

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Raskasmetallien adsorboituminen muoveihin



Pro Gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

15.08.2024

Reetta Mattila

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO



LIFE21-IPE-FI-PlastLIFE

PlastLIFE-hanke saa EU:n LIFE-ohjelmasta rahoitusta, jolla hankkeen materiaalit on tuotettu. Materiaalien sisältö edustaa ainoastaan hankkeen omia näkemyksiä, joista CINEA/Euroopan komissio ei ole vastuussa.

Tiivistelmä

Tämän tutkielman kirjallinen osa on yleiskatsaus muoveihin ja niiden kierrätykseen, raskasmetalleihin, niiden adsorptioon muoveihin, adsorptiomekanismeihin ja niihin vaikuttaviin tekijöihin. Tutkielmassa nostetaan myös esille muoveista aiheutuvat yhteiskunnalliset haasteet ja kierrätyksen tärkeys.

Tutkimusprojekti toteutettiin osana PlastLIFE -projektia (Project 101069513 – LIFE21-IPE-FI-PlastLIFE) ja siinä keskityttiin raskasmetallien adsorptioon 3D-tulostusjauhemuoveihin sekä tutkittiin pH:n vaikutusta adsorptioon. Lisäksi tutkittiin adsorptiota erilaisiin jätemuoveihin. Tutkittavat raskasmetallit olivat Fe, Ni, Cu, As, Mo, Sb, Pb, Cd, Mn, Zn, Co, Bi ja Hg.

Kaikki tutkittavat raskasmetallit adsorboituivat tyypillisiin 3D-tulostuksessa käytettäviin muoveihin vaihtelevin prosenttiosuuksin. Käytetyt muovit olivat nylon 6, 11 ja 12, polypropeeni, polystyreeni sekä termoplastinen polyuretaani. Näihin muoveihin nikkeli, antimoni, mangaani, sinkki, koboltti ja elohopea adsorboituivat kaikista vähiten, kun taas rauta, lyijy ja vismutti melko paljon. Muut raskasmetallit adsorboituivat siltä väliltä. Myös muovityyppi vaikutti adsorboitumiseen. Pitkäketjuiset nylonit 11 ja 12 sekä termoplastinen polyuretaani ottivat raskasmetalleja talteen paremmin kuin lyhytketjuinen nylon 6, polystyreeni ja polypropeeni.

Jätemuoveina käytettiin polyeteenin ja polypropeenin sekoitusta, kahta erilaista katemuovia, kumirouhetta, polyuretaanieristelevyä sekä keinonurmea. Adsorptio jätemuoveihin oli pienempää kuin tulostusmuoveihin. Mo ja Sb eivät adsorboituneet mihinkään ja Pb adsorboitui kaikkiin muovilaatuihin. Jätemuoveista kumirouhe oli kaikista tehokkain talteenottaja ja suurimmat adsorptioprocentit olivat 20–40 % välillä. Kadmiumin prosentit olivat jopa 60–80 %.

Esipuhe

Tämä Pro Gradu -tutkielma on suoritettu vuonna 2024, helmi-elokuun välisenä aikana Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen analyttisen kemian osastolla osana Suomen ympäristökeskuksen koordinoimaa PlastLIFE -projektia, jota koordinoivat Jyväskylän yliopistolla professori Matti Haukka ja yliopistonlehtori Siiri Perämäki.

Tutkielman ohjaajina toimivat professori Matti Haukka ja yliopistonlehtori Siiri Perämäki. Kokeellisen osan ohjasi Siiri Perämäki. Kokeellinen työ rajattiin raskasmetallien adsorboitumiseen muoveihin. Aiheesta löytyy paljon valmista tietoa ja kirjallisessa osassa kartoitettiin muoveja yleisesti ja niiden kierrätystä sekä raskasmetalleja, niiden adsorptiomekanismia ja siihen vaikuttavia tekijöitä.

Lähdemateriaalin hakemiseen on käytetty Google Scholar -hakupalvelua. Hakusanoina/lauseina käytettiin muun muassa heavy metal adsorption on plastic, adsorption ja plastic recycling. Lähdemateriaalina toimi pääasiassa aiheeseen liittyvät tieteelliset artikkelit ja kirjallisuus.

Kiitos ohjaajilleni Matille ja Siirille ohjauksesta ja mielenkiintoisesta aiheesta, jonka parissa jaksoi työskennellä. Ihailen sitä, miten onnistuitte pitämään ilmapiirin keveänä ja koskaan ei oltu liian vakavissaan. Kiitos myös rahoituksesta, jotta pystyin tekemään tutkielmaa myös kesällä. Kiitokset myös ystäville, jotka halusivat vapaaehtoisesti lukea ja tarkistaa tutkielmaani.

Jyväskylässä 15.08.2024

Reetta Mattila

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Käytetyt lyhenteet	vii
KIRJALLINEN OSA	1
1. JOHDANTO	1
2. MUOVIT	2
2.1 Muovityypit	3
2.1.1 Biohajoavat muovit	6
2.1.2 Mikromuovit	8
2.2 Muovien lisäaineet	8
2.3 Muovien kierrätys	9
2.3.1 Mekaaninen kierrätys	13
2.3.2 Kemiallinen kierrätys	16
2.3.2.1. Pyrolyysi	17
2.3.2.2 Kaasutus	18
2.3.2.3 Hydraus	19
2.3.3 Energian talteenotto	19
3. RASKASMETALLIT	20
3.1 Raskasmetallit ja niiden vaikutus terveyteen	21
3.1.1 Joidenkin raskasmetallien esittelyä	22
3.2 Raskasmetallien tunnistukseen käytettyjä menetelmiä	27
4. RASKASMETALLIEN ADSORPTIO	29
4.1 Adsorption matemaattinen mallintaminen	32
4.2 Raskasmetallien adsorptioon vaikuttavia tekijöitä	34
KOKEELLINEN OSA	39

5. TYÖN TARKOITUS	39
6. KÄYTETYT LAITTEET JA REAGENSIT	39
7. ICP-OES MITTAUKSET	41
8. TULOSTEN KÄSITTELY	42
9. TYÖN SUORITUS	42
9.1 Adsorptiokokeet puhtailla muoveilla	43
9.2 Adsorptiokokeet jätemuoveilla	44
10. TULOKSET	46
10.1 Tulostusmuovit	46
10.2 Jätemuovit	51
11. YHTEENVETO	58
KIRJALLISUUSLUETTELO	61
LIITTEET	65

Käytetyt lyhenteet

AAS	Atomiabsorptio spektrometri
AFS	Atomifluoresenssi spektrometri
FT-NIR	Fourier muunnos lähi-infrapuna <i>Fourier transform near infrared</i>
HD-PE	Suurtiheys polyeteeni <i>High density polyethylene</i>
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometri <i>Inductively coupled plasma mass spectrometer</i>
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometri <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometer</i>
LD-PE	Pientiheys polyeteeni <i>Low density polyethylene</i>
LIBS	Laseravusteinen hajotusspektroskopia <i>Laser induced breakdown spectroscopy</i>
PET	Polyeteenitereftalaatti
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PVC	Polyvinyylikloridi

Kirjallinen osa

1. Johdanto

1940-luvulta lähtien polymeerimuovien valmistus, kulutus ja jätemäärä ovat kasvaneet merkittävästi, joten kiinteän muovin kierrättäminen on ollut tärkeä tutkimusaihe viime vuosikymmenien aikana.¹ Jätteen määrä on samanaikaisesti kasvanut ympäristössä ja kaatopaikoilla.² Muoviteollisuus on kehittynyt huomattavasti sen jälkeen, kun kehitettiin eri reittejä valmistaa polymeerejä petrokemikaaleista.³ Vuonna 1950 muoveja valmistettiin vain 1,5 miljoonaa tonnia vuodessa, kun taas vuonna 2018 valmistus maailmanlaajuisesti oli jo 359 miljoonaa tonnia.⁴

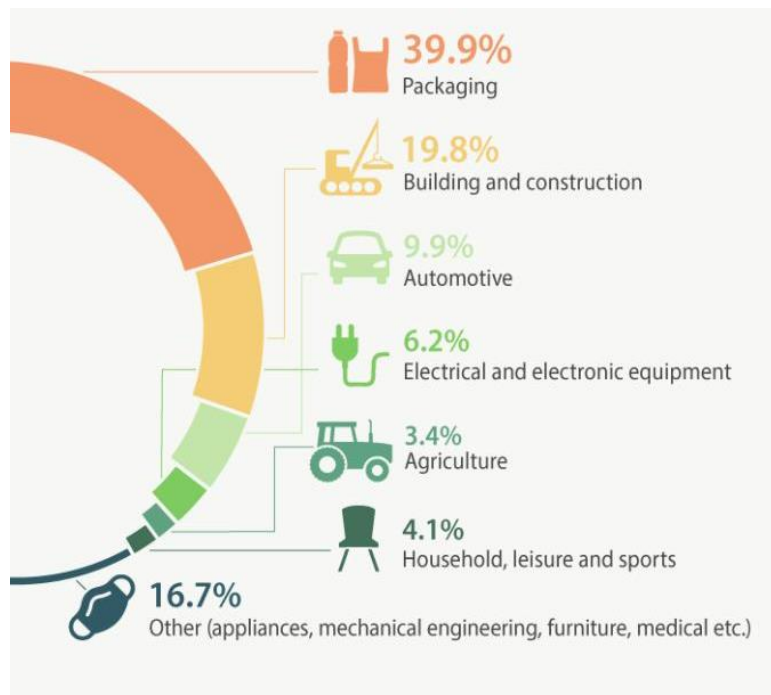
Miksi muovit nähdään niin suurena uhkana yhteiskunnalle? Yksi syy tähän löytyy niiden valmistusmateriaaleista. Suurin osa muoveista valmistetaan uusiutumattomista energialähteistä, kuten öljystä.² Muovien tuotanto fossiilisista polttoaineista kattaa 6 % koko maailman öljynkulutuksesta.⁵ Muovien valmistusprosessiin kuluu energiaa ja uusiutumattomia energialähteitä käytetään myös energiantuotannossa. Lisäksi suurin osa tuotteista, mitä valmistetaan, ovat kertakäyttöisiä tai hyvin lyhytikäisiä. Muovien käyttö ja tuotanto eivät siten edistä kestävästä kehitystä. Näiden lisäksi haasteena on muovien päätyminen luontoon ja kaatopaikoille.³

Muovien päätyminen ja kertyminen luontoon on jo itsessään ongelma, mutta mikromuovit pystyvät adsorboimaan monia eri myrkyllisiä aineita, kuten orgaanisia yhdisteitä, raskasmetalleja ja antibiootteja ympäristöstä ja kuljettamaan niitä esimerkiksi ravintoketjua pitkin.⁶ Raskasmetallit voivat päätyä ihmisiin ja kasveihin myös muita reittejä, kuten ilmasta, vedestä tai ihon kautta.⁷ Raskasmetallien sorptioon mikromuoveihin vaikuttavat muovin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet sekä ympäröivät olosuhteet, kuten pH.⁸ Suuret määrät raskasmetalleja vahingoittavat maaperää ja vesistöjä sekä ovat terveysuhka eläville organismeille ja ihmisille muun muassa ravintoketjun kautta. Vaikka muoveja on käytetty kohta jo vuosisata, vasta viime vuosina mikromuovien ja raskasmetallien vuorovaikutusta on alettu tutkimaan.⁶

2. Muovit

Muoveilla viitataan yleisesti synteettisiin polymeereihin ja nykyään muovit ovat yhteiskunnassamme kaikkialla läsnä jatkuvasti. Eurooppalainen kansalainen kuluttaa keskimäärin noin 50 kg vuodessa muoveja. Yhdysvalloissa muovinkulutus on vielä suurempi. Arkielämässämme muovit esiintyvät esimerkiksi kasseissa, säilytysastioissa, kasvihuoneissa, päällysteissä¹, vaatteissa, pakkauksissa, liikuntavälineissä, elektroniikassa ja lukuisissa muissa sovelluksissa.² Muovien ominaisuuksiin kuuluvat muun muassa keveys, kestävyys, muovattavuus ja edullisuus. Muovattavuus on tarjonnut keinon käyttää muoveja niin monissa eri tuotteissa, mistä johtuen muovien tuotanto on kasvanut huomattavasti viimeisen 60 vuoden aikana.³ Suuri kiinnostus muoveja kohtaan liittyy niiden monipuolisuuden materiaalina. Myös autoteollisuus on alkanut lisääntyvässä määrin käyttää muovia yrittäen saavuttaa kevyempiä ja tehokkaampia malleja.⁹

Euroopassa noin 40 % muovituotteista käytetään kertakäyttöisiin tuotteisiin, kuten pakkauksiin. Rakennusalaan muovia kuluu noin 20 % ja autoteollisuuteen noin 10 %. Jäljelle jäävä prosenttiosuus jakautuu maatalouden, sähkötekniikan, kodin käyttötavaroiden sekä muiden muovisovellusten kesken (kuva 1). Pakkausmuovi on siis suurin jätteen lähde.⁴



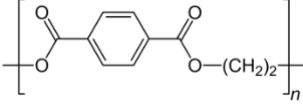
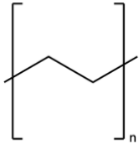
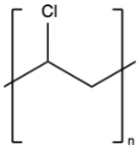
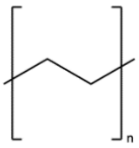
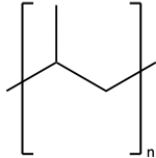
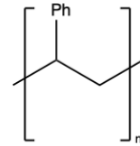
Kuva 1. Muovien tuotannon jakautuminen käyttökohteittain.⁴

2.1 Muovityypit

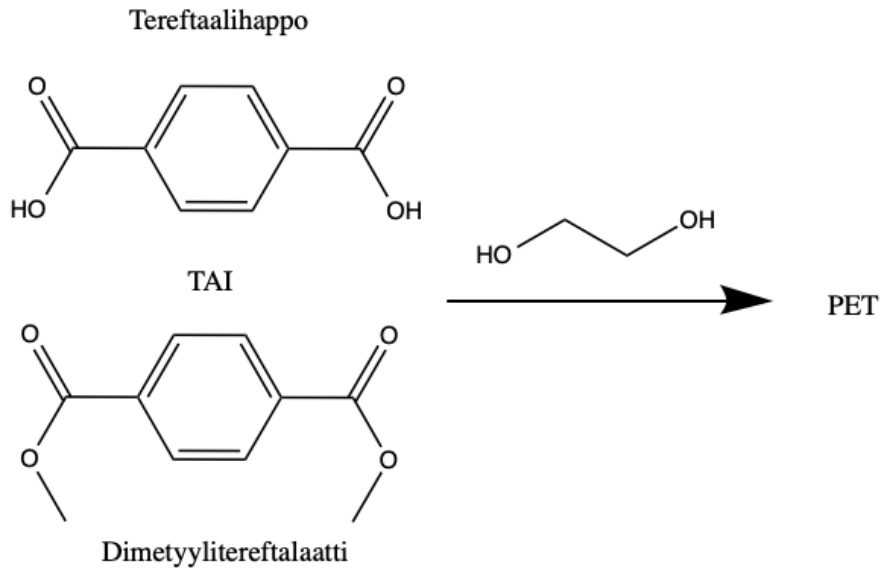
Muovit jaetaan kestopuoveihin ja kertamuoveihin polymeerin molekyyli­rakenteen mukaan. Kestomuovit sulavat ja venyvät lämmitettäessä ja jäähtyessään ne uudelleenjäähmettyvät.⁹ Kestomuoveja ovat muun muassa polyeteenitereftalaatti (PET), polyeteeni (PE) ja polypropeeni (PP) ja ne voidaan kierrättää mekaanisesti, kun taas kertamuoveja, kuten tyydyttymättömiä polyestereitä, ei voida.³ Kertamuovit eroavat kestopuoveista niin, että niitä ei voida uudelleen lämmittää, sillä ne hajoavat sulamisen sijaan. Tämä johtuu niiden kemiallisesta rakenteesta, sillä kertamuovien polymeerit ovat kovalenttisilla sidoksilla voimakkaasti ristosilloittuneita toisiinsa. Kertamuoveja ovat esimerkiksi fenolit (lämmönkestävät kahvat pannuissa, leivänpaahtimet, silitysraudat) ja epoksi­hartsit (sähkötekniikan eristys, liimat). Koska kertamuoveja ei voida kierrättää sulattamalla ja uudelleen muotoilemalla, niiden jatkokäsittely on haastavampaa ja ne täytyy erotella kestopuoveista kierrätystä varten. Myös kestopuovit täytyy erotella, sillä jos kaikki sekoitettaisiin keskenään kierrätyksessä, uusien tuotteiden ominaisuudet olisivat heikot. Tämä johtuu polymeerien erilaisista rakenteista.⁹

Muoviteollisuuden yhdistys (Society of the Plastic Industry) on luokitellut muovit kuuteen eri koodiluokkaan helpottaakseen polymeerien tunnistusta ja nopeuttaakseen kierrätysprosessia.² Taulukkoon 1 on koottu yleisimmät polymeerit ja niiden joitain käyttökohteita.

Taulukko 1. Eri polymeerimuovien koodit, rakenteet ja käyttökohteita²

Koodi ja lyhenne	Polymeeri	Rakenne	Käyttökohteita
1 PET	polyeteenitereftalaatti		Virvoitusjuoma- ja vesipullot, lääkepurkit, salaatinkastikepullot
2 HD-PE	suuritiheys polyeteeni		Saippuapullot, roskapussit
3 PVC	polyvinyylidikloridi		Kaapelit, putket
4 LD-PE	pienitiheys polyeteeni		Muovikassit, kalvot
5 PP	polypropeeni		Uudelleenkäytettävät säilytysrasiat, pullon korkit
6 PS	polystyreeni		Muoviaterimet, styroksi

PET on puolikiteinen kestumuovipolymeeri, joka tunnetaan sen kestävydestä. PET:iä voidaan syntetisoida polykondensaatioreaktiolla etyleeniglykolista ja tereftaalihaposta tai transesteröinti-reaktiolla dimetyylitereftalaatista ja etyleeniglykolista (kuva 2).²



Kuva 2. PET-muovin synteesi kahdella eri reitillä.

PE on kevyt ja kestävä kestopuovi ja sen käyttökohteita ovat esimerkiksi erilaiset filmit, putkilot, pakkaukset, muovipussit ja pullot. PE tehdään polymerisoimalla eteeniä (C_2H_4) katalyytin avulla. Koska PE ei sisällä funktionaalisia ryhmiä, se on inertti monille kemiallisille reaktioille. PE jaetaan eri tyyppihin tiheyden perusteella kuten suuritiheys polyeteeni (HD-PE), pienitiheys polyeteeni (LD-PE) sekä lineaarinen polyeteeni (LLD-PE). Eri tyyppejä käytetään erilaisiin käyttötarkoituksiin. Yleisimmät ovat kuitenkin HD-PE ja LD-PE. HD-PE:n ominaisuuksia ovat taipuvuus, läpikuultavuus ja kestävyys matalassa lämpötilassa. Polymeeri on lineaarimainen eikä siinä ole haaroja toisin kuin LD-PE:ssä ja LLD-PE:ssä, jotka ovat hyvinkin haaroittuneita polymeerejä. LD-PE on melko jäykkä ja sillä on sekä lyhyitä että pitkiä haaroja. LLD-PE eroaa LD-PE:stä siten, että se sisältää vain lyhyitä haaroja.²

PE voidaan kierrättää kemiallisesti käyttämällä joko termistä tai katalyyttistä pyrolyysiä. Termisessä pyrolyysissä muovia lämmitetään korkeassa lämpötilassa, jotta se saadaan hajotettua pienemmiksi orgaanisiksi molekyyleiksi. Katalyyttinen pyrolyysi voidaan toteuttaa matalammissa lämpötiloissa ja nopeammin, mikä parantaa kierrätysmenetelmän taloudellisuutta ja mahdollisesti myös selektiivisyyttä.²

PP muistuttaa polyeteeniä, mutta sisältää ylimääräisen metyyliryhmän sivuketjuna, mikä vaikuttaa sen ominaisuuksiin. PP on kevyttä, vahvaa ja kiteistä kestopuovia, jota käytetään muun muassa säilytysrasioina. PP voidaan syntetisoida propeenista katalyytin avulla. Metyyliryhmien konfi-

guraatio vaikuttaa polypropeenin kiteytyneisyyteen ja siten massan ominaisuuksiin. PP esiintyy usein osana sekajätettä ja siten vaikeuttaa sen kierrättämistä.² PP:n uudelleenlämmitys heikentää polymeeriä nopeammin kuin polyeteeniä, sillä tertiäärinen hiili on altis radikaaliketjun halkaisulle sekä valosta että hapesta johtuvalle hajoamiselle. PP:n tertiääristä kierrätystä on tutkittu viime aikoina. Esimerkiksi Guddeti *et al.*² saivat PP:n depolymerisoitua propeeniksi käyttämällä ICP-reaktoria.

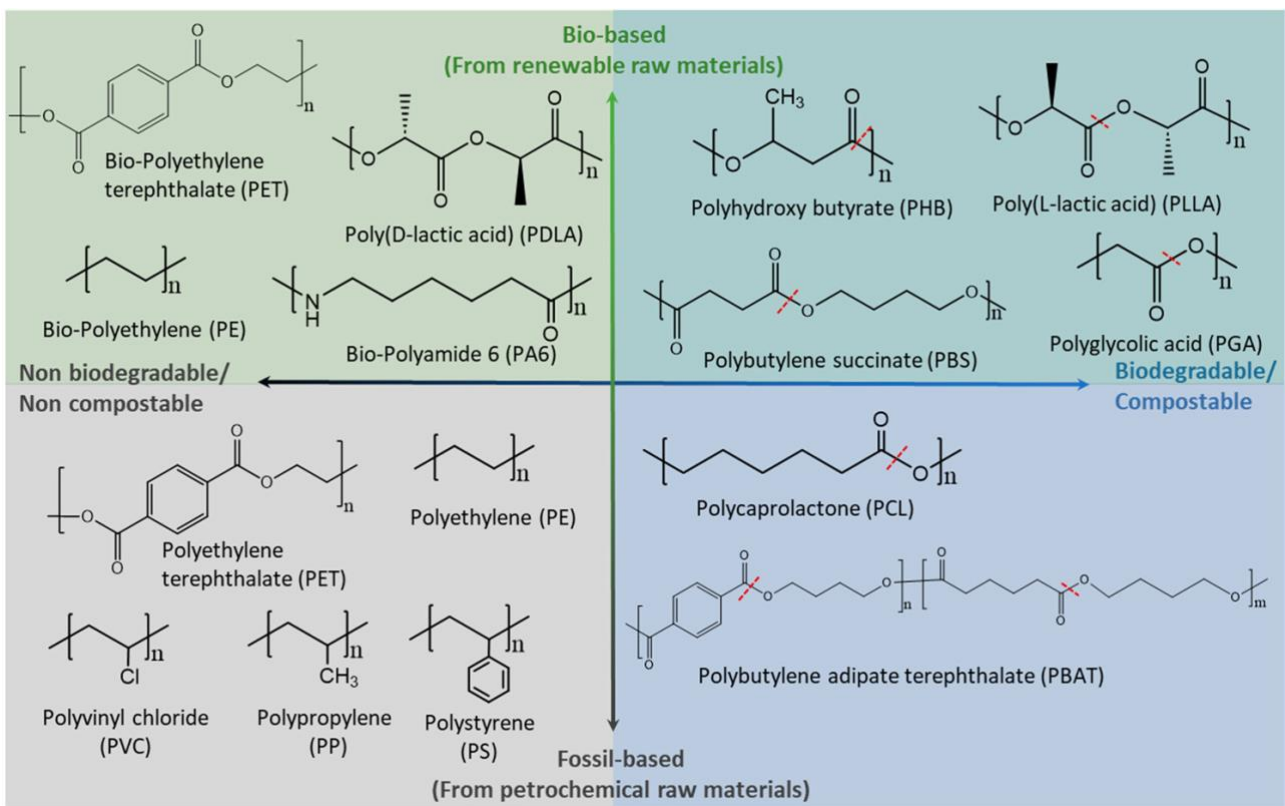
Polystyreeniä käytetään muun muassa rakennusalalla, vaahtona ja pakkauksissa. PS polymerisoidaan styreenista. Se ei ole yhtä stabiili kuin esimerkiksi polyeteeni, sillä tertiäärinen hiili kiinnittyneenä fenyyliiryhmään pienentää sen stabiilisuutta. Ekstruusion aikana PS:n termomekaaninen rappeutuminen tuottaa pieniä määriä keveitä hiilivetyjä kuten monomeerejä tai dimeerejä.¹⁰

Polyvinyylidikloridia käytetään esimerkiksi putkissa, kalvoissa ja elektroniikan eristyskaapeleissa. PVC on kolmanneksi eniten valmistettu synteettinen polymeeri PE:n ja PP:n jälkeen. PVC:ta on saatavilla joustavammassa sekä jäykemmässä muodossa. PVC:n stereokemia on ataktinen, mikä viittaa siihen, että kloorikeskukset ovat järjestäytyneet satunnaisesti polymeeriketjussa. Kuitenkin jonkin verran PVC:n substituenttien stereokemia vuorottelee sen polymeerirakenteessa, mikä edesauttaa muutaman prosentin verran kiteisyyttä, joka taas hyödyttää materiaalin ominaisuuksia. PVC:n ominaisuuksien kannalta kloorilla on suuri merkitys, sillä melkein kaikki sen erityisominaisuudet johtuvat kloorista ja se sisältää noin 57 % klooria sen massasta. PVC hajoaa melko helposti käsittelyssä, ja ekstruusiosta käytetyillä erilaisilla lisäaineilla, kuten lämmönvakaajilla on merkittävä vaikutus lopulliseen tuotteeseen. Vetykloridi on haitallinen sivutuote, mitä muodostuu PVC:n valmistuksessa ja sen päästöihin tulee kiinnittää huomiota.¹⁰

2.1.1 Biohajoavat muovit

Biohajoavat muovit on valmistettu kasvipohjaisista polymeereistä, kuten selluloosasta, ligniinistä ja tärkkelyksestä. Biomuovit voidaan hajottaa vedeksi, biomassaksi tai pieniksi kaasuiksi, kuten hiilidioksidiksi ja metaaniksi. Kompostoituvat muovit ovat biohajoavien muovien alaluokka, jotka hajoavat kompostointia vastaavissa olosuhteissa. Kaikki biohajoavat muovit hajoavat teollisuuden kompostointioloissa ja pienempi sivuosa hajoaa myös maaperässä ja kotikompostointioloissa. Vielä pienempi sivuosa pystyy hajoamaan myös vesistöissä. Biohajoava muovi -käsitettä käytetään helposti väärin ja sekaisin biopohjainen muovi tai maatuva muovi -käsitteiden kanssa.

Biopohjaiset polymeerit ovat valmistettu biologisesta aineesta, kuten sokerista, hedelmistä ja biomassasta. Kestomuoveista on valmistettu myös biopohjaisia vastineita siten, että niillä on samat ominaisuudet kuin öljypohjaisilla vastineillaan. Esimerkiksi HD-PE:tä on valmistettu bioetanolista. Biohajoava muovi taas on maatuva muovi, missä hajoamisen aiheuttaa luonnolliset mikro-organismit, kuten bakteerit, levät ja sienet. Muovin biohajoavuus riippuu polymeerin rakenteesta eikä niinkään raaka-aineista, joten biohajoavia muoveja voidaan tuottaa sekä öljypohjaisesti että biomassasta. Kompostoitavat muovit määritellään muoveiksi, jotka biohajoavat hallituissa olosuhteissa.¹¹ Kuvassa 3 on havainnollistettu muovien jako eri luokkiin sekä annettu muutamia esimerkkejä erityyppisistä muoveista.



Kuva 3. Muovien jako biopohjaisiin, biohajoaviin, fossiilipohjaisiin ja ei biohajoaviin muoveihin ja joitain esimerkkimuoveja. Kuvan kaikki muovit voidaan valmistaa joko kokonaan tai osittain sekä uusiutuvista että fossiilisista raaka-aineista.¹¹ Uudelleen julkaistu luvalla lähteestä A review of biodegradable plastics: chemistry, applications, properties and future research needs. Copyright 2023 American Chemical Society

Muovit biohajoavat monissa eri ympäristöissä, kuten kaatopaikoilla, vesistöissä, jäteveden käsittelylaitoksissa ja merissä. Muovien hajoaminen voidaan jakaa kahteen kategoriaan: biologinen hajoaminen (bioottinen) ja ei-biologinen hajoaminen (abiottinen). Abioottinen hajoaminen yleensä tapahtuu ennen biohajoamista luonnossa. Abioottiseen hajoamiseen kuuluu erilaisia prosesseja, kuten

hydrolyysi, terminen hajoaminen ja valosta johtuva hajoaminen. Nämä muuttavat muovia pienemmiksi partikkeleiksi, joilla on suurempi pinta-ala ja pienempi molekyyli­massa, jolloin mikrobi­nen toiminta on suotuisampaa. Esimerkiksi UV-valo tuottaa radikaaleja, jotka lisäävät polymeerien ketjujen katkeamista, mikä johtaa valohajoamiseen. Bioottinen hajoaminen puolestaan tapahtuu mikrobisen entsyymaattisen toiminnan kautta, missä muodostuu hiilidioksidia, metaania ja vettä aerobisissa tai anaerobisissa olosuhteissa. Bioottinen hajoaminen voidaan yleisesti jakaa viiteen vaiheeseen. Aluksi mikro-organismit tarttuvat kiinni polymeerin pintaan, jonka jälkeen ne vapauttavat entsyymejä, joiden tarkoitus on tehdä huokosia ja reikiä muovin pintaan. Kolmannessa vaiheessa entsyymit jatkavat kemiallisten sidosten pilkkomista, jolla polymeeri saadaan muutettua dimeereiksi ja monomeereiksi. Neljänneksi nämä pienemmät palaset siirtyvät mikro-organismeihin niiden solukalvojen kautta. Viidennessä vaiheessa pienet palaset mikro-organismeissa muutetaan energiaksi, solujen rakennusaineeksi ja lopputuotteiksi, kuten hiilidioksidiksi, metaaniksi ja vedeksi.

