

Tekniikan kandidaatintyö

**TIETTYJEN POLYMEERIEEN SUHDE NYKYISEEN
MIKROMUOVILAINSÄÄDÄNTÖÖN JA
MÄÄRITELMIIN**

Lappeenranta 2020

Walteri Rimpiläinen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan - Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Waltteri Rimpiläinen

Tiettyjen polymeerien suhde nykyiseen mikromuovilainsäädäntöön ja määritelmiin

Kandidaatintyö

Kevät 2020

31 sivua, 5 kuvaa ja 6 taulukkoa

Työn tarkastaja: Tutkijaopettaja TkT Mari Kallioinen

Hakusanat: mikromuovi, mikromuovilainsäädäntö, mikromuovimääritelmät, paperin päällystys

Mikromuoveista on tullut vuosien saatossa globaali ongelma, joka puhuttaa maailmalla ja herättää keskustelua normaalissa arjessakin. Mikromuoveihin liittyvät tutkimukset ovat kuitenkin vielä murroksessa, jolloin niihin liittyvä lainsäädäntö ja määritelmät kehittyvät parhaillaan.

Tämän työn tarkoituksena on selvittää, ovatko työhön valitut polymeerit mikromuoveja nykyisen mikromuovilainsäädännön ja tieteellisten määritelmien perusteella. Työssä käsiteltävät kohdepolymeerit ovat karboksyyylimetyyliselluloosa, lateksit, polyhydroksialkanaatti, polyvinyylialkoholi sekä modifioitu tärkkelys. Kohdepolymeerien oleellisia ominaisuuksia verrataan nykyisen lainsäädännön ja tieteen mikromuovimääritelmien kriteereihin, jotta johtopäätöksiä kohdepolymeerien lukemiseksi mikromuoveihin voidaan tehdä. Työssä keskitytään myös paperin päällystysprosessiin ja kohdepolymeerien mahdollisesti aiheuttamaan mikromuoviriskiin prosessin aikana. Lainsäädäntöä tutkiessa lähteinä käytetään Euroopan Unionin direktiivejä. Vertailtaessa polymeerien kemiallisia ominaisuuksia lainsäädännön ja tieteen mikromuovimääritelmiin huomattiin, että vain lateksit voitiin määritellä mikromuoveiksi lainsäädännön perusteella. PHA voitiin määritellä tieteen mikromuovimääritelmän valossa mikromuoviksi, koska se ei ole vesiliukoinen. Muiden polymeerien kohdalla vesiliukoisuus ja biohajoavuus vaikutti siten, ettei polymeerejä voitu luokitella mikromuoveiksi.

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|--|----|
| 1. JOHDANTO | 5 |
| 2. MUOVIEN JA MIKROMUOVIEN MÄÄRITELMÄT | 7 |
| 2.1 Muovien ja määritelmät | 8 |
| 2.2 Mikromuovien määritelmät..... | 12 |
| 3. KOHDEPOLYMEERIEEN ESITTELY JA KÄYTTÖ PROSESSISSA..... | 18 |
| 3.1 Karboksyyliimetyyliselluloosa..... | 20 |
| 3.2 Lateksit..... | 21 |
| 3.3 Polyhydroksialkanaatti..... | 22 |
| 3.4 Polyvinyylialkoholi | 22 |
| 3.5 Tärkkelys..... | 24 |
| 4. JOHTOPÄÄTÖKSET..... | 26 |
| LÄHTEET..... | 31 |

LYHENNELUETTELO

| | |
|--------------|------------------------------|
| CMC | Karboksyylimetyyliselluloosa |
| PHA | Polyhydroksialkanoaatti |
| PVA | Polyvinyylialkoholi |
| SA – lateksi | Styreeniakrylaattilateksi |
| SB – lateksi | Styreenibutadieenilateksi |
| ECHA | European Chemicals Agency |

