

Kati Rintala

# MIKROMUOVIT YHDYSKUNTAJÄTEVE- SIEN LIETTEISSÄ JA NIIDEN ANALY- SOINTI

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Kandidaatintyö  
Toukokuu 2019

# TIIVISTELMÄ

Kati Rintala: Mikromuovit yhdyskuntajätevesien lietteissä ja niiden analysointi  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Ympäristö- ja energiatekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma  
Toukokuu 2019

---

Mikromuovit ovat alle 5 mm kokoisia muovipartikkeleita. Niitä päätyy yhdyskuntajätevedenpuhdistamoille muun muassa kosmetiikasta ja autonrenkaista. Jätevedenpuhdistamolla suurin osa virtaaman mikromuoveista (jopa 99 %) päätyy lietteisiin. Lietteisiin päätyvien mikromuovien määrä riippuu jätevedenpuhdistamolle saapuvasta mikromuovikonsentraatiosta ja puhdistusprosessin tehokkuudesta.

Yhdyskuntalietteitä käsitellään ennen niiden jatkokäyttöä. Käsittely voi olla biologista, kemiallista tai fysikaalista. Tässä työssä tarkastellaan aerobista ja anaerobista käsittelyä, termistä käsittelyä sekä kalkkistabilointia. Käsittelyn tavoitteena on stabiloida ja hygienisoida lietettä. Lietteenkäsittelyprosessit vaikuttavat mikromuoveihin ja toisaalta mikromuovit vaikuttavat lietteenkäsittelyprosesseihin. Etenkin biologiset prosessit inhiboivat suurista mikromuovikonsentraatioista, kun kyseessä on erityisen pienikokoiset mikromuovit. Myös muoveissa esiintyvät lisäaineet voivat liueta muoveista ja siten inhiboida biologisia prosesseja.

Myös mikromuoveissa havaitaan muutoksia lietteenkäsittelyprosessin jälkeen. Mikromuovit ovat usein hajonneet pinnasta prosessin seurauksena. Niiden pintarakenteessa on havaittavissa eri tyyppisiä muutoksia. Havaitut muutokset ovat erilaisia riippuen käsittelymenetelmästä. Esimerkiksi termisen käsittelyn seurauksena pinnasta voidaan havaita kuplimista, joka on merkki partikkelin lämpenemisestä ja mahdollisesti sulamisesta. Pintarakenteen hajoamisen seurauksena lietteeseen syntyy entistä pienempiä mikromuovipartikkeleita.

Mikromuoveja voidaan analysoida lietteistä erilaisilla menetelmillä. Näytteenotolla, -käsittelyllä ja analyysimenetelmän valinnalla on suuri merkitys tulosten luotettavuuden kannalta. Esimerkiksi kemiallisen näytteenkäsittelyn seurauksena osa mikromuoveista voi reagoida kemikaalien kanssa ja jopa poistua lietteestä. Toisaalta näyte voi kontaminoitua käsittelylaitteistosta peräisin olevilla mikromuoveilla. Analysointimenetelmää valittaessa tulee olla tiedossa, mitä tietoa näytteestä halutaan, sillä eri analysointimenetelmillä saadaan erilaista tietoa mikromuovista. Yleensä mikromuoveista halutaan selvittää niiden koko, muovilaatu ja pintarakenne.

Mikromuovien läsnäolo lietteissä voi vaikuttaa tulevaisuudessa lietteiden jatkokäyttöön ja niiden soveltuvuuteen esimerkiksi lannoitteina. Aiheesta on tärkeää tehdä lisää tutkimusta, jotta saadaan tietoa, mitä mikromuoveilla tapahtuu jätevedenpuhdistusprosessin jälkeen. Tällä hetkellä mikromuovitutkimuksesta puuttuvat standardit, vaikkakin tietyt menetelmät ovat yleisesti käytössä.

Avainsanat: mikromuovi, puhdistamoliete, mikromuovien analysointi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. MIKROMUOVIT JA PUHDISTAMOLIETTEEN KÄSITTELYMENETELMÄT .....	3
2.1 Mikromuovien morfologia .....	3
2.2 Lietteen käsittelymenetelmien periaatteet.....	6
2.3 Mikromuovien vaikutukset lietteenkäsittelyprosesseihin .....	8
2.4 Lietteenkäsittelyprosessien vaikutukset mikromuoveihin .....	11
3. MIKROMUOVIEN ANALYSOINTI PUHDISTAMOLIETTEISTÄ .....	13
3.1 Näytteenotto ja näytteiden käsittely .....	14
3.2 Visuaalinen analysointi .....	15
3.3 Muovilaadun tunnistaminen ja pintarakenteen määrittäminen .....	16
3.3.1 SEM .....	16
3.3.2 FTIR.....	17
4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	18
LÄHTEET .....	19

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

AOP	kehittynyt hapetusmenetelmä (Advanced Oxidation Process)
BPA	bisfenoli A
FTIR	Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia (Fourier Transform Infra-Red)
OUR <sub>en</sub>	endogeenihengityksen kokonaishapenkulutuksen indeksi
PE-HD	korkeatiheyksinen polyeteeni
PE-LD	matalatiheyksinen polyeteeni
PE-LLD	lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni
PET	polyesteri
POP-yhdisteet	pysyvät orgaaniset yhdisteet (persistent organic pollutants)
PP	polypropeeni
PS	polystyreeni
PVC	polyvinyylikloridi
pyr-GC/MS	pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometria
SEM	pyyhkäiselektronimikroskooppi (scanning electron microscopy)

# 1. JOHDANTO

Viime vuosina mikromuovit ovat olleet usein esillä mediassa. Huoli mikromuovien ympäristövaikutuksista ja niiden rikastumisesta eliöihin on kasvanut. Muovien pysyvyyttä luonnossa ja niiden ympäristövaikutuksia on tutkittu jo vuosikymmenien ajan [2, 4], mutta vasta viime vuosina huomio on kiinnittynyt mikromuoveihin.

Tässä tutkimuksessa mikromuoviksi määritellään kaikki halkaisijaltaan alle 5 mm kokoiset muovipartikkelit. Muovi on synteettistä orgaanista ainetta, joka koostuu polymeereistä ja lisäaineista. Mikromuovit voidaan jakaa primaarisiin ja sekundaarisiin tyypeihin riippuen niiden valmistuksesta. Primaariset mikromuovit ovat mikrokokoiseksi valmistettuja muovipartikkeleita, ja ne ovat usein peräisin erilaisista henkilökohtaisista hygieniatuotteista kuten hammastahnoista ja kuorintavoiteista. Sekundaariset mikromuovit ovat suurempien muovijätteiden hajoamistuotteita. [20] Hajoamista on voinut tapahtua esimerkiksi auringonvalon, sateen tai muun ympäristötekijän vaikutuksesta (weathering) [14]. Myös tekokuidusta valmistettujen vaatteiden pesussa irtoavat mikromuovit luetaan sekundaarisiksi mikromuoveiksi.

Maailman tuotetuimpia muovilaatuja (vuonna 2015) ovat polyeteenin matalatiheysiset, lineaariset matalatiheysiset ja korkeatiheysiset muodot (PE-LD, PE-LLD, PE-HD), polypropeeni (PP), polyvinyylikloridi (PVC), polystyreeni (PS) ja polyesteri (PET) [9, 29]. Tutkimuksissa näytteistä yleisimmin löydettyjen laatujen määrät korreloivat hyvin muovintuotannon mukaan [11]. Eniten tuotettuja muovilaatuja siis löytyy mikromuovinäytteistä suhteessa enemmän, vaikkakin sekundaariset mikromuovit voivat olla käytännössä mitä tahansa muovilaatua. Kosmetiikkatuotteissa useimmiten käytetty muovilaatu on PE [22]. Primaariset mikromuovit ovat usein siis polyeteeniä. Etenkin merestä ja rannoilta löydetty muovilaadut ovat usein PE:ä ja PP:a [1, 3], johtuen niiden yleisyydestä ja ominaisuuksista.

Mikromuoveja voi päätyä jätevedenpuhdistamoille esimerkiksi kotitalouksista tai hulevesien mukana. Mikromuoveja kulkeutuu jätevedenpuhdistamoille eri tutkimuksien mukaan arviolta 1-3160 partikkelia litrassa [8]. Talvitien et al. tutkimuksessa Helsingin Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla tehtyjen mittausten mukaan jätevedenpuhdistamolle päätyy 620 mikromuovipartikkelia litrassa [13]. Jätevesien mikromuovikoostumus voi vaihdella suuresti ajallisesti ja koostumukset voivat olla erilaiset eri jätevedenpuhdistamoilla. Aiemmat tutkimukset osoittavat, että jätevedenpuhdistamoille päätyneistä mikromuoveista suuri osa (jopa 99 %) kulkeutuu prosessin eri vaiheissa lietteisiin [8, 25]. Tämä tieto on toiminut pohjana tutkimuksen aiheelle. Jätevedenpuhdistusprosessissa syntyy pääasiassa kahta lietettä: Primääriliete on esiselkeytyksessä syntynyttä lietettä. Sekundääriliete (bioliete) jälkiselkeytyksessä syntynyttä lietettä. Jätevedenpuhdistusprosessissa voi muodostua myös muita lietteitä kuten hiekanerotusjätettä ja tertiäärilietettä eli kemiallista lietettä.

Tässä tutkimuksessa tarkastellaan primääri- ja sekundäärilietteitä, joiden mikromuoveja on aiemminkin tutkittu [15]. Puhdistamolietteet sisältävät runsaasti ravinteita, jotka voidaan hyödyntää. Monissa maissa lietettä käytetään pelloilla lannoitteena [6]. Lietettä voidaan käyttää myös maanparannusaineena. Lietteen mikromuovit voivat aiheuttaa seuraamuksia ympäristölle, missä lietettä käytetään.

Mikromuoveista on tehty paljon tutkimuksia viime vuosina, ja uusia tutkimuksia julkaistaan jatkuvasti. Tämä tutkimus toteutetaan kirjallisuuskatsauksena. Tämän tutkimuksen tavoitteena on ymmärtää, (1) mitä mikromuoveille tapahtuu puhdistamolietteen käsittelyssä, ja (2) miten mikromuovit vaikuttavat käsitellyn puhdistamolietteen jatkokäyttöön.