2.1.2 Mikromuovit

Mikromuovit ovat tunnettuja niiden laajasta levittäytymisestä vesistöihin, biohajoamattomuudesta sekä biologisista haitoista organismeille. Mikromuovit helposti kertyvät vesistöihin ja vuosittain niitä päätyy meriin ja jokiin noin 1,5–2,41 miljoona tonnia. Mikromuovit voidaan jakaa kokonsa perusteella suuriin mikromuoveihin (1–5 mm), pieniin mikromuoveihin (20 µm–1 mm) sekä nanomuoveihin (1–1000 nm). Mikromuoveja vapautuu ympäristöön esimerkiksi mikrohelminä kosmetiikan tuotteista, kotitalouksien synteettisistä kuiduista sekä isommista muoveista, jotka pilkkoutuvat mikromuoveiksi esimerkiksi UV-säteilyn tai hiekan hankaamana.¹² Mikro- ja nanomuoveilla on useita myrkyllisiä vaikutuksia, kuten myrkyllisyys kehitykselle, lisääntymiselle, aivoille, immuunijärjestelmälle, soluille ja kasveille. Mikro- ja nanomuovit häiritsevät redox-homeostaasia ja moduloivat geenien ilmentymistä.¹³

2.2 Muovien lisäaineet

Muovit sisältävät polymeerirakenteen lisäksi lisäaineita, joiden tarkoitus on vahvistaa ja parantaa muovien ominaisuuksia muuttamalla niiden fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Jokainen muovituote sisältää joitain lisäaineita, jotka määrittävät sen ominaisuuksia ja vaikuttavat tuotannon kustannuksiin. Lisäaineet voivat olla vain pienissä määrin (painoprosentti <1 %) tai yhtenä pääkomponenteista (painoprosentti >50 %) polymeerirakenteeseen upotettuna. Taulukkoon 2 on

listattu yleisimmät muovien lisäaineet ja niiden käyttötarkoitukset. Erään arvion mukaan satunnaisesti valittu muovituote sisältää noin 20 eri lisäainetta, mikä korostaa kemikaalien laajaa käyttöä.¹⁴ Polymeerin painosta 10-70 % on pehmittimiä, kuten ftalaatteja, 3-25 % palonestoaineita, alle 3 % stabilointiaineita ja alle 1 % biosideja, jotka tuovat antimikrobisia ominaisuuksia muoville. Muovien lisäaineita löytyy meristä ja sedimenteistä. Di(2-etyyliheksyyli)ftalaattia ja palonestoaineina käytettyjä polybrominoituja difenyyliestereitä löytyy eniten luonnosta.¹⁵

Lisäaineet saattavat huuhtoutua käytössä tai hävittämisessä, sillä ne ovat sitoutuneet vain heikosti polymeereihin. Ollessaan kiinni muoveissa tai niiden huuhtoutumisen jälkeen lisäaineet itsessään voivat hajota ja muodostaa uusia myrkyllisiä yhdisteitä ja siten voivat olla ympäristöriski. Esimerkiksi brominoituja palonestoaineita löytyy muun muassa leluista ja kodintarvikkeista.¹⁴ Polybrominoidut difenyyliesterit ovat olleet kiellettyjä Euroopan Unionissa vuodesta 2004 lähtien niiden myrkyllisyyden, kestävyden ja luontoon kertymisen vuoksi.¹⁵ Lisäksi erityisesti muovien epäpuhtaasta palamisesta vapautuu päästöjä, jotka sisältävät orgaanisia saasteita, pääosin dioksiineja, mutta myös happokaasuja ja saastunutta tuhkaa.¹⁴

Taulukko 2. Yleisimmät muovien lisäaineet⁹

Lisäaine	Käyttötarkoitus
Kalsiumkarbonaatti	Täyteaine
Pigmentit	Väri
Lasikuitu	Lisää vahvuutta ja jäykkyyttä
Palonestoaineet	Lisäävät tulenkestävyyttä
Lämmön stabilointiaineet	Lisäävät lämmönkestävyyttä
Valon stabilointiaineet	Lisäävät kestävyttä valolle
Pehmittimet	Vähentää viskositeettia
Vaahdotusaineet	Keveys ja jäykkyys

2.3 Muovien kierrätys

Kierrätyksen avulla voitaisiin vähentää öljyn käyttöä, hiilidioksidipäästöjä ja käsittelyä vaativan jätteen määrää. Kierrätyksen hyödyistä esimerkki on jo vuonna 2005 tehty elinkaariarviointi PET-pullojen valmistukselle. Elinkaariarvioinnin mukaan sataprosenttisesti kierrätetyn muovin käyttö verrattuna täysin uuden muovin käyttöön vähentäisi hiilidioksidipäästöjä noin 100 grammaa per

pullo, mikä pienentäisi päästöjä 27 %.³ Muovien kierrätys ja uudelleenkäyttö ovat siis tärkeitä niin ympäristö- kuin energianäkökulmasta.² Kierrätyksen ymmärtämiseksi täytyy kuitenkin ymmärtää minkälaisia eri materiaalit ovat ja miten ne käyttäytyvät.⁹ Muovin hävittämiseen kestävämmällä tavalla kannustavat ympäristösyiden lisäksi kasvavat kustannukset ja kaatopaikkatilan väheneminen. Muovien uudelleenkäytöllä on useita etuja: fossiilisten polttoaineiden tarve pienenee, energian ja yhdyskuntajätteen määrä vähenee sekä erilaisten kaasupäästöjen, kuten hiilidioksidin, typpioksidien ja rikkioksidien määrät vähenevät.¹

Tuotteita tulisi myös valmistaa ja suunnitella siten, että niitä voidaan käyttää uudelleen ja korjata, jotta vähemmän tavaraa päätyisi jätteeksi. Muoveja voidaan kierrätyksen lisäksi käyttää polttoaineena, tosin se ei varsinaisesti edistä ympäristönäkökulmaa, sillä uusia, neitseellisiä materiaaleja joudutaan käyttämään uusien tuotteiden valmistukseen. Muoveista kertyvää jätemäärää on mahdollista vähentää myös pakkauksia pienentämällä.³

Tehokkaan kierrätyksen toimimiseksi täytyy ottaa huomioon useita asioita. Kierrätykseen vaikuttavat muun muassa käytännön asiat, kuten keräys, erottelu ja esikäsittelyn määrä (mitä epäpuhtauksia, väriaineita tai jäännöksiä muovijäte sisältää) sekä teknisempänä asiana kemiallinen reaktiivisuus.² Tärkein kierrättämiseen vaikuttava asia on jätteen koostumus⁹, sillä eri muovien sekoitus on aina haastavampi kierrättää.¹⁶ Jos koostumus on tiedossa, mekaanista kierrätystä voidaan hyödyntää, mutta jos se ei ole mahdollista, kemiallinen kierrätys ja viimeisenä vaihtoehtona energian talteenotto ovat vaihtoehtoisia tapoja. Molemmilla tavoilla saadaan kuitenkin vähennettyä öljyn tarvetta uusien tuotteiden valmistuksessa.⁹ Toinen kierrättämisen tehokkuuteen vaikuttava asia on jätteen puhtaus eli tarvitaanko pesua ja puhdistusta.¹⁶

Jopa pienet määrät erilaatuista muovia jätevirrassa vaikeuttaa kierrättämistä. Esimerkiksi pieni määrä PVC:tä PET-jätteessä heikentää kierrätettyä PET-hartsia, sillä korkeassa lämpötilassa, mikä vaadittaisiin sulattamiseen ja uudelleenkäsittelyyn aiheuttaa vetykloridikaasun muodostumista. Käänteisesti, jos PET-muovia on joutunut PVC-jätevirtaan, muodostuu kiinteitä paakkuja, mikä pienentää kierrätetyn materiaalin arvoa. Tämän takia, jos uuteen polymeeriin lisätään kierrätettyä ainesta, se usein heikentää jotain uuden muovin ominaisuuksia, kuten väriä, kirkkautta tai vahvuutta.³

Kierrätys pyritään tekemään ensisijaisesti mekaanisesti tai kemiallisesti, mutta jos kumpikaan ei ole mahdollista, energian talteenotto on seuraava vaihtoehto. Kaatopaikan täyttäminen on huonoin optio. Kaatopaikoille päätyneen muovijätteen määrä vaihtelee valtiottain. Esimerkiksi Ruotsissa alle 10 %

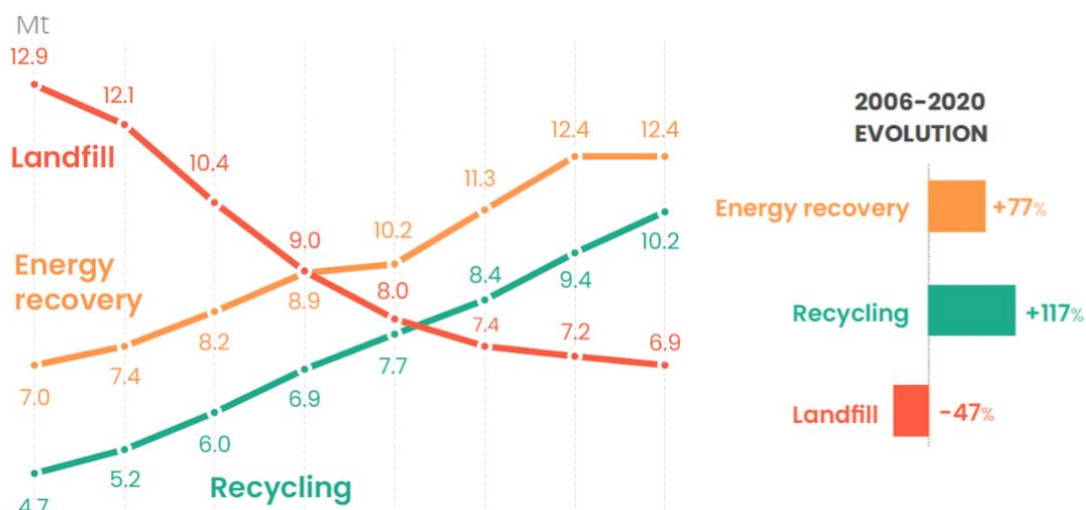
muovijätteestä päätyy kaatopaikalle, kun taas Espanjassa luku on yli 50 %.¹⁶ Monissa maissa kaatopaikoilla on tilanpuute ja ympäristöhaittoja seuraa joka tapauksessa, esimerkiksi maaperän ja pohjavesien saastuminen. Kestävyyden näkökulmasta kaatopaikkojen haittapuoli on myös se, että muovien valmistukseen käytetyistä raaka-aineista mitään ei saada kerättyä. Raaka-aineiden kiertokulku on lineaarinen eikä syklinen niin kuin kiertotaloudessa tavoitellaan.³

Tällä hetkellä mekaaninen kierrätys on yleisintä, mutta sitäkin rajoittaa esikäsittely ja muovien hajoaminen prosessin aikana. Kemiaallinen kierrätys on vaihtoehtoinen tapa kierrättää muovijätettä. Jos se saadaan toimimaan tehokkaasti, sillä saataisiin raaka-ainetta moniin eri käyttökohteisiin, kuten polttoaineisiin ja sillä voitaisiin korvata petrokemikaaleja.² Teollisuudesta syntyvä muovijäte on helpompi kierrättää verrattuna kotitalouksista tulevaan jätteeseen, sillä se on usein puhdasta ja koostuu vain yhden tyypin polymeereistä. Kotitalouksista tuleva jäte sisältää usein monia eri muovilajeja, ja ne mahdollisesti sisältävät ruuanjämiiä tai muuta likaa.¹⁶

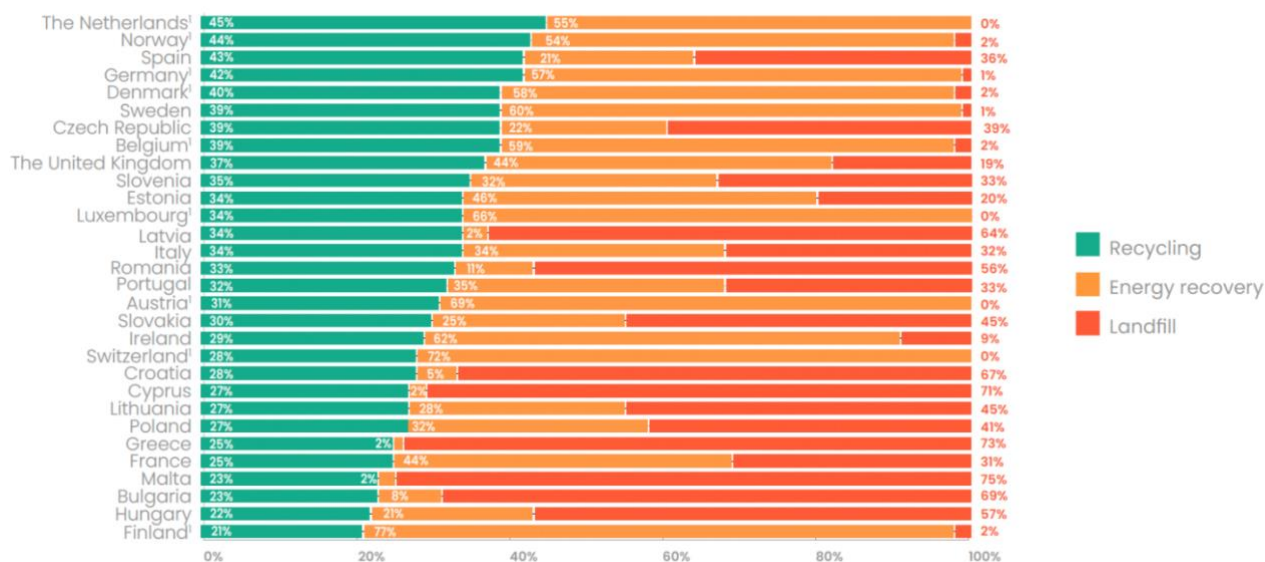
Eri maiden ja maanosien välillä on eroja, kuinka paljon jätettä kierrätetään. Esimerkiksi vuonna 2015 Yhdysvalloissa yhdyskuntajätettä syntyi noin 262 Mt, josta 13 % (34,5 Mt) koostui oletettavasti kierrätettävästä muovijätteestä. Tästä kolmestatoista prosentista vain yhdeksän prosenttia kierrätettiin. Kokonaisprosenttiosuudesta 16 % poltettiin ja loput 75 % päätyi kaatopaikalle.² Jokaista tonnia kierrätettyä muovijätettä kohtaan säästetään noin 1113 litraa öljyä, joten on selvää, että tehokkailla kierrätysmenetelmillä voisi olla erittäin suuria vaikutuksia. Yhdysvalloissa voitaisiin vuosittain säästää noin 40 miljardia litraa öljyä, jos kaikki muovijäte kierrätettäisiin. Toki kaikkia muovityyppejä ei ole yhtä helppo kierrättää. Esimerkiksi PET voitiin kierrättää vuonna 2015 18 %:sti, kun taas HD-PE noin 10 %:sti ja PP alle 1 %:sti.²

Euroopassa kotitalouksista tulevan muovijätteen käsittely on kehittynyt kestävämmän kehityksen suuntaan vuosien 2006–2020 välillä (kuva 4). Muovijätteen kierrätys on kasvanut 117 %, energian talteenotto 77 % ja kaatopaikalle päätyvän jätteen määrä on laskenut 47 %. Euroopassa yleisesti kierrätysprosentit ovat hyviä (kuva 5), mutta kaatopaikkajätteen osuus on yhä melko suuri monessa maassa esimerkiksi Bulgariassa, Maltalla ja Kreikassa. Monet maat ovat onnistuneet laskemaan kaatopaikkajätteen määrän lähes nollaan prosenttiin, kuten Hollanti, Norja, Saksa ja Suomi. Hollannissa muovia kierrätetään kaikista eniten ja kokonaisprosenttiosuudesta sitä päätyy vähiten kaatopaikalle.¹⁷

Suomessa suurin osa muovijätteestä (77 %) poltetaan.⁹ Polttamisen höytnä on muovin sisältämän energian käyttöönotto ja haittapuoli taas, että haitallisia yhdisteitä saattaa vapautua ilmakehään. Esimerkiksi PVC ja halogenoidut additiivit muoveissa lisäävät riskiä dioksiinien, polyklorinoitujen bifenyyliden ja furaanien pääsemisestä ympäristöön. Tästä syystä muovien kierrätys on suositeltavampi tapa käsitellä jätettä.³



Kuva 4. Kotitalous-muovijätteen käsittelyn kehittyminen Euroopassa vuosien 2006-2020 välisenä aikana.¹⁷



Kuva 5. Muovijätteen käsittely eri maissa.¹⁷

Suomessa kierrätetään melkein kaikkia muovityyppejä eli PET, HD-PE, LD-PE, PP ja PS. Ainoastaan PVC:tä ei tulisi laittaa muovinkierrätykseen. Eniten muovipakkauksista kierrätetään pantillisia juomapakkauksia (PET), joiden kierrätysaste on yli 90 %.¹⁸ Kotitalouksista tulevan muovijätteen kierrätyksessä on useampi vaihe, kuten keräys, erottelu, puhdistus, partikkelikoon pienentäminen ja jatkoerottelu. Erilaisten muovien erottelu tapahtuu sekä mekaanisesti että manuaalisesti. Automatisoidussa erottelussa usein hyödynnetään FT-NIR-spektroskopiaa (*fourier transform near infrared*), jossa laite tunnistaa tietyn tyyppiset polymeerit ja erottelee lisäksi värilliset ja kirkkaat muovit. Erottelua voidaan tehostaa käyttämällä useita detektoreita peräkkäin. PVC-muovit ovat lisäksi tunnistettavissa röntgenin avulla, sillä se tunnistaa suuren klooripitoisuuden. Jäykät muovit jauhetaan hiutaleiksi ja puhdistetaan ruoan tähteistä ja lisäaineista. Vettä kuluu melko vähän ja uudet teknologiat puhdistavat muoveja esimerkiksi kitkan avulla.³

Muovien kierrätys voidaan jakaa neljään kategoriaan: primäärinen, sekundäärinen, tertiäärinen ja kvaternäärinen.¹⁻³ Primäärisellä kierrätyksellä tarkoitetaan muovien mekaanista uudelleenkäsittelyä uudeksi tuotteeksi, jolla on samankaltaiset ominaisuudet. Sekundäärinen tarkoittaa mekaanista uudelleenkäsittelyä uudeksi tuotteeksi, joka vaatii vähemmän ominaisuuksia. Tertiäärinen kierrätys tarkoittaa kemiallisten rakenneosien talteenottoa. Kvaternäärisellä kierrätyksellä tarkoitetaan energian talteenottoa.³

2.3.1 Mekaaninen kierrätys

Tunnetuin kierrätystapa on mekaaninen kierrätys, joka sisältää sekä primäärisen että sekundäärisen kierrätyksen.⁹ Monet arkielämän käyttötavarat ovat kierrätetty mekaanisesti, kuten kauppakassit, rännit ja putket.¹ Vuonna 2004 Euroopassa kierrätettiin mekaanisesti 17,8 % muovijätteestä.⁹ Mekaaninen kierrätys on toimiva keino kiinteän muovijätteen keräämiselle, erityisesti jäykille muoveille ja vaahtomuoveille.¹

Mekaaninen kierrätys viittaa kiinteän muovijätteen uudelleenkäyttöön muovituotteiden valmistuksessa mekaanisin keinoin.¹ Mekaaniseen kierrätykseen kuuluvat tyypillisesti keräys, lajittelu, murskaaminen¹⁶, muovin pilkkominen pienemmäksi, jämien ja epäpuhtauksien pois pesu, etikettien tai liiman poisto ja kuivaus.¹ Kaikkia vaiheita ei välttämättä tarvita tai osa vaiheista pitää toistaa useampaan kertaan riippuen jättemateriaalista. Erottelu ja lajittelu perustuvat muotoon,

tiheyteen, väriin, kokoon tai kemialliseen koostumukseen. Pesun avulla poistetaan orgaanisia jäämiä tai epäpuhtauksia. Murskaamisella muovi saadaan pieneksi jauheeksi tai hiutaleiksi.¹⁶

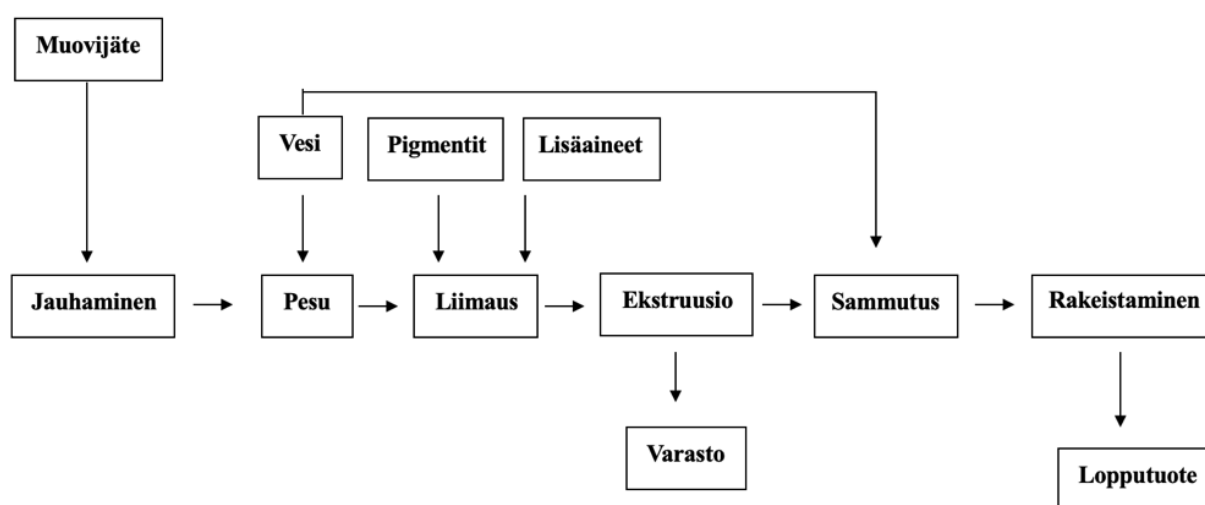
Eri muovityypit erotellaan koodien mukaan. Erottelussa käytetään erilaisia tekniikoita. Muovien kierrätyksessä voidaan käyttää tiheyteen perustuvaa erottelua, joka toimii polyolefiineille, sillä ne jäävät kellumaan veden pinnalle. Tämä ei ole kuitenkaan yleisesti toimivaa, sillä useimmat muovit ovat tiheydeltään hyvin lähellä toisiaan. Esimerkiksi HD-PE:n tiheys on $0,941 \text{ g cm}^{-3}$ ja PP:n tiheys on $0,96 \text{ g cm}^{-3}$.¹ Myöskään PVC:tä ja PET:iä ei voida erotella tiheyden perusteella, sillä niiden molempien tiheys on $1,40 \text{ g cm}^{-3}$. Niiden erotteluun voidaan käyttää röntgenfluoresenssia, joka havaitsee PVC:n klooripitoisuuden ja pystyy siten erottamaan PET:n ja PVC:n.⁹ Mekaaninen kierrätys sisältää useita vaiheita ja koska prosessi on hintava ja energiaa vaativa, vaiheiden määrää ja kestoa yritetään saada niin pieneksi kuin mahdollista.¹

Errotelussa käytetään paljon FT-NIR-teknologiaa. Huonoja puolia FT-NIR:ssä on väärin tulosten antaminen, jotka voivat aiheutua siitä, kun sensori havaitsee vain etiketin eikä itse pulloa, muovit ovat sisäkkäin tai valo heijastuu liian vuoksi. Jos tuote koostuu useammasta polymeeristä, laite havaitsee vain sen mikä sattuu olemaan detektoriin päin. Lisäksi FT-NIR ei voi tunnistaa tummia tai mustia tuotteita.¹⁶

Primäärinen kierrätys soveltuu vain melko puhtaalle muovijätteelle, mikä vähentää sen houkuttelevuutta kierrätystapana.¹ Primääristä kierrätystä kutsutaan myös suljetun kierron kierrätykseksi, millä viitataan siihen, että kierrätysmuovista valmistetaan samanlainen tuote, mikä se alun perin oli. Uuden tuotteen valmistuksessa voidaan käyttää täysin kierrätysmuovia tai korvata osittain uusi materiaali kierrätetyllä. Monet PET-pakkaukset käsitellään näin.¹⁶

Sekundäärisessä kierrätyksessä, jota kutsutaan myös avoimen ketjun kierrätykseksi, kierrätetty muovi käytetään eri tarkoitukseen, mitä se alun perin oli. Esimerkiksi tekstiilikuituja voidaan valmistaa PET-pulloista¹⁶ tai vanhoista renkaista voidaan jauhaa murua ja sitä voidaan käyttää muovilattioissa lisäaineena² tai urheilukentillä¹⁹. Sekundaarista kierrätystä voidaan tehdä vain yhden polymeerin muoveille, kuten PE, PP ja PS. Jos muovi on monimutkainen ja kontaminoitunut, sen mekaaninen kierrättäminen vaikeutuu. Muovin erottelu, pesu ja valmistelu ovat tärkeitä vaiheita, jotta saadaan tuotettua laadukasta, puhdasta, kirkasta ja tasakoosteista lopputuotetta.¹

Kuvassa 6 on esitetty yksi yleinen muovijätteen mekaaninen käsittelymenetelmä. Aluksi muovi jauhetaan tai leikataan partikkelikoon pienentämiseksi jatkokäsittelyä varten. Seuraavaksi niistä erotellaan syklonissa epäpuhtaudet, kuten paperi ja pöly. Kelluttamalla, tietyn tyyppiset muovihiutaleet voidaan erotella tiheyden perusteella. Yksittäiset, erotellut polymeerit jauhetaan, jonka jälkeen ne pestään ja kuivataan. Jos muovit sisältävät esimerkiksi liimaa, kemiallista pesua voidaan käyttää. Liimausvaiheessa (agglutination) materiaali kootaan ja kerätään talteen säilytykseen pigmenttien ja lisäaineiden lisäämisen jälkeen tai laitetaan eteenpäin lisäkäsittelyyn. Ekstruusiossa muovi pursotetaan säikeiksi ja pelletoidaan, jotta saadaan yhden polymeerin muovia. Sammutusvaiheessa muovi jäädytetään vedellä raemaiseksi ja myydään lopputuotteena.¹



Kuva 6. Yleinen reitti mekaaniselle kierrätykselle.^{1, suomennettu}

Primäärinen ja sekundäärinen kierrätyksen suurimmat haasteet liittyvät stabiilisuuteen, sillä polymeerin jatkuva muovaaminen heikentää sen mekaanisia ominaisuuksia. Esimerkiksi uutta PET-muovia voidaan venyttää 42 % ennen kuin se katkeaa, kun taas viidennettä kertaa käytettävä kierrätetty PET venyy vain 0,7 %. Tästä syystä PET:n kierrätykselle houkuttavampi vaihtoehto on tertiäärinen eli kemiallinen kierrätys.² Polymeerireaktiot, kuten polymerisaatio, polykondensaatio ja polymeeriadditio ovat teoriassa reversiibeileitä, joten lämpö tai energian tuonti voivat aiheuttaa valohapetusta ja/tai mekaanista jännitettä.¹ Muoveissa tapahtuu kulumista sekä uudelleen käsittelyssä että tuotteen elämänkaaren aikana. Uudelleen käsittelyssä hajoamista aiheuttavat eniten lämpö ja mekaaninen käsittely, kun taas kuluttajan käytössä hajoamista aiheuttaa esimerkiksi happi, valoaltistus sekä kosteus.¹⁶ Mekaanista kierrätystä vaikeuttavat myös erilaiset pinnoitteet ja maalit, mitä tuotteissa on. Lisäksi kierrätettyjen tuotteiden markkinat ovat rajattuja ja hinnat vaihtelevia.¹⁶

Teollisuudessa yritykset voivat kierrättää osittain oman muovijätteensä ja siten vähentää jätemäärää, mutta myös lisätä tuotantoa.⁹ Teollisuuden muovijätteet sopivat hyvin raaka-aineeksi mekaaniseen kierrätykseen, sillä ne ovat yleensä melko puhtaita, helppo erotella ja niitä saadaan suuria määriä.¹ Kuluttajan aiheuttama muovijäte on jopa viisinkertainen teollisuuteen nähden, joten myös kotitalouksien muovien kierrättämiseen ja uudelleenkäyttämiseen pitää kiinnittää huomiota.³ Muovien kierrätys helpottuisi huomattavasti, jos esimerkiksi kotitalouksista tuleva muovijäte olisi vain yhtä muovityyppiä sisältävää, mutta se koostuu monista erilaisista muovituotteista, kuten pulloista, roskapusseista, pakkauksista, muovikansista ja -rasioista. Sekoittumisen lisäksi, niissä on epäpuhtauksia, kuten ruuanjämää, liimoja ja etikettejä.⁹

2.3.2 Kemiallinen kierrätys

Kemiallinen eli tertiäärinen kierrätys tarkoittaa muovimateriaalin muuttamista pienemmiksi molekyyleiksi, usein kaasu- tai nestemuotoon, joita voidaan käyttää raaka-aineena uusien petrokemikaalien ja muovien valmistuksessa. Kemiallisessa kierrätyksessä polymeerin kemiallinen rakenne muuttuu.¹ Esimerkiksi PET voidaan hajottaa pyrolyysillä sen monomeereiksi, vaikkakin todellisuudessa tätä harvoin käytetään, sillä prosessissa muodostuu muita nesteitä ja kaasuja sivutuotteina, tehokkuus vähenee ja kalliita erotteluvaiheita tarvitaan.² Kemialliseen kierrätykseen kuuluu lukuisia prosesseja, kuten pyrolyysi, kaasutus, hydraus ja katalyyttinen krakkaus.^{1,9} Tertiäärisen kierrätyksen suurin hyöty on käsitellä heterogeenisiä ja epäpuhtauksia sisältäviä polymeerejä vähemmällä esikäsittelyllä.¹

Kemiallisella kierrätyksellä on potentiaalia toimia myös sekamuovijätteen kierrättämisessä. Kierrätyksen avulla voidaan vähentää fossiilisten polttoaineiden tarvetta ja siten säästää ympäristöä.¹⁶ Verrattuna pelkästään polymeerien polttamiseen, kemiallisen kierrätyksen menetelmillä on huomattavia etuja. Kemialliset kierrätysmenetelmät ovat ympäristöystävällisempiä keinoja ja päästöjen määrä saadaan huomattavasti vähäisemmäksi. Tiheyden pienentyminen mahdollistaa jatkokuljetuksen ja käsittelykustannusten vähenemistä, energiatiheys kasvaa sekä materiaalin muuttaminen öljyksi johtaa korkeampaan kokonaishyötysuhteeseen verrattuna tavalliseen polttoon.⁹

Viime aikoina on tutkittu muovijätteen kemiallista kierrättämistä erilaisiksi öljyfraktioiksi. Tässä voidaan käyttää esimerkiksi polyeteenitereftalaattia ja joitain polyamideja kuten Nylon 66, sillä ne voidaan tehokkaasti depolymerisoida. Polyeteeniä tutkitaan mahdollisena raaka-ainelähteenä

bensiinille.¹ Kemiaalista kierrätystä käytetään erityistä kondensointireaktiopolymeereille, kuten PET ja Nylon, sillä prosessi on käänteinen niiden synteeseille.⁹ Depolymerisoinnilla PET voidaan hajottaa takaisin sen monomeereiksi, tereftaalihapoksi, dimetyylitereftalaatiksi, bis(hydroksyylieteeni)-tereftalaatiksi ja etyleeniglykoliksi.¹⁶

2.3.2.1. Pyrolyysi

Pyrolyysi tarkoittaa polymeerien termistä krakkausta inertissä ilmakehässä. Pyrolyysillä tuotetut tuotteet voivat olla kaasuja, nesteitä tai kiinteitä.¹⁶ Pyrolyysin avulla voidaan tuottaa puhtaita, energiapitoisia kaasuja erilaisista biomass- ja jätevirroista, joita voidaan käyttää polttoaineena. Riippuen jättemateriaalista, tällaisen kaasun energiapitoisuusarvo on tyypillisesti 22–30 MJ m⁻³.¹ Lisäksi pyrolyysillä on mahdollista nesteyttää muoviva dieseleiksi.³

Pyrolyysi tehdään noin 500 °C:ssa 1–2 atm paineessa ilman happea. Korkea lämpötila auttaa pilkkomaan polymeerit pienemmiksi molekyyleiksi.¹⁶ On olemassa monia erilaisia toimivia pyrolyysiprosesseja, joissa vaihtelevat esimerkiksi muovijätetyyppi ja lämpötila. Esimerkiksi saksalainen yritys BASF hyödyntää pyrolyysiä niin, että aluksi kiinteä muovijäte jauhetaan ja erotellaan metalleista ja kasautuneista aineista. Monen sulatus- ja pelkistysvaiheen kautta tavoitteena on muuttaa kotitalouksien muovijäte petrokemikaaleiksi. Toinen esimerkki on tanskalaisen NKT:n tutkimuskeskuksen pyrolyysiprosessi, joka soveltuu erityisesti PVC kaapelijätteen käsittelyyn. Siinä aluksi erotellaan kevyet muovit (PP, PE jne.) ja muut materiaalit (puu, hiekka, rauta, kupari) toisistaan. Jäte syötetään sen jälkeen reaktorille matalassa paineessa (2–3 bar) ja lämpötilassa 375 °C.¹

Pyrolyysin hyötyjä ovat muun muassa hiiltyneen aineen käyttö polttoaineena tai raaka-aineena muissa petrokemiallisissa prosesseissa sekä savukaasun käsittelyn helppous, sillä sitä ei tarvitse puhdistaa, koska tuotettu savukaasu on enimmäkseen käsitelty ennen käyttöä. Pyrolyysi ottaa kuormitusta pois kaatopaikoilta ja vähentää kasvihuonekaasuja sekä hiilidioksidipäästöjä ja tuottaa energiapitoista polttoainetta myyntiin, jota voidaan käyttää lämmön ja energian tuottamiseen.¹

Pyrolyysissa on myös omat haasteensa, joita ovat esimerkiksi syntyneen hiiltyneen aineen käsittely, lopullisen polttoaineen käsittely, jos halutaan tietynlaisia tuotteita sekä vähäinen tieto reaktiopoluista.¹ Prosessin keskeisin haaste on tapahtuvien kemiallisten reaktioiden monimutkaisuus.