1. JOHDANTO

Muovien entistä suurempi kulutus on ajankohtainen ja tärkeä aihe, joka puhuttaa ympäri maailmaa. Muovintuotanto ja hyödyntäminen eri kohteissa on lisääntymässä koko ajan johtuen muovin helposti mukautuvista ominaisuuksista. Nimensä puolesta muovi on helposti muovailtavaa ja muokattavaa materiaalia, jonka muihin ominaisuuksiin kuuluvat esimerkiksi lujuus, sähköneristävyys ja keveys. Näiden ominaisuuksien lisäksi muovia voidaan tuottaa halvoilla valmistuskustannuksilla, joka selittää muovin yleisyyden ja suuren tuotannon. (Andrady & Neal 2009.) Muovien maailmanlaajuinen tuotanto on 20 – kertaistunut 1960 – luvulta tähän päivään asti, sekä muovin tuotannon odotetaan kaksinkertaistuvan seuraavan 20 vuoden aikana. (Ympäristöministeriö 2019). Vuonna 2019 muovia tuotettiin 359 miljoonaa tonnia, josta 62 miljoonaa tonnia Euroopassa. Muut suuret alueet, joissa muovia tuotettiin erittäin paljon, olivat Kiina ja Aasia. (Plastics Europe 2019.)

Muoviongelma on saanut paljon huomiota maailmalla. Jatkuvasti kasvavat, muovijätteistä koostuvat vesistöissä kelluvat jätelautat ovat huolettaneet jo vuosikymmeniä. Muovin tuotannon ja kulutuksen seurauksena on syntynyt pienempää muovijätettä eli mikromuoveja, jotka muodostavat ongelmia vesistöissä. Mikromuovi on käsitteenä melko uusi, koska ensimmäiset pienet muovihiukkaset löydettiin vesistöistä vuonna 2004. Tämän jälkeen termiä ”mikromuovit” alettiin käyttämään kuvaillaessa pieniä muovihiukkasia vedessä. (J.P.G.L. Frias et Roisin Nash 2019).

Mikromuovien aiheuttamien äkillisten ongelmien seurausta on, että valmista ja kaikenkattavaa mikromuovilainsäädäntöä ei ole olemassa. Mikromuovien aiheuttamiin ongelmiin havahduttiin kuitenkin varhain ja mikromuoveja säätelevää lainsäädäntöä on jo luotu. Mikromuovilainsäädäntö on siis murroksessa ja kehittyä koko ajan. Myös mikromuovimääritelmät ovat muuttuneet ja muokkautuneet vuodesta 2004 lähtien tähän päivään asti, kun ongelmaa ja mikromuoveja alettiin tutkimaan tarkemmin.

Tässä työssä tutkitaan viittä eri polymeeriä ja niiden suhdetta nykyiseen mikromuovilainsäädäntöön ja määritelmiin. Työssä tutkittavat polymeerit ovat karboksyyylimetyyliselluloosa (CMC), lateksit, polyhydrosialkanaaatti (PHA), polyvinyylialkoholi (PVA) sekä modifioitu tärkkelys. Tässä työssä näistä polymeereistä käytetään nimitystä ”kohdepolymeerit”.

Lainsäädännössä on kuvattu tarkasti, mitkä ovat mikromuovin luokitteluperusteet ja mitä ominaisuuksia mikromuoveilla on. Lainsäädäntö antaa siis kriteerit sille, mitä kohdepolymeerien ominaisuuksia on tarkasteltava. Työssä tutkitaan myös paperin päällystysprosessia ja kohdepolymeerien käyttäytymistä prosessin aikana, koska kohdepolymeerejä käytetään tässä metsäteollisuuden prosessissa. Kaikki kohdepolymeerit ovat käytössä paperin päällystyspastaan side – ja täyteaineina, joten paperin päällystysprosessin tarkempi tarkastelu mikromuovien syntymisen kannalta on perusteltua. Tavoitteena on saada selville, mikä kohdepolymeerien suhde on mikromuovilainsäädäntöön ja määritelmiin paperin päällystysprosessissa.

Jotta tähän tavoitteeseen päästään, on muovien ja mikromuovien määritelmien vertailu perustuen eri lähteisiin tärkeää. Muoveille määritelmiä etsitään mahdollisimman kattavasti teollisuuden, tieteen sekä erilaisten kansalaisjärjestöjen näkökulmasta. Erityyppisten lähteiden avulla saadaan erilaisia määritelmiä muoville, jolloin laajempaa vertailua lainsäädännön ja määritelmien kesken voidaan toteuttaa. Lainsäädännön ja direktiivien pohjalta voidaan myös tehdä konkreettista vertailua siitä, vastaavatko laissa ja direktiiveissä asetetut määritteet ja ominaisuudet muita mikromuoveja koskevia määritelmiä.