Tässä tutkimuksessa perehdytään myös mikromuovien karakterisointiin lietteistä. Tutkimuksessa käsitellään mikromuovien analysointia puhdistamolietteestä yleisellä tasolla, sekä perehdytään tarkemmin kahteen laajasti käytössä olevaan analyysimenetelmään, joilla mikromuoveja tunnistetaan lietteestä.

Luvussa 2 esitellään yleisimpiä lietteen käsittelymenetelmiä ja mikromuovien morfologiaa. Samassa luvussa tutkitaan mikromuovien vaikutusta käsittelymenetelmiin sekä käsittelymenetelmien vaikutusta mikromuoveihin. Luvussa 3 esitellään mikromuovien analysointia puhdistamolietteestä ja tarkemmin kaksi yleistä analysointimenetelmää. Luvussa 4 pohditaan mikromuovien vaikutusta puhdistamolietteen jatkokäyttöön. Viimeisessä luvussa on yhteenveto ja päätelmät tutkielmasta.

## 2. MIKROMUOVIT JA PUHDISTAMOLIETTEEN KÄSITTELYMENETELMÄT

Puhdistamolietettä käytetään sen korkean ravinnepitoisuuden takia lannoitteena maataloudessa. Vesilaitosyhdistyksen tekemän selvityksen mukaan Suomessa toimitettiin vuonna 2016 lietettä maatalouden käyttöön 59 800 tonnia [46]. Puhdistamolietettä tulee käsitellä ennen lietteen jatkokäyttöä. Käsittelymenetelmät voivat olla biologisia, fysikaalisia tai kemiallisia. Mikromuoveilla on vaikutuksia ainakin biologisiin lietteen käsittelyprosessien toimintaan [7]. Toisaalta puhdistamolietteen käsittely voi vaikuttaa esimerkiksi mikromuovin morfologiaan ja kokoon. Käsittelymenetelmästä riippuen havaittavat muutokset mikromuoveissa ovat erilaisia. [19] Tässä luvussa esitellään yleisiä lietteenkäsittelymenetelmiä sekä perehdytään syvällisemmin mikromuovien ja käsittelymenetelmien välisiin vaikutuksiin.

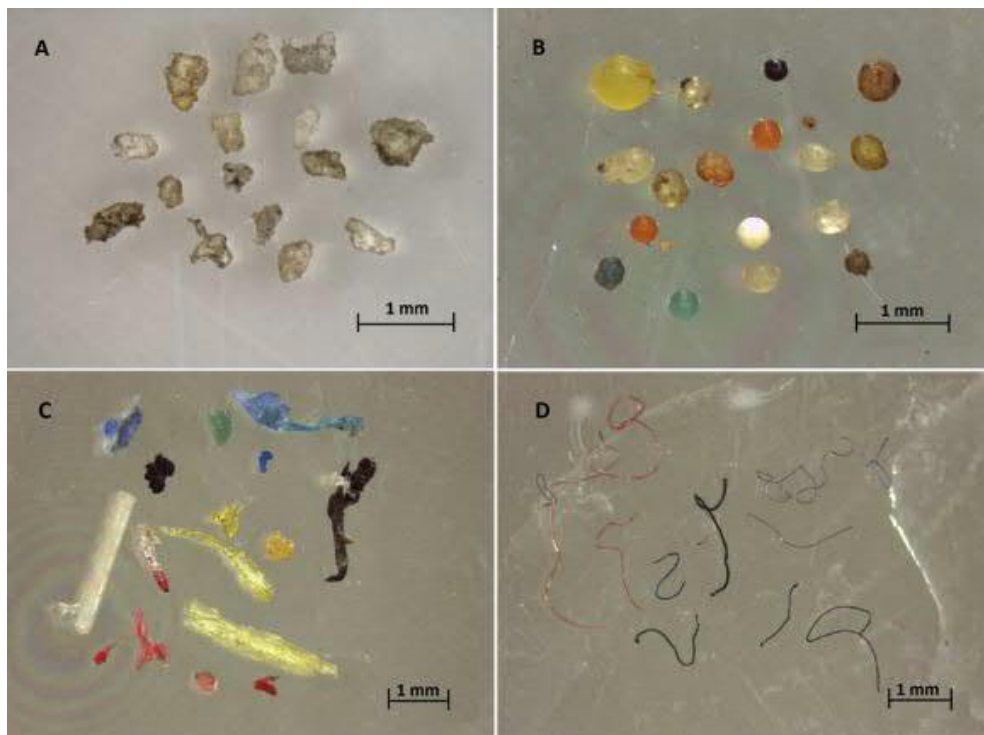
### 2.1 Mikromuovien morfologia

Mikromuovin morfologialla on merkitystä muovilajin tunnistamisessa, lietteenkäsittelyprosessissa tapahtuneiden muutoksien tutkimisessa ja ympäristövaikutuksissa. Mikromuovin muodosta voidaan usein päätellä sen alkuperäinen lähde. Mikromuovien tyyppiä on erilaisia ja osa niistä on esitelty kuvassa 1. Taulukossa 1 on jaoteltu mikromuovit muodon perusteella erilaisiin tyypeihin. Myös muut kuin taulukossa 1 esitetyt tyypit ovat mahdollisia.

**Taulukko 1: Mikromuovien tyypit, muokattu lähteestä [28].**

Tyyppi	Muoto	Koko	Yleisiä lähteitä
<b>Mikrohelmi</b>	Pyöreä tai epäsäännöllisen pyöreä	0,001 - 1 mm	Henkilökohtaiset hygieniatuotteet
<b>Ohut kuitu</b>	Kuitumainen, siimamainen	Halkaisija keskimäärin $\leq 20 \mu\text{m}$	Tekstiilikuidut, köydet ja verkot
<b>Paksu kuitu</b>	Kuitumainen, siimamainen	Halkaisija keskimäärin $\geq 20 \mu\text{m}$	Köydet ja verkot, tehdaskuidut
<b>Pelletti</b>	Pellettimäinen, pyöreä, soikio tai levymainen	Joitakin millimetrejä	
<b>Filmi</b>	Joustava ohut kalvo	Vaihtelee	Muovipussit ja -pakkaukset, maatalous, teollisuuden kalvot
<b>Pehmeä kumigranula</b>	Pehmeä jyvä tai fragmentti	Muutamasta $\mu\text{m}$ :stä aina 100 $\mu\text{m}$ :in asti	Auton renkaan, muut kumituotteet kuten kapeleiden kuoret
<b>Vaahto</b>	Vaahtomainen muovi	Joitakin millimetrejä	Pakkausmateriaalit, eristyslevyt
<b>Epoksi- ja PUR jyvät</b>	Jyvä tai fragmentti, epäsäännöllinen kova fragmentti tai jyvä	Muutamasta $\mu\text{m}$ :stä aina joitakin mm:jä asti pituudessa	Päälysteet ja lisäaineet, kovien muovien hajoaminen

Jätevedenpuhdistamoille päätyvät mikromuovit ovat yleisimmin (yli 50 %) kuituja ja fragmentteja, jotka ovat makromuoveista irronneita epäsäännöllisiä palasia [17, 19]. Todennäköisesti jätevedenpuhdistamoille päätyy paljon mikromuoveja siis tekstiileistä, autonrenkaista ja erilaisista päällysteistä. Kuva 1 havainnollistaa tyypillistä mikromuovien ulkonäköä. Kuvasta voidaan huomata selvä ero primaaristen ja sekundaaristen mikromuovien välillä: Primaariset ovat muodoltaan säännöllisiä, monet lähes pyöreitä. Sekundaaristen mikromuovien muoto on epäsäännöllisempi ja repaleinen.



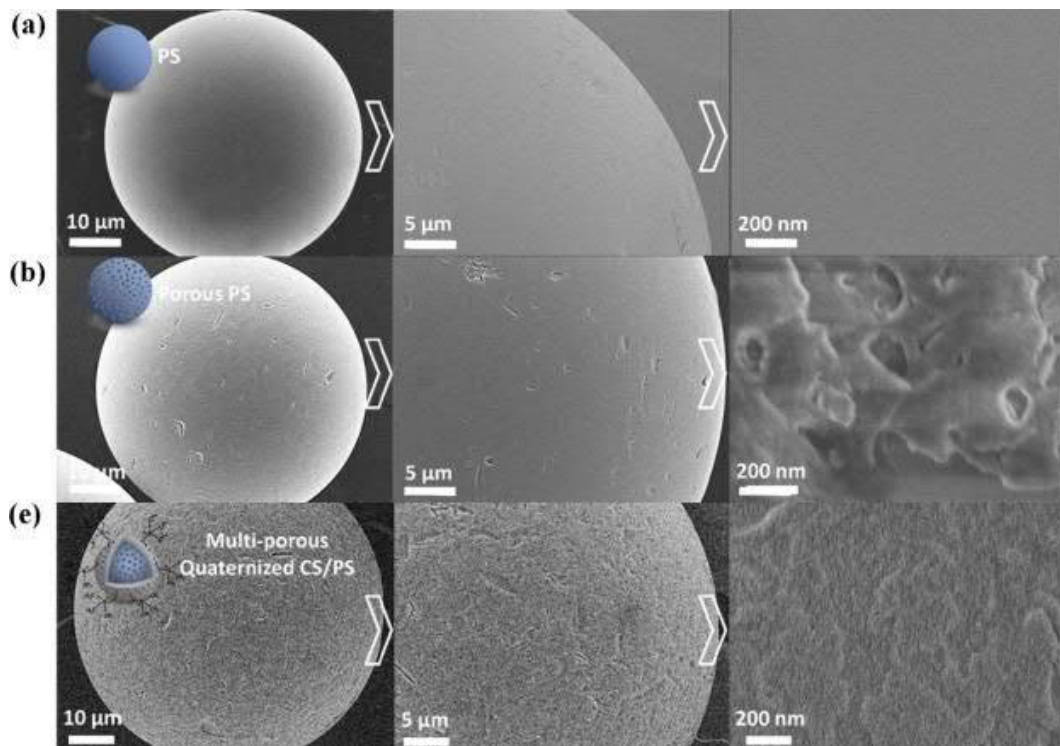
**Kuva 1: Kuvissa A ja B on primaarista mikromuovia (mikrohelmiä). Kuvissa C ja D on sekundaarisia mikromuoveja (fragmentit ja kuidut). Lupa kuvan käyttöön lähteestä [26]**

