; Jambeck, Jenna R & Law, Kara Lavender. 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* Vol 3, Issue 7.
- 2 Plastics and the circular economy – deep dive. Verkkoaineisto. Ellen MacArthur Foundation. <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/plastics-and-the-circular-economy-deep-dive>>. Luettu 19.9.2024.
- 3 Henry, Beverly; Laitala, Kirsi & Klepp, Ingun Grimstad. 2018. Microplastics pollution from textiles: A literature review. Oslo and Akershus University of Applied Sciences.
- 4 Al-Rammahi, Mariam; Martikainen, Maria; Martikainen, Monica, Rantala, Pinja & Savolainen, Ida. 2023. Mätäjoen mikromuovien analysointi. Monialainen innovaatioprojekti -raportti. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 5 Vasenius, Henna. 2024. Pääkaupunkiseudun hulevesien mikromuovipäästöt. Insinööriyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 6 SFS-EN ISO 24187:2023:en. Principles for the analysis of microplastics present in the environment. Suomen Standardisoimisliitto.
- 7 Muovien luokitus. Verkkoaineisto. Muoviteollisuus ry. <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/muovien_luokitus/>. Luettu 15.8.2024.
- 8 Where do microplastics come from? Verkkoaineisto. HORIBA Scientific. <<https://www.horiba.com/int/scientific/resources/science-in-action/where-do-microplastics-come-from/>>. Luettu 15.8.2024.
- 9 Honarmandrad, Zhila; Kaykhali, Massoud & Gębicki, Jacek. 2023. Microplastics removal from aqueous environment by metal organic frameworks. Upcycling and recycling of plastic waste.
- 10 Akdogan, Zeynep & Guven, Basak. 2019. Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environmental Pollution*. Vol. 254, Part A.
- 11 Mamun, AI; Kuntz, Friederike; Golle, Cornelia & Sabantina, Lilia. 2023. Biotechnological Solutions for Recycling Synthetic Fibers. The 4th International Electronic Conference on Applied Sciences. <<https://www.mdpi.com/2673-4591/56/1/181>>. Luettu 11.10.2024.

- 12 Juntunen, Johanna. 2022. Mikromuovisiepparit pesukoneisiin. Verkkoaineisto. Tekniikan maailma. <<https://tekniikanmaailma.fi/lehti/15b-2022/mikromuovisiepparit-pesukoneisiin/>>. Luettu 4.6.2024.
- 13 Mayer, Paul; Moran, Kelly; Miller, Ezra; Brander, Susanne; Harper, Stacey; Gracia-Jaramillo, Manuel; Carrasco-Navarro, Victor; Ho, Kay; Burgess, Robert; Thornton Hampton, Leah; Granek, Elise; McCauley, Margaret; McIntyre, Jennifer; Kolodziej, Edward; Hu, Ximin; Williams, Antony; Beckingham, Barbara; Jackson, Miranda; Sanders-Smith, Rhea; Fender, Chloe; King, George; Bollman, Michael, Kaushal, Sujay; Cunningham, Brittany; Hutton, Sara; Lang, Jackelyn; Goss, Heather; Siddiqui, Samreen; Sutton, Rebecca; Lin, Diana & Mendez, Miguel. 2024. Where the rubber meets the road: Emerging environmental impacts of tire wear particles and their chemical cocktails. Science of the total environment. Vol. 927.
- 14 Usein kysyttyä renkaiden kierrätyksestä. Verkkoaineisto. Suomen Rengaskierrätys. Oy. <https://www.rengaskierratys.com/kuluttajalle/usein_kysyttya>. Luettu 16.8.2024.
- 15 Hailstone, Jamie. 2022. Verkkoaineisto. Forbes. <<https://www.forbes.com/sites/jamiehailstone/2022/02/09/paint-is-the-largest-source-of-microplastics-in-the-ocean-study-finds/>>. Luettu 22.8.2024.
- 16 Myrkkymaali eli antifouling-maalit. Verkkoaineisto. Marinekauppa. <<https://marinekauppa.com/fi/articles/myrkkymaalit-eli-antifouling-maalit/13>>. Luettu 22.8.2024.
- 17 Hanninen, Oskari. 2024. Veneenpohjan myrkkymaalit ovat haitallisia ympäristölle – myrkkymaaleille on olemassa vaihtoehtoja. Verkkoaineisto. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). <<https://tukes.fi/-/veneenpohjan-myrkkymaalit-ovat-haitallisia-ymparistolle-myrkkymaaleille-on-olemassa-vaihtoehtoja>>. Luettu 22.8.2024.
- 18 Ballent, Anika; Corcoran, Patricia; Madden, Odile; Helm, Paul & Longstaffe, Fred. 2016. Sources and sinks of microplastics in Canadian Lake Ontario nearshore, tributary and beach sediments. Marine Pollution Bulletin. Vol. 110, s. 383-395.
- 19 Fernández, Stacy. 2019. Plastic company set to pay \$50 million settlement in water pollution suit brought on by Texas residents. Verkkoaineisto. The Texas Tribune. <<https://www.texastribune.org/2019/10/15/formosa-plastics-pay-50-million-texas-clean-water-act-lawsuit/>>. Luettu 23.8.2024.
- 20 Kinnunen, Ville; Kähkönen, Sanna & Ruonakoski, Eetu. 2024. Viljelijä ihmettä muovisilppua lannoitteessa – syynä on kauppojen hävikkiruoka,