Tässä kandidaatintyössä ja tutkimuksissa käytetään kvalitatiivisia eli laadullisia tutkimusmenetelmiä. Työssä on hyödynnetty lähteinä tieteellisiä artikkeleita, joita on etsitty pääasiassa LUT Finna - tiedekirjastosta. Lähteiden pohjalta löydettyjen määritelmien ja tiedon kriittinen arviointi on erityisen tärkeää. Kandidaatintyön keskeisimmät tutkimuskysymykset ovat:

1. Millaisia erilaisia määritelmiä muoveihin ja mikromuoveihin liittyy?
2. Onko työssä tutkittavilla polymeereillä mikromuoviriskiä määritelmien valossa, kun niitä käytetään ja lisätään paperin päällystysprosessiin?

2. MUOVIEEN JA MIKROMUOVIEEN MÄÄRITELMÄT

Puhuttaessa muoveista ja mikromuoveista tulee jokaiselle varmasti mieleen tiettyjä erityispiirteitä molemmista käsitteistä. Moni mieltää muovin arjessa helposti materiaaliksi tai tuotteeksi, jota tulee käytettyä päivittäin. Yleensä ajatellaankin, että muovit ovat seoksia, joista voidaan valmistaa erilaisia tuotteita. Kaikkien määritelmien valossa muovin ei ole kuitenkaan pakko olla seos, sillä eri määritelmiä muoville on monia. Määritelmän lähteestä riippuu, mistä näkökulmasta muovi on määritelty. Tässä työssä ei siis käsitellä muoviseoksia, jotka voivat sisältää tiettyjä lisäaineita. Työssä käsitellään puhtaita, paperitehtaalle tulevia polymeerejä, joita käytetään paperin päällystepastan sideaineina.

Tällöin täytyy ymmärtää, missä muodossa kohdepolymeerit ovat paperin päällystysprosessissa. Erityyppiset määritelmät antavat monimuotoisuutta ja laajuutta kohdepolymerien luokitteluksi muoveiksi ja mikromuoveiksi. Koska kohdepolymeerit ovat metsäteollisuudessa paperin päällystepastoissa käytettäviä sideaineita, pyritään määritelmiä etsiessä kiinnittämään huomiota oleellisiin ominaisuuksiin, jotka vaikuttavat prosessiin ja mikromuovien syntymiseen.

Mikromuovien, niiden ominaisuuksien ja luokitteluperusteiden ymmärtämiseksi on erittäin tärkeää tuntea ja ymmärtää ensin muovit käsitteenä. Muovin määritelmien ymmärtäminen auttaa tarkasteltaessa mikromuovimääritelmiä. Samalla voidaan tehdä vertailua siitä, mitä yhtäläisyyksiä tai eroavaisuuksia muovi – ja mikromuovimääritelmiin liittyy. Määriteltäessä muoveja on syytä kiinnittää huomiota muovin valmistustapaan ja kemialliseen rakenteeseen. Keskeisimpiä kohtia liittyen mikromuovien määrittelyyn ovat partikkelikoko, muoto, biohajoavuus, vesiliukoisuus sekä kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet.

2.1 Muovien ja määritelmät

Lainsäädännön ymmärtämisen puolesta on tärkeää havaita, että Euroopan Unionista tulevia säädöksiä on erilaisia. Asetukset ovat sitovia säädöksiä, joita on sovellettava kaikilta osiltaan kaikkialla Euroopan Unionissa. Direktiiveissä määritellään tavoitteet, joihin kaikkien EU-maiden on yllettävä. Maat saavat kuitenkin itse päättää laeista, joilla tämä toteutetaan. Lausunnot ja suositukset ovat funktionaalisuudeltaan samantyyppisiä. Niistä ei seuraa jäsenmaille suoria sitovia velvoitteita. Niiden avulla Euroopan Unioni pystyy ilmaisemaan ajatuksensa ja mielipiteensä, jota kohti jäsenmaita halutaan johdattaa. (Euroopan komissio 2020.)

Lainsäädännön näkökulmasta on säädetty monia lakeja ja direktiivejä, jotka määrittelevät muovin hyvin tarkasti. Lainsäädännössä tarkka määrittely on erityisen tärkeää, jotta muovien käyttöä voidaan säännöstellä mahdollisimman yksiselitteisesti. Lainsäädännössä käsitellään erilaisia muoviin liittyviä rajoituksia. Muovin lainsäädännöllinen määritelmä tulee esille Euroopan parlamentin ja neuvoston säätämästä SUP – direktiivistä. SUP on lyhenne sanoista ”Single use plastics” eli kertakäyttömuovit. Kyseisessä direktiivissä käytetään muovin määrittelemisen pohjana ISO 472 – standardia, mutta sille asetetaan myös muita ehtoja.