Karkeapintaiset mikromuovit, esimerkiksi taulukon 1 epoksi- ja PUR-jyvät, voivat olla eliöille vaarallisimpia, sillä päätyessään ruuansulatukseen ne saattavat vaurioittaa limakalvojen ja kudoksien pintoja. Eläin tulkitsee epäsäännöllisen muotoiset mikromuovit helpommin ruuaksi kuin pyöreät mikromuovit, ja siten ne päätyvät todennäköisemmin elion ruuansulatukseen. Epäsäännöllisen pintarakenteen seurauksena tällaisella mikromuovilla on suurempi pinta-ala, ja siten se pystyy adsorboimaan enemmän haitta-aineita kuin pyöreä mikromuovi. [10] Mikromuovit adsorboivat esimerkiksi antibiootteja ja pysyviä orgaanisia yhdisteitä (POP-yhdisteet) [32]. Adsorboituneet aineet kulkeutuvat mikromuovien mukana ja voivat levittyä laajallekin alueelle. Karkeapintaiset mikromuovit saattavat olla siis tehokkaampia haitta-aineiden kuljettajia ja siten myös ympäristölle haitallisempia.



Mikromuovin käyttäytymiseen ympäristössään vaikuttavat sen ominaisuudet: esimerkiksi tiheys, kiteisyysaste, hapettumisenestokyky, biohajoavuus, lisäaineet ja pintarakenne [14]. Puhdistamolietteen käsittely voi vaikuttaa näihin mikromuovin ominaisuuksiin, mutta aiheesta on toistaiseksi tehty vain vähän tutkimuksia. Tutkimukset ovat keskittyneet käsittelyiden vaikutuksiin mikromuovin pintarakenteeseen [7, 19], minkä takia ne ovat kiinnostuksen kohteena myös tässä tutkimuksessa. Seuraavassa kappaleessa esitellään mikromuovien pintarakenteita.

Mikromuovi hajoaa pinnasta ja voi hajotessaan tuottaa tuhansia uusia pienempiä mikromuoveja [1]. Tämän takia mikromuovin pintarakenteen ja sen ominaisuuksien tunteminen on tärkeää. Mikromuovien pintarakenne voidaan selvittää esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) tai Raman-spektroskopiolla. Mikromuovin pintarakenne voi olla hyvinkin vaihteleva. Pintarakenne riippuu muovilaadusta. Pintarakenne vaikuttaa aineiden absorptioon sekä bakteerien takertumiseen mikromuoviin. Pintarakenne voi olla esimerkiksi hydrofiilinen tai hydrofobinen. Mikromuovin käyttäytymiseen ympäristössään vaikuttavat lisäksi sen kyky muodostaa vetysidoksia, kiteisyysaste sekä huokoisuus [32]. Primaarisia mikromuoveja voidaan tarkoituksella valmistaa erilaisilla pintarakenteilla, esimerkiksi tasaisiksi tai huokoisiksi. [5] Tasaisen ja huokoisen pintarakenteen erot voidaan nähdä kuvassa 2.



**Kuva 2: Esimerkkejä mikromuovien pintarakenteista, a) Sileäpintainen PS, b) Huokoinen PS, c) Multihuokoinen kvaternisoitu kitosaani-polystyreeni. Lupa kuvan käyttöön lähteestä [5]**

Kuvassa 2 on SEM:illä kuvattuna joitakin esimerkkejä mikromuovien pintarakenteista. Kuvassa oikealle siirryttäessä valokuva on lähempää otettu. Sininen partikkeli on tietokoneella luotu teoreettinen kuva partikkelista. Kuvan tarkoitus on havainnollistaa erilaisia pintarakenteita ja niissä esiintyviä tyypillisiä muodostumia. Kuvasta nähdään, kuinka huokoisuuden kasvaessa myös partikkelin pinta-ala kasvaa ja siten myös adsorbtiopinta-ala kasvaa. Huokoisen mikromuovin pintarakenne on huomattavasti epätasaisempi kuin sileäpintaisen mikromuovin pinta.

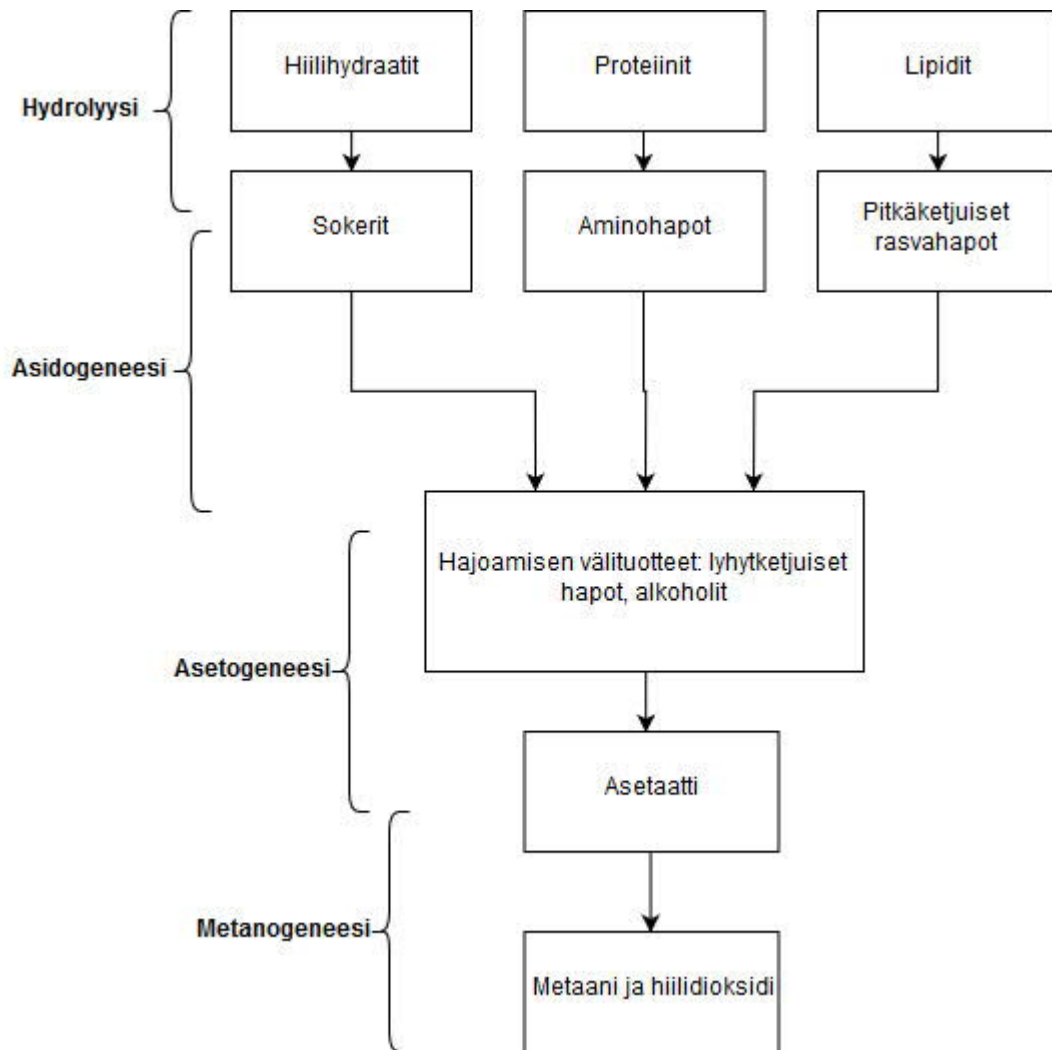
## 2.2 Lietteän käsittelymenetelmien periaatteet

Lietteän käsittelyyn on olemassa useita menetelmiä. Puhdistamolietteän käsittelyn tavoitteena on hygienisoida ja stabiloida lietettä, jotta lietettä voidaan jatkokäyttää. Hygienisoinnissa lietteestä poistuvat patogeenit ja siten se tekee lietteän käytöstä turvallisempaa. Stabiloinnin seurauksena lietteän biologinen toiminta hidastuu ja lopulta lakkaa kokonaan. [18] Tässä luvussa esitellään neljän yleisesti käytössä olevien lietteiden käsittelymenetelmien toimintaperiaatteet.