Jotkut polymeerit fragmentoituvat satunnaisesti ja osa suoraan monomeereiksi. Lisäksi haasteena on PVC:n läsnäolo jätteessä. Prosessissa muodostuu vetykloridihappoa, mikä täytyy poistaa. Jos öljyssä tai vahassa on hiemankin halogeeneja, niitä ei voida käyttää polttoaineena tai petrokemiallisena raaka-aineena.¹⁶ Yleisesti ottaen pyrolyysin käyttö on taloudellisesti mielekäästä vain, jos se pystytään toteuttamaan suuressa mittaluokassa, vaikka se onkin yksinkertainen teknologia.¹⁶

2.3.2.2 Kaasutus

Kaasutus on osittaista palamista, missä öljyä poltetaan tarkoituksella rajoitetussa happimäärässä. Kaasutus tehdään yleensä 800–1600 celsiusasteessa.⁹ Melkein mikä vaan syöte voidaan muuttaa kaasuseokseksi, joka sisältää hiilidioksidia, hiilimonoksidia, vetyä, metaania ja muita kevyitä hiilivetyjä.¹⁶ Prosessiin tarvitaan hapetin, joka on usein höyryn ja hapen seos tai pelkkä ilma. Ilman käyttö on edullisin ja yksinkertaisin vaihtoehto, mutta siinäkin on muutamia haittapuolia. Kaasutuksessa täytyy käyttää suurempaa kaasun virtausnopeutta, mikä johtaa pienempään tehoon ja vaikeampaan erotteluun, mikä taas negatiivisesti vaikuttaa kokonaiskustannuksiin. Lisäksi ympäristönäkökulman kannalta haitallisia typen oksideja vapautuu suuri määrä. Kaasutuksessa tapahtuva prosessi on endoterminen.¹⁶ Prosessissa syntyy huomattava määrä hiiltynyttä ainesta, joka täytyy käsitellä tai polttaa. Inertti typpikaasu ilmassa on myös varjopuoli, sillä se aiheuttaa tuotetun polttoaineen energiapitoisuuden pienentymistä.¹

Kaasutusprosessissa voidaan esimerkiksi erityyppisiä jätevirtoja kuivata ja esikäsitellä, jonka jälkeen kaasutus tehdään 700–900 °C:ssa ja tuotteena saadaan hyvin energiapitoista kaasua. Muodostunut hiiltynyt aine voidaan hyödyntää höyryn saamiseen palamisen avulla höyrykattilassa, kun taas kaasu sammutetaan ja puhdistetaan ennen käyttöä. Sitä voidaan hyödyntää kaasumoottoreissa tai turbiineissa.¹ Vaikka monia eri prosesseja on kehitetty, ne eivät välttämättä ole tarpeeksi tyydyttäviä yleiseen käyttöön.¹⁶

Vaikka pyrolyysiä ja kaasutusta käytetään laajasti teollisuudessa, kehittämällä näitä prosesseja pystyttäisiin tavoittelemaan tiettyjä tuotteita tarkemmin. Optimointi voidaan saavuttaa suunnittelemalla lopputuoteyksiköitä niin, että huomioidaan käytetyt raaka-aineet, kysyntä ja ylipäättään prosessin suorituskyky.¹ Näiden menetelmien haittapuolina ovat lisäksi monien haitallisten ja/tai myrkyllisten tuotteiden vapautuminen, kuten vetysyanidin, vetykloridin ja hiilimonoksidin. Erityisen paljon haittaa aiheuttaa vetykloridi, joka on haitallinen tuotteena, sillä esimerkiksi öljy, joka

sisältää klooria aiheuttaa korroosiota ja vapauttaa ympäristölle haitallisia toksiineja. Perinteiselle pyrolyysille vaihtoehto on katalyyttinen krakkaus, jossa kloorattuja hiilivetyjä ei pääse muodostumaan. Sen muita etuja ovat reaktiolämpötilan alentaminen ja selektiivisyyden parantaminen.¹⁶

2.3.2.3 Hydraus

Hydraus toimii periaatteessa pyrolyysin tavoin, mutta runsaassa vety- tai hiilimonoksidiympäristössä. Hydrauksessa molekyylit krakataan ja kyllästetään vedyllä, jolloin muodostuu tyydyttyneitä nesteitä ja kaasumaisia hiilivetyjä. Tällä tavalla valmistettu synteettinen raakaöljy on hyvin laadukasta. Vedyn paine on tärkeää pitää riittävänä, jottei uudelleenpolymerisaatiota tai ei-haluttuja tuotteita muodostu.⁹

Kiinteän muovijätteen kierrätyksessä hydrausta käytetään pääasiassa Veba-prosessissa, joka perustuu kivihiilen nesteyttämisteknologiaan, jossa kivihiili saadaan muutettua nafta- ja kaasuöljyksi. Kiinteän muovijätteen käsittelyssä depolymerisaatio ja kloorin poisto (paljon PVC:tä sisältävän jätteen tapauksessa) tapahtuu 350–400 celsiusasteessa, jotta kasautuneet muovijätteet saadaan hajotettua. Prosessissa saatavat tuotteet sisältävät tiivistynyttä materiaalia, jossa klooripitoisuus on vähentynyt, joka sitten käsitellään vetykloridin poistamiseksi. Depolymerisoinnissa tulee huomioida useita vaatimuksia, kuten partikkelikoko, massan tiheys, PVC-pitoisuus, inertit aineet sekä metalli- ja muovisisältö.¹

2.3.3 Energian talteenotto

Kvaternäärisellä kierrätyksellä eli energian talteenotolla viitataan jätteen polttamiseen, jolla saadaan tuotettua energiaa lämmön, höyryn tai sähkön muodossa. Energian talteenotto nähdäänärkevänä keinona kierrätyksen suhteen silloin, kun muut vaihtoehdot eivät ole mahdollisia.² Muovit sisältävät paljon energiaa, varsinkin jos ne ovat tehty raakaöljystä. Eri muoveilla on omat energia-arvot.⁹ Esimerkiksi polyeteenin energia-arvo on 43,3–46,6 MJ/kg, polystyreenin energia-arvo on 41,90 MJ/kg ja raakaöljyn 42,3 MJ/kg.¹ Verrattuna esimerkiksi biojätteeseen, jonka energia-arvo on 3 MJ/kg, muoveilla se on varsin korkea.⁹

Muovijätteen polttamisen yhteydessä ilmakehään vapautuu haitallisia kaasuja ja syntyy myrkyllisiä jäänteitä, mikä johtaa ongelmajätteen käsittelyyn.² Vapautuvia kaasuja ovat muun muassa

hiilidioksidi sekä typen ja rikin oksidit. Lisäksi muodostuu haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOCs), savua, pienhiukkasiin sitoutuneita raskasmetalleja, polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä (PAHs), polykloorattuja dibentsofuraaneja (PCDFs) ja dioksiineja. Synteettisten polymeerien, kuten PVC:n, PET:n ja PE:n, polttamisessa ilmaan vapautuu karsinogeenisiä aineita, kuten PAH-yhdisteitä.¹

3. Raskasmetallit

Jaksollinen järjestelmä sisältää useita raskasmetalleja, joilla tarkoitetaan alkuaineita, joiden tiheys ja atomipaino on suuri.²⁰ Raskasmetalleihin kuuluu erilaisia alkuaineita, joiden toiminta ja kemialliset ominaisuudet vaihtelevat. Niiden piirteisiin kuuluu, että ne ovat usein haitallisia ja säilyvät ympäristössä pitkän aikaa. Raskasmetallien määrittelyyn on erilaisia tapoja, mutta pääasiassa raskasmetalleiksi luokitellaan siirtymämetalleja, joiden ominaispaino on suurempi kuin 5 g cm^{-3} .⁷ Raskasmetallit voidaan jakaa eläville organismeille tarpeellisiin metalleihin (mm. Mo, Mn, Cu, Fe, Zn, Co), joita tarvitaan kehossa tapahtumiin kemiallisiin ja biokemiallisiin prosesseihin, ja ns. tarpeettomiin, jotka ennemminkin aiheuttavat terveysriskejä ihmisille ja ympäristölle (mm. Cd, Ni, As, Hg, Pb, Bi, Sb).^{7,21}

Raskasmetallit ovat hyödyllisiä pienissä määrin ja osa hyvinkin tarpeellisia. Esimerkiksi rautaa tarvitaan hemoglobiinin muodostumisessa, kupari kuljettaa happea ja elektroneja, koboltti auttaa solujen aineenvaihdunnassa, mangaani säätelee entsyymitoimintaa, seleeni osallistuu hormoni- ja antioksidanttituotantoon ja nikkeli vaikuttaa solujen kasvamiseen. Myös kasvit käyttävät tarpeellisia raskasmetalleja esimerkiksi kofaktoreina ja entsyymireaktioiden aktivoijina.⁷

Vaikka tarpeellisia raskasmetalleja tarvitaan, niiden liian suuret pitoisuudet ovat haitallisia ja niillä on myrkyllinen vaikutus ihmisen terveyteen ja ympäristöön. Esimerkiksi liika kupari aiheuttaa soluvahinkoja. Tarpeettomat raskasmetallit taas ovat myrkyllisiä jo pieninä pitoisuuksina. Ne eivät metabolisoidu eivätkä hajoa ympäristössä. Suurin osa raskasmetalleista on myrkyllisiä ja aiheuttaa ongelmia ympäristössä. Ne ovat vesiliukoisia ja kertyvät luonnossa, joten ne päätyvät helposti kasveihin tai ihmiseen. Matalissa pitoisuuksissa raskasmetallit vaikuttavat hengitysteihin ja endoteeli- ja epiteelisoluihin.⁷

Raskasmetalleja löytyy vedestä, maaperästä ja ilmasta.²² Suurin osa raskasmetalleista esiintyy valmiiksi luonnossa, mutta osa on ihmisen aiheuttaman toiminnan tulosta.²⁰ Ihmisen aiheuttamana niitä päätyy ympäristöön muun muassa kaivosteollisuuden, hyönteismyrkköjen ja lannoitteiden,²¹ maatalouden, lääketeollisuuden, teollisuuden ja teknologiasovellusten vuoksi. Lisäksi luonnon ilmiöt, kuten tulivuoren purkaukset, kivien rapautuminen⁷, metsäpalot ja tuulen puhaltama maapöly²¹ vapauttavat raskasmetalleja ympäristöön. Esimerkiksi elohopeaa vapautuu ilmakehään monista teollisuuden tuotannoista, kuten maataloudesta ja lääkevalmistuksesta. Kadmiumia käytetään esimerkiksi patterien galvanoinnissa ja sitä löytyy myös kivistä ja maaperästä.²¹

Ihmisen kehoon ja muihin eläviin organismeihin raskasmetalleja voi päätyä useilla eri tavoilla, kuten hengittämällä, syömällä saastunutta ruokaa tai vettä sekä ihon kautta.⁷ Hyönteismyrkköjen ja lannoitteiden kautta raskasmetalleja päätyy ruokaan. Myös vesistöissä olevat raskasmetallit vaikuttavat lopulta ihmiseen, sillä raskasmetalleja päätyy kaloihin muun muassa kidusten ja ruuansulatuskanavan kautta. Esimerkiksi arseeni vaikuttaa ravintoketjuun sitoutumalla selkärangattomiin, jotka ovat tärkeä ruoanlähde kaloille. Arseeni pääsee siten siirtymään kaloihin ruoan kautta ja sitä kautta myös ihmisiin.²¹

Maaperän laatu on elintärkeää ruoan tuotannossa ja raskasmetallien absorptio ja bioakkumulaatio nostattavat huolta erityisesti köyhissä maissa. Mineraalilannoitteiden käyttö lisää raskasmetallipitoisuuksia maaperässä.²⁰ Esimerkiksi Nigeriassa Pb, Mn, Cr, Ni ja Cd pitoisuudet ovat Maailman terveysjärjestön turvallisten pitoisuuksien yläpuolella ja vastaavasti Etelä-Afrikassa mangaani pitoisuus on erittäin suuri.²² Jos maaperä sisältää raskasmetalleja suurissa pitoisuuksissa, se vaikuttaa siementen itämiseen, kasvien kasvuun, tuotantoon sekä fysikaalisiin, biokemiallisiin ja geneettisiin ominaisuuksiin. Myrkyllisyys kasveissa riippuu metallien pitoisuudesta maaperässä, pH:sta ja kasvien lajityypeistä.⁷

3.1 Raskasmetallit ja niiden vaikutus terveyteen

Raskasmetallien myrkyllisyys vaikuttaa aivoihin, maksaan, keuhkoihin, munuaisiin ja myös muihin elimiin (kuva 7). Pitkäaikainen altistuminen esimerkiksi kadmiumille voi johtaa Alzheimerin tai Parkinsonin tautiin, suuri altistus antimoniin ja kromille edistävät karsinogeenisyyttä, lyijymyrkytys aiheuttaa lapsilla älyllisiä poikkeavuuksia sekä arseeni, lyijy ja elohopea lisäävät syöpäriskiä ja aiheuttavat haittavaikutuksia lisääntymiselle. Välttääkseen myrkyllisiä vaikutuksia teollisuusalueiden

lähettyvillä ei tulisi asua. Monia lääkkeitä ja hoitomuotoja on kehitetty raskasmetallien myrkyllisyyttä vastaan. Lisäksi luonnontuotteita ja lääkeyrtejä käytetään hoitamaan useita raskasmetalleista johtuvia tauteja. Nanoteknologiasta on etsitty myös vaihtoehtoa hävittämään raskasmetallien vaikutuksia.²⁰



Kuva 7. Raskasmetallien vaikutusalueet kehossa. Muokattu lähteestä

3.1.1 Joidenkin raskasmetallien esittelyä

Kadmium

Kadmium on pehmeä, muovattava, veteen liukenematon hopeavalkoinen metalli, joka muistuttaa kemiallisilta ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan sinkkiä ja elohopeaa. Kadmiumin elektronikonfiguraatio on $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, sulamispiste $321,07\text{ }^\circ\text{C}$ ja tiheys on $8,65\text{ g cm}^{-3}$.²³ Kadmium muodostaa esimerkiksi seuraavia yhdisteitä: kadmiumkloridi (CdCl_2), -oksidi (CdO), -nitraatti (Cd_2HNO_3) -sulfaatti (CdSO_4) ja -sulfidi (CdS).²⁴

Kadmiumia esiintyy pääasiassa nikkeli-kadmium pattereissa kadmiumhydroksidina²⁴, mutta myös fossiilisten polttoaineiden palamisessa, päällistyksissä, sementin valmistuksessa. Myös luonnonilmiöt, kuten tomumyrskyt, tulivuoren purkaukset, maastopalot, eroosio ja kivien

rapautuminen nostavat kadmiumpitoisuuksia ympäristössä. Kadmium ei ole elävien organismien kannalta tarpeellinen metalli ja sitä pidetään erittäin haitallisena, sillä se liukenee veteen helposti ja on ongelmallinen jo pienissä pitoisuuksissa. Kadmium on erittäin myrkyllinen raskasmetalli ja se luokitellaan karsinogeeniksi.⁷

Kehossa kadmium vaikuttaa muun muassa niin, että se estää proteiinien, DNA:n ja RNA:n biosynteesiä sekä muuttaa normaalit solut pahalaatuisiksi. Pitkäkestoinen altistus aiheuttaa keuhkosityöpää ja vaikuttaa munuaisiin. Muita oireita ovat esimerkiksi kuume, rintakipu, heikkous ja vakavissa tapauksissa jopa kuolema. Korkeat pitoisuudet kadmiumia ilmassa aiheuttaa hengitysvaikeuksia ja kroonista nuhaa.⁷ Lisäksi kadmium aiheuttaa korkeaa verenpainetta, sydän- ja vesisuonitauteja sekä vahingoittaa luita, maksaa, munuaisia ja muita elimiä.²² Kadmium vaikuttaa sekä ääreishermostoon että keskushermostoon, mikä näkyy esimerkiksi ääreishermoston hermosairautena, oppimisvaikeuksina ja hajuaistin häiriöinä.²⁰

Nikkeli

Nikkeli on hopeavalkoinen, kova ja taottava metalli, joka johtaa jonkin verran sähköä ja lämpöä.²⁵ Nikkelin elektronikonfiguraatio on $[Ar]4s^23d^8$, sulamispiste 1455 °C ja tiheys 8,90 g cm⁻³.²⁶ Nikkeliyhdisteet voidaan jakaa vesiliukoisuuden mukaan. Liukoisia yhdisteitä ovat muun muassa nikkelikloridi (NiCl₂), -sulfaatti (NiSO₄) ja -nitraatti (Ni(NO₃)₂). Nikkelioksidi (NiO) ei liukene niin hyvin veteen.²⁷

Nikkeliä esiintyy runsaasti ja sillä on paljon käyttöä teollisuudessa. Sitä vapautuu ilmakehään sekä luonnollisten syiden että antropogeenisen toiminnan vuoksi.²⁰ Luonnollisia syitä, jotka lisäävät nikkelin pitoisuuksia ovat luonnonilmiöt, kuten maastopalot, kovat tuulet ja kivien rapautuminen. Pattereiden valmistus, valaminen, tupakka ja ruostumaton teräs myös lisäävät nikkeliä ympäristöön. Nikkeli aiheuttaa syöpää keuhkoissa, keuhkoputkentulehdusta sekä heikentää keuhkojen toimintakykyä. Se vaikuttaa kaikista eniten munuaisiin. Muita oireita ovat muun muassa hengitysvaikeudet, sydämentykytykset, hikoilu, huimaus, unettomuus, ripuli⁷, allergia sekä munuais-, sydän- ja verisuonisairauksia saastuneen ilman hengittämisestä johtuen.²⁰

Arseeni

Arseeni on teräksen harmaa, hauras, kiteinen metalli²⁸, tosin sen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet ovat metallin ja epämetallin välimuoto ja se usein luokitellaan puolimetalleihin.²⁹ Arseenin elektronikonfiguraatio on $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$, sulamispiste $817\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁸ ja tiheys $5,778\text{ g cm}^{-3}$.³⁰ Arseeni esiintyy epäorgaanisena, orgaanisena ja kaasuna. Tyypillisimpiä epäorgaanisia arseeniyhdisteitä ovat esimerkiksi arseenitrioksidi, natriumarseniitti ja arseenihappo. Orgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi metyyliarsonihappo ja arsenobetaiini.²⁹

Arseeni on myrkyllinen raskasmetalli ja sitä vapautuu ihmisten aiheuttamana esimerkiksi kaivosteollisuudesta, fossiilisten polttoaineiden polttamisesta, metallien sulatuksesta ja syöpälääkkeenä sytostaattihoidossa. Vähäisempi altistus arseenille aiheuttaa diabetesta, hepatiittia ja häiriötä munuaisissa.⁷ Säännöllinen altistuminen arseenille voi aiheuttaa erilaisia ihotauteja ja monia eri ihosyöpiä.²⁰ Arseeni vaikuttaa myös aivoihin, sillä se aiheuttaa neurologisia komplikaatioita. Arseeni vaikuttaa pitkäaksonisiin neuroneihin enemmän kuin lyhytaksonisiin. Arseeni aiheuttaa oksidatiivista stressiä, mikä on pääsyy neurotoksisuuteen. Arseeni vaikuttaa naisilla myös lisääntymiseen. Ennenaikainen synnytys, sikiön menetys ja hedelmöittymisen esto ovat esimerkkejä arseenin vaikutuksesta. Muita altistuksesta johtuvia oireita ovat esimerkiksi painon lasku, heikkous ja krooninen vatsakipu. Arseeni voi aiheuttaa myös kuoleman suurina pitoisuuksina.⁷

Elohopea

Elohopea on hopeankiiltävä neste huoneenlämpötilassa, jonka sulamispiste on $-38,829\text{ }^\circ\text{C}$ ja tiheys $13,5336\text{ g cm}^{-3}$. Sen elektronikonfiguraatio on $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$.³¹ Elohopea muodostaa mono- sekä kaksivalenttisia yhdisteitä fluorin, kloorin, bromin, jodin ja rikin kanssa.³²

Elohopeaa vapautuu kullan kaivamisessa ja hiilen polttamisessa. Aiemmin myös kuumemittareissa on käytetty elohopeaa. Elohopean pitoisuus ympäristössä kasvaa, jos käytetään elohopeaa epäpuhtautena sisältäviä lannoitteita ja hyönteismyrkkyjä. Elohopea esiintyy kolmessa muodossa, alkuaineena, epäorgaanisena ja orgaanisena, mutta maaperässä se on useimmiten kaksivalenttisenä ionina. Elohopea on kaikista myrkyllisistä raskasmetalleista ihmiselle.⁷ Ihmisen toiminnan takia sitä on lisääntyvässä määrin ilmakehässä saasteena. Vesistöissä elohopea muuttuu metyylielohopeaksi, joka on erittäin myrkyllistä ja voi päätyä ihmiseen ruoan kautta.²⁰

Elohopealla on monia myrkyllisiä vaikutuksia ihmiseen ja siten raskauden aikana altistuminen siirtää haitalliset vaikutukset sikiölle. Suuri elohopeapitoisuus altistuksessa johtaa keuhkokuumeeseen ja vahingoittaa keuhkoja. Pienemmissä määrissä altistus aiheuttaa ihottumia, muistinmenetystä, tärinää ja masennusta.⁷ Elohopeahöyrylle altistumiseen riittää lyhytkin aika²¹ ja se vaikuttaa keskushermostoon aiheuttaen kognitiivisia ja motorisia häiriöitä. Oireet voivat olla esimerkiksi muistin menetystä, unettomuutta, tärinää, lihasten nykimistä⁷, keuhkovaurioita, oksentelua, ripulointia, ihottumaa tai kohonnutta verenpainetta.²¹ Pitkäkestoisesta altistumisesta seuraa näön sumentumista ja vaikeutta kävellä. Suuri pitoisuus altistuksessa johtaa kuolemaan. Lisäksi elohopea häiritsee tyroksiinin toimintaa estämällä sen tuotantoa.⁷ Elohopea myös lisää riskiä sydämen sepelvaltimotauteihin, sydän- ja vesisuonisairauksiin, sydäninfarktiin ja kaulavaltimon ahtaumaan.²⁰

Lyijy

Lyijy on hopean harmaa pehmeä metalli, jota on helppo muokata. Sen sulamispiste on 327,462 °C ja tiheys 11,3 g cm⁻³. Sen elektronikonfiguraatio on [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p².³³ Lyijy muodostaa monia yhdisteitä, joita ovat esimerkiksi lyijymonoksidi (PbO), trilyijytetraoksidi (Pb₃O₄), lyijyarsenaatti (Pb₃(AsO₄)₂), lyijykarbonaatti (PbCO₃), lyijynitraatti (Pb(NO₃)₂) ja lyijysilikaatti (PbSiO₃).³⁴

Lyijyä löytyy luonnosta suhteellisen pienissä määrissä. Sen pitoisuus ilmakehässä kasvaa teollisuuden, kaivostoiminnan, fossiilisten polttoaineiden polttamisen johdosta²⁰ sekä lyijyhappopatterien kierrätyksestä. Lyijyä käytetään eniten patterien valmistustehtaissa. Myös lyijypohjaiset maalit, viemäriputket, autojen pakokaasut, teollisuudesta syntyvä jäte ja tulivuoren purkaukset vapauttavat lyijyä.

Lyijy on myrkyllinen raskasmetalli ja jo pieninä pitoisuuksina lyijy vaikuttaa kehon toimintaan esimerkiksi häiritsemällä proteiinien muodostumista, solujen kuolemaa ja entsyymien säätelyä.⁷ Erityisesti lapsilla on suurempi riski saada vakava lyijymyrkytys lyijyä sisältävästä pölystä.²⁰ Soluissa lyijy aiheuttaa oksidatiivista stressiä lisäämällä reaktiivisten happilajien määrää ja vähentämällä antioksidantteja. Suuren pitoisuuden altistus aiheuttaa hypertensiota ja sydän- ja verisuonitauteja.⁷ Krooninen altistus lyijylle voi johtaa lopulta krooniseen kirroosiin, aiheuttaa monia myrkyllisiä vaikutuksia vastustuskyvyille, kuten allergioiden ja infektioitautien lisääntyminen sekä aiheuttaa valtimonkovettumatautia, verenpainetautia, veritulppia, verisuonten kalkkeutumista ja sydäntauteja.²⁰ Akuutti altistuminen lyijylle voi myös aiheuttaa ruokahalun menetystä, vatsakipuja, suolisto-ongelmia, unettomuutta, väsymystä, päänsärkyä, hallusinaatiota ja huimausta.²¹

Kromi

Kromi on luja, korroosion kestävä sinivalkoinen metalli, jonka sulamispiste on 1907 °C ja tiheys 7,15 g cm⁻³. Sen elektronikonfiguraatio on [Ar]3d⁵4s¹. Kromi muodostaa useita värillisiä yhdisteitä, kuten keltaista lyijykromaattia (PbCrO₄) ja vihreää kromioksidia (Cr₂O₃).³⁵ Luonnossa kromia löytyy kahdella eri hapetusasteella: kromi (III) ja kromi (VI).²⁰ Kromi (III) voi muodostaa esimerkiksi seuraavia yhdisteitä: kromioksidi (Cr₂O₃) ja kromisulfaatti (Cr₂(SO₄)₃). Kromi (VI) voi esiintyä esimerkiksi natriumkromaattina (Na₂CrO₄), bariumkromaattina (BaCrO₄) ja lyijykromaattina (PbCrO₄).³⁶

Kromi on karsinogeeninen ja myrkyllinen raskasmetalli. Kromin myrkyllisyys aiheuttaa esimerkiksi DNA:n, RNA:n ja proteiinisynteesin estymistä, antioksidanttientsyymien toiminnan vähentymistä ja mitokondrion toimintahäiriöitä. Kromilla on myös dermatologisia vaikutuksia ihoon.²⁰

Koboltti

Koboltti on hauras, mutta kova metalli, joka muistuttaa rautaa ja nikkeliä ulkonäöltään. Koboltti tyypillisesti esiintyy kahden allotroopin sekoituksena.³⁷ Sen sulamispiste on 1495 °C ja tiheys 8,86 g cm⁻³. Koboltin elektronikonfiguraatio on [Ar]3d⁷4s².³⁸ Kobolttiyhdisteet voivat olla orgaanisessa tai epäorgaanisessa muodossa sekä vesiliukoisia tai veteen liukenemattomia. Kobolttiyhdisteitä ovat esimerkiksi koboltikloridi (CoCl₂), kobolttinitraatti (Co(NO₃)₂), kobolttihydroksidi (Co(OH)₂) ja kobolttikarbonaatti (CoCO₃).³⁹ Kobolttia löytyy luonnosta runsaasti esimerkiksi kivissä, maaperässä, vedessä ja kasvillisuudessa. Sitä hyödynnetään metalliseosten valmistuksessa.²⁰

Antimoni

Antimoni luokitellaan puolimetalliksi. Metallisessa muodossaan se on hopean väristä ja kovaa, mutta haurasta. Antimonin sulamispiste on 630, 628 °C ja tiheys 6,68 g cm⁻³. Sen elektronikonfiguraatio on [Kr]4d¹⁰5s²5p³.⁴⁰ Antimoni esiintyy yhdisteissä joko tri- tai pentavalenttisenä. Antimoni muodostaa yhdisteitä muun muassa kloorin, fluorin ja bromidin kanssa. Esimerkkejä näistä ovat antimonitrikloridi (SbCl₃), antimoni trifluoridi (SbF₃) ja antimonitribromidi (SbBr₃). Antimoni voi muodostaa yhdisteitä myös hapen tai rikin kanssa, kuten antimoni trioksidi (SbO₃) ja antimonitrisulfidi (Sb₂S₃).⁴¹

Antimonin pitoisuus ilmassa on nanogrammaluokkaa. Sen päästöjä aiheuttaa esimerkiksi tulivuoren purkaukset, rapautuminen ja ihmisen toiminta. Antimonimyrkytystä esiintyy hengittämisen seurauksena ihmisillä, jotka työskentelevät teollisuusalueilla. Myrkytys aiheuttaa muun muassa haimatulehdusta ja hengitysongelmia. Se on myös karsinogeeninen ja vaikuttaa lisääntymiseen.²⁰

3.2 Raskasmetallien tunnistukseen käytettyjä menetelmiä

Saastumisen estämiseksi ja arvioimiseksi on tärkeää tutkia ja havaita tehokkaasti sekä tarkasti raskasmetalleja ympäristössä. On tärkeää valvoa raskasmetallipitoisuuksia ja kehittää nopeita ja toimivia metodeja niiden tunnistamiseen. Käytettyjä metodeja ovat esimerkiksi induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria ja optinen emissio spektrometria (ICP-MS ja ICP-OES), atomiabsorptio spektrometria (AAS), atomifluoresenssi spektrometria (AFS) ja laseravusteinen hajotusspektroskopia (LIBS).²²

ICP-OES on nopea analyysimenetelmä, jolla voidaan mitata useita alkuaineita samanaikaisesti. Se perustuu fotonien spontaaniin emissioon ioneista tai atomeista, joiden virittyminen tapahtuu plasmassa. ICP-OES on monikäyttöinen tekniikka, jolla on matalat toteamisrajat, vähemmän kemiallisia häiriöitä ja on nopeampi verrattuna joihinkin muihin spektrometriisiin tekniikoihin. Laitteen toimintaperiaate on, että ensin nestemäinen näyte syötetään argon plasmaan, missä molekyylit atomisoituvat ja ionisoituvat ja lopulta virittyvät. Emissioksi kutsutaan sitä, kun elektronit palaavat viritystilaltaan matalammalle energiatilalle. Detektori erottaa eri emissioaallonpituudet toisistaan ja mittaa signaalien intensiteettejä. Aallonpituudet muunnetaan sähköisiksi signaaleiksi, jotka käsitellään ja tallennetaan tietokoneelle.⁴² ICP-OES sopii hyvin perinteiseksi analyttiseksi metodiksi laboratorioissa ja onkin paljon käytetty laite raskasmetallien analysoinnissa maaperästä.²² ICP-OES:lla mitattavat pitoisuudet voivat olla pienimmillään $\mu\text{g L}^{-1}$ mittaluokkaa (parts per billion, ppb).⁴³

ICP-MS-laitetta käytetään myös alkuaineanalyysissä, kun tutkitaan metalleja ja puolimetalleja erilaisissa näytteissä. ICP-MS:n toimintaperiaate on osittain samankaltainen kuin ICP-OES:ssa. Nestemäinen näyte syötetään ICP:lle, jossa se atomisoituu aerosoleiksi, jotka haihtuvat, atomisoituvat ja ionisoituvat korkealämpöisessä plasmassa. Ionisoidut alkuaineet siirtyvät massaspektrometrille ja separaattori erottaa eri alkuaineiden ionit.²² ICP-MS mittaa ionin massan suhdetta sen varaukseen,

jota merkitään m/z .⁴² ICP-MS:n höytyjä ovat muun muassa korkea herkkyys, laaja lineaarinen alue, hyvä toistettavuus, matala toteamisraja ja se ei ole kovin altis häiriöille.²² ICP-MS:llä mitattavat pitoisuudet voivat olla pienimmillään ng L^{-1} mittaluokkaa (parts per trillion, ppt).⁴³

AAS:ia käytetään alkuaineiden kvalitatiiviseen sekä kvantitatiiviseen analysointiin. AAS-laitteita on useampia, kuten liekki- (FAAS), grafiittiuuni- (GF-AAS) ja hydridimuodotusatomiabsorptio spektrometri (HG-AAS). FAAS pystyy analysoimaan yli 30 alkuainetta ja GF-AAS yli 70. AAS:n höytyjä ovat korkea selektiivisyys ja tarkkuus, matala toteamisraja, laaja mitta-alue ja se ei ole niin altis häiriöille. AAS:n käytön kannattavuutta rajoittaa kuitenkin se, että sillä voidaan määrittää vain yhtä alkuainetta kerrallaan ja lampua pitää vaihtaa sen mukaan.²² AAS:lla voidaan mitata näytteitä, joiden pitoisuudet ovat pienimmillään mg L^{-1} luokkaa.⁴⁴

AFS perustuu höyryatomien virittämiseen tietyllä aallonpituudella, joka aiheuttaa atomifluoresenssia. Atomifluoresenssi-intensiteetti on suoraan verrannollinen alkuaineen pitoisuuteen. AFS eroaa AAS:sta siten, että valonlähde ja muut osat eivät ole suorassa linjassa vaan 90° oikealle. Se on erittäin selektiivinen ja herkkä. Sillä on omat haasteensa, kuten rajoitukset alkuainemäärässä. Sillä pystytään mittaamaan vain 11 eri alkuainetta, kuten As, Hg ja Se.²² AFS:llä voidaan mitata näytteitä joiden pitoisuus on jopa pienempää kuin $\mu\text{g L}^{-1}$.⁴⁵

LIBS:llä voidaan tehdä sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista analysointia melkein mistä tahansa näytteestä ilman liiallista näytteen valmistelua. Sen kehityskohteena on kuitenkin mittaustarkkuus ja herkkyys. LIBS on hyödyllinen reaaliaikaiseen ympäristön laadun tarkkailun analyysiin. Sillä on voitu mitata raskasmetallipitoisuuksia vedestä, ilmasta ja maaperästä. LIBS:n hyötynä on, että näytettä ei tarvitse valmistella, se on nopea ja sitä voidaan käyttää reaaliaikaisessa raskasmetallien tunnistuksessa. Matala stabiilisuus rajoittaa raskasmetallien tunnistuksen nopeutta.²² Laitteella voidaan mitata jopa $\mu\text{g L}^{-1}$ mittaluokkaa olevia näytteitä.⁴⁶

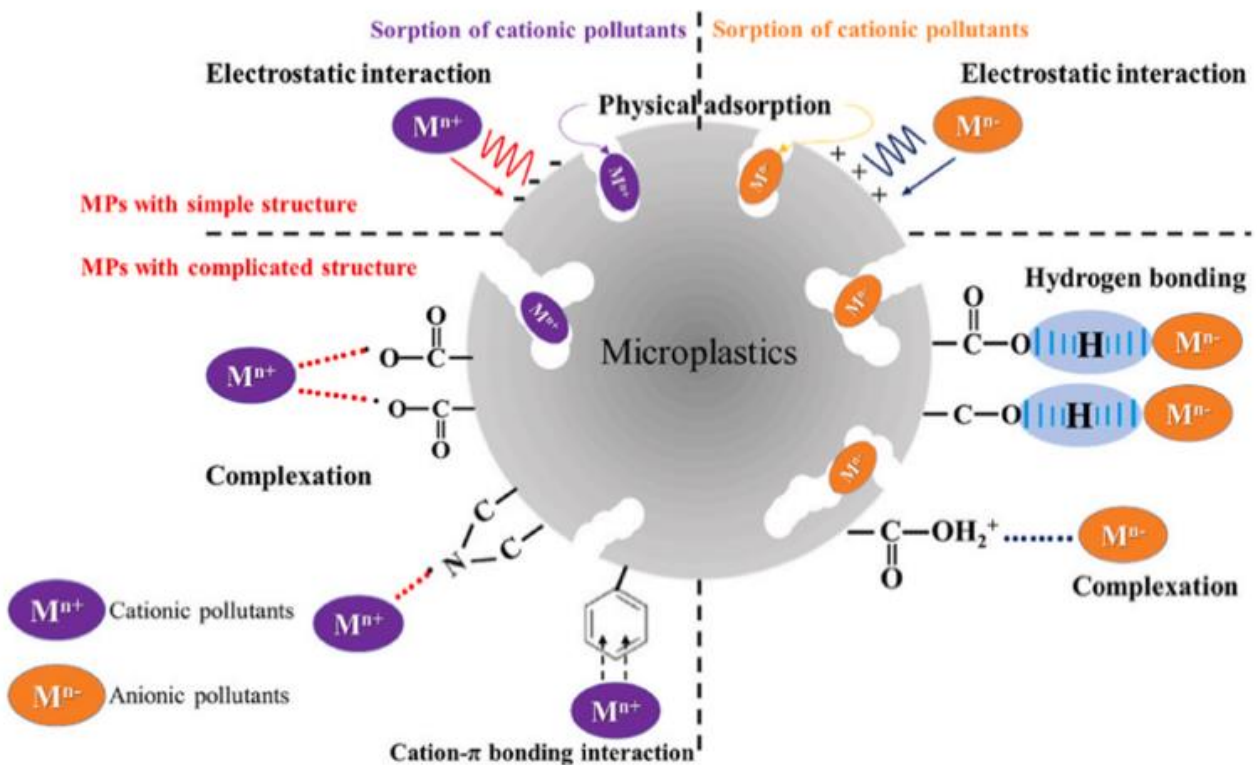
4. Raskasmetallien adsorptio

Adsorptio on pinnalla tapahtuva ilmiö, joka johtaa molekyylien siirtoon nesteestä kiinteälle pinnalle. Tämä voi tapahtua fysikaalisten voimien tai kemiallisten sidosten kautta. Adsorptio on yleensä palautuva, jolloin sitä kutsutaan desorptioksi, jossa kiinteälle pinnalle sitoutunut aine vapautuu. Adsorptiota kuvataan usein tasapainotilassa matemaattisilla yhtälöillä, jotka määrittävät kuinka paljon ainetta on sitoutunut pintaan tietyssä konsentraatiossa.⁴⁷

Raskasmetallien adsorptio muovipartikkeleihin tapahtuu ulkoisen diffuusion (raskasmetallit siirtyvät muovin pinnalle) sekä sisäisen diffuusion kautta (raskasmetallit siirtyvät muovipartikkelien sisälle).¹³ Sisäisen diffuusion johdosta adsorptionopeus pienenee, sillä adsorptiopaikkojen määrä vähenee.¹² Lopuksi ne sitoutuvat aktiivisiin kohtiin ja tapahtuu varsinainen adsorptio.¹³

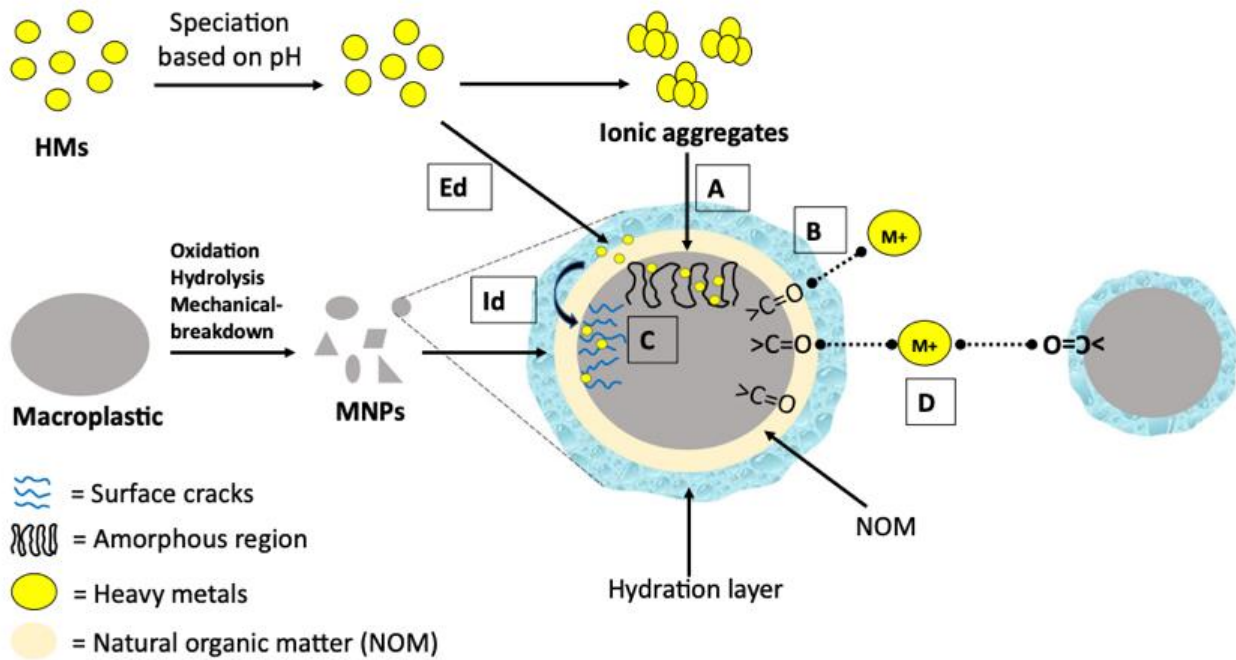
Erilaisia malleja, kuten pseudo-ensimmäisen ja -toisen kertaluvun ja Elovichin mallia on hyödynnetty adsorptiomekanismien tunnistuksessa. Eräässä tutkimuksessa huomattiin, että kaikkien raskasmetallien sorptio mikromuoveihin noudatti pseudo toisen kertaluvun kineettistä mallia, mikä viittaa, että kemialliset vuorovaikutukset olivat hallitseva adsorptiomekanismi. Mekanismien määrittämistä varten erilaisia tekniikoita käytetään, jotta saadaan tietoa pinnalla tapahtuvista ja huomattavista muutoksista ennen adsorptiota ja sen jälkeen. Erilaisia tekniikoita ovat esimerkiksi Fourier muunnos infrapunaspektrometria (FTIR), elektroniskannausmikroskopia (SEM), röntgenspektroskopia (EDX), röntgendiffraktio (XRD), Raman-spektroskopia ja röntgenfotoelektroni spektroskopia (XPS).¹²

Vuorovaikutuksen tyyppi, millä raskasmetallit adsorboituvat voi riippua muovihiukkasten kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista, raskasmetallin hapetusasteesta ja ympäristöstä, missä vuorovaikutus tapahtuu.¹³ Raskasmetallit adsorboituvat mikromuoveihin monilla eri mekanismeilla, joihin kuuluvat muun muassa kompleksaatio, sähköstaattinen vetovoima, kationi- π sitoutuminen ja fysikaalinen adsorptio (kuva 8). Päämekanismi riippuu mikromuovin ominaisuuksista.