Euroopan parlamentin ja neuvoston SUP – direktiivissä (EU) 2019/904 muovi määritellään: ”Tässä direktiivissä tarkoitetaan: ’muovilla’ materiaalia, joka koostuu asetuksen (EY) N:o 1907/2006 3 artiklan 5 alakohdassa määritellystä polymeeristä, johon on saatettu lisätä lisäaineita tai muita aineita ja joka soveltuu lopputuotteiden pääraakeneosaksi, lukuun ottamatta luonnonpolymeerejä, joita ei ole kemiallisesti muunnettu” (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU) 2019/904).

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1907/2006 3 artiklan 5 kohdassa polymeeri määritellään: ”Tässä asetuksessa tarkoitetaan ’polymeerillä’ ainetta, joka koostuu molekyyleistä, joille on ominaista yhden tai useamman tyyppisten monomeeriyksikköjen muodostama jakso. Näiden molekyylien on moolimassan suhteen jakaannuttava useisiin eri moolimassaluokkiin siten, että erot johtuvat pääasiassa monomeeriyksikköjen lukumäärien eroista” (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006).

Asetuksen alakohdassa on myös määritelty monomeeri, koska asetuksen määritelmän mukaan monomeeri on polymeerin rakenneosaa. ”Tässä määritelmässä ’monomeeriyksiköllä’

tarkoitetaan polymeerissä esiintyvää monomeerin reagoitua muotoa, joka pystyy muodostamaan kovalenttisiidoksellisia jaksoja muiden samanlaisten tai erilaisten molekyylien kanssa tietyssä prosessissa, jossa on asiaankuuluvan polymeerin muodostumiselle soveltuvat olosuhteet” (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006).

Polymeeri koostuu siis monomeereista, jotka reagoidessaan toisten monomeerien tai muiden erilaisten molekyylien kanssa ovat muodostaneet kovalenttisiä sidoksia. Tällöin muodostuu polymeeri. Esimerkkinä voidaan käyttää kohdepolymeeri polyvinyylialkoholia, jossa samankaltaisia jaksoja on sitoutunut toisiinsa kovalenttisten sidosten avulla muodostaen PVA – polymeerin.

Molekyylien jakautuminen moolimassaluokkiin tarkoittaa, että polymeerillä ei ole välttämättä tarkkaa moolimassaa. Määritelmän mukaan moolimassa voi vaihdella polymeeriketjun pituuden mukaan. Direktiivissä muovi määritellään siis polymeereistä koostuvana ketjuna, johon on voitu lisätä lisäaineita, mutta se ei ole välttämätöntä. Tämä kuvaus sopisi työssä käsiteltäviin polymeereihin, koska polymeeriin lisätyt lisäaineet eivät direktiivin puolesta määritä muovia. Direktiivissä myös kemiallisesti muuntamattomat polymeerit eivät kuulu muoveihin. Kuitenkin kemiallisen muuntelun jälkeen nämä luonnonpolymeerit käsitetään direktiivin pohjalta muoveiksi. Tämä direktiivin osa on tärkeä, koska osa kohdepolymeereistä on luonnonpolymeerejä, mutta niitä on kemiallisesti muunnettu tiettyjen ominaisuuksien aikaansaamiseksi päällystysprosessissa.

Direktiivissä mainittua ”päärakenneosaa” ei ole tarkemmin määritelty, mutta sillä viitataan polymeeriin. Päärakenneosa voisi olla määritelty polymeerin funktionaalisuuden mukaan tuotteessa. Tällöin polymeeri ei välttämättä ole massaosuudeltaan suurin tuotteessa, mutta se antaa tuotteelle tärkeän ominaisuuden, jota ei voida saavuttaa ilman polymeeriä. Toisaalta pää rakenneosa voisi tarkoittaa sitä, että polymeerin massaosuus on suurempi verrattuna muihin tuotteen rakenneosiin. Määriteltäessä kohdepolymeerejä muoveiksi, voidaan tätä direktiivin osaa soveltaa tuotteeseen eli paperin päällystepastaan sopivaksi.