Aerobinen käsittely tapahtuu hapellisissa olosuhteissa aerobisten mikrobien toimesta. Aerobiset heterotrofiset bakteerit käyttävät orgaanista ainesta aineenvaihdunnassaan. Aktiivilieteprosessissa syntynyt liete sisältää paljon orgaanista ainesta, jota kyseiset bakteerit käyttävät uuden biomassan luomiseen. Ne käyttävät orgaanista ainesta myös energia-aineenvaihduntaansa ja hapettavat sitä hiilidioksidiksi ja vedeksi. Näillä kemiallisilla hapetusreaktioilla mikrobit tuottavat energiaa synteeseihin ja elämää ylläpitäviin toimintoihin. Kun orgaaninen aines on kulutettu loppuun, mikrobit siirtyvät endogeenihengitykseen. Endogeenihengityksessä solumateriaalia hapeutetaan energian saamiseksi ja mikrobit pystyvät näin toimimaan omavaraisesti. Jos mikrobit joutuvat jatkamaan endogeenihengitystä pitkään, biomassan kokonaismäärä pienenee huomattavasti. Lietteeseen jäljelle jäävä mikrobien osuus on niin epäaktiivista, että aines voidaan olettaa biologisesti stabiiliksi ja sopivaksi jatkokäyttöön. Endogeenihengitys on aerobisen käsittelyn merkittävin vaihe. Aerobinen lietteenkäsittely toteutetaan yleensä kompostointina. Kompostoinnissa lietteeseen lisätään tukiainetta, esimerkiksi haketta tai turvetta. Kompostointi tapahtuu joko suljetussa tilassa tai aumoissa kentällä. Kompostia tulee käänellä prosessin aikana, jotta ilmansaanti varmistetaan. [18]

Anaerobinen käsittely on hapettomissa oloissa mikrobien toimesta tapahtuva hajotusprosessi. Anaerobinen prosessi jaetaan usein neljään vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa lietteen rasvat, proteiinit ja polysakkaridit hydrolysoidaan pienemmiksi molekyyleiksi kuten triglyseridiksi, rasvahapoiksi, aminohapoiksi ja sokereiksi. Ensimmäinen vaihe tapahtuu fakultatiivisten ja anaerobisten bakteerien toimesta. Mikrobit fermentoivat ensimmäisen vaiheen tuotteet. Tätä vaihetta kutsutaan myös asidogeneesiksi. Fermentoinnista syntyy useimmiten lyhytketjuisia happoja ja alkoholeja. Prosessin kolmannessa vaiheessa lyhytketjuiset hapot ja alkoholit muutetaan asetogeneesissä asetaatiksi. Metanogeneesissä eli neljännessä vaiheessa mikrobit tuottavat asetaatista, vedystä ja hiilidioksidista metaania. Neljäs vaihe on varsinainen stabiloiva vaihe anaerobisessa käsittelyssä. [18] Anaerobisesta käsittelystä saadaan metaania, jota voidaan hyödyntää

energiana, ja ravinteet sisältävää lietettä, jota voidaan hyödyntää lannoitteena tai maanparannusaineena. Anaerobinen käsittely on esitetty yksinkertaistettuna kuvassa 3. Anaerobinen käsittely on yleisesti käytetty lietteen stabilointimenetelmä ja tällä hetkellä kiinnostava tutkimusaihe, sillä siitä saatavaa metaania voidaan hyödyntää energialähteenä. Anaerobinen käsittely toteutetaan suljetussa reaktorissa, jossa on hapettomat olosuhteet.



**Kuva 3: Anaerobisen käsittelyn vaiheet yksinkertaistettuna, muokattu lähteestä [18]**

Kalkkistabilointi on menetelmä, jossa käsittelemättömään lietteeseen lisätään kalkkia niin paljon, että lietteen pH on vähintään 12. Tällöin lämpötilan tulee myös nousta vähintään 60 °C:seen [48]. Korkea pH hidastaa mikrobien toimintaa lietteessä. pH tulee pitää yli 12 riittävän pitkän ajan, jotta mikrobitoiminta lakkaa kokonaan. Korkea pH saa aikaan kemiallisia reaktioita mikrobeissa, ja esimerkiksi mikrobien DNA rikkoutuu korkean pH:n vaikutuksesta. Kalkkistabilointi siis stabiloii lie-

tettä, eli vähentää mikrobitoimintaa. Myös patogeenit tuhoutuvat kalkkistabiloinnissa. Kalkkistabiloinnissa orgaaninen aines ei vähene, joten lietteen määrä kasvaa vain kalkin lisäyksen verran. [18]

Termissä käsittelyssä lietteen kosteuspitoisuus pienenee, kun vettä haihdutetaan. Terminen käsittely poistaa solun sisäistä vettä. Tässä käsittelyssä lietettä lämmitetään korkeassa lämpötilassa (esimerkiksi 70 °C) riittävän pitkän aikaa, usein vähintään tunnin ajan. Vertailun vuoksi lietteen polton lämpötilan tulisi olla vähintään 850 °C. [48] Terminen kuivaus vaatii esikäsittelynä kuivauksen esimerkiksi lingolla. Lämpötilan vaikutuksesta myös patogeenit kuolevat käsittelyssä eli terminen kuivaus hygienisoi lietettä. Terminen kuivaus voidaan tehdä lietteen anaerobisen käsittelyn esikäsittelynä. [18]

## 2.3 Mikromuovien vaikutukset lietteenkäsittelyprosesseihin

Edellä esitellyistä käsittelymenetelmistä erityisesti mikromuovien vaikutuksia anaerobiseen käsittelyyn on tutkittu. Muista käsittelymenetelmistä tutkimuksia on toistaiseksi tehty vähemmän. Tässä luvussa mikromuovien vaikutukset kuhunkin prosessiin esitellään sillä laajuudella, jolla tietoa on saatavilla.

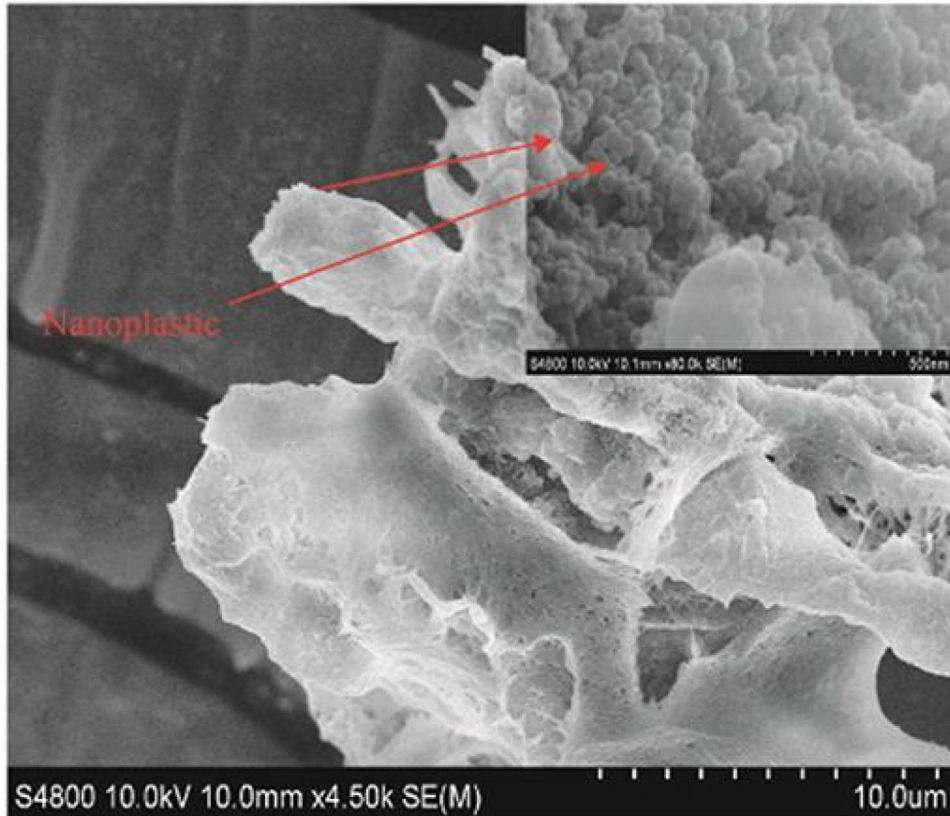
Mikromuovien määrät lietteissä vaihtelevat. Lietteiden mikromuovikonsentraatio riippuu vahvasti jätevedenpuhdistamolle saapuvasta mikromuovikonsentraatiosta sekä puhdistusprosessin tehokkuudesta. Tutkimuksissa lietteiden mikromuovimääräksi ennen lietteen käsittelyä on saatu 1 600 – 56 400 partikkelia/kg lietteen kuivapainosta [19, 30].

Aerobinen ja anaerobinen käsittely ovat biologisia prosesseja eli ne tapahtuvat mikrobien vaikutuksesta. Mikromuovien läsnäolo voi haitata näitä käsittelymenetelmiä, sillä etenkin hyvin pienet mikromuovit saattavat kulkeutua organismien solukalvojen läpi tai tarttua niiden pintaan. Esimerkiksi bakteerien halkaisija on tyypillisesti 0,3 – 2,0 µm:ä [31]. Taulukosta 1 nähdään erilaisten mikromuovien kokoluokkia ja voidaan huomata, että bakteereja pienempiä mikromuoveja on olemassa. Toisaalta mikrobit voivat tarttua niitä suurempiin mikromuoveihin ja muodostaa biofilmiä näiden päälle. Jotkut mikrobit voivat myös hajottaa mikromuovia pinnasta [33].

Shan-Fei Fu et al. tutkivat mikromuovin vaikutuksia anaerobiseen käsittelyyn [7]. Tutkimuksessa käytetty bakteeri oli anaerobinen ja asetogeeninen *Acetobacteroides hydrogenigenes*. Tutkittavat mikromuovipartikkelit olivat polystyreeniä ja niiden keskimääräinen partikkelikoko oli 54,8 nm. Tutkimuksessa mikromuovin vaikutuksia bakteeriin seurattiin sen kasvun ja metabolian kautta. Tutkittava parametri oli bakteerin vedyntuotto. Tutkimus toteutettiin neljällä erilaisella mikromuovikonsentraatiolla: 0 g/l, 0,05 g/l, 0,1 g/l ja 0,2 g/l. Mikromuovin vaikutusta koko prosessiin seurattiin reaktorin metaanintuoton muutoksista. [7] Tutkimuksessa siis tarkasteltiin mikromuovin vaikutuksia sekä kyseiseen bakteeriin että koko biokaasuprosessiin.