Kuva 8. Raskasmetallien adsorboitumisen mekanismeja mikromuoveihin.¹² Kopiaitu luvan kanssa lähteestä 9., Copyright 2021 Elsevier.

Ympäristön aiheuttamat ikääntymisprosessit, kuten hapettuminen, hydrolyysi ja mekaaninen pilkkoutuminen, pilkkoo isommat muovit pienemmiksi palasiksi, mikromuoveiksi, joilla on sopivia pintaominaisuuksia adsorboida raskasmetalleja. Raskasmetallien varausten neutralisointi voi johtaa ionien yhdistymiseen isommaksi yksiköksi ja saostumaan muovin pintaan (kuva 9: A). Raskasmetallit voivat sitoutua muoviin sähköstaattisesti karbonyyliryhmien lisääntymisen, luonnollisen orgaanisen aineksen adheesion ja pH:sta riippuvan ionien lajiutumisen vuoksi (kuva 9: B). Muovin pinnassa olevat halkeamat, huokoisuus ja amorfiset alueet sallivat raskasmetallien adsorption mikromuoveihin huokostentäytymekanismeilla (kuva 9: C). Lisäksi positiivisesti varautuneet metalli-ionit voivat silloittaa mikro/nanomuovipartikkeleita (kuva 9: D).¹³



Kuva 9. Erilaisia raskasmetallien adsorptiomekanismeja mikro/nanomuoveihin.¹³ Kopioitu luvan kanssa lähteestä 10., Copyright 2021 Springer Nature.

Fysikaalinen ja kemiallinen adsorptio ovat tavalliset vuorovaikutustavat saasteiden ja muovin välillä. Fysikaalinen adsorptio toimii heikkojen vuorovaikutusten kautta ja voi edetä myös käänteiseen suuntaan, kun taas kemiallinen adsorptio toimii kovalenttisten sidosten avulla. Ei-kovalenttisiä vuorovaikutuksia, jotka vaikuttavat kemiallisten saasteiden ja mikromuovien välillä ovat hydrofobinen vuorovaikutus, sähköstaattinen vuorovaikutus, van der Waals voimat, vetysitoutuminen, $\pi - \pi$ -vuorovaikutus ja huokosten täyttö.¹³ Fysikaalinen adsorptio on tärkeässä roolissa, kun puhutaan raskasmetallien adsorptiosta mikromuoveihin. Tämä koskee erityisesti mikromuoveja, joilla on yksinkertainen rakenne ja polymeerityyppi. Yleisesti fysikaaliseen adsorptioon viitataan, kun kyseessä on yksinkertainen diffuusio, jossa uusia yhdisteitä tai muutoksia kemiallisissa sidoksissa ei tapahdu.¹²

Monissa tapauksissa kationisten epäpuhtauksien ja mikromuovien välillä oleva sähköstaattinen vetovoima on hallitseva mekanismi, johtuen negatiivisesti varautuneesta mikromuovien pinnasta heikossa happoliuoksessa. Sähköstaattisen vetovoiman lisäksi vapaat ionit pystyvät kytkeytymään tai vangitsemaan itsensä mikromuovien pinnalla oleviin huukosiin. Esimerkiksi Wang *et al.*⁴⁸ havaitsivat, että Cu^{2+} adsorboitui uuteen PE-muoviin parhaiten, kun pH oli yli 5, sillä sähköstaattiset vuorovaikutukset olivat voimakkaammat kuin hapon aiheuttamat olosuhteet.¹²

Toisaalta monet tutkimukset ovat osoittaneet, että raskasmetallit adsorboituvat mikromuoveihin ensisijaisesti spesifisellä sorptiolla, kuten kompleksoitumisella ja kationipiisitoutumisella, jotka ovat erillään fysikaalisesta adsorptiosta. Esimerkiksi FTIR-mittauksessa nyloniselle mikromuoville on huomattu, että C-O sidoksen piikki siirtyy $1369 \rightarrow 1339 \text{ cm}^{-1}$, mikä viittaa karboksylaattianionin ja lyijykationin väliseen vuorovaikutukseen, joka on tapahtunut ensisijaisesti pintakompleksaatiolla. Kuitenkin Guo *et al.*⁴⁹ huomasivat, että kadmiumin adsorptiomekanismi PE ja PP muoveihin tapahtui ensisijaisesti van der Waals voimien johdosta, kun taas polystyreenin kohdalla polaariset vuorovaikutukset bentseenirenkaan vuoksi olivat vaikuttava mekanismi.¹²

Happamissa olosuhteissa pH on yleensä korkeampi kuin p*H*, jossa monilla muovipolymeereillä on nollavarausaste (p*H*_{pzc})¹³, millä viitataan siihen p*H*-arvoon, jossa kokonaishiukkasvaraus on nolla.⁵⁰ Tästä johtuen muovien pinnalla olevien funktionaalisten ryhmien deprotonoituminen asettaa negatiivisen kokonaisvarauksen muovin pinnalle. Karbonyylihapen yleisyys muovishiukkasten pinnalla ympäristön aiheuttaman kuluman vuoksi sekä positiivisesti varautunut metalli-ioni viittaavat raskasmetallien sähköstaattiseen adsorptioon. Alifaattiset ja aromaattiset polymeerit usein viittaavat, että adsorptioon liittyy van der Waals voimia ja $\pi - \pi$ vuorovaikutusta. Esimerkiksi Guo *et al.*⁴⁹ havaitsivat, että kadmiumin sorptioon neljän erilaisen mikromuovin kanssa liittyi poolisia- ja $\pi - \pi$ -vuorovaikutuksia. Joidenkin muovipolymeerien huokoisuus viittaa mahdollisuuteen, että raskasmetallit voisivat adsorboitua huokosten täyttömekanismilla, missä raskasmetallit ns. jäisivät loukkuun muovin pinnalla oleviin huokosiin.¹³

4.1 Adsorption matemaattinen mallintaminen

Adsorptiokapasiteetti tasapainossa määritellään kaavan 1 mukaisesti

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V, \quad (1)$$

missä q_e (mg g⁻¹) on adsorptiokapasiteetti, C_o ja C_e ovat lähtö- ja tasapainokonsentraatiot (mg L⁻¹), m (g) on adsorbentin massa ja V (L) on liuoksen tilavuus.¹³ Tasapainovakio K_{eq} raskasmetalleille voidaan laskea kaavan (2) avulla.

$$K_{eq} = \frac{C_{hm}}{C_{hw}}, \quad (2)$$

missä C_{hm} on raskasmetallien konsentraatio mikro/nanomuoveissa ja C_{hw} on raskasmetallien konsentraatio vedessä. Konsentraatiolla voi olla merkitystä siinä tapahtuuko adsorptio vai desorptio. Kun $\frac{C_{hm}}{C_{hw}} < 1$, adsorptio tapahtuu desorption sijaan. Vuorovaikutusten tyyppi ja affiniteetti raskasmetallien ja muovien välillä määrittää ajan, joka vaaditaan tasapainon saavuttamiseksi. Vuorovaikutusten tyyppi puolestaan riippuu polymeeristä, koosta ja ikääntymisestä.¹³

Raskasmetallien adsorptiokäyttäytymistä muoveihin voidaan arvioida matemaattisilla malleilla. Useimmiten käytetään Langmuirin ja Freundlichin isotermisiä malleja. Langmuirin malli olettaa, että adsorptio tapahtuu homogeenisellä pinnalla yhdessä kerroksessa, missä kaikilla adsorptiopaikoilla on sama sitomisenergia ja samanarvoinen affiniteetti adsorbaattia kohtaan. Se soveltuu erityisesti polymeerin kiteisiin alueisiin adsorptiossa. Eli Langmuirin mallissa oletus on, että adsorbaattimolekyylit muodostavat yhden kerroksen muovin pinnalle ja kaikki sitoutumispaikat ovat identtisiä. Freundlichin malli taas olettaa, että adsorptio tapahtuu heterogeenisellä pinnalla monessa kerroksessa, jossa eri paikoilla on erilaiset sitoutumisenergiat. Tätä mallia käytetään selittämään enemmän adsorptiota polymeerin amorfisiin alueisiin. Langmuirin ja Freundlichin epälineaariset isotermit on esitetty yhtälöissä (3) ja (4).¹³

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (4)$$

missä q_e on adsorption määrä tasapainokonsentraatiossa (mg g^{-1}), q_m on maksimi adsorptio-kapasiteetti (mg g^{-1}), K_L on Langmuirin vakio (L mg^{-1}), C_e on tasapainokonsentraatio (mg L^{-1}).⁵¹ n on adsorbentin pinnan heterogeenisyyden indikaattori, K_F on Freundlichin tasapainovakio ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$). Freundlichin mallissa eksponentti $1/n$ on tärkeä parametri liittyen reaktion etenemiseen. Jos $1/n > 1$, reaktio on epäsuotuisa. Jos $0 < 1/n < 1$, reaktio on suotuisa ja jos $1/n = 1$ reaktio on peruuttamaton. Tasapainoparametri R_L antaa myös tietoa adsorptioprosessista. Jos $R_L = 0$, reaktio on peruuttamaton, jos $0 < R_L < 1$, reaktio on suotuisa, jos $R_L > 1$, reaktio on epäsuotuisa ja jos $R_L = 1$ kyseessä on lineaarinen adsorptio. R_L lasketaan kaavan (5) mukaisesti hyödyntäen kokeellisesti määritettyä Langmuirin vakiota K_L (L mg^{-1}).¹³

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

4.2 Raskasmetallien adsorptioon vaikuttavia tekijöitä

Raskasmetallien ja mikromuovien vuorovaikutusten laajuuteen vaikuttaa moni tekijä. Muovihiukkasilla saattaa olla myös useampia pintaominaisuuksia, kuten negatiivisesti varattu hydrofobinen ja huokoinen pinta, joiden avulla raskasmetallien adsorptiota voi tapahtua.¹³ Raskasmetallien adsorptioon vaikuttavat muun muassa funktionaaliset ryhmät¹², mikromuovien koko, kiteisyys, liuoksen pH, lämpötila, suolapitoisuus^{12,13}, liennut orgaaninen aine¹², luonnollinen orgaaninen aine¹³, pienhiukkaset,¹² ja käyttöikä.¹³

On kuitenkin huomattava, että yleisimmin adsorptiokokeissa käytetään neitseellisiä materiaaleja tai keinotekoisesti kulutettuja mikromuoveja, joten näiden fysiokemialliset ominaisuudet eroavat luontoon päätyneistä muoveista. Raskasmetallien adsorptiokäyttäytymistä luonnossa voitaisiin mallintaa paremmin käyttämällä autenttisia jätemikromuoveja esimerkiksi rengaspölyä tai synteettisiä mikrohelmiä kosmetiikkatuotteista.¹²

Funktionaaliset ryhmät

Monissa tapauksissa mikromuovien adsorptiokapasiteetti raskasmetallien suhteen riippuu niiden pinnan erilaisista funktionaalisista ryhmistä. Esimerkiksi polyamidin C-O ja N-H ryhmät lisäävät kadmiumionien adsorptiota verrattuna muihin mikromuovityyppeihin. Polystyreenille pooliset ja kationiset piisidos vuorovaikutukset bentseenirenkaan kautta ovat pääasiallinen adsorptiomekanismi. PE ja PP muovien tapauksessa heikot van der Waals voimat vaikuttavat adsorptioon. Näiden adsorptiokapasiteetti on kuitenkin pienempi verrattuna PVC- ja PS-muoveihin. PE:n ja PVC:n kumimaisten ominaisuuksien ansioista raskasmetallit adsorboituvat hyvin niihin. PET ei välttämättä pysty adsorboimaan niin paljon raskasmetalleja tiettyjen lisäaineiden vuoksi. Vaikka lisäaineet suojaavat muovia esimerkiksi fysikaalisilta muutoksilta ja antavat kestävyyttä, samanaikaisesti ne vähentävät muovin kykyä adsorboida raskasmetalleja. Nylonin on havaittu adsorboivan Cu^{2+} -ioneja, mikä voi johtua poolisista funktionaalisista ryhmistä (-NHCO- ja -COO-), jotka lisäävät hydrofiilisyyttä ja siten vetävät puoleensa kationisia epäpuhtauksia.¹²

Koko

Pienet ja epäsäännöllisen muotoiset muovihiukkaset voivat sitoa enemmän raskasmetalleja kuin isot ja pyöreät, sillä niillä on suurempi pinta-ala/tilavuus suhde. Esimerkiksi Wang *et al.*⁵² tutkivat kadmiumin adsorptiota kolmeen erikokoisiin muovihiukkasiin, 1–2 mm, 0,6–1 mm ja 100–154 µm. Tuloksista huomattiin, että kadmiumin pitoisuus oli kaikista suurin pienimmässä hiukkaskoossa, noin 55 µg/g. Isoimman hiukkaskoon adsorptio oli noin 40 µg/g. Mitä pienempi hiukkaskoko muovipartikkeleilla on, sitä enemmän ne saattavat pystyä sitomaan raskasmetalleja.¹³

Kiteisyys

Cd^{2+} , Cu^{2+} ja Pb^{2+} näyttävät adsorboituvan paremmin suuresti kiteytyneeseen polyeteeniin verrattuna vähemmän kiteytyneeseen, mikä viittaa siihen, että kiteisyys vaikuttaa raskasmetallien adsorptioon mikromuoveissa. Mitä suurempi ominaispinta-ala adsorbentilla on, sitä enemmän epäpuhtautta voi adsorboitua.¹²

Myös muovihiukkasten pinnan rosoisuus voi vaikuttaa metallien sitoutumiskapasiteettiin ja tätä voidaan selittää mikromuovien kiteisyysasteen avulla. Muovihiukkaset, jotka ovat vähemmän kiteisiä tai enemmän amorfisia luonteeltaan omaavat rosoisemman pinnan, mikä puolestaan parantaa niiden kykyä sitoa epäpuhtauksia. Enemmän kiteytyneet muovit adsorboivat vähemmän orgaanisia aineita amorfisiin verrattuna, sillä niiden pinta on vähemmän suotuisa orgaanisten aineiden adsorptiolle.¹³ Toinen muovien pintaan liittyvä ominaisuus on huokoisuus. Huokoisemmat mikromuovit näyttävät adsorboivan enemmän epäpuhtauksia.¹³

pH

Raskasmetallien sitoutumisen pH-riippuvuuteen vaikuttaa mikromuovien polaarisuuden muutokset, ionien kilpaileminen aktiivista paikoista ja raskasmetallien pH:sta riippuva lajiutuminen. Matalassa pH:ssa oksoniumionien muodostuminen kilpailee sitoutumispaikoista mikromuovien pinnalla ja siten vähentää raskasmetallien adsorptiota. Muovihiukkasten pintavaraukseen vaikuttaa se pH, jossa hiukkasilla on nollakokonaisvaraus. Jos pH on pienempää kuin nollakokonaisvaraus pH_{pzc} , mikromuovien polaarisuus voi siirtyä kohti positiivisesti varattua pintaa kohti. Tämä aiheuttaa repulsiota, joka johtaa metalli-ionien irtoamiseen muovien pinnasta.¹³ Toisin sanoen pH:n tulee olla

suurempaa kuin nollakokonaisvaraus, jotta muovi on negatiivisesti varautunut ja kationit tarttuvat muoviin.

Kun liuoksen pH kasvaa, adsorboituneiden kationisten epäpuhtauksien määrä kasvaa johtuen saostumisesta, kasvaneesta sähköstaattisesta voimasta ja kilpailevien vetyionien määrän vähentymisestä. Käänteisesti, adsorboituneiden anionisten epäpuhtauksien määrä vähenee pH:n kasvaessa.¹² Esimerkiksi Zou *et al.*⁵³ huomasivat, että Cu^{2+} , Pb^{2+} ja Cd^{2+} ionien adsorptio mikromuoveihin kasvoi, kun liuoksen pH-arvoa kasvatettiin, kun taas Dong *et al.*⁵⁴ huomasivat, että arseeni(III):n tapauksessa päinvastainen tapahtui eli adsorptio pieneni pH:n kasvaessa.

Esimerkiksi kadmiumilla eri ionit vaikuttavat liuoksessa pH:sta riippuen seuraavasti: $\text{pH} < 6$, Cd^{2+} , $\text{pH} < 8$ $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{pH} > 8$ $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Kun pH on 10, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ saostuu ja siten poistaa kadmiumia liuoksesta mikromuovien pinnalle. Tämä johtuu varausten neutralisoinnista. Emäksisissä olosuhteissa Cd^{2+} adsorptio suosii adsorptiota muovin negatiivisesti varattuun pintaan, kun taas happamissa olosuhteissa kadmiumia adsorboituu vähemmän Cd^{2+} -ionien ja positiivisesti varatun muovin välillä olevan sähköstaattisen repulsion vuoksi.¹³

Lämpötila

Useammassa tutkimuksessa on havaittu, että raskasmetallien adsorptio on endoterminen reaktio, jolloin lämpötilan kasvattaminen lisää adsorptiokapasiteettia.^{12,13} Esimerkiksi Tang *et al.*⁵⁵ tutkivat lyijyn adsorption termodynamiikkaa käytetyillä nylonmuovilla eri lämpötiloissa. Entalpiamuutoksen arvot olivat positiivisia ja Gibbsin energian arvot negatiivisia lämpötiloilla 15, 27 ja 40 °C. Tulokset osoittivat, että sorptio oli endoterminen ja spontaani reaktio. Vastaavat tulokset on saatu myös kuparille, nikkeliille ja sinkille. Korkeammassa lämpötiloissa suurempi määrä energiaa oli saatavilla ajamaan raskasmetallien siirtymistä mikromuovien pinnalle.

Kuitenkin arseeni (III):n tapauksessa korkeampi lämpötila saattaa itseasiassa heikentää adsorptiota. Dong *et al.*^{54,56} tekemissä tutkimuksissa havaittiin, että entalpiamuutosten arvot arseenin sorptiolle PS-muoviin olivat negatiivisia eli reaktio oli eksoterminen ja suosi siten matalampaa lämpötilaa. Lämpötilan vaikutus raskasmetallien adsorptioon ei siis ole täysin absoluuttinen ja vaikuttaa riippuvan polymeerin tyypistä sekä kyseessä olevasta raskasmetallista.¹²

Suolapitoisuus

Suolapitoisuuden vaikutusta adsorptioon on myös tutkittu, mutta siitä ei ole saatu selkeää linjausta. Esimerkiksi Wang *et al.*⁵² käyttivät natriumkloridia eri pitoisuuksilla (0, 1, 10 ja 100 mg/l) tutkiakseen suolapitoisuuden vaikutusta kadmiumin adsorboitumiseen HD-PE-muoviin. Tuloksista kävi ilmi, että natriumkloridin läsnäolo huomattavasti esti kadmiumin adsorptiota. Tämä selittyy sillä, että adsorptiopaikoista kilpaili useampi ioni. Suolan määrällä ei kuitenkaan ollut huomattavaa vaikutusta. Natrium, magnesium tai kalsiumionit liuoksessa kilpailevat adsorptiopaikoista raskasmetallien kanssa ja siten vähentävät sorptiokapasiteettia. Toinen kapasiteettia vähentävä asia on suuri anionipitoisuus, kuten Cl^- , sillä komplekseja raskasmetallien kanssa muodostuu enemmän, esimerkiksi CuCl_3^- ja ZnCl_3^- . Toisessa tutkimuksessa taas havaittiin, että sorptiokapasiteetti riippuu kyseessä olevasta raskasmetallista, muovista sekä suolapitoisuudesta. Esimerkiksi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ adsorboitui heikommin PE:iin ja PS:iin merivedessä, mutta adsorptio oli parempaa PP:ssa ja PVC:ssa, kun merivettä lisättiin.¹² Suolapitoisuus säätelee metallien sitoutumista lisäämällä kilpailevien elektrolyyttien vahvuutta.¹³

Liuenneet ja luonnolliset orgaaniset aineet

Raskasmetallien adsorboitumiseen saattaa vaikuttaa myös liuenneet orgaaniset aineet (DOM, *dissolved organic matter*). Guo *et al.*⁴⁹ havaitsivat, että kadmiumin sorptio PP, PE, PVC ja PS muoveihin kasvoi, kun humushappokonsentraatio kasvoi. Zhou *et al.*⁵⁷ taas havaitsivat, että kadmiumin sorptio PA, akryylinitriilibutadienistyreeni (ABS) ja PET-muoveihin väheni, kun humushappokonsentraatio kasvoi. Pielelektronien ja funktionaalisten ryhmien, kuten karboksyyli-, fenoli- ja hydroksyyli-ryhmien, läsnäolo sai negatiivisesti varautuneet humusaineet kilpailemaan adsorptiopaikoista positiivisesti varautuneiden raskasmetalli-ionien kanssa, jolloin adsorptiokapasiteetti pieneni.¹² Liuenneiden orgaanisten aineiden hyötyjä on tutkittu. Turner ja Holmes⁵⁸ esimerkiksi osoittivat, että liuenneella orgaanisella aineella päällystetyt muovipartikkelit voivat sitoa enemmän kuparia kuin päällystämättömät.

Muovihiukkasten pintaominaisuuksiin voivat vaikuttaa myös luonnollinen orgaaninen materiaali (NOM, *natural organic matter*), joka voi muodostaa kruunutyypin rakenteen muovihukkasten ympärille. Tämä puolestaan vaikuttaa raskasmetallien ja mikro- ja nanomuovien vuorovaikutukseen. Tiettyjen funktionaalisten ryhmien, kuten amiinien, tiolien, fenolien ja karboksylaattien, läsnäolo NOM:ssa, helpottaa metalli-ionien sitoutumista muovin pinnalle. Karbonyylihappi jälleen tukee

sähköstaattista vuorovaikutusta raskasmetallien ja mikromuovien välillä. Muovihiukkaset voivat toimia kasvualustana mikrobiologisille ryhmittymille, kuten leville ja bakteereille, ja tukea biofilmin muodostumista, mikä säätelee muovihiukkasten käyttäytymistä muuttamalla niiden fysiokemiallisia ominaisuuksia. Biofilmin muodostus voi lisätä ekotoksisuutta sitomalla enemmän raskasmetalleja ja vapauttamalla niitä hitaasti.¹³

Pienhiukkaset

Myös pienhiukkasten on havaittu vaikuttavan raskasmetallien adsorptioon. Shen *et al.*⁵⁹ tutkivat erilaisten tensidien vaikutusta lyijyn sorptioon PE, PP ja akryylimuoveihin. Tulosten perusteella näiden tensidien läsnäolo voisi parantaa lyijyn sorptiokapasiteettia lisäämällä mikromuovin hydrofiilisyyttä. Huang *et al.* raportoi päinvastaisia tuloksia adsorptiosta. Tutkimuksessa huomattiin, että vapaan kloorin ja korroosion estoaineiden läsnäolo vähensi raskasmetallien pitoisuutta PE-rakeissa hapettumisen ja ClO^- ja PO_4^{3-} ionien aiheuttaman kilpailun vuoksi, joten yleisesti pienhiukkasten vaikutus adsorptioon on vielä epäselvää.¹²

Käyttöikä

On havaittu, että ikääntynyt mikromuovi vaikuttaa sitovan enemmän raskasmetalleja kuin neitseellinen materiaali, sillä enemmän suotuisia muutoksia muovin pinnassa on ehtinyt tapahtua, kuten huokoisuuden kasvu, pinnan rakoilu ja karbonyylihapen läsnäolo. Muovien kulumisen ja DOM:in sitoutuminen niihin voi muuttaa niiden fysiokemiallisia ominaisuuksia esimerkiksi lisäämällä negatiivisesti varattujen funktionaalisten ryhmien määrää. Mikromuovien pinnalla oleva negatiivinen kokonaisvaraus vetää puoleensa positiivisesti varatuttuja metalli-ioneja.¹³ Esimerkiksi Aghilinasrollahabadi *et al.*⁶⁰ tutki muovien kulumisen vaikutusta sinkin ja lyijyn adsorptioon käyttämällä sekä uutta että kulutettua LD-PE-muovia. Havaittiin, että lyijyn adsorptio liete/hiekka kulutettuun muoviin oli $596 \mu\text{g m}^{-2}$ ja sinkin $733,9 \mu\text{g m}^{-2}$. Vastaavasti lyijyn adsorptio uuteen muoviin oli $281,9 \mu\text{g m}^{-2}$ ja sinkin $387,6 \mu\text{g m}^{-2}$.

Kokeellinen osa

5. Työn tarkoitus

Tutkimusprojektin tarkoitus oli kartoittaa raskasmetallien adsorboitumista mikromuoveihin. Projektin alussa käytettiin valmiita jauhettuja muoveja, joita käytetään myös 3D-printtaukseen ja adsorptiossa käytettiin ultrapuhdasta vettä. Projektissa tutkittiin myös raskasmetallien adsorboitumista erilaisiin jätemuoveihin järvivesimatriisissa.

Raskasmetallit säilyvät luonnossa hyvin pitkään ja niiden kertyminen ympäristöön ja sitä kautta eläimiin ja ihmisiin on haitallista. Tutkimuksessa haluttiin selvittää adsorboituvatko raskasmetallit muoveihin ja missä laajuudessa sekä saada jonkinlaista suuntaviivaa muovijätteen haitallisuudesta ympäristössä raskasmetallien kertymisen suhteen. Tutkimuksen arvoista olisi tulevaisuudessa pohtia voidaanko muoveja käyttää esimerkiksi raskasmetallien talteenottoon ja poistamiseen ympäristöstä.

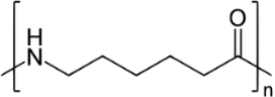
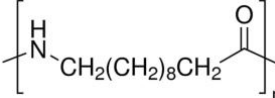
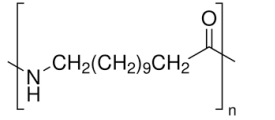
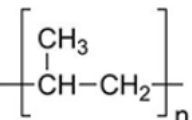
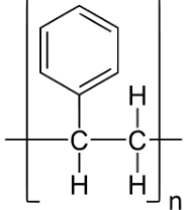
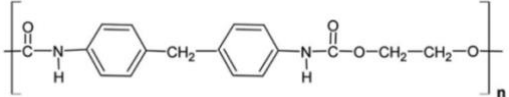
6. Käytetyt laitteet ja reagenssit

Ultrapuhdasta vettä (UHQ) 18,2 M Ω -cm resistiivisyydellä tuotettiin Elga Purelab Ultra Analytic laitteella ja käytettiin koko työn ajan. Reagenssit punnittiin Kern ABJ-NM/ABS-N vaa'alla. Sekoitukseen käytettiin Velp Scientifican multisekoittajaa. Adsorptiokokeissa tehdyt suodatukset tehtiin Whatman 40, 41 ja 42-suodatinpapereilla. pH-arvon mittaamiseen käytettiin ORION 420A+ -mittaria elektrodilla 91-57. Muovien murskaukseen käytettiin Retsch SM 100 sekä Retsch ZM 300 murskaimia. Näytteet mitattiin PerkinElmer Avio 500 ICP-OES-laitteella. Jättemuovien adsorption tutkimisessa käytettiin Suomen ympäristökeskukselta tulleita muovinäytteitä. Taulukkoon 3 on listattu käytetyt reagenssit ja taulukkoon 4 tulostusmuovien rakennekaavat ja valmistajat.

Taulukko 3. Käytetyt reagenssit.

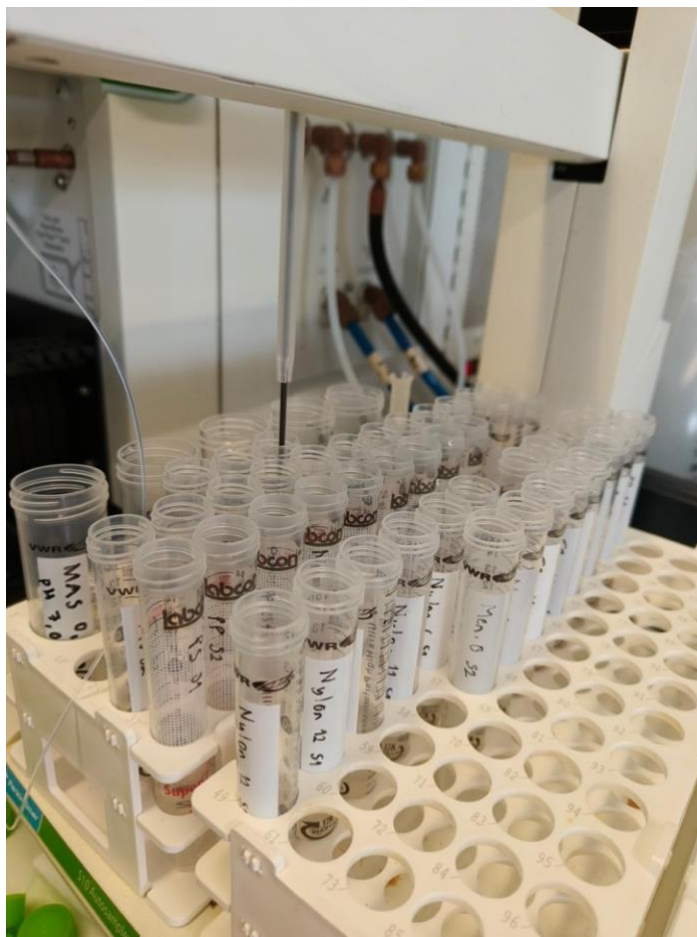
Reagenssi	Pitoisuus	Valmistaja
HNO ₃	>65 %	Honeywell
HCl	37 %	Honeywell
Tiourea		Honeywell
Multistandardi 21	100 mg/l	PerkinElmer
Mo, Mn, Cu, Ni, Fe, Zn, Co, Cd, As, Pb, Bi, Sb		
Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Bi	1000 mg/l	TruQ
As, Mo, Sb, Zn, Pb	1000 mg/l	Perkin Elmer Pure
Hg	10 mg/l	Perkin Elmer Pure

Taulukko 4. Muovien rakennekaavat ja valmistaja

Muovin nimi	Rakennekaava	Valmistaja
Nylon 6		BASF 3D printing solution
Nylon 11		ADVANC3D Materials
Nylon 12		EOS GmbH
PP		ADVANC3D Materials
PS		Axalta
TPU		ADVANC3D Materials

7. ICP-OES mittaukset

Näytteet mitattiin PerkinElmer Avio 500 induktiivisesti kytketyn plasman optisella emissio spektrometrilla (ICP-OES) (kuva 10) ja näytteen syötössä käytettiin PerkinElmer S10 Autosampleria. Käytetyt mittaussparametrit ovat esitetty taulukossa 5. Näytteet mitattiin neljän pisteen kalibroinnilla, jotka valmistettiin monialkuainestandardista (50 mg/l). Kalibrointiliuosten pitoisuudet olivat 0,05–2,0 mg/l riippuen mittauksesta, mutta pääsääntöisesti kalibrointiliuosten pitoisuuksina käytettiin 0,5 mg/l, 1,0 mg/l sekä 2,0 mg/l. Nollanäytteenä käytettiin 5 %:sta typpihappoliuosta. Näytteiden pitoisuudet olivat 0,5 mg/l ja näytteissä oli 5 % typpihappotausta. Mittauksien aikana käytettiin 5 % typpihappoa pesuliuoksena. Laadunvalvontaan käytettiin PerkinElmerin QC 21 multistandardiliuosta, jonka pitoisuus oli 0,5 mg/l. Mittausten aikana QC mitattiin vähintään alussa ja lopussa.