Lakien vastakohtana muoveja määrittelevät tiede, tutkimukset sekä erilaiset muoveja edustavat kansalaisjärjestöt. Määritelmille yhteistä on muovin pää rakenneosa, joka kaikissa määritelmässä mielletään polymeeriksi. Teollisuuden ja muoviyhdistyksen määritelmässä on

kuitenkin eroavaisuuksia verrattuna lainsäädännön ja ISO – standardin määritelmään. Alla olevassa taulukossa on koottuna eri lähteiden muovimääritelmiä.

Taulukko 1. Muovin määritelmien koonti eri lähteisiin perustuen.

| Määritelmä | Lähde | Lähteen tyyppi |
|--|--|--|
| ”Muovilla tarkoitetaan materiaalia, joka koostuu asetuksen (EY) N:o 1907/2006 3 artiklan 5 alakohdassa määritellystä polymeeristä, johon on saatettu lisätä lisäaineita tai muita aineita ja joka soveltuu lopputuotteiden pääraakeneosaksi, lukuun ottamatta luonnonpolymeerejä, joita ei ole kemiallisesti muunnettu.” | Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU) 2019/904 | Lainsäädäntö, Euroopan Unioni |
| ”Muovi sisältää ainesosana tärkeää polymeeriä, jota voidaan valmistusprosessin aikana muokata virtauksen avulla.” | ISO 472:2013 | Tiede, Standardi |
| ”Muovi on mitä tahansa synteettistä tai puolisynteettistä orgaanista polymeeriä. Vaikka muita elementtejä saattaa olla läsnä, muovit sisältävät aina hiiltä ja vetyä.” | Anne Marie Helmenstine 2019 | Tiede |
| ”Muovit ovat pääosin petrokemian tuotteita. Ne valmistetaan polttoaineiden tuotannosta ylijäävistä hiilivetyvirroista, jotka aiemmin poltettiin öljynjalostamojen soihduissa taivaalle. Muovien yhteinen nimittäjä on ns. polymeeri.” | Muoviteollisuus Ry 2018 | Teollisuus, muoviteollisuuden järjestö |
| ”Muoveilla tarkoitetaan päivittäisessä kielenkäytössä materiaaleja, jotka perustuvat polymeereihin, mutta niihin on lisätty useita eri lisäaineita, jotta materiaaliin saadaan toivotut lisäominaisuudet.” | Muoviyhdistys Ry 2016 | Kansalaisjärjestö |

Kansalaisjärjestöjen erilaisista määritelmistä huomataan, ettei muovilla ole konsistenssia eli ristiriidatonta ja yhteneväistä määritelmää. Määritelmistä huomataan, että kansalaisjärjestöt (Muoviteollisuus Ry ja Muoviyhdistys Ry) määrittelevät muovin niistä valmistettujen tuotteiden näkökulmasta. Molemmissa määritelmissä muovista puhutaan materiaalina, seoksina tai tuotteina. Molemmissa määritelmissä tulee kuitenkin ilmi polymeeri, joka on muovin perusrakenneosa. Myös ISO – standardin määritelmästä saa kuvan, että muovi olisi tuotettu materiaali, jota voidaan käyttää eri sovellutuksiin. Tämä tulee ilmi kohdasta ”... jota voidaan valmistusprosessin aikana muokata virtauksen avulla”. Lainsäädännön direktiivi ja Tennesseeen yliopiston tohtori Anne Marie Helmenstine ei määritelmässään aseta tällaisia rajoitteita muoville. Muovista ei näissä määritelmissä puhuta ainoastaan tuotteina, vaan ne käsitetään polymeerinä tai polymeereistä koostuvina aineina. Lainsäädäntö määrittelee myös polymeerin muita määritelmiä tarkemmin.

2.2 Mikromuovien määritelmät

Mikromuovien määrittelemiseen vaikuttavia yleisiä ominaisuuksia ovat partikkelikoko, partikkeleiden muoto, partikkeleiden tarkoituksellinen tuottaminen tai hajoaminen tuotteesta sekä kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Yksiselitteistä ja kaiken kattavaa määritelmää ei ole kuitenkaan vielä olemassa. (Steensgaard et al. 2017)

Yleinen määritelmä on, että hiukkaskooltaan ja halkaisijaltaan 1 - 5 mm olevat muovipartikkelit ovat mikromuoveja. Kyseinen määritelmä ei kuitenkaan ole aukoton, sillä muoviteollisuuden tuottamat muovipelletit luetaan usein mikromuoveiksi, vaikka niiden partikkelikoko voi olla yli 5 mm (GESAMP 2017). Tämä on kuitenkin hyvä lähtökohta mikromuovien tunnistamiselle ja määrittelylle, koska nanomuovien oletetaan yleensä olevan reilusti alle 1 mm halkaisijaltaan.