Tuloksista selviää, että mikromuovi vaikuttaa prosessin metaanintuottoon. Metaanintuotto laski suurimmalla mikromuovikonsentraatioilla 14,4 % verrattuna lietteeseen, johon ei ollut lisätty mik-

romuovia. Bakteerin (*A. hydrogenigenes*) vedyntuotanto oli osittain häiriintynyt mikromuovin läsnäolon seurauksena. Mikromuovia oli paljon tarttuneena kyseisen bakteerin solumembraaniin. Lisäksi bakteerin solukalvoon oli muodostunut huokosia muovin vaikutuksesta. Kuvassa 4 nähdään *A. hydrogenigenes*in pinnalle tarttuneita mikromuoveja. Nuolen osoittamat pienet pallomaiset partikkelit ovat mikromuovia. [7]



**Kuva 4: *Acetobacteroides hydrogenigenes* altistuneena mikromuoville. Lupa kuvan käyttöön lähteestä [7]**

Tutkimuksessa todettiin mikromuovin vaikuttavan myös mikrobiyhteisön rakenteeseen. Esimerkiksi bakteerisukuja *Cloacamonaceae* ja *Porphyromonadaceae* raportoitiin olevan vähemmän suuremmissa mikromuovikonsentraatioissa. Toisaalta *Clostridiaceae* ja *Geobacteraceae* oli enemmän. Mikromuovit ovat haitallisempia toisille mikrobilajeille ja tällöin näiden mikrobien määrä lietteessä vähenee, kun taas toisten mikrobien suhteellinen osuus kasvaa. Mikromuovin vaikutukset mikrobiin riippuvat mikrobin pintarakenteesta ja mikromuovin ominaisuuksista. Pienimmät mikromuovipartikkelit voivat siirtyä mikrobin solukalvon läpi. [7] Koska tutkimuksessa käytetty keskimääräinen partikkelikoko on pieni, tutkimuksen tulosta ei voida yleistää kaikkien kokoluokkien mikromuoveille.

Feng:in et al. tutkimuksessa saatiin samankaltaisia tuloksia: mikromuovit inhiboivat aerobisten bakteerien toimintaa. Kyseisessä tutkimuksessa tutkittiin polystyreenistä valmistetun mikromuovin (49,1 nm) vaikutusta aktiivilietteeseen. Inhibitiota mitattiin endogeenihengitykseen kulu-

neen hapen määrän avulla ( $OUR_{en}$ ). Endogeenihengityksen mittaaminen on hyvä indikaattori aktiivilietteen aktiivisuudelle. Se korreloi jätevedenpuhdistuksen tehokkuuden kanssa. Koe toteutettiin aerobisissa olosuhteissa. Mikromuovien halkaisija oli keskimäärin 49,1 nm. [34] Myös tässä tutkimuksessa keskimääräinen mikromuovikoko oli suhteellisen pieni.

Wei et al. ovat tutkineet polyvinyylidikloridin (PVC) vaikutuksia metaanintuottoon anaerobisessa käsittelyssä. Tutkimuksesta käy ilmi, että pienillä mikromuovimäärillä (10 partikkelia/g TS lietettä) metaanintuotto kasvoi  $5,9 \pm 0,1$  %. Tämä johtui lietteen liukoisuuden paranemisesta. PVC:stä irtoava lisäaine bisfenoli A (BPA) edistää solubiomassan liukenemistä ja siten tekee lietteen liukoisemmaksi. Mikromuovit eivät estäneet hydrolyysiä tai asidifikaatiota, mutta suurilla mikromuovikonsentraatioilla ne hidastuivat. [40]

Kun PVC-partikkeleita lisättiin lietteeseen 20, 40 ja 60 kappaletta/g TS lietettä, inhiboivat vaikutukset havaittiin. Myös tällöin lietteen liukoisuus parani, mutta inhiboiva vaikutus oli vahvempi. BPA:n todettiin olevan merkittävin inhiboiva tekijä. 45 päivän tutkimusjakson jälkeen metaanintuotto kontrolliin verrattuna oli  $90,6 \pm 1,3$  %,  $80,5 \pm 1,5$  % ja  $75,8 \pm 2,1$  % eli metaanintuotanto oli pienentynyt mikromuovin läsnäolon vaikutuksesta. Pitkällä aikavälillä tutkimuksessa reaktorissa, joka sisälsi 60 partikkelia/ g TS lietettä, huomattiin tärkeiden anaerobien merkittävä väheneminen. Esimerkiksi mikrobisuvuista *Rhodobacter* sp. ja *Methanosaeta* sp. olivat vähentyneet huomattavasti. [40]

Wei:n et al. tutkimuksessa [40] käytettyjen mikromuovipartikkelien koko oli valmistajan mukaan 1 mm, mutta todellisuudessa osa partikkeleista saattoi olla pienempiä. 1 mm kokoiset mikromuovit ovat kohtuullisen suuria. Tämä tutkimus on tehty PVC:llä, ja siinä on todettu BPA:n olevan haitallisin tekijä prosessille. Tutkimuksen tuloksia voitaisiin soveltaa siis muihin BPA:ta sisältäviin mikromuoveihin. Eräässä aerobisissa olosuhteissa tehdyn tutkimuksen tuloksista selviää, että BPA inhiboi suurilla konsentraatioilla myös aerobisia bakteereja [47].

Toisaalta mikromuovit voivat toimia myös pintoina joidenkin mikrobien lisääntymiselle [27]. Aina-kin *Pseudomonas*-, *Acinetobacter*- ja *Microscilla*-sukuisten bakteerien tiedetään kasvavan mikromuovien pinnoilla [21, 27]. Nämä ovat aktiivilietteessä esiintyviä bakteereita, joten niitä on läsnä myös lietteenkäsittelyprosessissa, vaikkakaan niiden aktiivisuudesta lietteenkäsittelyn aikana ei ole varmuutta.

Tarkasteltujen tutkimusten perusteella voidaan todeta, että itse mikromuovit vaikuttavat lietteen biologisiin käsittelyprosesseihin. Nanoluokan kokoiset mikromuovit vaikuttavat mikrobien toimintaan. Suuremmista mikromuoveista irtoavat lisäaineet ovat haitallisia biologisten prosessien toiminnalle. Myös kahdessa tarkastelluissa tutkimuksissa on huomattu mikromuovin vaikutuksesta muutoksia reaktorin mikrobikannassa. Tulokset nähdään usein kuitenkin verrattain suurilla mikromuovikonsentraatioilla. Pienet konsentraatiot saattavat parantaa ainakin anaerobisen prosessin toimintaa, sillä ne tekevät lietteestä liukoisemman.

## 2.4 Lietteenkäsittelyprosessien vaikutukset mikromuoveihin

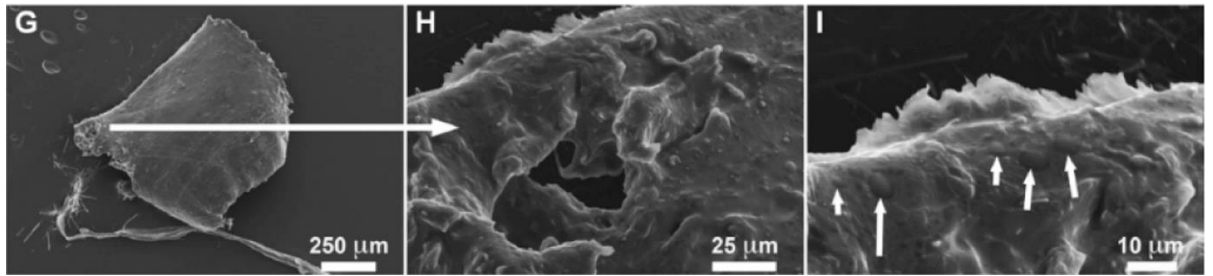
Prosessi voi vaikuttaa esimerkiksi mikromuovin kokoon, väriin ja sen pintarakenteeseen. Mikromuovien kappalemäärä voi hajoamisen seurauksena lisääntyä lietteessä. Toisaalta, jos ne hajotetaan kokonaan, niiden määrä lietteessä vähenee. Eri käsittelymenetelmillä on erilaiset vaikutukset mikromuoveihin. Aiheesta löytyy vain vähän tutkimustietoa, ja tehdyt tutkimukset keskittyvät usein pintarakenteen tarkasteluun. Mikään tässä tutkimuksessa tarkasteltava lietteenkäsittelymenetelmä ei nykytiedon mukaan poista täysin mikromuoveja lietteestä. [19]

Muovien hajoamistavat voidaan luokitella hajoamisen aiheuttajan perusteella viiteen kategoriaan. Nämä ovat biohajoaminen, ftohajoaminen, lämpöhapettumishajoaminen, lämpöhajoaminen sekä hydrolyysi. [44] Lisäksi muovi voi hajota erilaisten kemikaalien vaikutuksesta. Mikromuovin hajoamiseen vaikuttavat esimerkiksi pH ja lämpötila [47].

Anaerobisen käsittelyn jälkeen muovipartikkeleiden kokoluokissa oli vähemmän hajontaa kuin termisesti tai kalkilla käsitellyissä näytteissä. Suurin osa mikromuovipartikkeleista kuului anaerobisen käsittelyn jälkeen kokoluokkaan 600 - 1000 µm. Lisäksi mikromuovien määrä oli huomattavasti alhaisempi anaerobisen käsittelyn jälkeen kuin kalkkistabiloinnin tai termisen käsittelyn jälkeen. [19] Tutkimuksessa ei laskettu mikromuovien määrää ennen lietteenkäsittelyä, joten määrän vähenemisestä ei voida saada varmuutta. Tämä kuitenkin viittaisi siihen, että anaerobisessa käsittelyssä mikromuovit voivat hajota mikrobien toiminnan seurauksena. Eräässä tutkimuksessa [33] *Pseudomonas aeruginosa*n havaittiin muodostavan biofilmiä mikromuovin päälle. Muovin huomattiin hajoavan bakteerin muodostaman biofilmin seurauksena. Mikromuovien hajoamisen mekanisme ei täydellisesti tunneta. Sen tiedetään kuitenkin tapahtuvan prosessissa entsymaattisten vaiheiden yhteydessä. [33] Ainakin muovien lisäaineiden on todettu hajoavan myös aerobisissa olosuhteissa [47].