- jota päätyy pellolle pakkauksineen. Verkkoaineisto. Yle. <<https://yle.fi/a/74-20113278>>. Luettu 27.9.2024.
- 21 Kahane-Rapport, S; Czapanskiy, M; Fahlbusch, J; Friedlaender, A; Calambokidis, J.; Hazen, E; Goldbogen, J & Savoca, M. 2022. Field measurements reveal exposure risk to microplastic ingestion by filter-feeding megafauna. *Nature Communications* 13, Article 6327.
 - 22 McVeigh, Karen. 2023. Microplastic-eating plankton may be worsening crisis in oceans, say scientists. Verkkoaineisto. *The Guardian*. <<https://www.theguardian.com/environment/2023/nov/09/microplastic-eating-plankton-worsening-crisis-oceans-plastic-pollution>>. Luettu 29.8.2024.
 - 23 Liu, Sitong; Shi, Jiafu; Wang, Jiao; Dai, Yexin; Li, Hongyu; Li, Jiayao; Liu, Xianhua; Chen, Xiaochen; Wang, Zhiyun & Zhang, Pingping. 2021. Interactions between microplastics and heavy metals in aquatic environments: a review. *Microplastics and microorganisms in the environment*. Vol. 12.
 - 24 Campen, Matthew; Nihart, Alexander; Garcia, Marcus; Liu, Rui; Olewine, Marian; Castillo, Eliseo; Bleske, Barry; Scott, Justin; Howard, Tamara; Gonzalez-Estrella, Jorge; Adolphi, Natalie; Gallego, Daniel & El Hayek, Eliane. 2024. Bioaccumulation of microplastics in decedent human brains assessed by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry.
 - 25 Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP). Verkkoaineisto. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. Tukes. <<https://tukes.fi/kemikaalit/pysyvat-orgaaniset-yhdisteet-pop>>. Luettu 29.8.2024.
 - 26 Fjäder, Päivi; Korkalainen, Merja; Kauppi, Sari; Lehtiniemi, Maiju; Salmiinen, Jani; Selonen, Salla; Setälä, Outi; Sillanpää, Markus; Sorvari, Jaana; Suikkainen, Sanna; Talvitie, Julia; Turunen, Topi; Virkkunen, Henri & Ala-Ketola, Ulla. 2022. Muovien haitalliset ympäristö- ja terveysvaikutukset. Suomen ympäristökeskus.
 - 27 The weights of engineering plastics. 2019. Verkkoaineisto. Direct Plastics. <<https://www.directplastics.co.uk/news/post/the-weights-of-engineering-plastics>>. Luettu 11.10.2024.
 - 28 Hulevesien laatu ja kaivokohtainen suodatus -hanke (HuLaKaS). 2022. Vesiensuojelun tehostamisohjelma, Itämerihaaste. Helsingin kaupungin ympäristöpalvelut.
 - 29 Virtanen, Jarno. 2013. Mätäjoen turmelija aktiivisesti mukana joen kunnostuksessa. Verkkoaineisto. Yle. <<https://yle.fi/a/3-6727080>>. Luettu 29.8.2024.