Kuva 10. Näytteiden mittaus ICP-OES-laitteella.

Taulukko 5. ICP-OES mittausparametrit

Parametri	Lukuarvo
RF teho	1500 W
Plasmakaasun virtausnopeus	8 l min ⁻¹
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l min ⁻¹
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l min ⁻¹
Näytteen syötön nopeus	1,5 ml min ⁻¹
Pesuaika	30 s
Replikaattien lukumäärä	3

8. Tulosten käsittely

Adsorptioprosentti laskettiin yhtälöllä (6)

$$\text{Adsorptio} - \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%, \quad (6)$$

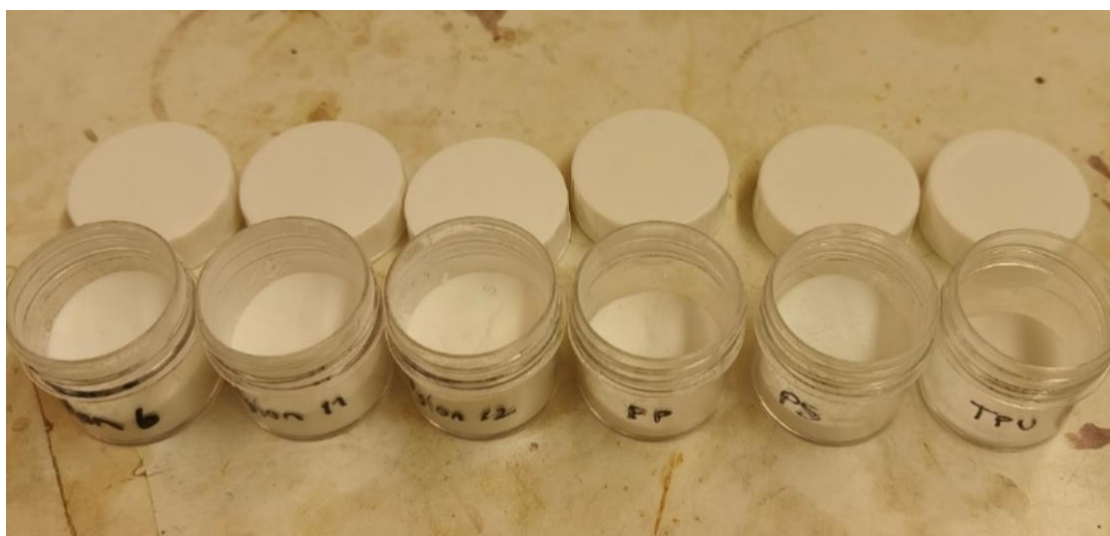
missä C_0 on monialkuainestandardin pitoisuus ennen adsorptiota ja C_t on mitattu pitoisuus adsorptiossa.

9. Työn suoritus

Kokeellinen työ aloitettiin tutkimalla adsorboituvatko raskasmetallit ylipäättään puhtaisiin muovijauheisiin happamissa olosuhteissa. Tutkittavat raskasmetallit olivat Mo, Mn, Cu, Ni, Fe, Zn, Co, Cd, As, Pb, Bi, Sb ja Hg. Ensimmäisissä adsorptiokokeissa testattiin kaikki muut raskasmetallit paitsi elohopea, koska ei tiedetty miten se pysyisi tai reagoisi samassa liuoksessa muiden raskasmetallien kanssa. Aluksi kokeiltiin 5 % typpihappotaustaa, mutta adsorptiota ei tapahtunut juuri lainkaan, joten adsorptiokokeet päädyttiin tekemään ilman happotaustaa. Myös pH:n vaikutusta adsorptioon välillä 1–8 tutkittiin. pH-kokeet toistettiin kolme kertaa luotettavuuden lisäämiseksi. Vain ensimmäisellä kerralla mitattiin pH-arvo 1, sillä adsorptiota ei siinä tapahtunut. Lisäksi tutkittiin kuuden jätemuovin adsorptiota järvivesimatriisissa kahdessa eri pH:ssa.

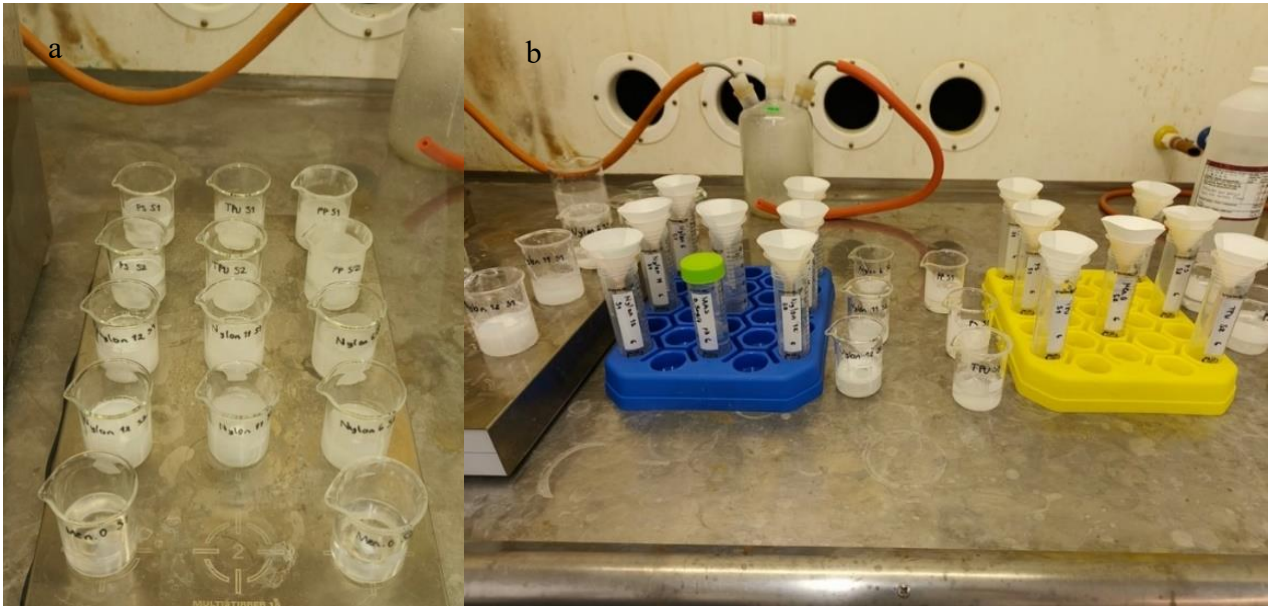
9.1 Adsorptiokokeet puhtailla muoveilla

Yleinen koejärjestely toteutettiin valmistamalla aluksi 50 mg/l monialkuainestandardi raskasmetallien kantaliuoksista (1000 mg/l) pipetoimalla 5 ml kutakin raskasmetallia (Mo, Mn, Cu, Ni, Fe, Zn, Co, Cd, As, Pb, Bi ja Sb) 100 ml:n mittapulloon. Adsorptiokokeessa käytettävä monialkuainestandardi valmistettiin pipetoimalla 50 mg/l liuoksesta 5 ml 500 ml:n mittapulloon. Kun elohopea oli mukana mittauksessa, se lisättiin erikseen monialkuainestandardiin pipetoimalla 10 ml elohopean kantaliuosta (10 mg/l). Kuutta eri muovityyppiä (Nylon 6, 11, 12, PP, PS ja TPU) (kuva 11) punnittiin kaksi replikaattia, noin 0,2 g.



Kuva 11. Muovijauheet

Muovien joukkoon lisättiin monialkuainestandardia (0,5 mg/l) 20 ml, jonka jälkeen liuokset olivat multimikserissä neljän tunnin ajan (kuva 12a). Lisäksi käytössä oli kaksi replikaattia menetelmänollaa, jossa pelkkä monialkuainestandardi pyöri magneettisekoittajassa. Sekoituksen jälkeen näytteet suodatettiin Whatman 40-suodatinpaperilla sentrifuugiputkiin (kuva 12b), jonne lisättiin väkevää typpihappoa 1 ml ICP-mittausta varten. Adsorptiokokeet tehtiin seitsemässä eri pH:ssa (1, 3–8). pH:n vaikutuksen tutkimisessa adsorptiokokeet suoritettiin samoin kuin yllä on kuvattu. Erona oli, että pH:ta muutettiin typpihapon ja ammoniakkin avulla.



Kuva 12. Adsorptiokoe laboratorioissa (a) ja näytteen suodatus (b).

Elohopealle kokeiltiin aluksi adsorptiota erikseen kahdessa eri mittauksessa, mutta tulokset olivat epäselviä ja antoivat aiheutta pohtia, oliko elohopea haihtunut liuoksesta tai jäänyt kiinni dekanterilasien seinään. Muoveja punnittiin ensimmäiseen elohopeamittaukseen noin 0,4 g ja toiseen noin 0,2 g. Ensimmäisen elohopeamittauksen Hg-standardi (1,0 mg/l) valmistettiin kantaliuoksesta (10 mg/l) pipetoimalla 20 ml 200 ml mittapulloon ja lisäämällä 5 % typpihappotausta. Kalibrointiliuosten pitoisuudet olivat 1 mg/l, 5 mg/l ja 10 mg/l. Typpihappotaustassa adsorboitumista ei juurikaan havaittu, joten seuraavaksi kokeiltiin 0,12 %/3 % tiourea/HCl taustaa, jos elohopea pysyisi paremmin liuoksessa. Toisen mittauksen Hg-standardi (0,5 mg/l) valmistettiin kantaliuoksesta (10 mg/l) pipetoimalla 25 ml 500 ml mittapulloon sekä lisäämällä 6 ml tioureaa ja 40,5 ml väkevää HCl. Kalibrointiliuosten pitoisuudet olivat 0,1 mg/l, 0,5 mg/l ja 2,0 mg/l, joihin lisättiin myös tiourea ja HCl. Tiourea/HCl taustakaan ei merkittävästi vaikuttanut adsorptioon, joten tiourea/HCl taustan käyttöä ei jatkettu. Kun elohopea lisättiin muiden raskasmetallien joukkoon, taustana ei ollut happoa ollenkaan. Elohopea oli mukana ensimmäisissä pH-kokeissa, mutta se jätettiin pois tarkistusmittauksista, sillä se ei merkittävästi adsorboitunut missään pH-arvossa.

9.2 Adsorptiokokeet jätemuoveilla

Adsorptiota tutkittiin lisäksi kuudelle jätemuoville, joiden nimet ja kuvat ovat esitetty taulukossa 6. Korkkimurskaa, joka oli PE:n ja PP:n sekoitusta sekä kumirouhetta jauhettiin murskaimella, jotta saatiin hienojakoisempaa muovia. Kokeissa käytettiin taustana Jyväsjärven pintavettä (kuva 13). Vesi

suodatettiin pari kertaa suodatinpaperin läpi, jotta saataisiin mahdollisimman paljon kiinteää ainesta ja humusta pois vedestä. Jätemuovien adsorptiossa käytettiin järvidesitaustaa kahdessa eri pH:ssa: 5,0 ja järiveden alkuperäisessä pH:ssa 6,6 Kokeet suoritettiin muuten samoin kuin puhtaiden muovien kohdalla (kts 9.1).

Taulukko 6. Jätemuovit ja niiden kuvat

PE/PP



Kumirouhe



Katemuovi 5



PU-eristelevy



Katemuovi 9



Keinonurmi



Kuva 13. Veden hakupaikka ja vesinäyte dekanterilasissa, Jyväsjärvi 21.5.2024 klo 9:20 ja 13.6.2024 klo 9:51.

10. Tulokset

10.1 Tulostusmuovit

Ensimmäisistä ICP-mittauksista typpihappotaustassa huomattiin, että raskasmetallien pitoisuudet kasvoivat liuoksessa eli ainakaan adsorboitumista ei olennaisesti tapahtunut. Mahdollisesti muoveista irtosi raskasmetalleja liuokseen, jolloin niiden pitoisuudet kasvoivat. Elohopeamittauksissa saantoprosentit typpihappotaustassa olivat hyvin suuria. Tämä saattoi johtua siitä, että elohopea jäi kiinni lasin reunoihin tai haihtui sekoituksen aikana. Kun adsorptiota kokeiltiin ilman happo-olosuhteita, Hg, Bi, Sb ja Pb näyttivät adsorboituvan jonkin verran.

Mittauksista voidaan yleisesti todeta, että pidempiketjuiset Nylonit (11 ja 12) sekä TPU ottivat talteen raskasmetalleja paremmin kuin Nylon 6, PP ja PS. Adsorptioprosentit olivat yleisesti heikommat PP:ssä ja PS:ssä. Tuloksia adsorboitumisesta alkoi näkyä, kun pH-arvoa lähdettiin nostamaan. Raskasmetallien adsorboituminen näyttäisi olevan hyvinkin selektiivinen pH:n suhteen tietyillä metalleilla. Liitteessä 1 on esitetty kaikkien raskasmetallien adsorptioprosenttikuvaajat ja liitteessä 2 on esitetty yksityiskohtaisesti raskasmetallien adsorptioprosentit ja keskihajonnat puhtaisiin muoveihin eri pH-arvoissa. pH-kokeet toistettiin kolmesti, joten tulokset ovat esitetty kuuden replikaatin keskiarvona ja keskihajontana. Ainut poikkeus on pH 7, jossa PP ja men. 0 ovat esitetty viiden replikaatin keskiarvona ja keskihajontana, koska toisen tarkistusmittauksen tulokset eivät olleet järkeviä. Lisäksi elohopean tulokset ovat vain kahden replikaatin keskiarvo ja keskihajonta, sillä elohopealle mittauksia ei toistettu.

pH:ssa 3 Fe, Mo, Bi ja Hg erottuivat selkeämmin. Elohopea adsorboitui tulosten perusteella lähinnä vain pH:ssa 3 ja muuten adsorptioprosentit olivat lähellä nollaa. Kaikki muovityypit näyttivät adsorboivan näitä metalleja. pH:ssa 3 Cu, Cd, Mn, Zn ja Co tarttuivat tutkituista raskasmetalleista heikoimmin.

pH-arvossa 4 Fe, Mo, Pb, Bi adsorboituivat parhaiten, kun taas Ni, Cu, Sb, Cd, Mn, Zn ja Co eivät tarttuneet muoveihin juuri lainkaan ja As ja Hg adsorboituivat jonkin verran. pH:ssa 4 muovityyppi näytti vaikuttavan jonkin verran. Esimerkiksi rauta adsorboitui Nyloneihin melkein 50 %:sti, kun taas PP ja PS adsorboi alle 20 %. Vastaavanlainen trendi näkyi myös arseenilla ja vismutilla. Arseenin

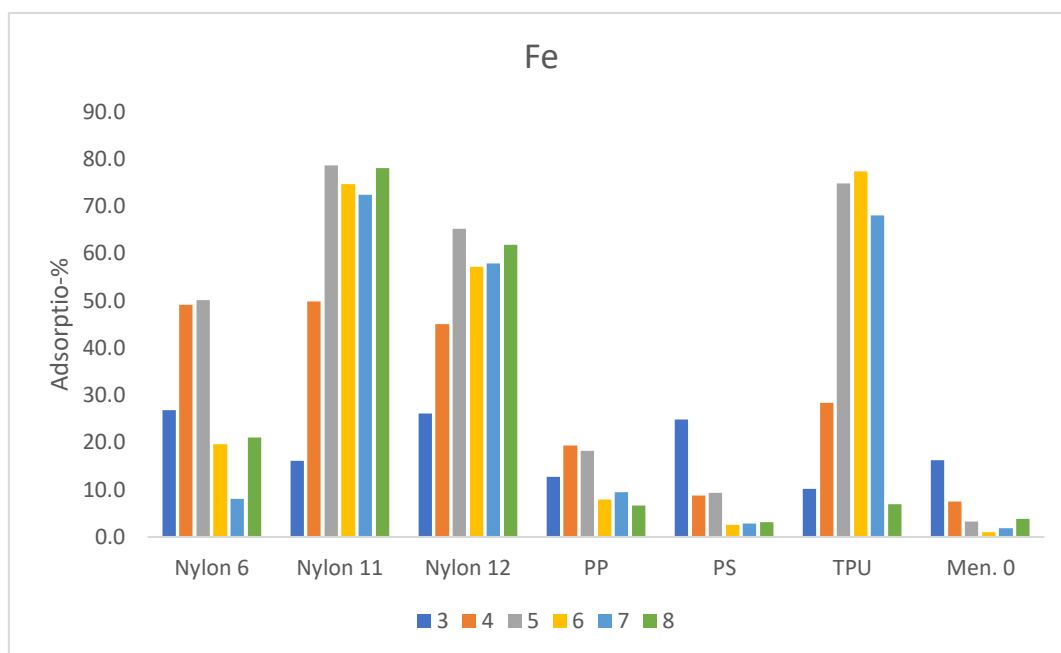
adsorptio nyloneihin oli hieman alle 20 % ja PP:iin ja PS:iin alle 8 %. Vismutilla vastaavat luvut olivat melkein 100 % ja alle 20 %.

pH:ssa 5 Fe, Cu, As, Mo, Pb ja Bi adsorboivat eniten, kun taas Ni, Sb, Cd, Mn, Zn, Co ja Hg huomattavasti vähemmän. On huomattava, että menetelmänollat olivat melko suuria joidenkin eniten adsorboivien raskasmetallien kohdalla, kuten lyijyn, eli on tapahtunut jotain muutakin kuin adsorboitumista, esimerkiksi saostumista tai haihtumista. Myös tässä pH:ssa PP ja PS adsorboivat keskimäärin heikommin kuin nylonit tai TPU.

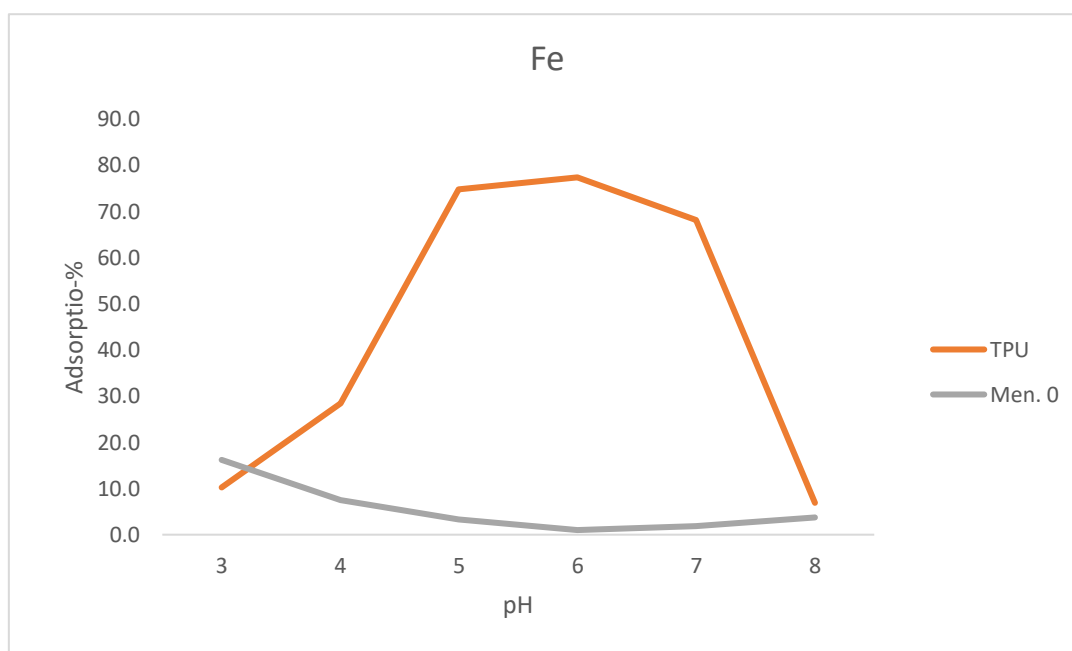
pH:ssa 6 Fe, Cu, As, Mo, Pb ja Bi adsorboituivat eniten, tosin menetelmänollat olivat melko suuria kuparin ja lyijyn kohdalla. Ni, Cd, Mn, Zn sekä Co adsorboituivat keskinkertaisesti ja Sb ei juuri ollenkaan. Raudan kohdalla jälleen näkyi selvästi ero muovien välillä, sillä nyloniin ja TPU:hun tarttui huomattavasti paremmin kuin PP:iin tai PS:iin. Toisaalta esimerkiksi kadmium tarttui paremmin PP:in ja PS:iin kuin nyloneihin ja TPU:hun.

pH:ssa 7 Fe, Cu, As, Pb ja Bi adsorboituivat melko hyvin ja Ni, Mo, Sb, Cd, Mn, Zn ja Co keskinkertaisesti. Jälleen menetelmänollat olivat melko suuria kuparin ja lyijyn kohdalla. pH:ssa 8 Fe, Ni, Cu, Pb, Cd, Mn ja Zn tarttuivat melko hyvin, kun taas As, Mo, Sb ja Bi melko vähän. Toisaalta nikkelin, kuparin, lyijyn, kadmiumin, sinkin ja koboltin menetelmänollat olivat melko suuria, joten adsorptiota ei todennäköisesti ole tapahtunut niin paljon vaan kyse voi olla esimerkiksi saostumisesta.

Tutkituista raskasmetalleista rauta adsorboitui melko paljon useammissa pH-arvoissa (kuva 14). Kuvaajasta huomataan, että nylon 11 ja 12 sekä TPU erottuvat selvästi. Niissä adsorptioprosentit ovat pääosin vähintään 50 %. PP ja PS adsorboivat hyvin vähän, kuten yleinen trendi oli. Kuvassa 15 on esitetty raudan adsorptio TPU:hun eri pH-arvoissa esimerkkinä muovin vaikutuksesta. Kuvaajasta nähdään, että adsorptio lähtee kasvamaan pH 4:n jälkeen, saavuttaa huippunsa pH:ssa 6 ja lähtee taas laskemaan.



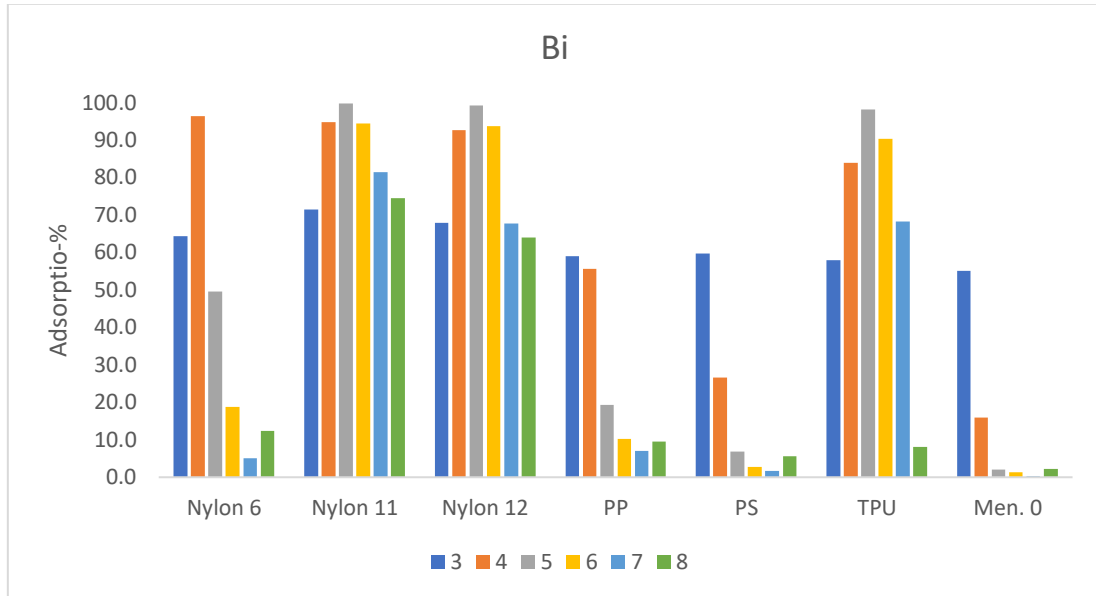
Kuva 14. Raudan adsorboituminen puhtaisiin muoveihin eri pH-arvoissa.



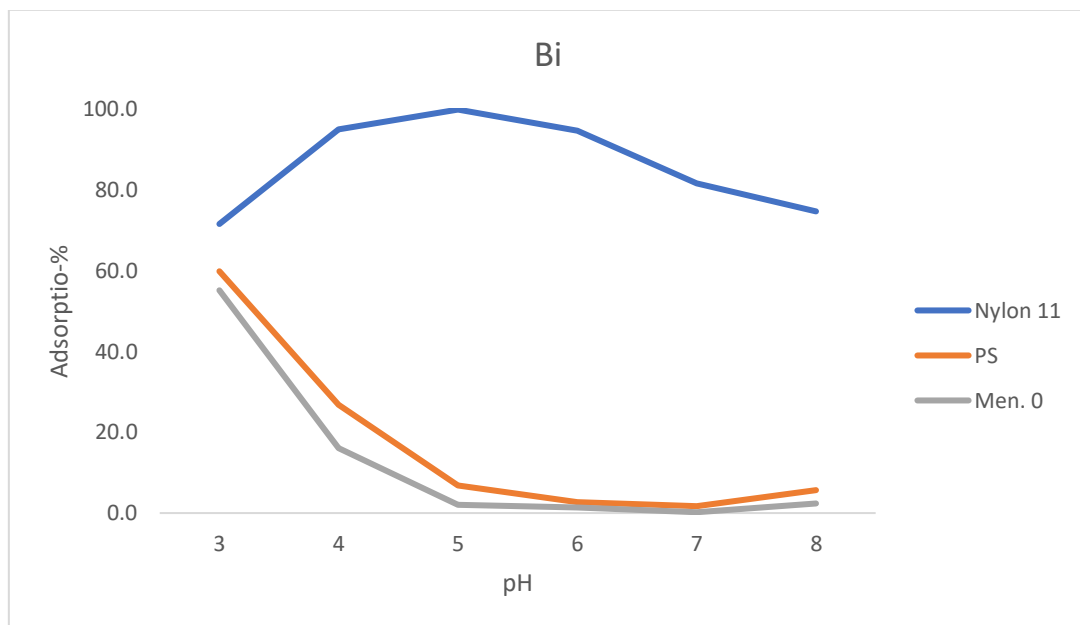
Kuva 15. Raudan adsorptio TPU-muoviin eri pH-arvoissa. Kuvaajassa näkyy myös menetelmänolla.

Vismutti on toinen mielenkiintoinen raskasmetalli, joka vaikutti adsorboituvan hyvinkin paljon (kuva 16). Vismutti adsorboitui useammassa pH:ssa melko paljon ja prosentit olivat pääosin yli 70 %. Menetelmänolla oli ainoastaan pH 3:n tapauksessa korkea. Kuvassa 17 on esitetty vismutin adsorboituminen Nylon 11 ja PS-muoveihin sekä menetelmänolla. Kuvaajasta huomataan, että

vismutti tarttui huomattavasti paremmin nyloniin kuin polystyreeniin ja vismutti adsorboitui parhaiten pH-välillä 4–6. Osittain on epäselvää onko vismutin tapauksessa kyse todella adsorptiosta vai onko kokeessa tapahtunut jotain muuta, kuten haihtumista.



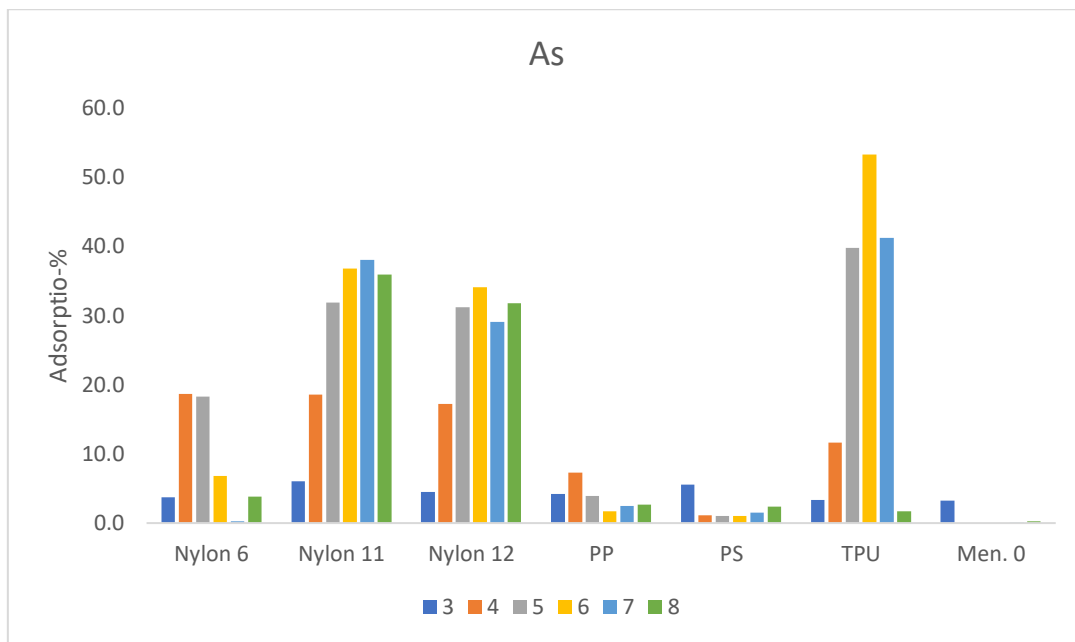
Kuva 16. Vismutin adsorptioprosentit eri pH-arvoissa.



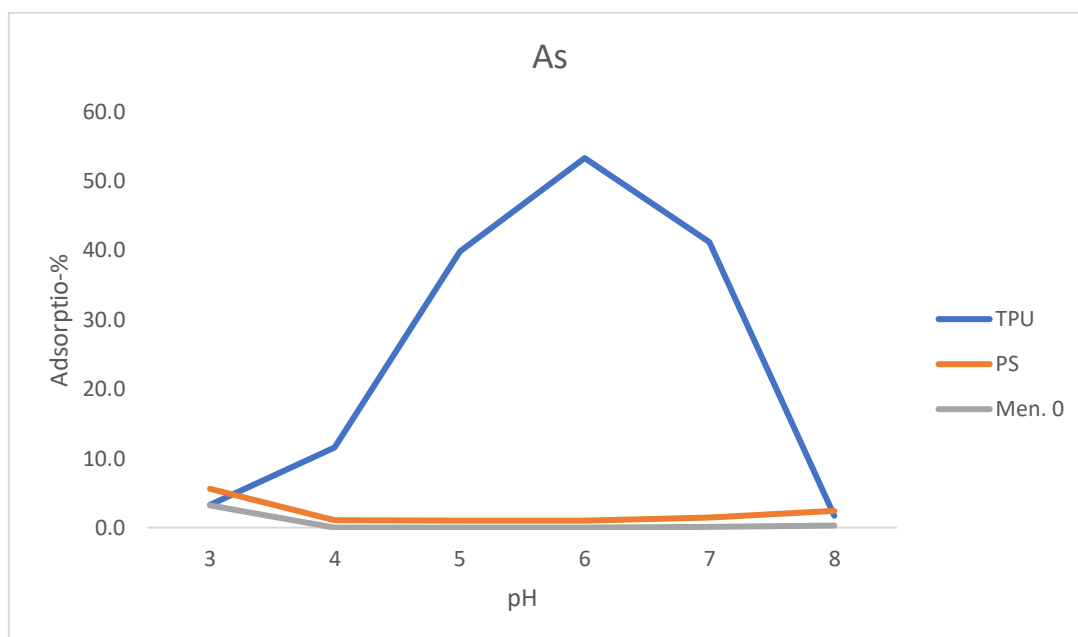
Kuva 17. Vismutin adsorptio Nylon 11 ja PS muoveihin eri pH-arvoissa. Kuvaajassa näkyy myös menetelmänolla.

Arseeni oli poikkeuksellinen raskasmetalli siinä mielessä, että sen menetelmänollat olivat hyvin lähellä nollaa eli näyttäisi siltä, että arseeni todella adsorboitui muoveihin (kuva 18). Nylon 11 ja 12

sekä TPU ottivat melko hyvin arseenia talteen, Nylonit 18–38 %:sti ja TPU jopa 53 %:sti. pH-alue 4–7 oli näillä muoveilla yleisesti paras, mutta nylonit toimivat erittäin hyvin myös pH:ssa 8, jolloin TPU:n talteenotto prosentti oli huomattavasti pienempi. Kuvassa 19 on esitetty arseenin adsorptio TPU ja PS muoveihin vertailun vuoksi sekä menetelmänolla. Arseni adsorboitui huomattavasti paremmin TPU-muoviin ja saavutti huippunsa pH-arvossa 6.