Vaikka 1 – 5 mm rajaa pidetään hyvin yleisenä määritelmänä, on määrittelemisestä koon perusteella paljon eri mielipiteitä ja tutkimuksia. Jotkut tutkijat viittaavat mikromuoveja määritellessään kokoluokkaan 1 – 20 µm, joka on huomattavasti 1 – 5 mm määritelmää pienempi. Toisissa tutkimuksissa käytetyt halkaisijarajat voivat vaihdella taas 0,5 - 1 mm välillä, aina 5mm ylärajaan asti. (J.P.G.L Frias et Roisin Nash 2019.) Iso-standardin (ISO/NP 24606-1) määritelmän mukaan partikkelin halkaisijan tulee olla välillä $1 \mu\text{m} < x < 5 \text{ mm}$. ISO – Standardin määritelmässä on laaja skaala kokoluokanpuolesta, mutta se mukailee aiemmin mainittujen määritelmien kokoluokkaa. Nanomuoveiksi määritellään Iso-standardin mukaan partikkelit, joiden halkaisija on alle 100 nm. (ISO / TS 80004e2 2015.)

Primääriset mikromuovit ovat tarkoituksellisesti tuotettuja muovihiukkasia, joita voidaan lisätä tuotteisiin ja hyödyntää teollisuudessa. Esimerkkinä primäärisistä mikromuoveista ovat jo työssä aiemmin mainitut muoviteollisuudessa käytettävät pelletit, joita valmistetaan tarkoituksellisesti muovin tuotantoon. Mikromuovin syntyessä tahattomasti sen hajotessa suuremmasta muovikappaleesta, määritellään se sekundääriseksi. Hajoaminen voi tapahtua luonnossa kulumisen tai pirstaloitumisen seurauksena, johon vaikuttaa oleellisesti muovin kemiallisten sidoksien lujuus ja biohajoavuus. (Eliasson et al. 2017.) Myös erityisesti valtamerissä sekundäärisen muovin pilkkoutumiseen mikromuoveiksi vaikuttaa dynamiikka, auringonsäteily, sekä hankaus ja vuorovaikutus eri organismien kanssa (J.P.G.L. Frias et Roisin Nash 2019.)

Mikromuoveja voidaan myös luokitella niiden erilaisten muotojen perusteella. Pelkän muodon perusteella mikromuovia ei voida kuitenkaan määritellä, koska taustaoletuksena täytyy olla tietty kokoluokka. Tyypillisimpiä muotoja ovat pelletit, fragmentit, kuidut, kalvot, levyt, vaahdot ja sienet. Luokitellessa mikromuoveja muotojen perusteella, on kokoluokan oltava kuitenkin välillä 1 – 5 mm. (Wu et al. 2018.) Mikromuovien luokittelusta muodon perusteella ovat esimerkkinä vesistöistä ja järvien sedimenteistä löydetty polyeteenitereftalaattiglitterit. Nämä olivat muodoiltaan levymäisiä, fragmentteja ja kuusikulmaisia kalvoja (Yurtsever 2019.)

Mikromuoveille on määrätietoisesti yritetty löytää konsistenssia määritelmää, joka ottaisi huomioon mahdollisimman monet edellä mainituista ominaisuuksista. Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi määritelmässä täytyisi ottaa huomioon mikroplastisten hiukkasten kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet, joita on ehdotettu määritelmien tueksi. Tämän vuoksi on ehdotettu määritelmää: ”Mikromuovit ovat mitä tahansa synteettisiä kiinteitä hiukkasia tai polymeerimatriiseja, joissa on säännöllinen tai epäsäännöllinen muoto, ja joiden koko on välillä $1 \mu\text{m} < X < 5 \text{ mm}$. Valmistustapa voi olla joko primäärinen tai sekundäärinen, kunhan partikkeli on veteen liukenematon.” (J.P.G.L. Frias et Roisin Nash 2019.) Partikkelin vesiliukoisuuteen liittyy monia kemiallisia ominaisuuksia, jotka ovat riippuvaisia partikkelin kemiallisesta rakenteesta.