- 30 Sampling and analysis. Verkkoaineisto. Interstate Technology and Regulatory council. <<https://mp-1.itrcweb.org/sampling-and-analysis/>>. Luettu 30.8.2024.
- 31 Pasquier, Gabriel; Doyen, Périne; Kazour, Maria; Dehaut, Alexandre; Diop, Mamadou; Duflos, Guillaume & Amara, Rachid. 2022. Manta Net: The golden method for sampling surface water microplastics in aquatic environments. Micropollutants in the aquatic environment. Vol. 10.
- 32 Prume, Julia; Gorke, Felix & Löder, Martin. 2021. From sieve to microscope: An efficient technique for sample transfer in the process of microplastics' quantification. MethodsX. Vol 8.
- 33 ASTM D8333-20. Standard Practice for preparation of water samples with high, medium, or low suspended solids for identification and quantification of microplastics particles and fibers using Raman spectroscopy, IR spectroscopy, or Pyrolysis-GC/MS. 2020. ASTM International.
- 34 Density of Plastics: Technical Properties. Verkkoaineisto. Omnexus The material selection platform. <<https://omnexus.specialchem.com/polymer-property/density#PM-PP>>. Luettu 11.10.2024.
- 35 Hallituksen esitys eduskunnalle laeiksi räjähteiden lähtöaineiden markkinoille saattamisesta ja käytöstä sekä henkilötietojen käsittelyssä poliisitoimessa annetun lain 3 §:n muuttamisessa. 2014. HE 21/2014.
- 36 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5., uudistettu painos. Helsinki: Edita Oppiminen Oy.
- 37 Liukonen, Nina. 2023. Opiskelija-assistentti, Vihreä kemia -tiimi. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Vantaa. Haastattelu 30.11.2023.
- 38 What is scanning electron microscopy? Verkkoaineisto. Nanoscience Instruments. <<https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>>. Luettu 5.9.2024.
- 39 Pivokonsky, Martin; Cermakova, Lenka; Novotna, Katerina; Peer, Petra; Cajthaml, Tomas & Janda, Vaclav. 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. Science of the Total Environment, Vol. 643, s. 1644—1651.
- 40 Kumlander, Noora. Shimadzu EDX. Verkkoaineisto. Berner Lab. <<https://www.bernerlab.fi/tuote/shimadzu-edx-energiadispersiivinen-rontgenfluoresenssispektrometri/>>. Luettu 5.9.2024.

- 41 MALDI-TOF & Kvantava massaspektrometria. Verkkoaineisto. Berner Lab. <<https://www.bernerlab.fi/tuotteet/maldi-tof-kvantava-massaspektrometria/>>. Luettu 5.9.2024.
- 42 Raman-spektroskopia. Verkkoaineisto. Measurlabs. <<https://measurlabs.com/fi/menetelmat/raman-spektroskopia/>>. Luettu 5.9.2024.
- 43 What is Raman Spectroscopy? Verkkoaineisto. HORIBA Scientific. <<https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/>>. Luettu 14.9.2024.
- 44 Muovilaadut. Verkkoaineisto. Abena Finland Oy. <<https://www.abena.fi/tietopankki/muovit/muovit-ja-ominaisuudet>>. Luettu 27.9.2024.
- 45 Koehler, Inga. 2023. Particle filter material choice for Raman and FTIR microscopy. Verkkoaineisto. Bruker. <<https://opticsblog.bruker.com/particle-filter-material-choice-for-raman-and-ftir-microscopy/>>. Luettu 13.9.2024.
- 46 Ross, Matthew; Loutan, Alyssa; Groeneveld, Tianna; Molenaar, Danielle; Kroetch, Kimberly; Bujaczek, Taylor; Kolter, Sheldon; Moon, Sarah; Huynh, Alan; Khayam, Rosita; Franczak, Brian; Camm, Eric; Arnold, Victoria & Ruecker, Norma. 2023. Estimated discharge of microplastics via urban stormwater during individual rain events. *Sec. Water and wastewater management*. Vol. 11.