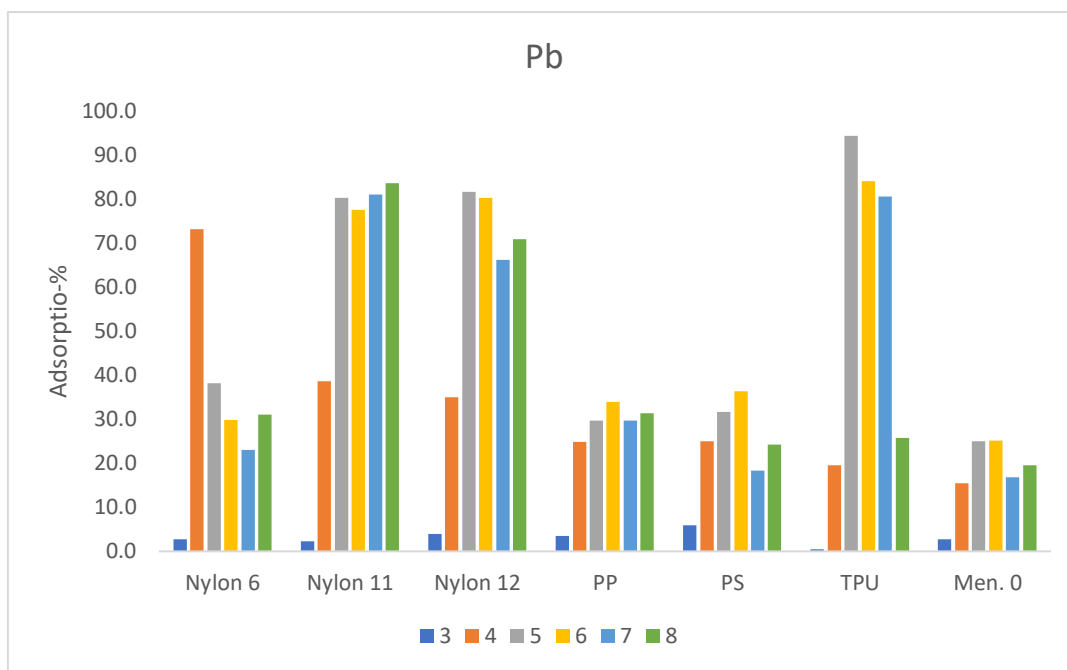


Kuva 18. Arseenin adsorptioprosentit eri pH-arvoissa.



Kuva 19. Arseenin adsorptio TPU ja PS muoveihin eri pH-arvoissa. Kuvaajassa myös menetelmänolla.

Lyijy vaikutti adsorboituvan raudan tavoin melko paljon ja monessa pH:ssa (kuva 20). Nylon 11, 12 ja TPU ottivat lyijyä talteen parhaiten, kun taas PP ja PS vähiten. Nylon 6 näytti adsorboivan pH-arvossa 4. Nylon 11 ja 12 adsorboivat parhaiten pH-arvoilla 5–8. TPU adsorboi myös hyvin pH-arvoilla 4–7, pH-arvossa 8 adsorptio ei ollut enää niin suurta.



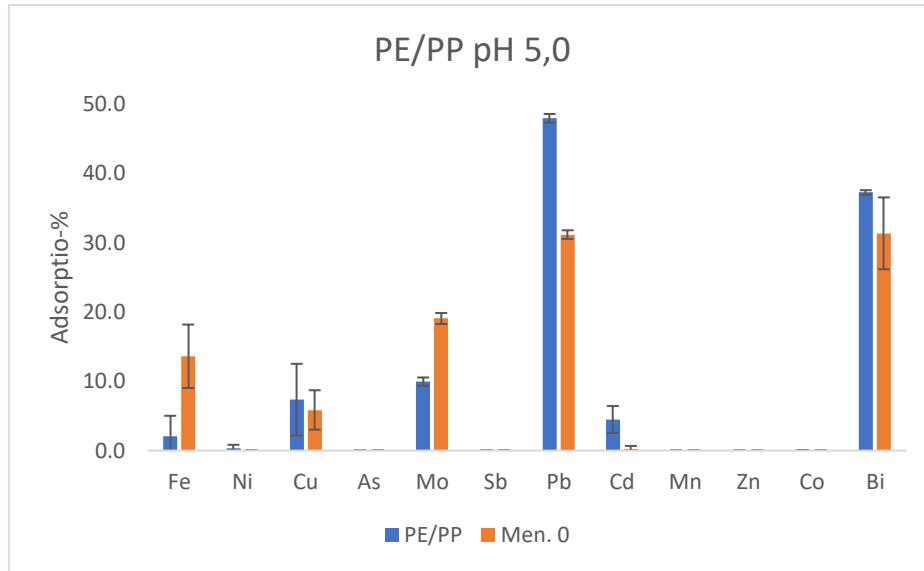
Kuva 20. Lyijyn adsorptioprocentit eri pH-arvoissa.

10.2 Jätemuovit

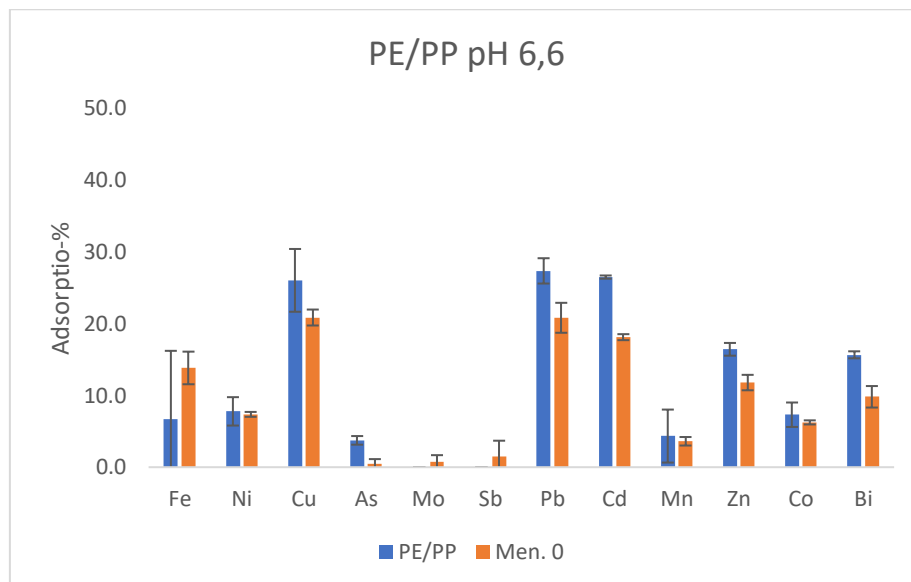
Järvivesimatriisissa adsorptioprocentit olivat yleisesti huomattavasti pienempiä kuin puhtaiden muovien kohdalla ja menetelmänollat olivat suurempia eli adsorptiota ei tapahtunut niin paljon. Liitteessä 3 on esitetty yksityiskohtaisesti raskasmetallien adsorptioprocentit ja keskihajonnat jätemuoveihin. Näytteiden tulokset ovat laskettu kolmen replikaatin keskiarvona ja menetelmänollien tulokset kahden replikaatin keskiarvona. Poikkeuksena PE/PP-muovi, jonka tulokset ovat ilmoitettu kahden replikaatin keskiarvona.

pH:ssa 5,0 PE/PP:hen tarttui melko vähän raskasmetalleja (kuva 21). Menetelmänollat olivat melko isoja, joten vaikka adsorptioprocentti olikin isompi joidenkin raskasmetallien kohdalla, itse adsorptiota ei tapahtunut todellisuudessa niin paljon. Esimerkiksi lyijyn adsorptioprocentti oli $47,9 \pm 0,6$ %, mutta menetelmänolla oli $31,2 \pm 0,6$ %, joten todellinen adsorptio on ollut paljon pienempi. Cu, Pb, Cd ja Bi adsorboituivat jonkin verran, kun taas As, Sb, Mn, Zn ja Co eivät

ollenkaan. Raskasmetalleista lyijy oli ainut, joka adsorboitui selkeästi enemmän kuin muut. pH:ssa 6,6 PE/PP:hen raskasmetalleja adsorboitui hieman enemmän kuin pH:ssa 5,0 (kuva 22). Erityisesti Mn, Zn ja Co näkyvät korkeammassa pH:ssa. Lyijyn adsorptio ei korkeammassa pH:ssa enää erottunut erityisesti selkeämmin.

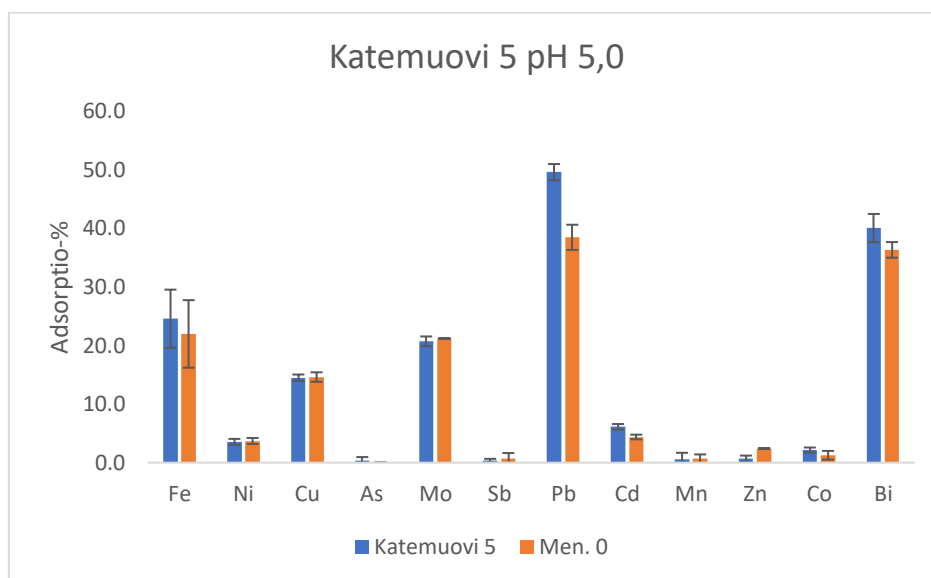


Kuva 21. Raskasmetallien adsorptio PE/PP muoviin pH:ssa 5,0. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

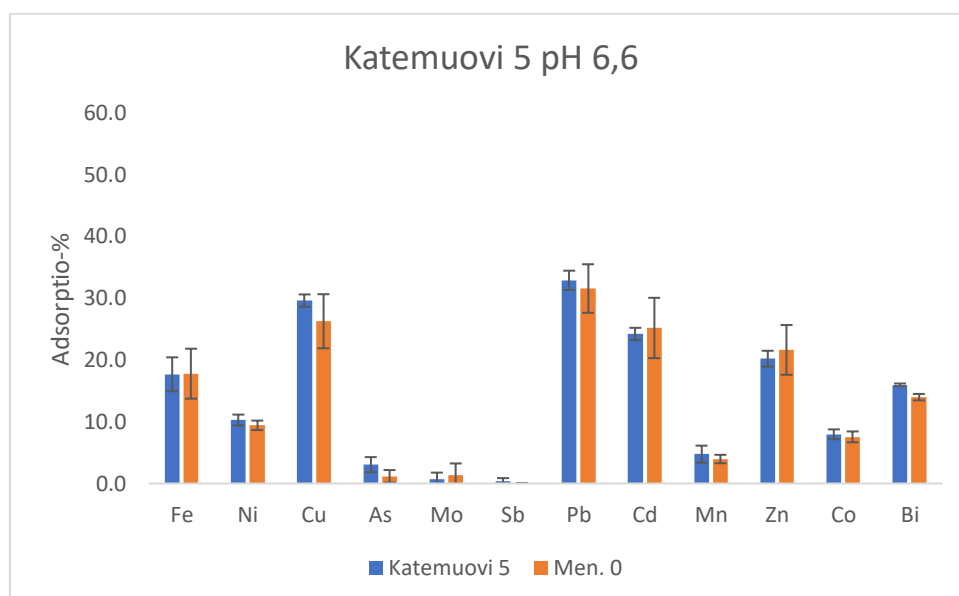


Kuva 22. Raskasmetallien adsorptio PE/PP muoviin pH:ssa 6,6. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

Katemuovi 5:seen ei tarttunut raskasmetalleja pH:ssa 5,0 juuri ollenkaan. Melkein kaikissa adsorptioprosentti ja menetelmänolla ovat yhtä suuria (kuva 23). Vaikka Fe, Pb ja Bi adsorptioprosentit ovat melko suuria, menetelmänollista huomataan, että todellista adsorptiota ei juurikaan tapahtunut. pH:ssa 6,6 katemuovi 5 otti talteen pienen määrän Ni, Cu, As, Pb, Mn, Co ja Bi, mutta prosentit ovat hyvin pieniä, noin yhden prosentin luokkaa (kuva 24). Lyijyä tarttui korkeamassa pH:ssa vähemmän kuin pH:ssa 5.

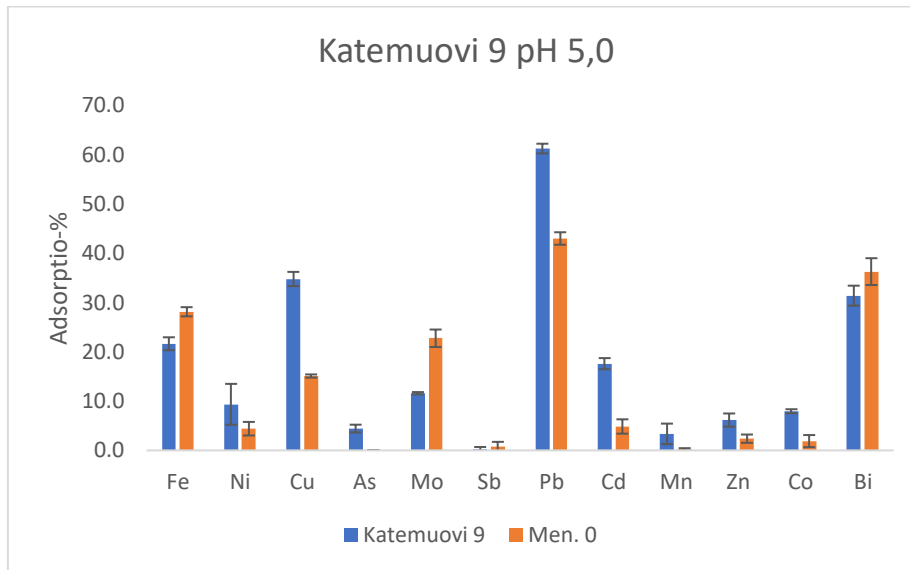


Kuva 23. Raskasmetallien adsorptio katemuovi 5:een pH:ssa 5,0. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

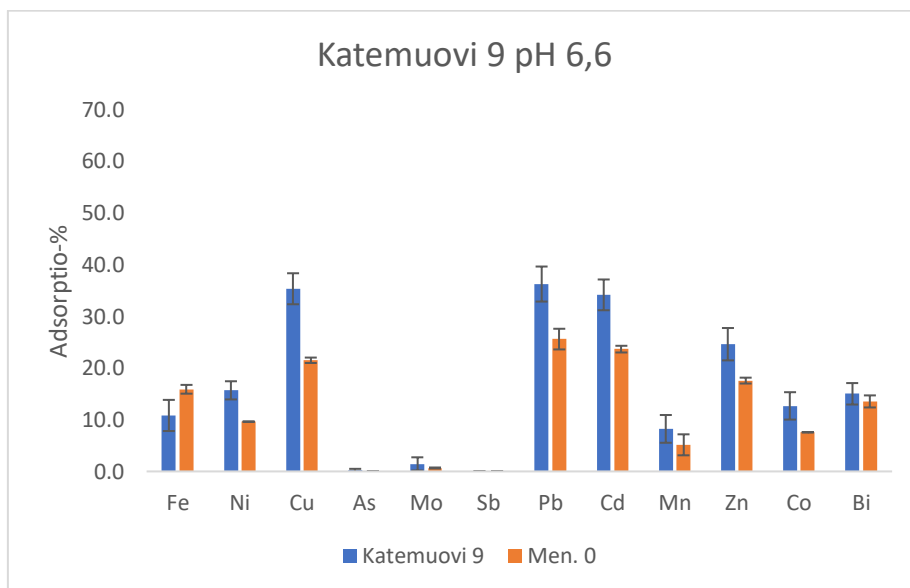


Kuva 24. Raskasmetallien adsorptio katemuovi 5:een pH:ssa 6,6. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

Katemuovi 9 otti talteen raskasmetalleja paremmin kuin katemuovi 5. Ni, Cu, As, Pb, Cd, Mn, Zn ja Co adsorboituivat jonkin verran. Näistä Cu, Pb ja Cd tarttuivat parhaiten ja niiden adsorptioprosentit olivat noin 13–20 %, kun huomioidaan menetelmänollan vaikutus. Ni, Cu, Pb, Cd, Mn, Zn, Co ja Bi tarttuivat katemuovi 9:ään jonkin verran, mutta adsorptioprosentit olivat kuitenkin melko pieniä, kun huomioidaan menetelmänollan vaikutus. Kuvissa 25 ja 26 on esitetty adsorptio katemuovi 9:iin eri pH-arvoissa.

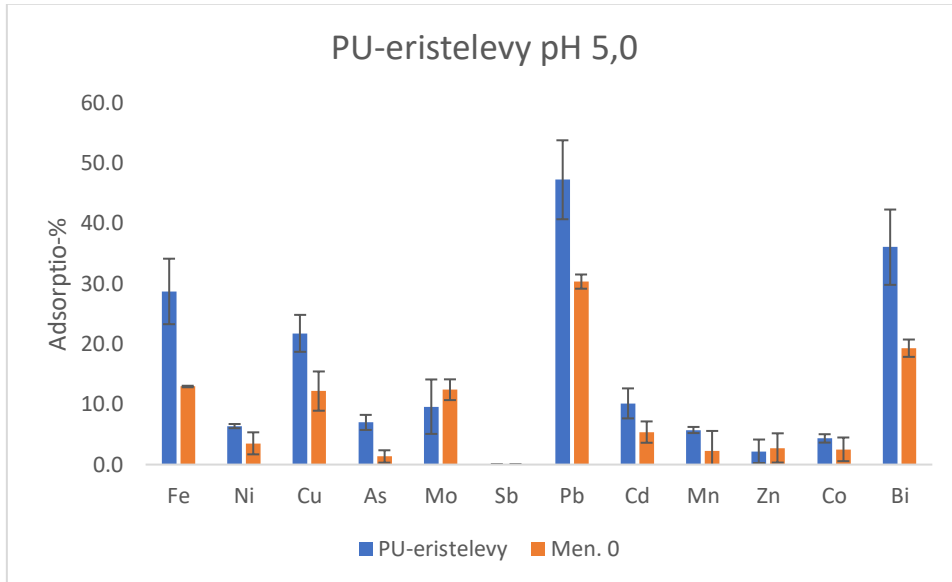


Kuva 25. Raskasmetallien adsorptio katemuovi 9:iin pH:ssa 5,0. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

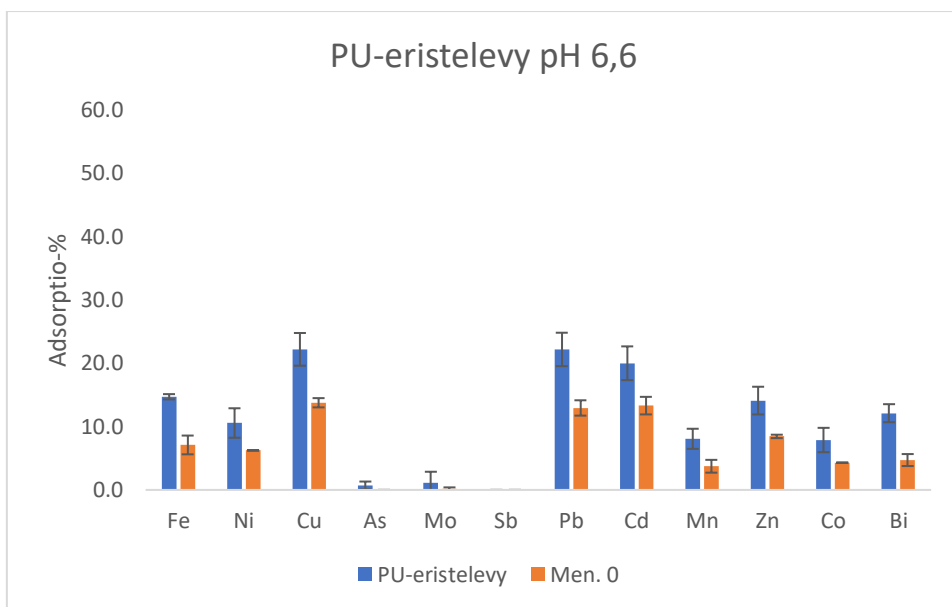


Kuva 26. Raskasmetallien adsorptio katemuovi 9:iin pH:ssa 6,6. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

pH:ssa 5,0 PU-eristelevyyn tarttuivat kaikki muut paitsi Mo, Sb ja Zn (kuva 27). Vähintään noin 10 % talteenotto havaittiin raudalla, lyijyllä ja vismutilla. PU-eristelevyyn tarttui myös korkeamassa pH:ssa melkein kaikki raskasmetallit paitsi As, Mo ja Sb (kuva 28), tosin ei kovin suurissa määrin.

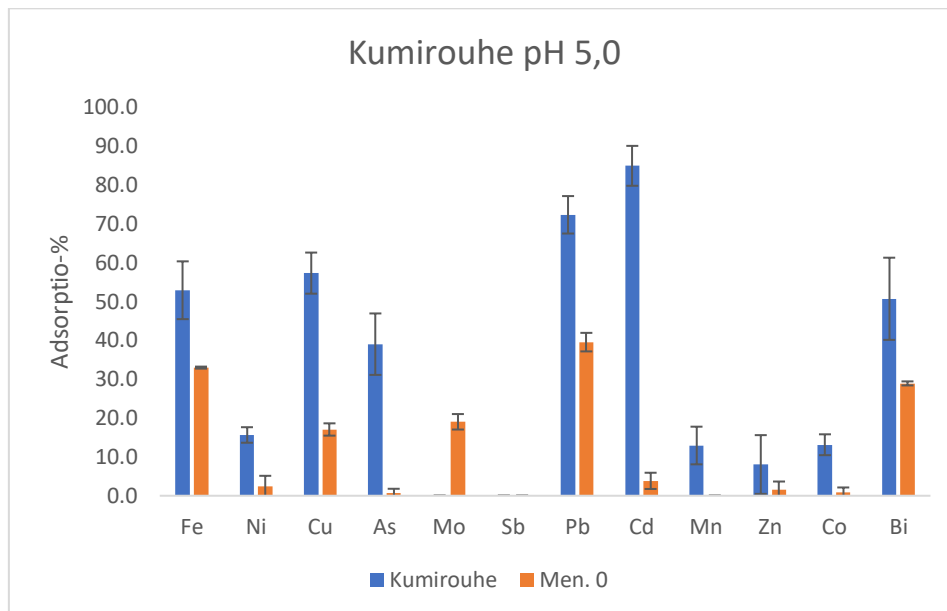


Kuva 27. Raskasmetallien adsorptio PU-eristelevyyn pH:ssa 5,0. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

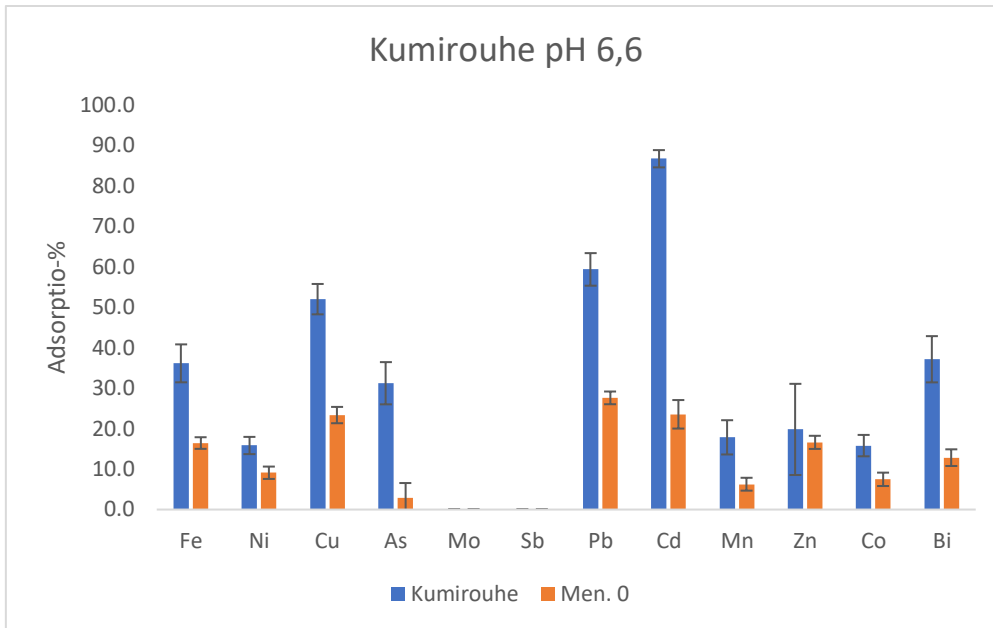


Kuva 28. Raskasmetallien adsorptio PU-eristelevyyn pH:ssa 6,6. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

Kumirouheeseen tarttui pH:ssa 5,0 kaikkia muita raskasmetalleja paitsi Mo ja Sb (kuva 29). Verrattuna muihin jätemuoveihin, kumirouheen adsorptioprosentit ovat melko suuria ja menetelmänollat pieniä eli adsorptiota näyttäisi todella tapahtuneen. Fe, Cu, As, Pb, Cd ja Bi adsorboituivat hyvinkin paljon ja niiden adsorptioprosentit olivat 20–40 % välillä menetelmänolla huomioiden. Erityistä huomiota herätti kadmium, sillä sen adsorptioprosentti ja keskihajonta oli $84,9 \pm 5,1$ % ja menetelmänollalle $3,8 \pm 2,1$ %, mikä on poikkeuksellisen korkea kyseiselle raskasmetallille muita tuloksia ajatellen. pH:ssa 6,6 kumirouheeseen tarttui jälleen kaikkia muita raskasmetalleja lukuun ottamatta Mo ja Sb (kuva 30). Rauta, kupari, arseeni, lyijy, kadmium ja vismutti tarttuivat yli 20 %:sti menetelmänolla huomioiden. Myös tässä pH:ssa kadmiumin adsorptio on poikkeuksellisen korkea, noin 60 % luokkaa.

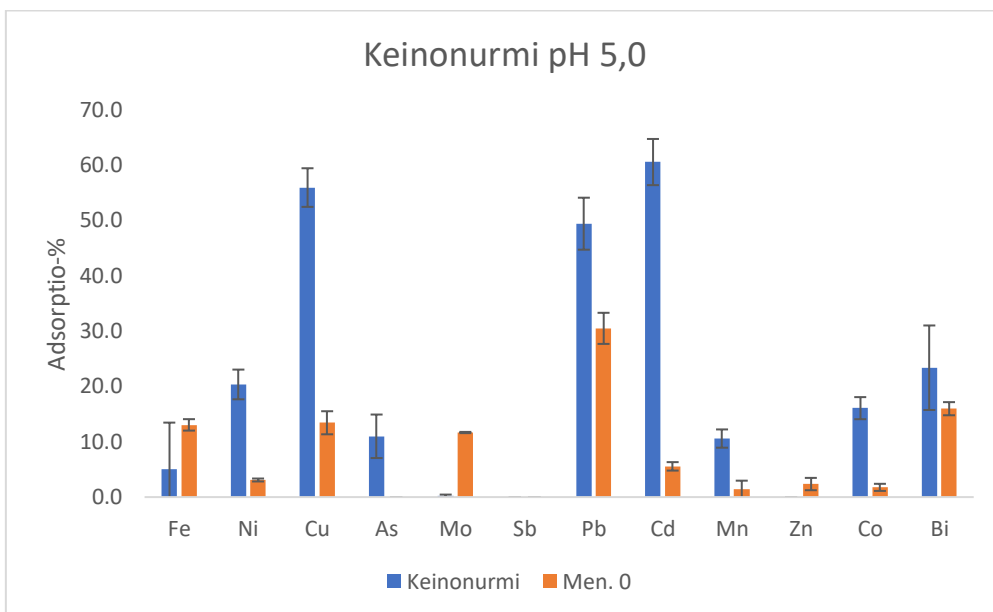


Kuva 29. Raskasmetallien adsorptio kumirouheeseen pH:ssa 5,0. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

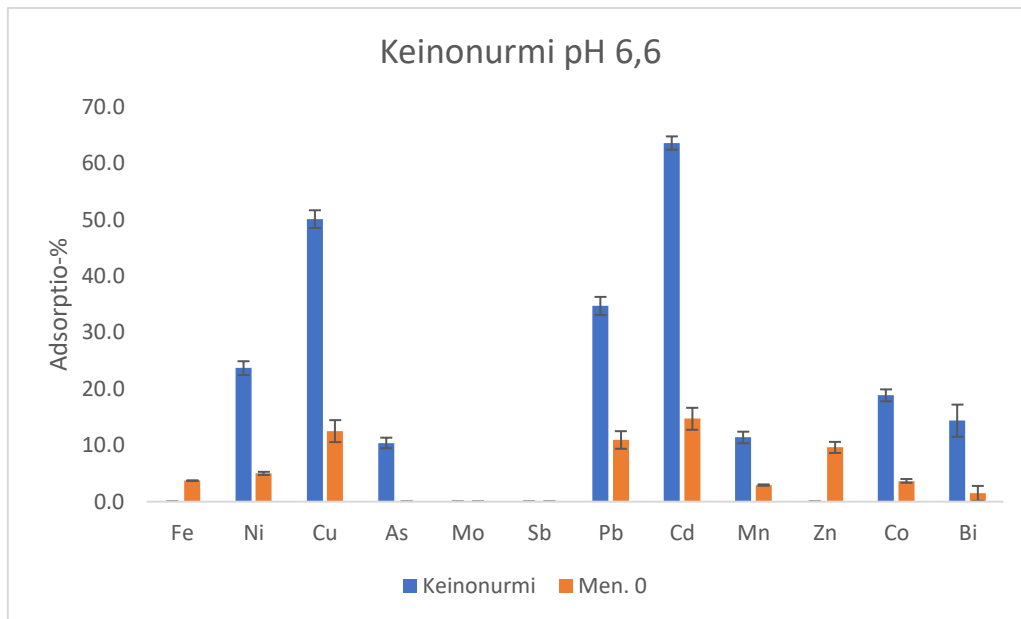


Kuva 30. Raskasmetallien adsorptio kumirouheeseen pH:ssa 6,6. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

Keinonurmeen adsorboitui molemmissa pH-arvoissa Ni, Cu, As, Pb, Cd, Mn, Co ja Bi, kun taas Fe, Mo, Sb ja Zn eivät tarttuneet kummassakaan. Molemmissa pH-arvoissa Cu, Pb ja Cd adsorboituivat eniten. Esimerkiksi pH:ssa 5,0 kuparin adsorptioprosentti ja keskihajonta oli $55,9 \pm 3,5$ % ja menetelmänolla oli $13,4 \pm 2,1$ % (kuva 31). pH:ssa 6,6 kuparin adsorptioprosentti oli $50,1 \pm 1,6$ % ja menetelmänolla oli $12,5 \pm 1,9$ % (kuva 32).



Kuva 31. Raskasmetallien adsorptio keinonurmeen pH:ssa 5,0. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.



Kuva 32. Raskasmetallien adsorptio keinonurmeen pH:ssa 6,6. Kuvassa esitetty myös menetelmänolla ja keskihajonnat.

11. Yhteenveto

Muovien ja raskasmetallien vuorovaikutusta on tutkittu lisääntyvässä määrin ja adsorptiomekanismeja halutaan ymmärtää paremmin. Sekä mikromuovit että raskasmetallit ovat ympäristölle ja ihmisille ongelma ja muovien adsorptiokyvyn vuoksi raskasmetalleja voi päätyä ihmisiin muun muassa ravintoketjun kautta. Muovien tehokkaan kierrättämisen kautta niitä päätyisi vähemmän luontoon, jolloin niihin ei myöskään tarttuisi samassa mittakaavassa raskasmetalleja.

Tulostusmuovien kohdalla yleisesti voidaan todeta, että raskasmetallien adsorptio riippuu sekä pH:sta että kyseessä olevasta muovista. Monien raskasmetallien kohdalla adsorptio kasvoi, kun pH kasvoi, mutta osalla se pieneni. Paras adsorptioalue monen raskasmetallin kohdalla oli pH-arvot 5–7. pH:ssa 8 joidenkin metallien adsorptioprocentit olivat hyvinkin suuria, mutta niin oli menetelmänollakin, joten kyse on ollut esimerkiksi saostumisesta korkeassa pH:ssa. Pitkäketjuisemmat nylonit ja TPU toimivat parempina talteenottajina kuin nylon 6, PP ja PS.

Tulostusmuoveille tehtyjen kokeiden perusteella Cu^{2+} ja Cd^{2+} ionien adsorptio kasvoi pH:n kasvaessa kolmosesta vitoseen, mikä on linjassa Zou *et al*:n⁵³ tutkimuksen kanssa. Lyijy ei selkeästi kasvanut pH:n noustessa, vaan oli melko suurta koko ajan. Arseenin tapauksessa ei voida sanoa aivan samaa,

mitä Dong *et al*⁵⁴ oli huomannut pH-riippuvuudesta, sillä Nylon 11, 12 ja TPU ottivat talteen arseenia melko hyvin myös korkeissa pH-arvoissa.

Jätemuoveihin yleisesti adsorboitui raskasmetalleja vähemmän kuin tulostusmuoveihin. Mo ja Sb eivät adsorboituneet mihinkään jätemuoviin. Arseni tarttui myös hyvin vähäisesti ja suurimpaan osaan muoveista se ei tarttunut, paitsi kumirouheeseen ja keinonurmeen. Lyijy puolestaan adsorboitui kaikkiin muoveihin ja matalammassa pH:ssa adsorptio oli suurempaa. Kumirouheeseen tarttui raskasmetalleja kaikista eniten.

Muutamit raskasmetallit adsorboituivat yli 10 %:sti useampaan jätemuoviin. Lyijy erottui jokaisesta niin, että sen adsorptioprosentti oli vähintään 10 %. PE/PP sekä katemuovi 5 eivät toimineet niin hyvin talteenottajana kuin muut muovit, sillä niihin ei tarttunut erityisemmin mikään muu kuin lyijy. Katemuovi 9 otti yli 10 %:sti talteen kuparia, lyijyä ja kadmiumia. PU-eristelevyyn tarttui rauta, kupari, lyijy, ja vismutti. Kumirouheeseen adsorboitui kaikista eniten raskasmetalleja yli 10 %:sti, sillä Fe, Ni, Cu, As, Pb, Cd, Mn, Co ja Bi kaikki osoittivat yli 10 % adsorptiota. Keinonurmeen adsorboitui myös melko hyvin, sillä Ni, Cu, As, Pb, Cd ja Co adsorboituivat yli 10 %:sti.