Muita ominaisuuksia, kuten väriä ei pidetä tärkeänä mikromuovien määrittelemisessä. Tämä johtuu siitä, että väriin perustuva määrittely on hyvin subjektiivista, ja se ei voi yksin vaikuttaa mikromuovien visuaaliseen tunnistamiseen. (J.P.G.L. Frias et Roisin Nash 2019)



Kuva 1. Esimerkkejä muodon mukaan luokitelluista mikromuoveista. **a)** levy, **b)** kalvo, **c)** viiva, **d)** fragmentti, **e)** muovipelletti ja **f)** vaahto (Wu et. al 2019).

Mikromuovien säätelyyn on olemassa lainsäädäntöä, jossa mikromuovit määritellään tieteellisiin kokeisiin ja tutkimuksiin perustuen. Lainsäädännössä olevat määritelmät ovat kuitenkin huomattavasti tarkempia ja monimutkaisempia kuin tieteen näkökulmasta määritellyt. Lakien ja direktiivien tehtävä on säännöstellä ja ehkäistä mikromuovien syntyä, laittamalla erilaisia vaatimuksia ja sääntöjä teollisuudelle ja niiden tuotteille. Suuri osa mikromuoveja koskevasta lainsäädännöstä liittyy primäärisiin mikromuoveihin ja niiden rajoittamiseen. (European Chemicals Agency 2019.)

ECHA on julkaissut uusimman tarkoituksellisesti lisättyjä eli primäärisiä mikromuoveja säätelevän rajoitusraportin 22.8.2019. Tämän rajoitusraportin tyyppi on ehdotus eli Proposal, jolla kemikaalivirasto pyrkii puuttumaan mikromuovien tuottamiseen. Tässä raportissa on sisällytettyä viimeisin Euroopan Kemikaalivirastolta tullut sisältö. (Annex XV Restriction report proposal for a restriction, European Chemicals Agency 2019.)

Raportissa ei määritellä mikromuoveja vain yhden virkkeen tai lauseen avulla. Raportin oleellimmat kohdat on hyvä jakaa osiin ymmärtämisen helpottamiseksi:

- ”Termiä ’mikromuovi’ ei ole määritelty konsistenssiksi, mutta sen katsotaan tyypillisesti viittaavan pieniin, yleensä mikroskooppisiin ja kiinteisiin hiukkasiin, jotka on valmistettu synteettisestä polymeeristä.”
- ”Mikromuoveihin liittyy pitkäaikainen pysyvyys ympäristössä, koska mikromuovit ovat hyvin kestäviä biohajoamiselle.”

Sanalla ”konsistenssi” viitataan ristiriidattomuuteen ja tässä yhteydessä tarkoitetaan, ettei mikromuoveilla ole yhteneväistä ja ainoaa määritelmää. Ristiriidattoman määritelmän puute on todettu myös aiemmin työssä. Raportin ja lainsäädännön mukaan 5 mm on yleisesti hyväksytty yläraja partikkelin koolle.

ECHA on määritellyt mikromuovit vuonna 2017 seuraavalla tavalla: ”Mikromuovit määritellään synteettisinä veteen liukenemattomina polymeereinä, joiden paksuus on enintään 5 mm missä tahansa ulottuvuudessa.” Ulottuvuudella tarkoitetaan partikkelin läpimittaa mistä tahansa kohdasta mitattuna. Tämä on tärkeä lisäys, koska partikkelit ovat harvoin symmetrisiä.

Vuonna 2018 ECHA hyväksyi komission suostumuksella määritelmän mikroplastisille hiukkasille: ”Minkä tahansa polymeerin tai polymeeriä sisältävän kiinteän tai puolikiinteän aineena partikkeli, jonka koko on vähintään 5 mm ainakin yhdessä ulkoisessa

ulottuvuudessa” (Annex XV Restriction report proposal for a restriction, European Chemicals Agency 2019.)

Erilaisten määritelmien etujen ja haittojen tarkastelun jälkeen, on mikromuovi päädytty määrittelemään kemikaaliviraston puolesta seuraavanlaisesti: ”Mikromuovilla tarkoitetaan materiaalia, joka koostuu kiinteistä polymeeriä sisältävistä hiukkasista, johon on voitu lisätä lisäaineita. Partikkelin koko täytyy olla välillä $1\text{ nm} \leq x \leq 5\text{ }\mu\text{m}$ missä tahansa suunnassa yli yhdellä painoprosentilla satunnaisten muotoisilla hiukkasilla. Partikkeleiden koko täytyy olla välillä $3\text{ nm} \leq x \leq 15\text{ }\mu\text{m}$ säiemäisillä hiukkasilla missä tahansa suunnassa ja pituuden ja halkaisijan suhde > 3 . Polymeerit, joita esiintyy luonnossa ja joita ei ole kemiallisesti modifioitu (paitsi hydrolyysillä), eivät sisälly mikromuoveihin.” (Annex XV Restriction report proposal for a restriction, European Chemicals Agency 2019.)