Liite 1: MetropoliLabin perusveden laadulliset analyysitulokset



TESTAUSSELOSTE 2024-13304
Vesi

1(2)
14.05.2024

Tilaaaja
0201256-6
100 Helsingin kaupunki, Ympäristöpalvelut
Ympäristönsuojeluyksikkö
PL 500
00099 HELSINGIN KAUPUNKI

Maksaja
100 Helsingin Kaupunki,
Ympäristöpalvelut
Ympäristönsuojeluyksikkö
PL 53237
00099 HELSINGIN KAUPUNKI



Näytetiedot	Näyte	Vesistövesi		
	Näyte otettu	26.04.2024	Kellonaika	08.54
	Vastaanotettu	26.04.2024	Kellonaika	09.35
	Tutkimus alkoi	26.04.2024	Näytteenoton syy	Omaavonta
	Ottopiste	P29 0 m		
	Näytteenottaja	Lauha Markus		

Hav.Paikka: **P29 Mätäjoki**

Kok.syvyyys m 4,09.

Analyysi	Menetelmä	13304-1 Vesistövesi P29 0 m	Yksikkö	MU %
Escherichia coli	* SFS-EN ISO 9308-2:2014	99	mpn/ 100 ml	
Kloridi, Cl	* SFS-ISO 15923-1:2018, DA	76	mg/l	10
Sulfaatti, SO4	* SFS-ISO 15923-1:2018, DA	20	mg/l	10
Kokonaisfosfori, P	* SFS-EN ISO 6878:2004, DA	33	µg/l	15
Kiintoaine - GF/C (1,2 µm) suodatin	* SFS-EN 872:2005	9,0	mg/l	10
Kiintoaineen - orgaaninen aines	* SFS-EN 872:2005	2,8	mg/l	10
Sähkönjohtavuus 25 C	* SFS-EN 27888:1994	39,7	mS/m	5
CODMn-arvo, kemiallinen hapenkulutus	* SFS 3036:1981	7,2	mg/l	15
Kokonaistyyppi, N	* SFS-EN ISO 11905-1:1998	1 300	µg/l	15
Väriiluku	* SFS-EN ISO 7887:2012 menetelmä C	34	mg Pt/l	10
Veden lämpötila	kenttämittaus	4,1	°C	
Hapen kyllästysaste	kenttämittaus	97,2	%	
Happi	kenttämittaus	12,74	mg/l	
pH	kenttämittaus	7,17		
Sameus	kenttämittaus	17,7	FNU	

MU % = mittausepävarmuus, joka pätee MetropoliLabin tuottamilla tuloksilla näytteille tyypillisellä pitoisuusalueella. Tarkemmat tiedot mittausepävarmuudesta on saatavilla laboratoriorista. * = Akkreditoitu menetelmä

Laboratorio ei vastaa asiakkaan toimittamista tiedoista. Asiakkaan toimittamat tiedot voivat vaikuttaa tulosten oikeellisuuteen. Tulokset pätevät vain testatuille näytteille. Ellei testausselosteelella toisin ilmoiteta, tulokset pätevät laboratorion vastaanottamille näytteille ja näytteenottoon liittyvät tiedot ovat asiakkaan toimittamia. Testausselosteen osittainen kopiointi ei ole sallittua. Testausseloste on hyväksytty sähköisesti ja on pätevä ilman allekirjoitusta.

Postiosoite	Puhelin	Faksi	Y-tunnus
Viikinkaari 4 00790 Helsinki metropolilab@metropolilab.fi	+358 10 391 350	+358 9 310 31626	2340056-8 Alv. Nro FI23400568
	http://www.metropolilab.fi		