Tutkimustuloksista voidaan todeta positiivisena asiana se, että jätemuoveihin ei näytä tarttuvan suuressa laajuudessa kovin montaa raskasmetallia. PE/PP:n, PU-eristelevyn sekä katemuovi 5:n kaikki adsorptioprosentit olivat suunnilleen alle 10 %, kun huomioitiin menetelmänollan vaikutus. Katemuovi 9:ssä ainoastaan kuparin, lyijyn ja kadmiumin adsorptioprosentit olivat yli 10 %. Kumirouheessa rauta, kupari, arseni, lyijy, kadmium, mangaani ja vismutti adsorboituivat yli 10 %:sti kun taas keinonurmessa oli lisäksi nikkeli ja sinkki yli 10 %:sti ja rauta alle 10 %:sti.

Tuloksiin ovat saattaneet vaikuttaa erilaiset virhelähteet, kuten laitehäiriöt, epäpuhtaudet ja inhimilliset virheet. ICP on saattanut antaa vääriä tuloksia, jos pesuaika ei ole riittänyt tai on jäänyt epäpuhtauksia edellisistä näytteistä. Erilaisia epäpuhtauksia on voinut tulla käytetyistä astioista, jos ne eivät ole olleet tarpeeksi puhtaita. Käytin esimerkiksi monialkuainestandardin ja typpihapon pipetointiin lähes aina samaa dekantterilasia. Aluksi käytin typpihapon pipetointiin samaa pipetinkärkeä, mutta kun huomasin, että jossain vaiheessa se alkoi vaihtaa väriä, vaihdoin joka päivä aina uuden. Muovipipetistä on voinut irrota jotain liuoksiin. Epäpuhtauksia on voinut tulla myös muiden pipettien kautta, kun ne ovat olleet vetokaapin tasolla. pH-arvon säätämisessä emäksen lisäämisen nopeus on voinut vaikuttaa saostumiseen. Tuloksia on voinut vääristää myös

raskasmetallien haihtuminen liuoksesta, kuten elohopean ja vismutin kohdalla on saattanut osittain käydä.

On huomattava, että yleisimmin adsorptiokokeissa käytetään neitseellisiä materiaaleja tai keinotekoisesti kulutettuja mikromuoveja, joten näiden fysiokemialliset ominaisuudet eroavat luonnosta löytyvistä muoveista. Tulevaisuuden tutkimuksissa materiaalina tulisi käyttää enemmän autenttisia jätemikromuoveja esimerkiksi rengaspölyä tai synteettisiä mikrohelmiä kosmetiikkatuotteista vastaamaan raskasmetallien adsorptiokäyttäytymistä todellisemmissä tilanteissa.¹²

Tutkimuksia olisi hyvä myös laajentaa koskemaan useampia raskasmetalleja, sillä kaikista eniten tutkitaan lyijyä ja kadmiumia. Pienet, kulutetut, huokoiset ja amorfiset mikromuovit näyttävät olevan kiinnostuksen kohteena liittyen ekotoksisuuteen ja näiden parametrien liittymistä myrkyllisiin vaikutuksiin tulee tutkia. Biokemiallisten tekijöiden, kuten pH:n, suolapitoisuuden, lämpötilan ja UV:n vaikutuksia ekotoksisuuteen tulee tutkia lisää.¹³

Kirjallisuusluettelo

1. Al-Salem, S. M.; Lettieri, P. ja Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Manag.*, **2009**, *29*, 2625–2643.
2. Thiounn, T. ja Smith, R. C., Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste, *J. Polym. Sci.*, **2020**, *58*, 1347–1364.
3. Hopewell, J.; Dvorak, R. ja Kosior, E., Plastics recycling: challenges and opportunities, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, **2009**, *364*, 2115–2126.
4. Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures, European Parliament <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20181212STO21610/plastic-waste-and-recycling-in-the-eu-facts-and-figures> (19.3.2024).
5. Hossain, R.; Islam, M. T.; Ghose, A. ja Sahajwalla, V., Full circle: Challenges and prospects for plastic waste management in Australia to achieve circular economy, *J. Clean. Prod.*, **2022**, *368*, 133127.
6. Cao, Y.; Zhao, M.; Ma, X.; Song, Y.; Zuo, S.; Li, H. ja Deng, W., A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans, *Sci. Total Environ.*, **2021**, *788*, 147620.
7. Kiran; Bharti, R. ja Sharma, R., Effect of heavy metals: An overview, *Mater. Today Proc.*, **2022**, *51*, 880–885.
8. Liu, S.; Huang, J.; Zhang, W.; Shi, L.; Yi, K.; Yu, H.; Zhang, C.; Li, S. ja Li, J., Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects, *J. Environ. Manage.*, **2022**, *302*, 113995.
9. Goodship, V., Plastic Recycling, *Sci. Prog.*, **2007**, *90*, 245–268.
10. Abbas-Abadi, M. S., The effect of process and structural parameters on the stability, thermo-mechanical and thermal degradation of polymers with hydrocarbon skeleton containing PE, PP, PS, PVC, NR, PBR and SBR, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2021**, *143*, 2867–2882.
11. Kim, M. S.; Chang, H.; Zheng, L.; Yan, Q.; Pfleger, B. F.; Klier, J.; Nelson, K.; Majumder, E. L.-W. ja Huber, G. W., A Review of Biodegradable Plastics: Chemistry, Applications, Properties, and Future Research Needs, *Chem. Rev.*, **2023**, *123*, 9915–9939.
12. Gao, X.; Hassan, I.; Peng, Y.; Huo, S. ja Ling, L., Behaviors and influencing factors of the heavy metals adsorption onto microplastics: A review, *J. Clean. Prod.*, **2021**, *319*, 128777.

13. Maity, S.; Biswas, C.; Banerjee, S.; Guchhait, R.; Adhikari, M.; Chatterjee, A. ja Pramanick, K., Interaction of plastic particles with heavy metals and the resulting toxicological impacts: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, *28*, 60291–60307.
14. Costa, J. P. da; Avellan, A.; Mouneyrac, C.; Duarte, A. ja Rocha-Santos, T., Plastic additives and microplastics as emerging contaminants: Mechanisms and analytical assessment, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2023**, *158*, 116898.
15. Pires, A.; Cuccaro, A.; Sole, M. ja Freitas, R., Micro(nano)plastics and plastic additives effects in marine annelids: A literature review, *Environ. Res.*, **2022**, *214*, 113642.
16. Ragaert, K.; Delva, L. ja Van Geem, K., Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Manag.*, **2017**, *69*, 24–58.
17. Plastics - the Facts 2022, Plastics Europe, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, (19.3.2024)
18. Muovinin kierrätys - Kysymyksiä ja vastauksia, L&T, <https://tietopankki.lt.fi/muovimuuvi-kysymyksiä-ja-vastauksia> (10.5.2024).
19. Bleyer, A., Synthetic Turf Fields, Crumb Rubber, and Alleged Cancer Risk, *Sports Med.*, **2017**, *47*, 2437–2441.
20. Mitra, S.; Chakraborty, A. J.; Tareq, A. M.; Emran, T. B.; Nainu, F.; Khusro, A.; Idris, A. M.; Khandaker, M. U.; Osman, H.; Alhumaydhi, F. A. ja Simal-Gandara, J., Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity, *J. King Saud Univ. - Sci.*, **2022**, *34*, 101865.
21. Zaynab, M.; Al-Yahyai, R.; Ameen, A.; Sharif, Y.; Ali, L.; Fatima, M.; Khan, K. A. ja Li, S., Health and environmental effects of heavy metals, *J. King Saud Univ. - Sci.*, **2022**, *34*, 101653.
22. Jin, M.; Yuan, H.; Liu, B.; Peng, J.; Xu, L. ja Yang, D., Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment, *Anal. Methods Adv. Methods Appl.*, **2020**, *12*, 5747–5766.
23. Genchi, G.; Sinicropi, M. S.; Lauria, G.; Carocci, A. ja Catalano, A., The Effects of Cadmium Toxicity, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2020**, *17*, 3782.
24. ANNEX 1 in support of the Committee for Risk Assessment (RAC) for evaluation of limit values for cadmium and its inorganic compounds at the workplace, ECHA, https://echa.europa.eu/documents/10162/6358205/oe1_cadmium_annex_1_en.pdf/43ce0ba2-c541-9369-3008-b54e85423c17?t=1632920572800 (20.5.2024).
25. Periodic Table of Elements: Nickel, Los Alamos National Laboratory <https://periodic.lanl.gov/28.shtml> (20.5.2024).

26. Nickel, Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel> (20.5.2024).
27. Yalçın Tepe, A., Toxic Metas: Trace Metals - Chromium, Nickel, Copper, and Alumium, *Encyclopedia of food safety*, **2014**, 2, 356-362.
28. Periodic Table of Elements: Arsenic, Los Alamos National Laboratory, <https://periodic.lanl.gov/33.shtml> (20.5.2024).
29. Arsenic and arsenic compounds, National Library of Medicine, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304380/>, (20.5.2024).
30. Table 4-3, Physical and Chemical Properties of Arsenic and Selected Inorganic Arsenic Compounds, National Library of Medicine, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK591632/table/ch4.tab3/>, (20.5.2024).
31. Mercury, Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/80/mercury> (27.5.2024).
32. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry, National Library of Medicine, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK499756/>, (20.5.2024).
33. Lead, Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/82/lead> (27.5.2024).
34. Lead, JLab, <https://education.jlab.org/itselemental/ele082.html> (27.5.2024).
35. Chromium, JLab, <https://education.jlab.org/itselemental/ele024.html> (27.5.2024).
36. Chromium and chromium compounds, National Library of Medicine, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK519246/>, (20.5.2024).
37. Cobalt, Los Alamos National Laboratory, <https://periodic.lanl.gov/27.shtml> (27.5.2024).
38. Cobalt, Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/27/cobalt> (27.5.2024).
39. Report on Carcinogens Monograph on Cobalt and Cobalt Compounds That Release Cobalt Ions In Vivo, National Library of Medicine, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK580289/>, (20.5.2024)
40. Antimony, Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/51/antimony> (27.5.2024).
41. Grund, S. C.; Hanusch, K.; Breunig, H. J. ja Wolf, H. U., Antimony and Antimony Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2006**.

42. Khan, S. R.; Sharma, B.; Chawla, P. A. ja Bhatia, R., Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis, *Food Anal. Methods*, **2022**, *15*, 666–688.
43. Comparison of ICP-OES and ICP-MS for Trace Element Analysis, ThermoFisher, <https://www.thermofisher.com/uk/en/home/industrial/environmental/environmental-learning-center/contaminant-analysis-information/metal-analysis/comparison-icp-oes-icp-ms-trace-element-analysis.html> (10.5.2024).
44. Atomic Absorption Spectroscopy, How Does AAS Work, AAS FAQs, Agilent, <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/flame-atomic-absorption-instruments/how-does-aas-work-aas-faqs> (22.5.2024).
45. Sánchez-Rodas, D.; T. Corns, W.; Chen, B. ja B. Stockwell, P., Atomic Fluorescence Spectrometry : a suitable detection technique in speciation studies for arsenic , selenium , antimony and mercury, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, *25*, 933–946.
46. Knopp, R.; Scherbaum, F. J. ja Kim, J. I., Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, *355*, 16–20.
47. Artioli, Y., Adsorption, *Encyclopedia of Ecology*, **2008**, 60–65.
48. Wang, Y.; Wang, X.; Li, Y.; Li, J.; Wang, F.; Xia, S. ja Zhao, J., Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics, *Chem. Eng. J.*, **2020**, *392*, 123808.
49. Guo, X.; Hu, G.; Fan, X. ja Jia, H., Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and A two-dimensional correlation spectroscopic study, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2020**, *190*, 110118.
50. Sposito, G., On Points of Zero Charge, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 2815–2819.
51. Pimentel, P.; Oliveira, R.; Melo, D.; Melo, M.; Assunção, A. ja Gonzales, G., Adsorption of chromium ions on oil shale waste, *Braz. J. Pet. Gas*, **2011**, *5*, 65–73.
52. Wang, F.; Yang, W.; Cheng, P.; Zhang, S.; Zhang, S.; Jiao, W. ja Sun, Y., Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions, *Chemosphere*, **2019**, *235*, 1073–1080.
53. Zou, J.; Liu, X.; Zhang, D. ja Yuan, X., Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics, *Chemosphere*, **2020**, *248*, 126064.
54. Dong, Y.; Gao, M.; Song, Z. ja Qiu, W., As(III) adsorption onto different-sized polystyrene microplastic particles and its mechanism, *Chemosphere*, **2020**, *239*, 124792.

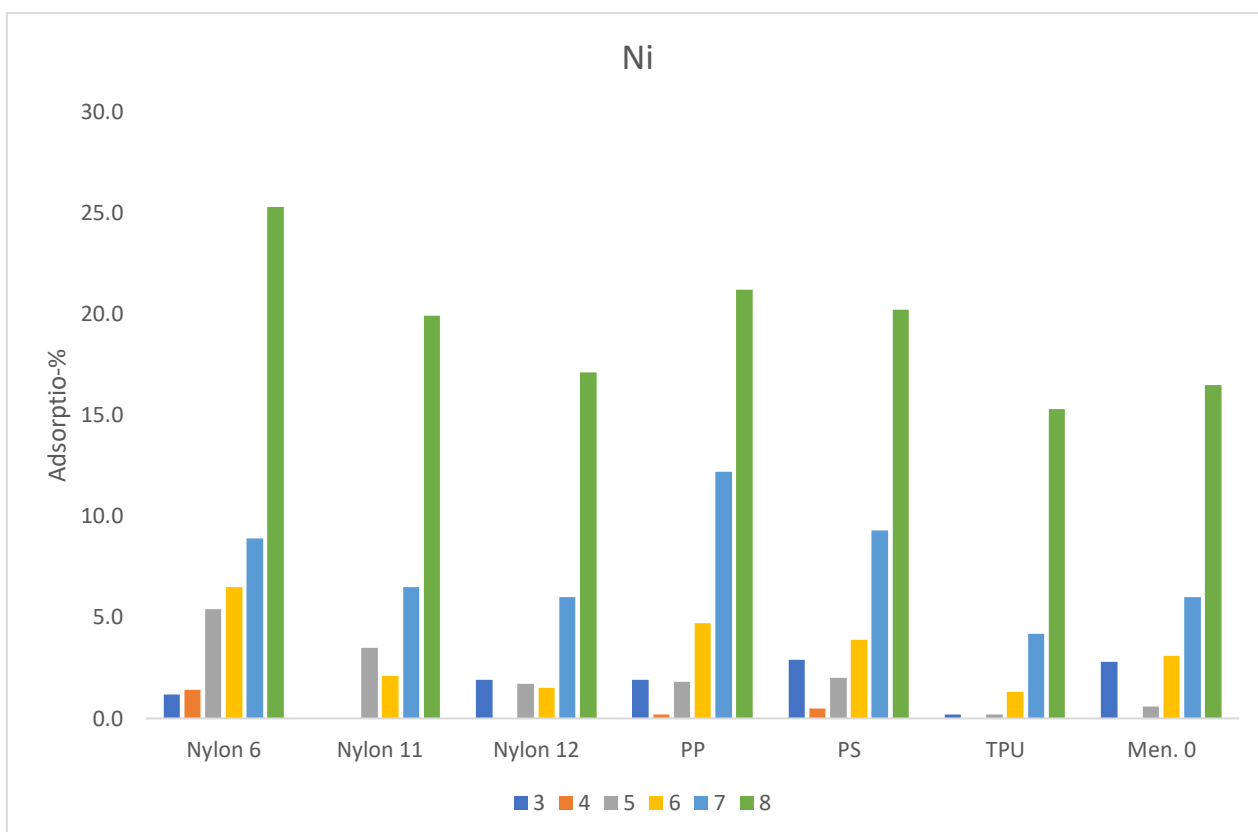
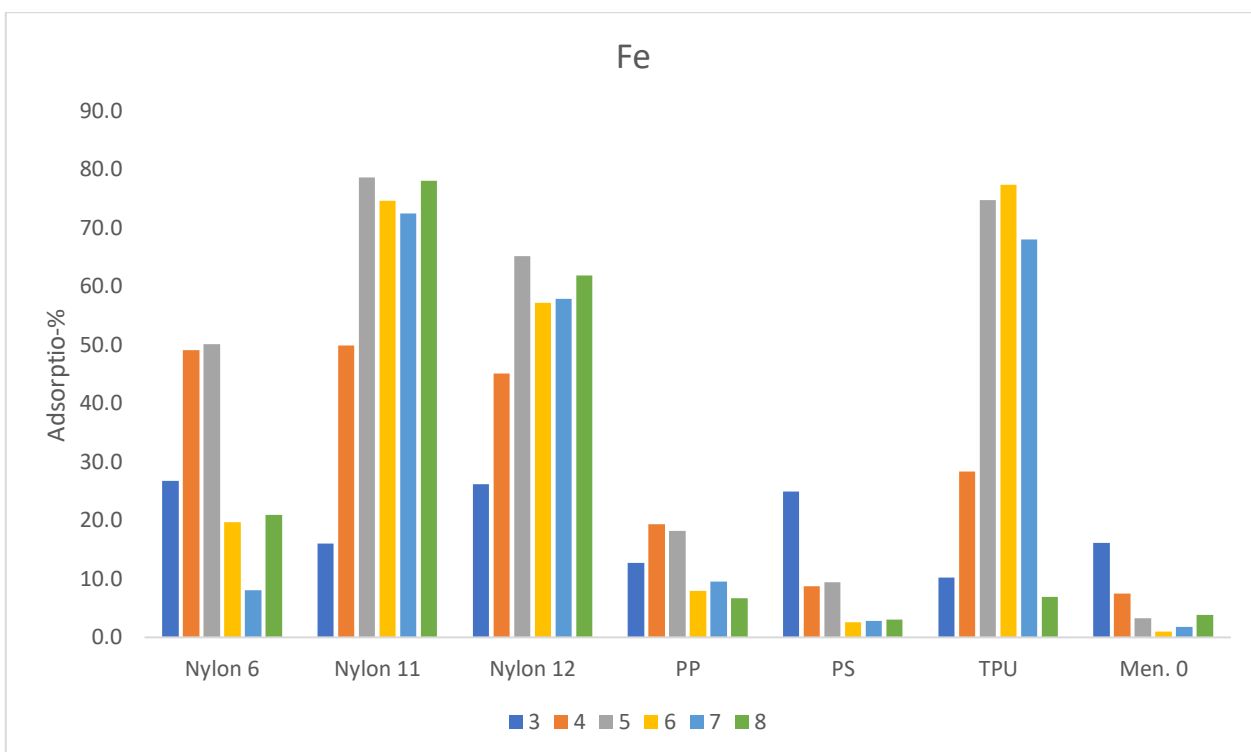
55. Tang, S.; Lin, L.; Wang, X.; Feng, A. ja Yu, A., Pb(II) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance, *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *386*, 121960.
56. Dong, Y.; Gao, M.; Song, Z. ja Qiu, W., Adsorption mechanism of As(III) on polytetrafluoroethylene particles of different size, *Environ. Pollut.*, **2019**, *254*, 112950.
57. Zhou, Y.; Yang, Y.; Liu, G.; He, G. ja Liu, W., Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: The roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene, *Water Res.*, **2020**, *184*, 116209.
58. Turner, A. ja Holmes, L. A., Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water, *Environ. Chem.*, **2015**, *12*, 600–610.
59. Shen, M.; Song, B.; Zeng, G.; Zhang, Y.; Teng, F. ja Zhou, C., Surfactant changes lead adsorption behaviors and mechanisms on microplastics, *Chem. Eng. J.*, **2021**, *405*, 126989.
60. Aghilinasrollahabadi, K.; Salehi, M. ja Fujiwara, T., Investigate the influence of microplastics weathering on their heavy metals uptake in stormwater, *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *408*, 124439.

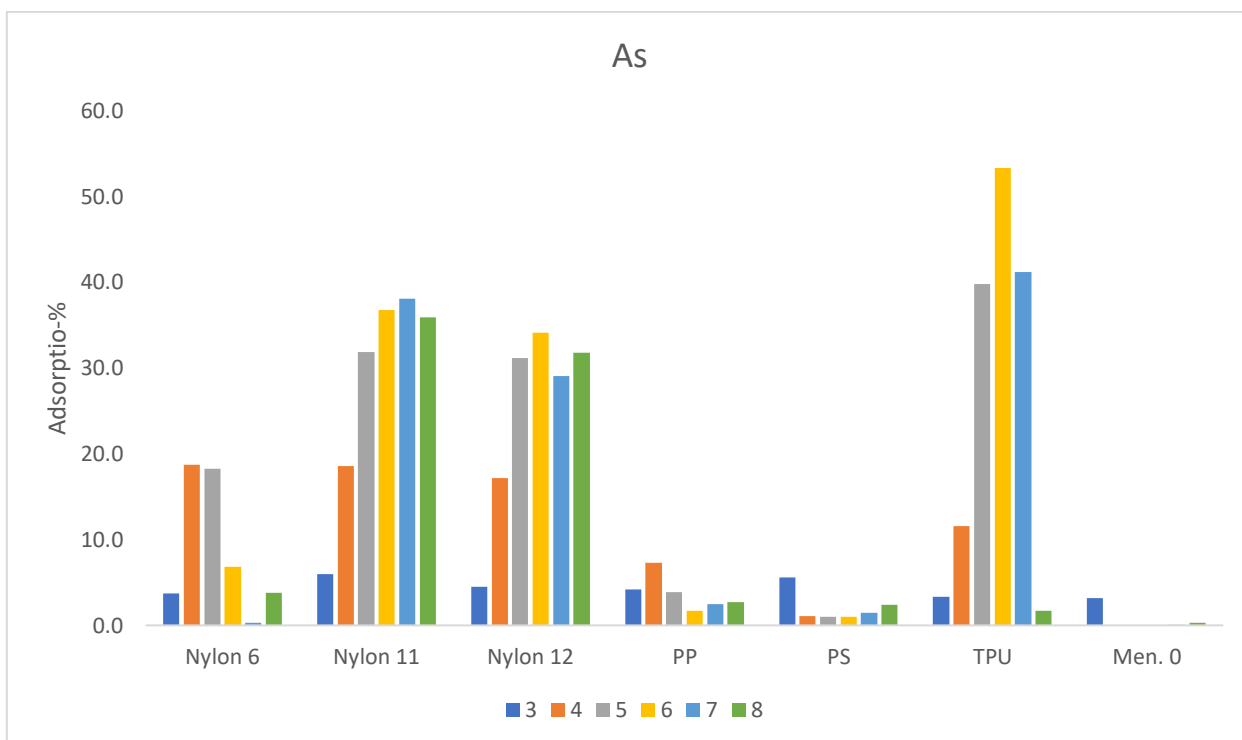
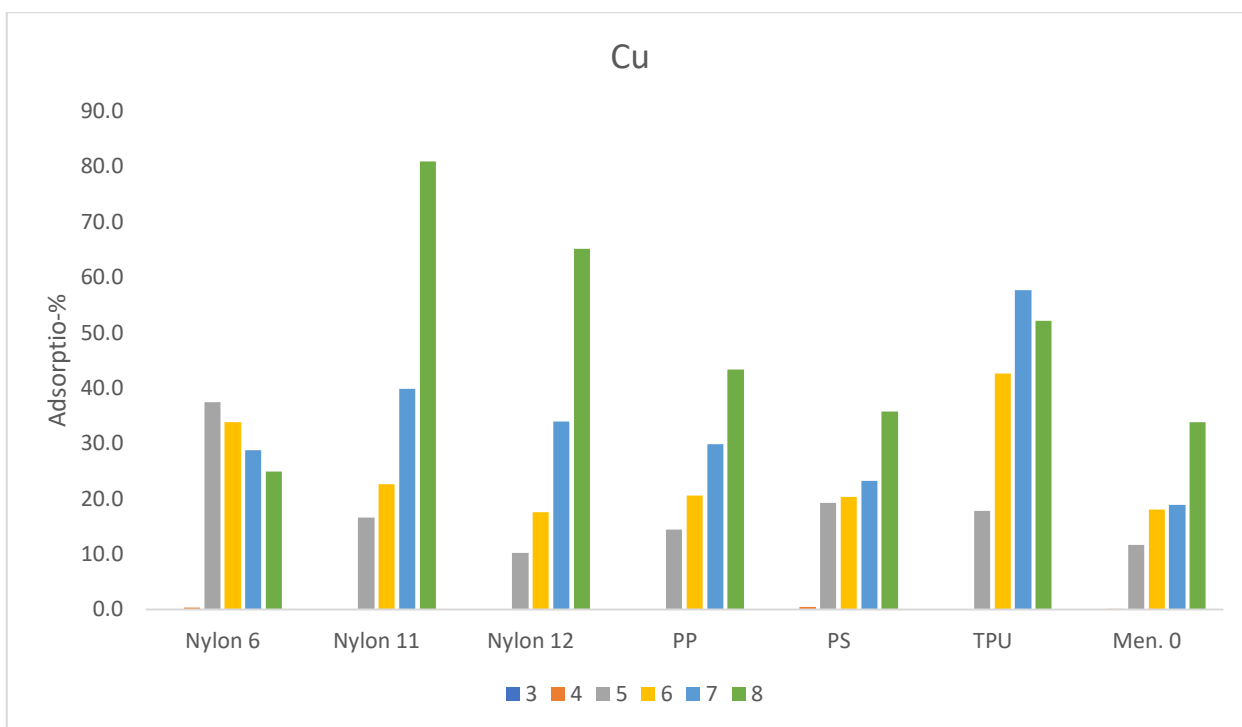
Liitteet

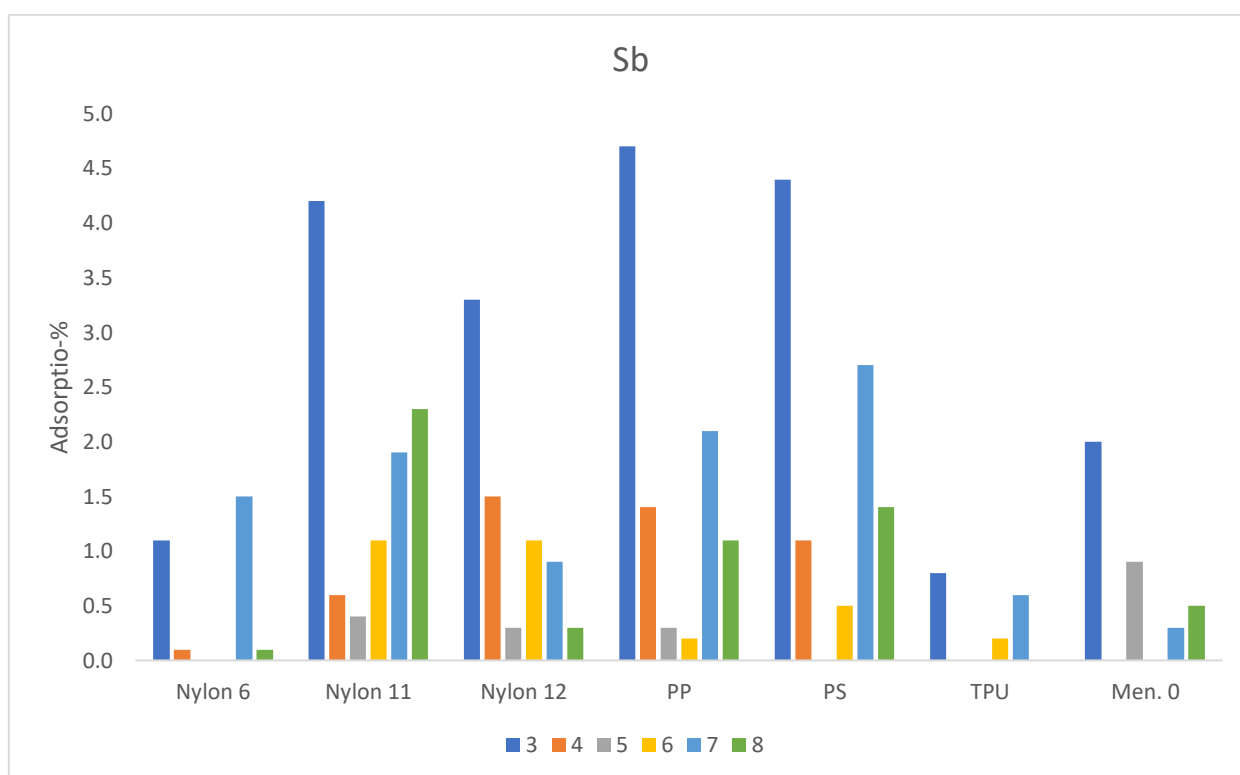
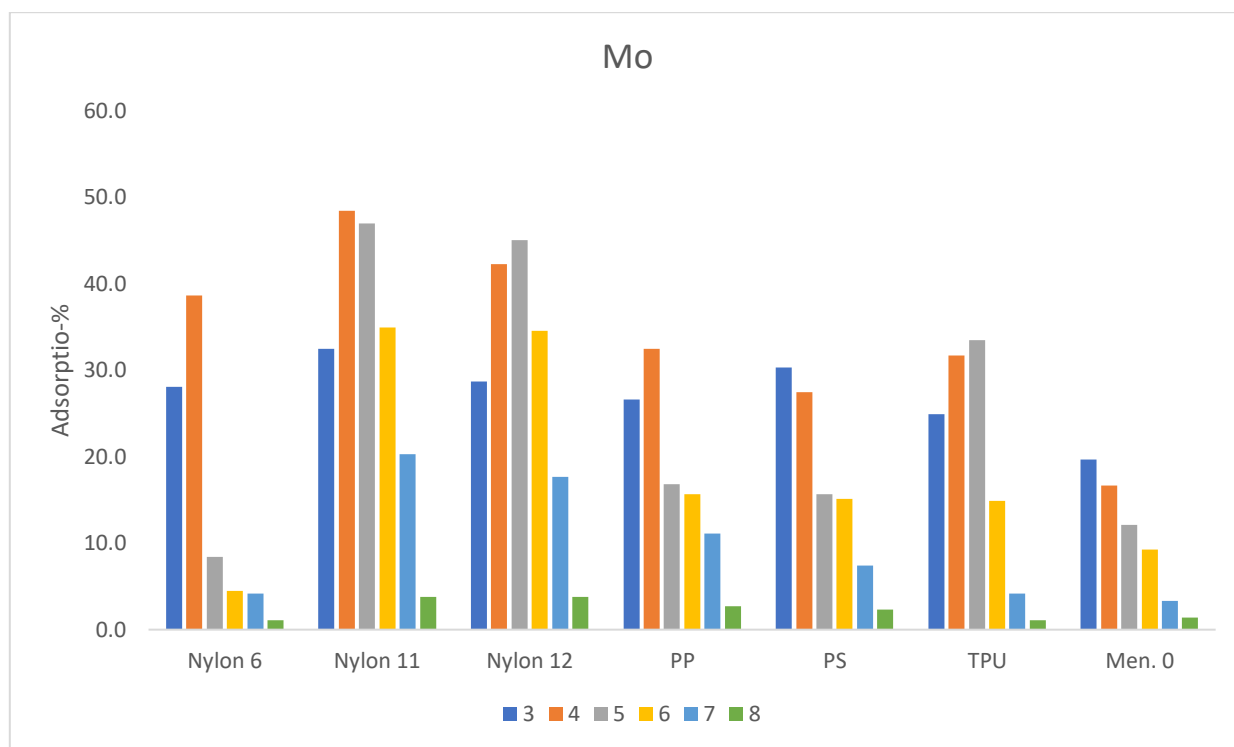
LIITE 1: Raskasmetallien adsorptioprosenttikuvaajat