Kalkkistabilointi hajottaa mikromuovien pintarakennetta [19]. Eri kokoluokista kalkkistabiloinnin jälkeen pienikokoisia mikromuoveja löytyi eniten verrattuna anaerobiseen käsittelyyn ja termiseen käsittelyyn. Tämä antaa viitteitä siitä, että kalkkistabilointi hajottaa mikromuovien pintaa. Hajoaminen voi liittyä pH:n ja lämpötilan nousuun sekä mekaaniseen sekoitukseen. Tutkimuksessa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tutkitut partikkelit olivat lohkeilleet ja silppuuntuneet pinnalta. [19]

Termisessä käsittelyssä mikromuovit saattavat hajota tai sulaa korkean lämpötilan vaikutuksesta. Tämä huomattiin myös samaisessa tutkimuksessa. Termisen käsittelyn jälkeen mikromuovien pintarakenteesta huomattiin rypistymisen ja halkeilun jälkiä. Myös paikallista sulamista oli huomattavissa. [19] Kuvassa 5 on kuvattuna mikromuovien pinta SEM:illä termisen käsittelyn jälkeen. Pinnasta voidaan huomata lämpenemisen aiheuttamat muutokset, kuten pinnan kupliminen.



**Kuva 3: PE-HD termisen käsittelyn jälkeen. Lupa kuvan käyttöön lähteestä [19]. Copyright 2019 American Chemical Society.**

Vaikka tutkimuksia aiheesta löytyy toistaiseksi vain vähän, voidaan todeta mikromuoveissa havaittavan muutoksia lietteenkäsittelyn seurauksena. Usein vaikutukset ovat nähtävänä mikromuovin hajoamisena ja pintarakenteen muutoksina. Vaikutukset voitaisiin havaita myös muissa polymeerin ominaisuuksissa, esimerkiksi kiteisyysasteessa.



### 3. MIKROMUOVIEIN ANALYSOINTI PUHDISTAMOLIETTEISTÄ

Tässä luvussa keskitytään mikromuovien analysointiin puhdistamolietteistä. Mikromuoveista yleisesti analysoitavia ominaisuuksia ovat väri, muoto, koko, pintarakenne ja kemiallinen koostumus (eli muovilaatu). Joissain tapauksissa voidaan olla kiinnostuneita mikromuoveihin adsorboituneista kemikaaleista. Väri, muoto ja koko voidaan monissa tapauksissa määrittää puhtaasti ihmissilmällä tai mikroskoopilla. Kemiallisen koostumuksen määrittämiseen käytetään erilaisia laboratoriolaitteita. Mikromuovien analysointi on tärkeää, jotta voidaan ehkäistä mikromuovien päätymistä ympäristöön. Analysoinnilla voidaan myös selvittää jätevedenpuhdistamolle päätyvien mikromuovien lähteitä.

Analysointimenetelmä ja etenkin näytteenkäsittelymenetelmä tulisi valita tutkittavan mikromuovin kannalta sopivaksi. Polymeerien ominaisuudet ja niiden reaktioherkyys kemikaalien ja lämpötilan kanssa vaihtelevat, ja huonosti valittu menetelmä voi vahingoittaa tutkittavia mikromuoveja ja siten vääristää tuloksia [16]. Osa analysointimenetelmistä hajottaa näytteen tarkoituksellisesti tutkimisen yhteydessä. Esimerkiksi pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometria (pyr-GC/MS) on tällainen menetelmä. Myös terminen hajotus on hajottava tutkimusmenetelmä, mutta siinä näyte ei vaadi erillistä esikäsittelyä [45]. Menetelmän ominaisuudet tulee ottaa huomioon tutkimuksen tarkoitukseen sopivaa menetelmää valittaessa.

Mikromuovien tutkimiselle ei ole toistaiseksi asetettu standardeja. Tämä tekee tutkimustulosten vertailemisesta haastavaa. Standardoinnin puuttuminen korostaa huolellisten päätösten tekemistä analysointivaiheessa. Tutkimuksissa tulee ottaa myös huomioon mahdolliset kontaminaation lähteet. Monet laboratoriossa käytetyt työvälineet saattavat olla muovisia, joten varsinkin pienimpiä mikromuoveja tutkittaessa tulee ottaa huomioon mahdollinen kontaminaatio. Kontaminaation lähteet tulisi minimoida. Joissakin tutkimuksissa mikromuovit, jotka ovat samaa muovilaatua kuin tutkimusvälineet, on jätetty huomioimatta virheen minimoimiseksi.

Useissa tutkimuksissa näytteet on otettu jätevedenpuhdistamolle tulevasta virtaamasta ja jätevedenpuhdistamolta lähtevästä virtaamasta. Mikromuovien määrää seurataan tulevasta ja lähtevästä vedestä sekä prosessin eri vaiheissa. Lietteistä mikromuoveja analysoidaan ennen lietteen käsittelyä ja käsittelyn jälkeen. [8, 17, 25]

Taulukossa 2 on esitelty muutamia mikromuovien analysointimenetelmiä. Osa taulukon 2 menetelmistä ovat kvantitatiivisia ja osa kvalitatiivisia. Parhaat tulokset mikromuovien analysoinnissa saadaan yhdistämällä visuaalinen analysointi ja jokin toinen menetelmä.

**Taulukko 2: Mikromuovien yleiset analysointimenetelmät, toimintaperiaatteet ja käyttökohteet**

Analysointimenetelmä	Toiminta	Käyttö
<b>Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia eli FTIR</b>	Perustuu infrapunasäteilyn absorptioon ja emissioon näytteessä, joka muunnetaan Fourier-muunnoksella. Saadaan spektri, josta aine voidaan tunnistaa [43]	Muovilaadun tunnistaminen (>20 µm) [35] Tunnistaa etenkin polaariset sidokset
<b>Pyyhkäisyelektronimikroskoopi eli SEM</b>	Näytteeseen kohdennetaan elektronisuihku, joka lähettää tietoa näytteen pinnasta Saadaan valokuva [38]	Mikromuovin pintarakenteiden tarkastelu Muutokset pintarakenteissa [38]
<b>Raman-spektroskopia</b>	Perustuu lasersäteen sirontaan ja säteilyn taajuuden muuttumiseen. Saadaan spektri, jonka vastaavuus voidaan tarkastaa kirjastosta [36]	Suurten ja pienimpien (alle 20 µm) mikromuovien identifiointi [35] Tunnistaa etenkin poolittomat sidokset
<b>Pyrolyysi-kaasukromatografia-massaspektrometri eli pyr-GC/MS</b>	Näyte käsitellään pyrolyysillä, tuotteet erotetaan kaasukromatografilla ja analysoidaan massaspektrometrialla Perustuu polymeerien termiseen hajoamiseen [37]	Mikromuovin rakenne Soveltuu myös pienimmille partikkeleille Lisäaineiden selvittäminen Muovilaadun tunnistaminen Tuhoaa näytteen [37]
<b>Visuaalinen analysointi (optinen mikroskopointi, paljas silmä)</b>	Linssien avulla näytteestä saadaan heijastettua suurennettu kuva ja näytettä voidaan tarkastella suurennoksena	Muovien määrän laskeminen, värin ja koon määrittäminen (suurehkoille partikkeleille)

Luvussa 3.1 käydään läpi näytteenottoa ja näytteiden käsittelyä. Luvussa 3.2 tarkastellaan visuaalisen analysoinnin menetelmiä ja merkitystä mikromuovitutkimuksessa. Luvussa 3.3 esitellään tarkemmin pyyhkäisyelektronimikroskoopin (SEM) ja Fourier-muunnos infrapunaspektroskopian (FTIR) toimintaperiaatteita ja niiden hyödyntämistä mikromuovien tutkimisessa.

### 3.1 Näytteenotto ja näytteiden käsittely

Näytteenottoa ja -aika riippuu tutkimuksen tarkoituksesta. Jätevedenpuhdistamolle saapuva mikromuovikonsentraatio vaihtelee vuorokauden aikana, joten hyvän näytteen saamiseksi tulee näytteenoton ajoittua eri vuorokauden- ja jopa eri vuodenaikojelle. Myös lietteestä olisi hyvä ottaa kattava näyte esimerkiksi rinnakkaisista linjoista, ja mikäli mahdollista, lisäksi käsittelyprosessin aikana. Tällöin saadaan kattava kuva lietteen mikromuoveista. Lietteestä näytteet otetaan suljettaisiin astiaan ja niitä säilytetään kylmässä ja pimeässä. [16]

Mikäli tutkimuksessa halutaan analysoida tarkemmin yksittäisiä mikromuovipartikkeleita tai selvittää näytteen mikromuovikonsentraatio, näytteet puhdistetaan orgaanisesta aineksestä. Jos tutkimuksessa halutaan tarkastella mikromuoveja osana kokonaisuutta, esimerkiksi osana lietettä, näytettä käsitellään muilla tavoin. Puhdistuksen seurauksena tuloksista saadaan tarkempia ja yksittäisiä mikromuovipartikkeleita on helpompi tarkastella. Mikromuoveja sisältävät näytteet puhdistetaan usein kemiallisesti. Myös näytteen suodattaminen ja entsyymaattinen puhdistus [42] ovat mahdollisia menetelmiä. Orgaanisen aineen eristämiseen ympäristönäytteistä yleisesti käytetty kemiallinen menetelmä on hapetus vetyperoksidilla  $H_2O_2$  [12, 16]. Monissa tutkimuksissa vetyperoksidin käyttäminen näytteenkäsittelyssä on todettu tehokkaimmaksi ja tarkimmaksi menetelmäksi analysoida tai poistaa mikromuoveja lietteestä [12, 16, 24]. Myös Fentonin reagenssin käyttö on havaittu hyväksi keinoksi mikromuovien käsittelyyn. Fentonin reagenssi on niin sanottu kehittynyt hapetusmenetelmä (AOP), jossa käytetään vetyperoksidia  $H_2O_2$  ja katalyyttinä rautaionia  $Fe^{2+}$ . [12]

Eräässä tutkimuksessa näytteen suodatus todettiin parhaaksi käsittelymenetelmäksi lietteelle, josta mikromuovit haluttiin erotella. Suodattimen käyttö on edullista eikä siinä tarvitse käyttää kemikaaleja. Sitä voidaan käyttää myös *in situ*. Suodattimeen kuitenkin jää mikromuovien lisäksi selluloosakuidut ja mahdollisia virhelähteitä on esimerkiksi suodattimesta irtoavat mikromuovit. [16] Kyseessä oleva suodatin on putkimainen ja siinä on kolmessa eri kohdassa suodatinpaperit eri huokoskoilla. Suodatin on mahdollista valmistaa itse tai tutkimuksissa voidaan käyttää uudelleen aiemmin käytettyjä suodattimia. Liete tulee laimentaa vedellä ennen kuin se voidaan suodattaa. [13]

Muita tutkimuksissa käytettyjä kemiallisia menetelmiä ovat muun muassa emäskäsittely  $NaOH$ :illa ja  $KOH$ :illa. Muut kemikaalit kuitenkin usein hajottavat mikromuoveja merkittävästi, eikä niitä pidetä hyvänä vaihtoehtona käsittelylle. [12] Myös korkeita lämpötiloja mikromuoveja käsiteltäessä tulisi välttää, sillä ne altistavat mikromuovit hajoamiselle ja sulamiselle [16].