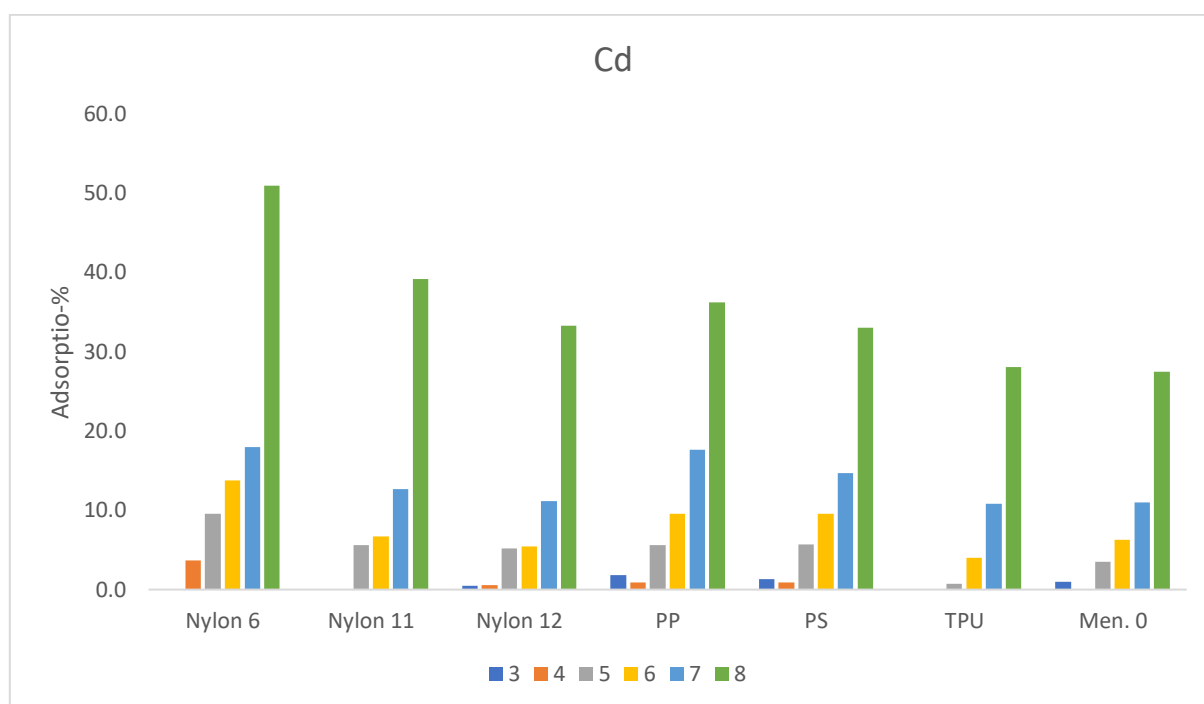
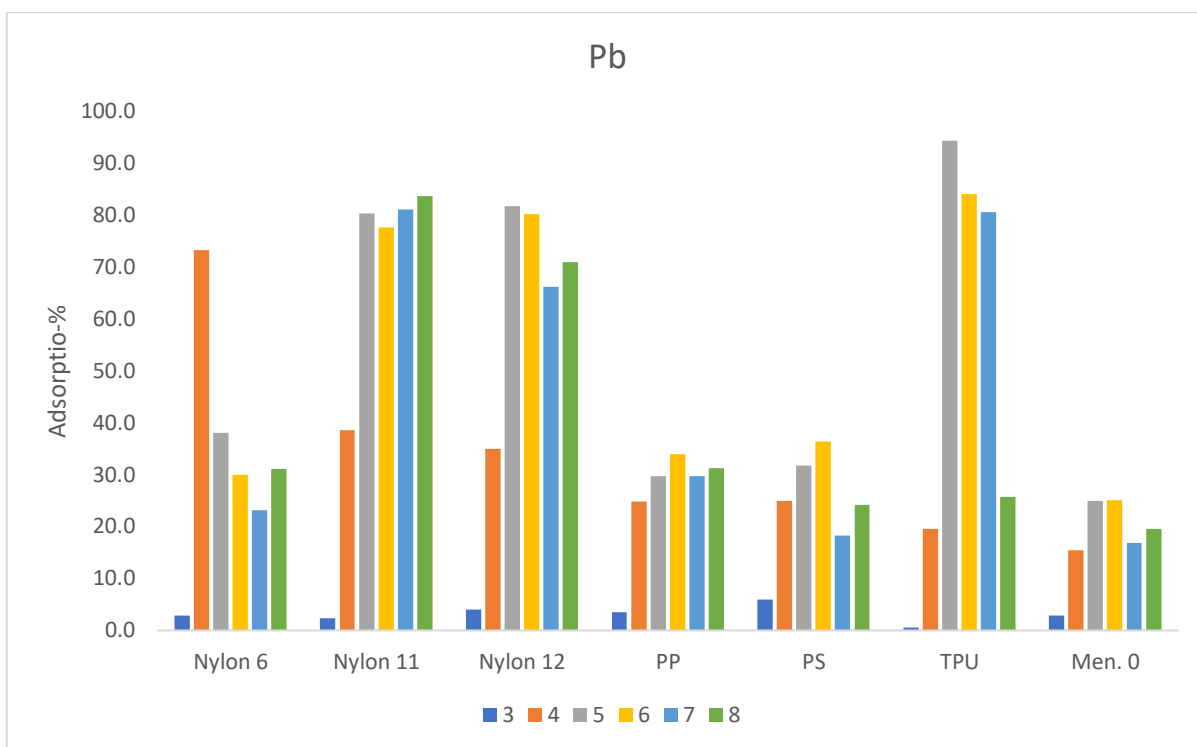
LIITE 2: Tulostusmuovien adsorptioprosenttien keskiarvot ja -hajonnat

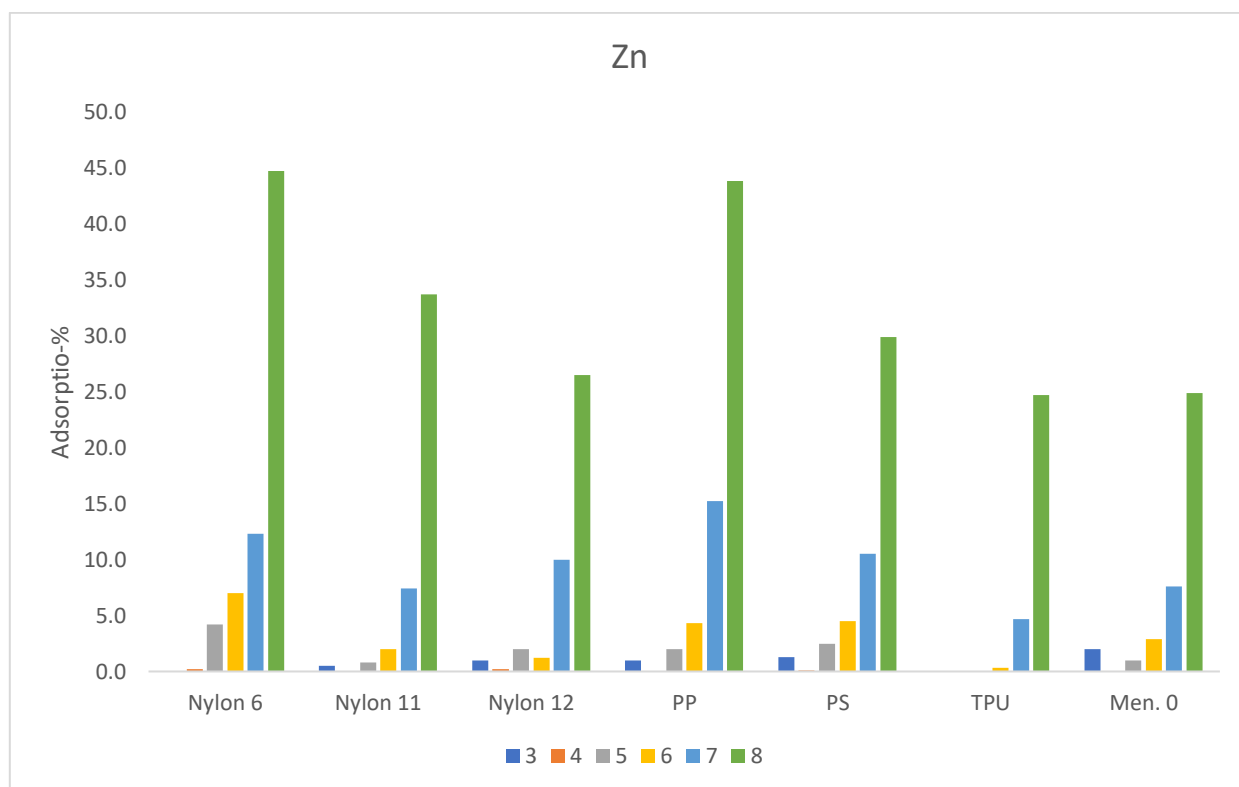
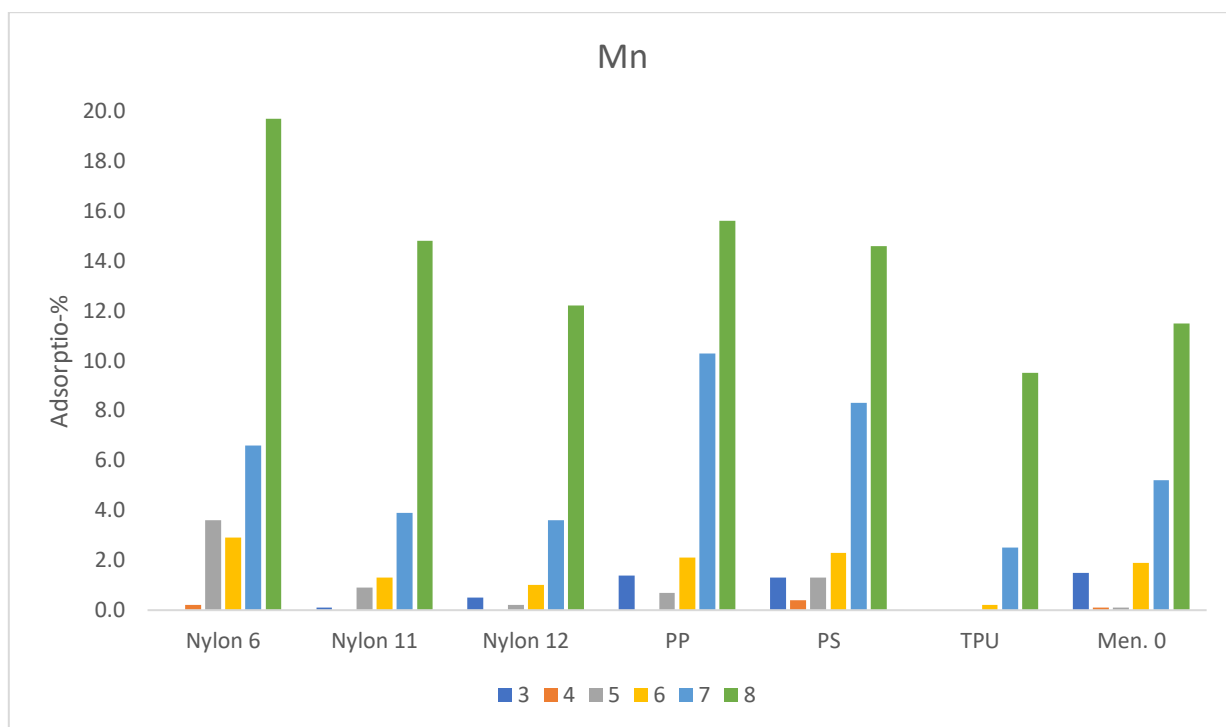
LIITE 3: Jättemuovien adsorptioprosenttien keskiarvot ja -hajonnat

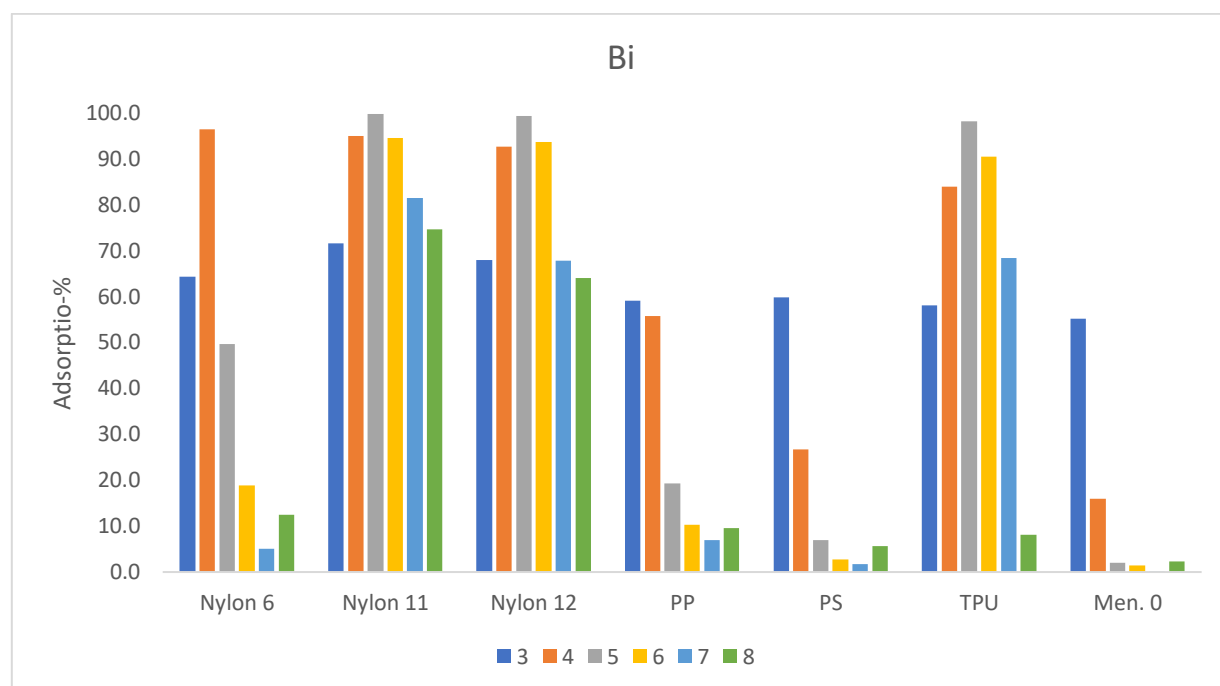
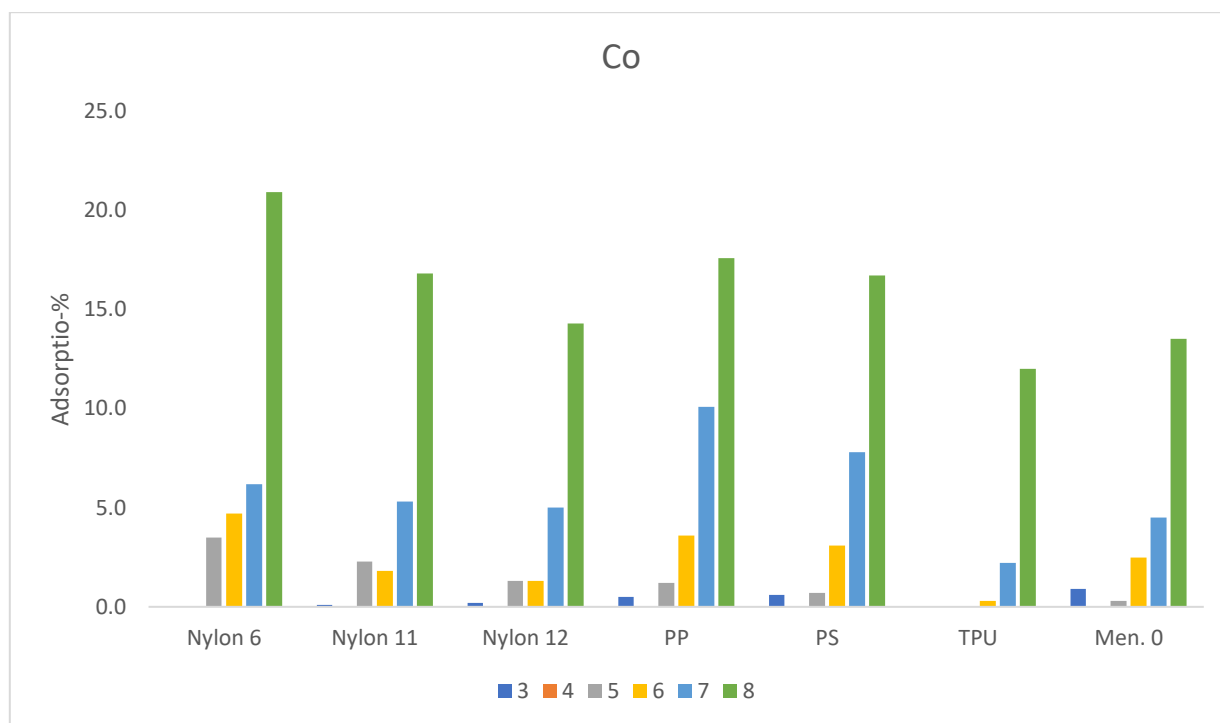


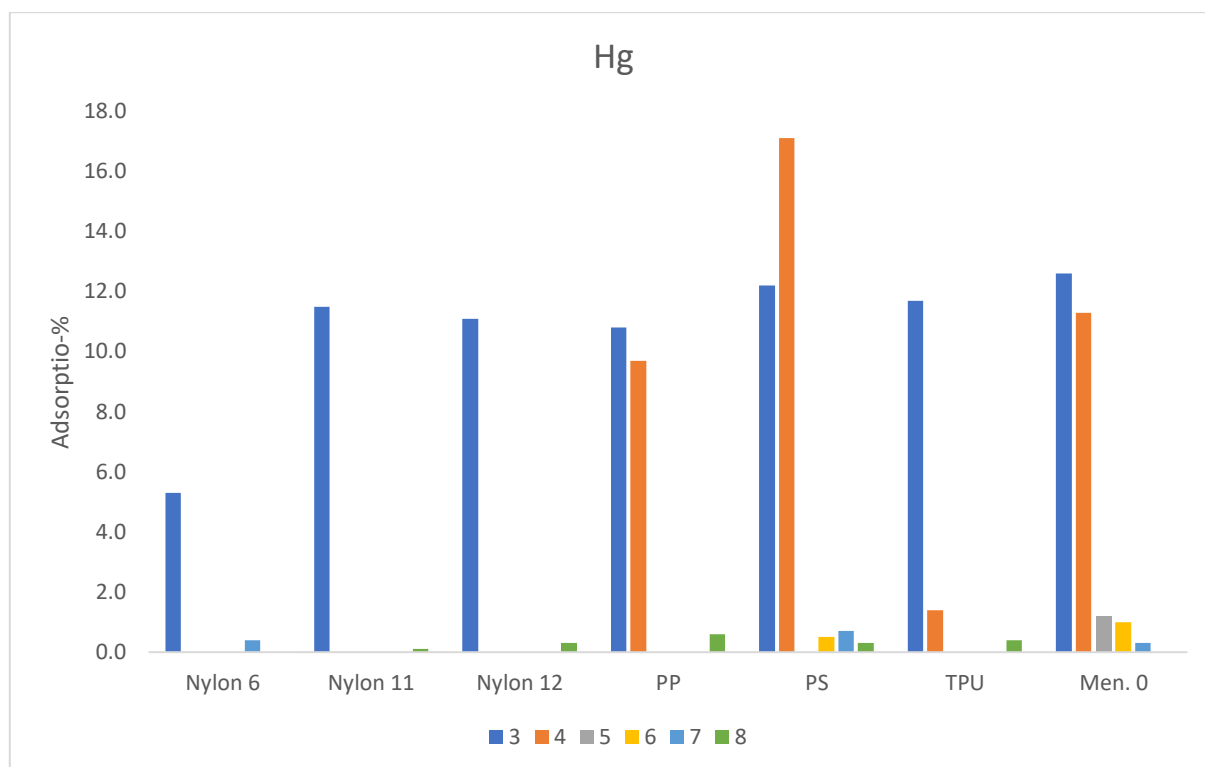












LIITE 2 (1/3)

pH 3	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi	Hg
Nylon 6	26,8±26,0	1,2±1,9	0,0±0,0	3,7±3,5	28,1±4,2	1,1±0,9	2,8±2,4	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	64,3±6,5	5,3±2,3
Nylon 11	16,1±10,6	0,0±0,0	0,0±0,0	6,0±4,0	32,5±3,2	4,2±1,5	2,3±0,2	0,1±0,2	0,1±0,2	0,5±1,0	0,1±0,1	71,5±2,4	11,5±0,1
Nylon 12	26,2±14,6	1,9±3,1	0,0±0,0	4,5±6,4	28,7±2,4	3,3±2,1	4,0±1,0	0,5±1,0	0,5±1,2	1,0±1,8	0,2±0,4	67,9±2,5	11,1±0,6
PP	12,7±7,9	1,9±2,4	0,0±0,0	4,2±4,0	26,6±3,8	4,7±3,2	3,5±2,2	1,8±2,2	1,4±2,1	1,0±1,7	0,5±1,1	59,1±4,8	10,8±0,1
PS	24,9±19,2	2,9±4,5	0,0±0,0	5,6±4,9	30,3±12,7	4,4±2,3	5,9±1,9	1,3±1,0	1,3±2,3	1,3±3,1	0,6±1,6	59,8±8,3	12,2±0,9
TPU	10,2±11,1	0,2±0,4	0,0±0,0	3,3±4,4	24,9±4,7	0,8±1,8	0,5±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	58,0±6,4	11,7±0,2
Men. 0	16,2±18,4	2,8±4,4	0,0±0,0	3,2±5,2	19,7±2,3	2,0±1,8	2,8±1,8	1,0±1,8	1,5±2,4	2,0±3,5	0,9±1,7	55,1±5,8	12,6±1,3

pH 4	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi	Hg
Nylon 6	49,1±11,7	1,4±2,1	0,4±0,8	18,7±6,1	38,7±6,8	0,1±0,2	73,2±8,5	3,7±4,0	0,2±0,5	0,2±0,5	0,0±0,0	96,4±2,7	0,0±0,0
Nylon 11	49,9±11,2	0,0±0,0	0,0±0,0	18,6±6,7	48,5±8,1	0,6±1,4	38,6±17,9	0,1±0,3	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	94,9±4,2	0,0±0,0
Nylon 12	45,1±11,8	0,0±0,1	0,0±0,0	17,2±5,0	42,3±10,6	1,5±2,4	35,0±13,6	0,6±1,0	0,0±0,0	0,2±0,6	0,0±0,0	92,6±5,0	0,0±0,0
PP	19,4±7,6	0,2±0,4	0,0±0,0	7,3±4,4	32,5±8,4	1,4±2,5	24,8±5,4	0,9±1,4	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,1	55,7±15,4	9,7±2,5
PS	8,7±7,5	0,5±0,7	0,5±1,2	1,1±1,6	27,5±7,1	1,1±1,9	25,0±5,7	0,9±1,4	0,4±1,0	0,1±0,2	0,0±0,0	26,7±7,3	17,1±1,9
TPU	28,4±18,5	0,0±0,0	0,0±0,0	11,6±8,0	31,7±6,5	0,0±0,0	19,6±6,5	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	83,9±5,8	1,4±0,2
Men. 0	7,5±8,4	0,0±0,0	0,1±0,2	0,0±0,0	16,7±2,3	0,0±0,0	15,5±3,1	0,0±0,1	0,1±0,2	0,0±0,0	0,0±0,0	16,0±5,1	11,3±0,2

LIITE 2 (2/3)

pH 5	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi	Hg
Nylon 6	50,1±7,1	5,4±4,6	37,5±13,7	18,3±3,2	8,4±7,7	0,0±0,0	38,1±12,3	9,6±7,7	3,6±2,8	4,2±3,6	3,5±3,0	49,6±6,3	0,0±0,0
Nylon 11	78,7±2,3	3,5±4,0	16,6±7,7	31,9±5,8	47,0±13,9	0,4±0,9	80,3±8,1	5,6±4,4	0,9±2,1	0,8±1,3	2,3±2,9	99,8±0,4	0,0±0,0
Nylon 12	65,2±13,0	1,7±2,1	10,2±11,3	31,2±5,6	45,1±7,3	0,3±0,7	81,7±4,0	5,2±3,9	0,2±0,4	2,0±2,9	1,3±1,9	99,3±0,6	0,0±0,0
PP	18,2±6,8	1,8±1,6	14,4±11,0	3,9±4,5	16,8±9,2	0,3±0,5	29,7±6,2	5,6±2,6	0,7±1,5	2,0±1,8	1,2±1,1	19,3±7,6	0,0±0,0
PS	9,4±6,3	2,0±1,2	19,2±8,7	1,0±1,6	15,7±2,4	0,0±0,0	31,7±7,4	5,7±1,6	1,3±1,4	2,5±1,6	0,7±0,9	6,9±9,6	0,0±0,0
TPU	74,8±5,8	0,2±0,4	17,8±5,1	39,8±4,4	33,5±4,2	0,0±0,0	94,3±3,5	0,7±1,4	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	98,2±1,3	0,0±0,0
Men. 0	3,3±2,7	0,6±1,1	11,7±7,0	0,0±0,0	12,1±9,9	0,9±1,1	25,0±16,0	3,5±1,8	0,1±0,3	1,0±1,7	0,3±0,5	2,0±2,4	1,2±1,6

pH 6	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi	Hg
Nylon 6	19,7±16,9	6,5±6,9	33,8±19,4	6,8±7,6	4,5±5,1	0,0±0,1	29,9±16,4	13,8±9,2	2,9±4,5	7,0±6,4	4,7±5,7	18,8±14,7	0,0±0,0
Nylon 11	74,7±32,2	2,1±3,0	22,6±7,8	36,8±2,7	35,0±15,3	1,1±1,6	77,6±12,2	6,7±3,9	1,3±2,1	2,0±2,5	1,8±2,8	94,5±8,2	0,0±0,0
Nylon 12	57,2±37,7	1,5±2,4	17,6±14,3	34,1±2,3	34,6±13,4	1,1±1,5	80,2±12,9	5,4±3,5	1,0±1,5	1,2±1,9	1,3±2,2	93,7±9,5	0,0±0,0
PP	7,9±7,9	4,7±4,3	20,6±10,8	1,7±3,0	15,7±9,5	0,2±0,4	34,0±15,7	9,6±4,9	2,1±3,1	4,3±4,6	3,6±3,8	10,3±5,7	0,0±0,0
PS	2,6±3,8	3,9±5,2	20,4±12,0	1,0±1,1	15,1±10,8	0,5±0,8	36,4±17,9	9,6±5,2	2,3±3,4	4,5±5,0	3,1±4,8	2,7±3,0	0,5±0,7
TPU	77,4±39,4	1,3±2,0	42,6±11,6	53,3±4,1	14,9±7,5	0,2±0,4	84,0±12,6	4,0±4,4	0,2±0,6	0,3±0,6	0,3±0,5	90,4±13,2	0,0±0,0
Men. 0	1,0±2,1	3,1±4,5	18,1±12,6	0,0±0,1	9,3±10,7	0,0±0,0	25,1±16,7	6,3±6,1	1,9±3,1	2,9±4,2	2,5±3,9	1,4±2,3	1,0±1,3

LIITE 2 (3/3)

pH 7	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi	Hg
Nylon 6	8,1±10,5	8,9±5,1	28,8±11,4	0,3±0,6	4,2±4,8	1,5±1,8	23,1±13,0	18,0±8,9	6,6±6,3	12,3±6,6	6,2±4,5	5,0±6,4	0,4±0,5
Nylon 11	72,5±39,7	6,5±4,6	39,9±27,6	38,1±19,5	20,3±15,5	1,9±2,4	81,1±29,1	12,7±9,1	3,9±3,6	7,4±6,7	5,3±3,3	81,5±40,0	0,0±0,0
Nylon 12	57,9±46,2	6,0±4,0	33,9±26,2	29,1±24,8	17,7±16,9	0,9±1,7	66,2±46,2	11,2±7,9	3,6±3,4	10,0±8,3	5,0±3,2	67,8±49,4	0,0±0,0
PP	9,5±6,8	12,2±6,9	29,8±13,2	2,5±2,9	11,1±7,3	2,1±2,7	29,7±15,3	17,6±9,2	10,3±6,2	15,2±8,7	10,1±5,7	7,0±1,6	0,0±0,0
PS	2,8±4,1	9,3±6,4	23,2±13,6	1,5±2,3	7,4±5,8	2,7±3,4	18,3±15,0	14,7±11,6	8,3±5,8	10,5±8,6	7,8±5,4	1,7±1,6	0,7±1,0
TPU	68,1±34,7	4,2±4,9	57,7±29,2	41,2±21,4	4,2±3,7	0,6±1,2	80,5±16,5	10,8±10,0	2,5±2,9	4,7±5,3	2,2±3,3	68,3±34,7	0,0±0,0
Men. 0	1,8±4,1	6,0±4,7	18,9±16,1	0,1±0,2	3,3±3,5	0,3±0,6	16,8±11,8	11,0±6,9	5,2±6,7	7,6±5,3	4,5±4,0	0,2±0,6	0,3±0,3

pH 8	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi	Hg
Nylon 6	21,0±14,0	25,3±5,3	24,9±20,5	3,8±3,8	1,1±1,4	0,1±0,2	31,1±9,3	50,9±5,8	19,7±4,2	44,7±4,0	20,9±4,8	12,4±7,2	0,0±0,0
Nylon 11	78,1±17,7	19,9±2,8	80,9±9,4	35,9±7,3	3,8±3,2	2,3±2,3	83,6±14,5	39,2±4,3	14,8±2,8	33,7±3,2	16,8±2,4	74,6±15,5	0,1±0,1
Nylon 12	61,9±35,5	17,1±2,3	65,1±27,2	31,8±15,8	3,8±3,0	0,3±0,7	70,9±30,1	33,3±5,1	12,2±2,2	26,5±6,3	14,3±1,9	64,0±31,7	0,3±0,4
PP	6,7±4,7	21,2±3,7	43,3±3,2	2,7±2,7	2,7±2,1	1,1±1,7	31,3±6,7	36,2±6,6	15,6±2,2	43,8±6,2	17,6±3,7	9,6±1,6	0,6±0,4
PS	3,1±3,4	20,2±3,2	35,7±6,2	2,4±2,6	2,3±2,2	1,4±2,2	24,2±4,9	33,0±4,3	14,6±2,5	29,9±2,2	16,7±2,8	5,6±2,8	0,3±0,4
TPU	6,9±4,2	15,3±3,6	52,1±5,4	1,7±2,1	1,1±1,8	0,0±0,0	25,7±4,4	28,1±4,3	9,5±3,2	24,7±2,7	12,0±3,3	8,1±2,1	0,4±0,5
Men. 0	3,8±2,3	16,5±3,4	33,8±6,4	0,3±0,7	1,4±2,1	0,5±1,2	19,5±3,4	27,5±4,7	11,5±2,5	24,9±1,1	13,5±2,9	2,3±2,7	0,0±0,0

LIITE 3 (1/2)

pH 5,0	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi
PE/PP	2,1±2,9	0,3±0,5	7,3±5,2	0,0±0,0	9,9±0,6	0,0±0,0	47,9±0,6	4,5±1,9	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	37,2±0,3
Men. 0	13,6±4,6	0,0±0,0	5,9±2,8	0,0±0,0	19,1±0,8	0,0±0,0	31,2±0,6	0,3±0,4	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	31,3±5,2
Katemuovi 5	24,6±5,0	3,6±0,5	14,5±0,6	0,4±0,6	20,7±0,8	0,3±0,4	49,6±1,4	6,1±0,5	0,6±1,1	0,6±0,6	2,2±0,4	40,1±2,4
Men. 0	22,0±5,8	3,7±0,5	14,6±0,8	0,0±0,0	21,2±0,0	0,7±1,0	38,5±2,1	4,4±0,4	0,6±0,8	2,4±0,0	1,3±0,7	36,3±1,3
Katemuovi 9	21,6±1,3	9,3±4,2	34,8±1,4	4,4±0,8	11,6±0,2	0,3±0,4	61,2±1,0	17,6±1,1	3,4±2,1	6,1±1,3	7,9±0,4	31,4±2,0
Men. 0	28,1±0,9	4,4±1,4	15,1±0,3	0,0±0,0	22,8±1,8	0,7±1,0	43,0±1,3	4,9±1,5	0,2±0,8	2,4±0,8	1,9±1,2	36,3±2,7
PU-eristelevy	28,7±5,4	6,4±0,3	21,8±3,1	7,0±1,2	9,6±4,5	0,0±0,0	47,2±6,5	10,1±2,5	5,7±0,5	2,2±1,9	4,3±0,7	36,1±6,2
Men. 0	12,9±0,1	3,5±1,8	12,2±3,3	1,3±1,0	12,4±1,7	0,0±0,0	30,3±1,2	5,4±1,2	2,3±3,3	2,8±2,4	2,5±2,0	19,3±1,4
Kumirouhe	52,9±7,4	15,6±2,0	57,3±5,3	39,0±7,9	0,0±0,0	0,0±0,0	72,3±4,8	84,9±5,1	12,9±4,9	8,0±7,6	13,1±2,7	50,7±10,6
Men. 0	33,0±0,3	2,4±2,8	17,0±1,6	0,7±1,0	19,0±2,0	0,0±0,0	39,5±2,4	3,8±2,1	0,0±0,0	1,5±2,1	0,9±1,2	28,9±0,5
Keinonurmi	5,0±8,5	20,3±2,7	55,9±3,5	11,0±3,9	0,2±0,3	0,0±0,0	49,4±4,7	60,5±4,2	10,6±1,6	0,0±0,0	16,1±2,0	23,4±7,6
Men. 0	13,0±1,0	3,1±0,3	13,4±2,1	0,0±0,0	11,7±0,1	0,0±0,0	30,5±2,8	5,6±0,8	1,4±1,6	2,4±1,1	1,8±0,6	16,0±1,2

LIITE 3 (2/2)

pH 6,6	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Sb	Pb	Cd	Mn	Zn	Co	Bi
PE/PP	6,7±9,5	7,8±2,0	26,0±4,4	3,7±0,6	0,0±0,0	0,0±0,0	27,3±1,8	26,5±0,2	4,3±3,7	16,4±0,9	7,3±1,7	15,7±0,5
Men. 0	13,8±2,3	7,4±0,3	20,8±1,1	0,5±0,7	0,7±1,0	1,5±2,2	20,8±2,1	18,1±0,4	3,6±0,6	11,8±1,1	6,2±0,3	9,8±1,5
Katemuovi 5	17,7±2,7	10,3±0,9	29,6±1,0	3,0±1,2	0,7±1,0	0,3±0,6	32,9±1,6	24,2±1,0	4,7±1,4	20,2±1,3	8,0±0,8	16,0±0,2
Men. 0	17,8±4,0	9,4±0,8	26,2±4,4	1,2±1,0	1,3±1,9	0,0±0,0	31,5±3,9	25,2±4,9	4,0±0,7	21,6±4,0	7,5±0,9	14,0±0,5
Katemuovi 9	10,8±3,0	15,7±1,8	35,3±3,0	0,2±0,3	1,5±1,3	0,0±0,0	36,3±3,4	34,2±3,0	8,2±2,7	24,6±3,1	12,7±2,7	15,0±2,1
Men. 0	15,9±0,8	9,6±0,0	21,5±0,5	0,0±0,0	0,7±0,1	0,0±0,0	25,6±2,0	23,7±0,6	5,1±2,0	17,6±0,6	7,6±0,0	13,5±1,2
PU-eristelevy	14,7±0,4	10,6±2,3	22,2±2,6	0,7±0,6	1,2±1,7	0,0±0,0	22,2±2,6	20,0±2,7	8,1±1,6	14,1±2,2	7,9±1,9	12,1±1,4
Men. 0	7,1±1,5	6,2±0,0	13,8±0,7	0,0±0,0	0,2±0,2	0,0±0,0	12,9±1,2	13,3±1,4	3,7±1,0	8,5±0,3	4,3±0,0	4,7±0,9
Kumirouhe	36,1±4,7	15,8±2,1	52,0±3,8	31,2±5,2	0,0±0,0	0,0±0,0	59,3±4,0	86,7±2,1	17,8±4,2	19,8±11,3	15,8±2,6	37,1±5,7
Men. 0	16,4±1,4	9,1±1,5	23,3±2,0	2,9±3,7	0,0±0,0	0,0±0,0	27,6±1,6	23,5±3,5	6,3±1,6	16,6±1,6	7,5±1,7	12,8±2,1
Keinonurmi	0,0±0,0	23,7±1,2	50,1±1,6	10,4±0,9	0,0±0,0	0,0±0,0	34,7±1,6	63,6±1,2	11,4±1,0	0,0±0,0	18,9±1,1	14,4±2,9
Men. 0	3,7±0,1	5,0±0,3	12,5±1,9	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	10,9±1,6	14,7±2,0	2,9±0,1	9,6±1,0	3,7±0,3	1,5±1,3