Mintening:in et al. tutkimus on hyvä esimerkki näytteenkäsittelyn merkityksestä. Tutkimus epäonnistui lietteestä otettujen näytteiden käsittelyssä, ja tutkijat päätyivät esittämään tulokset ainoastaan arviona. Näytteenkäsittelymenetelmäksi oli valittu emäskäsittely. Tutkimuksessa otetut näyttemäärät olivat liian pieniä ja valittu näytteenkäsittelymenetelmä ei toiminut halutulla tavalla, vaan vahingoitti näytteitä. [41]

### 3.2 Visuaalinen analysointi

Visuaalinen analysointi tarkoittaa paljaalla silmällä katsomista tai mikroskoopilla tehtävää tarkastelua. Visuaalisella analysoinnilla voidaan usein selvittää mikromuovista monta asiaa: väri, koko ja muoto. Menetelmä on nopea, edullinen ja yksinkertainen verrattuna moniin muihin analysointimenetelmiin. Visuaalista analysointia voidaan käyttää myös *in situ*. Kaikki näytteessä olevat partikkelit eivät välttämättä ole muovia. Silmämääräisesti kaikki partikkelit saattavat kuitenkin näyttää

olevan muovia, joten usein vaaditaan kemiallisen koostumuksen tarkastelu, jotta partikkeli voidaan suurella varmuudella todistaa mikromuoviksi. [23] Pienimpiä mikromuoveja ei voida myöskään nähdä ihmissilmällä, vaan ne tulisi todeta luotettavalla laboratoriolaitteella.

Pienet (<1 mm) ja läpinäkyvät mikromuovit jäävät useimmiten havaitsematta mikroskooppitarkasteluissa [35]. Visuaalinen analyysi yhdistettynä toiseen menetelmään, jolla voidaan selvittää muovin kemiallinen koostumus, antaa parhaan tuloksen [23]. Siksi menetelmää on suositeltavaa käyttää osana tutkimusta.

Mikroskopointi on suhteellisen edullinen menetelmä. Muut menetelmät vaativat investointeja, joten niitä on vaikea tavallisen jätevedenpuhdistamon teettää. Mikroskopointi ei kuitenkaan yksinään anna riittävän tarkkaa tulosta. Esimerkiksi eräässä vertailussa mikroskoopilla laskettujen mikromuovien määrä väheni 18-22 %, kun tarkastelu suoritettiin FTIR:llä. Mikroskoopilla muoviksi luullut partikkelit paljastuivat spektroskopiassa muiksi materiaaleiksi, jotka eivät ole muovia. [35]

### 3.3 Muovilaadun tunnistaminen ja pintarakenteen määrittäminen

Mikromuovin kemiallista koostumusta tai pintarakennetta ei voida määrittää pelkällä mikroskooppitarkastelulla. Kun partikkelin pintarakenne, muovilaatu ja jopa sen sisältämät lisäaineet tunnistetaan, muovin lähde voidaan monissa tapauksissa selvittää. Näiden ominaisuuksien määrittämiseen käytetään laboratoriolaitteita. Taulukossa 2 on esitetty yleisimmät tutkimuksissa [19] käytettävät menetelmät mikromuovien tunnistamiseen. Tässä luvussa käsitellään niistä kaksi: SEM ja FTIR.

#### 3.3.1 SEM

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla eli SEM:illä saadaan valokuva näytteen pinnasta. SEM perustuu elektronisuihkuun, joka kohdennetaan näytteeseen. Kun elektronit heijastuvat näytteestä detektorille, kohteen pinnasta saadaan tarkka kuva. [38]

SEM:illä voidaan tutkia ja vertailla eri lietteenkäsittelymenetelmien vaikutuksia mikromuoveihin. Toisaalta sillä voidaan tutkia myös mikromuovien vaikutuksia lietteenkäsittelymenetelmiin, esimerkiksi mikromuovien aiheuttamia muutoksia bakteerin solukalvoon. Kun halutaan tehdä vertailtavaa tutkimusta, tulee tutkittavat näytteet kuvata ennen lietteenkäsittelyä ja sen jälkeen. Vain tällä tavoin saadaan vertailukelpoisia tuloksia. SEM:illä nähdään esimerkiksi mikromuovien tarttuminen bakteerien pintaan tai toisin päin. Esimerkiksi kappaleessa 2.3 mainitussa Shan-Fei Fu:n et al. tutkimuksessa käytettiin SEM-kuvia, joista nähtiin mikrobien tarttuminen mikromuovien pintoihin ja toisaalta mikrobien pintarakenteiden vahingoittuminen mikromuovien vaikutuksesta. [7]

Mahon et al. tutkivat lietteenkäsittelymenetelmien vaikutuksia mikromuoveihin. He käyttivät tutkimuksessaan SEM:iä tarkastellakseen mikromuovien pintarakenteen muutoksia kalkkistabiloinnin ja termisen käsittelyn jälkeen. Valokuvista saatu informaatio ei kuitenkaan ollut vertailukelpoista, sillä näytteitä ei ollut valokuvattu ennen lietteen käsittelyä. Pinnoissa havaitut erot kuitenkin poikkesivat toisistaan: Termisen käsittelyn jälkeen mikromuovien pinnasta saattoi havaita kuplimisen

ja sulamisen jälkiä. Kalkkistabiloinnin jälkeen pinta oli lohkeillut ja anaerobisen käsittelyn jälkeen mikromuovin pinnassa havaittiin suurehko halkeama. [19]

### 3.3.2 FTIR

Fourier-muunnos infrapunaspektroskopiolla eli FTIR:llä tunnistetaan muovilaatuja ja niissä esiintyviä lisäaineita. FTIR:ssä näytteeseen ohjattu infrapunasäteily osittain läpäisee näytteen ja tästä detektorille kohdistuvasta säteilystä saadaan Fourier-muunnoksen avulla muodostettua spektri. [39] FTIR perustuu molekyylin funktionaalisten ryhmien värähtelyyn eri aallonpituuksilla. Saadusta spektristä voidaan siis selvittää näytteessä olevia funktionaalisia ryhmiä ja sitä kautta kyseessä oleva muovilaatu. Spektrissä jokaisella muovilaadulla on oma sormenjälki, jonka avulla kemiallinen koostumus voidaan tunnistaa. [43] Spektrejä löytyy spektrikirjastoista, joten vertailu on teoriassa helppo toteuttaa. Erilaisia muovilaatujen ja lisäaineiden yhdistelmiä on kuitenkin paljon ja näytteissä voi esiintyä epäpuhtauksia, joten todellisuudessa tulkinta ei ole täysin yksinkertaista.

FTIR:ää on haastavaa soveltaa suurille näytemäärille. Song et. al kertoo käyttäneensä tutkimuksessaan 4-5 tuntia yhden näytteen käsittelyyn FTIR:llä. Riittävän tarkan ja selkeän spektrin saaminen näytteestä vei suurimman osan ajasta näytteen tarkastelussa. Vertailun vuoksi kerrottakoon, että mikroskooppitarkastelu vei vain noin 30 minuuttia. [35] Menetelmä on helppo, vaikkakin aikaavievä. Lisäksi se on suhteellisen kallis verrattuna mikroskooppitarkasteluun. Myös spektrin tulkitseminen voi olla haastavaa, ja siksi kokenut spektrinlukija olisi toivottava. [35]

Esimerkiksi Talvitie et al. käyttivät tutkimuksessaan FTIR:ää mikromuovien muovilaadun tunnistamiseen [13]. Mahon et al. käyttivät tutkimuksessaan SEM:in lisäksi FTIR:ää. FTIR:llä he analysoivat 10 % näytteistään saadakseen niiden muovilaadut selville. [19] Tämä on myös hyvä esimerkki FTIR:n vaatimasta ajankäytöstä: tutkimuksessa ei analysoitu kaikkia näytteitä FTIR:llä.

## 4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tavoitteena oli selvittää, vaikuttavatko mikromuovit lietteenkäsittelyprosesseihin ja toisaalta vaikuttavatko lietteenkäsittelyprosessit mikromuoveihin. Mikromuovien vaikutuksia biologisiin lietteenkäsittelyprosesseihin on tutkittu. Muista käsittelymenetelmistä tietoa on toistaiseksi vain vähän saatavilla. Tästä tutkimuksesta selviää, että mikromuovit inhiboivat etenkin suuremmilla konsentraatioilla biologisia käsittelyprosesseja. Erityisesti hyvin pienikokoisilla mikromuoveilla on vaikutusta näihin prosesseihin. Mikromuovit inhiboivat prosessissa mikrobien aineenvaihduntaa. Myös muovien lisäaineet voivat toimia inhibiittoreina.

Lietteenkäsittelyprosessit vaikuttavat mikromuoveihin esimerkiksi hajottaen niiden pintarakennetta. Pintarakenteen hajoamisen seurauksena yksittäisten mikromuovipartikkelien määrä voi käsittelyn jälkeen olla suurempi ja tällöin lietteen keskimääräinen partikkelikoko todennäköisesti pienenee. Pintaa hajottavia vaikutuksia on todettu biologisilla prosesseilla, termisellä käsittelyllä ja kalkkistabiloinnilla.

Mikromuoveista useimmiten analysoidaan niiden muovilaatu sekä pintarakenne ja pintarakenteen mahdolliset muutokset. Tässä työssä esiteltiin tarkemmin kaksi yleisesti käytössä olevaa analyysimenetelmää: FTIR sekä SEM. FTIR soveltuu muovilaadun tunnistamiseen ja SEM:illä voidaan kuvata mikromuovin pintarakenne. Kun halutaan tutkia lietteenkäsittelymenetelmien vaikutuksia mikromuoveihin, tulee mikromuovien ominaisuuksia tarkastella ennen ja jälkeen lietteenkäsittelyn. Analysoinnin avulla voidaan selvittää jopa mikromuovin alkuperä. Muovien laaja kirjo ja erilaiset lisäaineet vaikeuttavat tutkimista.

Yksittäisen jätevedenpuhdistamon on haastavaa itsenäisesti tutkia mikromuoveja virtaamistaan ja lietteistään menetelmien hintavuuden takia. Tällä hetkellä tutkimusmenetelmät ovat myös verrattain aikaavieviä. Lietteiden mikromuoveja olisi kuitenkin hyvä tutkia lisää, jotta vesistöjen mikromuovikuormitusta voidaan vähentää ja jotta voitaisiin tiedostaa mikromuovien aiheuttamat riskit lietteen käsittelyssä ja jatkokäytössä.

Mikromuoveja käsittävää lainsäädäntöä ei vielä ole. Myös tutkimuksista ja mikromuoveja sisältävien lietenäytteiden käsittelystä puuttuvat standardit. Tietyt näytteidenkäsittely- ja tutkimusmenetelmät ovat yleisemmin käytössä ja joitain menetelmiä on todettu hyväksi erilaisilla vertailuilla ja tutkimuksilla. Näytteenottoon ja -käsittelyyn lietteestä sekä tuloksien tarkasteluun tarvitaan johdonmukaistamista, jotta tutkimuksista saatavat tulokset olisivat keskenään vertailukelpoisia.

# LÄHTEET

- [1] Andrady AL. The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 2017;119(1):12-22.
- [44] Andrady, A. Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 62, Issue 8, 2011, Pages 1596-1605,
- [36] Araujo CF, Nolasco MM, Ribeiro AMP, Ribeiro-Claro PJA. Identification of microplastics using raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Research*.
- [2] Carpenter EJ, Anderson SJ, Harvey GR, Miklas HP, Peck BB. Polystyrene spherules in coastal waters. *Science*. 1972;178(4062):749-750.
- [3] Corcoran PL, Biesinger MC, Grifi M. Plastics and beaches: A degrading relationship. *Mar Pollut Bull*.
- [4] Derraik JGB. The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 2002;44(9):842-852.
- [45] Dümichen E, Eisentraut P, Bannick CG, Barthel A, Senz R, Braun U. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere*.
- [5] Eskandarloo H, Godec M, Arshadi M, Padilla-Zakour OI, Abbaspourrad A. Multi-porous quaternized chitosan/polystyrene microbeads for scalable, efficient heparin recovery. *Chemical Engineering Journal*. 2018;348:399-408.
- [6] Eurostat 2016. "Sewage Sludge production and disposal." Saatavissa: <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>. [viitattu 22.2.2019]
- [34] Feng L, Wang J, Liu S, Sun X, Yuan X, Wang S. Role of extracellular polymeric substances in the acute inhibition of activated sludge by polystyrene nanoparticles. *Environmental Pollution*. 2018;238:859-865.
- [7] Fu S, Ding J, Zhang Y, et al. Exposure to polystyrene nanoplastic leads to inhibition of anaerobic digestion system. *Sci Total Environ*. 2018;625:64-70.
- [8] Gatidou G, Arvaniti OS, Stasinakis AS. Review on the occurrence and fate of microplastics in sewage treatment plants. *J Hazard Mater*. 2018;367:504.
- [9] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*. 2017;3(7):e1700782.

- [10] Godoy V, Martín-Lara MA, Calero M, Blázquez G. Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain. *Marine Pollution Bulletin*. 2019;139:91-99.
- [31] Hungate RE, Halvorson HO, Hutchison K, Orrego C. Bacteria. <https://www.accessscience.com:443/content/bacteria/068100>. Updated 2019.
- [11] Huppertsberg S, Knepper TP. Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2018;410(25):6343-6352.
- [12] Hurley RR, Lusher AL, Olsen M, Nizzetto L. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environ Sci Technol*. 2018;52(13):7409-7417.
- [14] Koltzenburg S, Maskos M, Nuyken O. *Polymer chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2017. (pp. 407-424)
- [33] Kyaw BM, Champakalakshmi R, Sakharkar MK, Lim CS, Sakharkar KR. Biodegradation of low density polythene (LDPE) by pseudomonas species. *Indian J Microbiol*. 2012;52(3):411-419.
- [15] Lares M, Ncibi MC, Sillanpää M, Sillanpää M. Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*. 2018;133:236-246.
- [16] Lares M, Ncibi MC, Sillanpää M, Sillanpää M. Intercomparison study on commonly used methods to determine microplastics in wastewater and sludge samples. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019.
- [32] Li J, Zhang K, Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*. 2018;237:460-467.
- [30] Li X, Chen L, Mei Q, et al. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Res*. 2018;142:75-85.
- [48] Lietteenkäsittelyn nykytila Suomessa ja käsittelymenetelmien kilpailukyky -selvitys, Pöyry Environment Oy. Tilaaja Sitra. Saatavissa: <https://media.sitra.fi/2017/02/27172733/Lietteenk3A4sittely-2.pdf> [viitattu 23.5.2019]
- [17] Liu X, Yuan W, Di M, Li Z, Wang J. Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chem Eng J*. 2019;362:176-182.
- [42] Löder MGJ, Imhof HK, Ladehoff M, et al. Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. *Environmental Science and Technology*. 2017;51(24):14283-14292.
- [18] Mackenzie L. Davis, Ph.D., P.E., D.E.E.,: *Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice*. [WASTEWATER PLANT RESIDUALS MANAGEMENT](#), Chapter (McGraw-Hill Professional, 2010), AccessEngineering



- [19] Mahon AM, O'Connell B, Healy MG, et al. Microplastics in sewage sludge: Effects of treatment. *Environ Sci Technol*. 2017;51(2):810-818.
- [41] Mintenig SM, Int-Veen I, Löder MGJ, Primpke S, Gerdt G. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-fourier-transform infrared imaging. *Water Res*.
- [20] Moore CJ. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*. 2008;108(2):131-139.
- [38] Nanoscience Instruments. Scanning Electron Microscopy. Saatavissa: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> [viitattu 26.4.2019]
- [37] Peters CA, Hendrickson E, Minor EC, Schreiner K, Halbur J, Bratton SP. Pyr-GC/MS analysis of microplastics extracted from the stomach content of benthivore fish from the Texas Gulf Coast. *Marine Pollution Bulletin*. 2018;137:91-95.
- [39] Qiu Q, Tan Z, Wang J, Peng J, Li M, Zhan Z. Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.
- [21] Reisser J, Shaw J, Hallegraeff G, et al. Millimeter-sized marine plastics: A new pelagic habitat for microorganisms and invertebrates. *PLoS ONE*. 2014;9(6):e100289.
- [43] Reusch, W. Infrared Spectroscopy, Michigan State University:n opetusmateriaali. Saatavissa: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virtxtjml/spectrpy/infrared/infrared.htm> [viitattu: 23.5.2019]
- [22] Scudo A., Liebmann B., Corden C., Tyrer D., Kreissig J., Warwick O., European Commission (DG Environment): Intentionally added microplastics in products, Final report. October 2017, Amec Foster Wheeler Environment & Infrastructure UK Limited.
- [23] Silva AB, Bastos AS, Justino CIL, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos TAP. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Anal Chim Acta*. 2018;1017:1-19.
- [35] Song YK, Hong SH, Jang M, et al. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin*. 2015;93(1):202-209.
- [24] Sujathan S, Kniggendorf A, Kumar A, Roth B, Rosenwinkel K, Nogueira R. Heat and bleach: A cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2017;73(4):641-648.
- [25] Sun J, Dai X, Wang Q, van Loosdrecht, Mark C. M., Ni B. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Res*. 2019;152:21-37.

- [13] Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., Vahala, R.; Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Sci Technol* 11 November 2015; 72 (9): 1495–1504.
- [26] Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, Setälä O. Solutions to microplastic pollution – removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*. 2017;123:401-407.
- [27] Lu L, Luo T, Zhao Y, Cai C, Fu Z, Jin Y. Interaction between microplastics and microorganism as well as gut microbiota: A consideration on environmental animal and human health. *Sci Total Environ*. 2019;667:94-100.
- [28] Wang T, Zou X, Li B, et al. Preliminary study of the source apportionment and diversity of microplastics: Taking floating microplastics in the south china sea as an example. *Environmental Pollution*. 2019;245:965-974.
- [29] “World Plastics Materials Demand 2015 by Types” by PlasticsEuropeMarket Research Group (PEMRG) / ConsulticMarketing & Industrieberatung GmbH, 2015. Saatavilla: <https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf> [viitattu 22.2.2019]
- [40] Wei W, Huang Q, Sun J, Wang J, Wu S, Ni B. Polyvinyl chloride microplastics affect methane production from the anaerobic digestion of waste activated sludge through leaching toxic bisphenol-A. *Environ Sci Technol*. 2019;53(5):2509-2517.
- [46] Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 46. Saatavissa: [https://www.vvy.fi/site/assets/files/1621/yhdyskuntalietteen\\_kasittelyn\\_ja\\_hyodyntamisen\\_nykytilannekatsaus\\_26092017.pdf](https://www.vvy.fi/site/assets/files/1621/yhdyskuntalietteen_kasittelyn_ja_hyodyntamisen_nykytilannekatsaus_26092017.pdf) [viitattu 23.5.2019]
- [47] Zhang C, Zeng G, Yuan L, et al. Aerobic degradation of bisphenol A by achromobacter xylosoxidans strain B-16 isolated from compost leachate of municipal solid waste. *Chemosphere*.