Alla olevassa taulukossa on esitettyä mikromuovien määritelmät eri lähteisiin perustuen. Määrittelyperusteena on joku edellä mainittu ominaisuus kuten partikkelikoko, tuotantotapa tai useamman ominaisuuden muodostama määritelmä. Mikromuovimääritelmät on eritelty taulukossa tieteen ja lainsäädännön määritelmiin taulukon sarakkeessa ”lähteen tyyppi”.

Taulukko 2. Mikromuovien määritelmien koonti eri lähteisiin perustuen.

| Määritelmä | Ehdot | Lähde | Lähteen tyyppi |
|---|---|--|----------------|
| Koko | Partikkelin halkaisija välillä 1 – 5 mm | Gesamp 2019 | Tiede |
| Koko 2 | Partikkelin halkaisija välillä $1\mu\text{m} < X < 5\text{ mm}$ | ISO/NP 24606-1 2019 | Tiede |
| Primääriset ja sekundääriset | Primääriset, eli tarkoituksellisesti käyttöön ja teollisuuden sovellutuksiin tuotetut mikromuovit. | Eliasson et al. 2017 | Tiede |
| | Sekundääriset, eli tahattomasti luonnossa hajoamisen edellytyksenä syntyneet mikromuovit. | | |
| Muoto | Koko oletus 1 – 5 mm. levy, kalvo, viiva, fragmentti ja muovipelletti | Wu et al. 2018 | Tiede |
| Määritelmä, jossa yhdistyvät aiemmin todettujen määritelmien kohdat | ”Mikromuovit ovat mitä tahansa synteettisiä kiinteitä hiukkasia tai polymeerimatriiseja, joissa on säännöllinen tai epäsäännöllinen muoto, ja joiden koko on välillä $1\mu\text{m} < X < 5\text{ mm}$. Valmistustapa voi olla joko primäärinen tai sekundäärinen, kunhan partikkeli on veteen liukenematon.” | J.P.G.L Frias et Roisin Nash 2019 | Tiede |
| Koko | Partikkelin halkaisijan täytyy olla välillä $1\text{ nm} \leq X \leq 5\text{ mm}$ yli yhdellä painoprosentilla satunnaisen muotoisilla partikkeleilla. | Annex XV Restriction report proposal for a restriction, European Chemicals Agency 2019 | Lainsäädäntö |
| Koko 2 | Partikkelin halkaisijan täytyy olla välillä $3\text{ nm} \leq x \leq 15\text{ mm}$ yli yhdellä painoprosentilla säiemäisillä partikkeleilla sekä pituuden ja halkaisijan suhde oltava > 3 . | | |
| Koostumus | Koostuu kiinteistä polymeeriä sisältävistä hiukkasista, jotka ovat kestäviä biohajoamiselle. | | |

Taulukkoon kerätyistä määritelmistä huomataan, että määritelmissä mikromuovien partikkelikoot ovat lähes samaa luokkaa. Erityisesti kokoluokan yläraja 5 mm on yleisesti käytetty ja tulee ilmi jokaisessa määritelmässä. Tutkimuksista ja tutkijasta riippuu, kuinka suureksi määritelmän alaraja on säädetty. Määritelmässä, jossa partikkelin koko on välillä 1 – 5 mm on partikkelikoon alaraja muiden määritelmien alarajaan verrattuna erittäin suuri. Muiden määritelmien alarajoina on 1 µm ja lainsäädännön alarajana 3 nm. Tällöin 1 mm alaraja sulkee paljon partikkeleita pois määrittelyalueelta, koska moni mikromuovipartikkeleista on tyypillisesti tätä kokoluokkaa pienempiä (ALS Finland 2019.)

Lainsäädännön määritelmässä ei puhuta partikkelin veteen liukenemisesta, kun taas tieteen määritelmässä sanotaan ”...kunhan partikkeli on veteen liukenematon”. Lainsäädäntö käsittelee partikkelin biohajoavuutta ja sanoo mikromuovien olevan kestäviä biohajoamiselle. Lainsäädännön ja tieteen määritelmän suurimpana erona on partikkelin hajoaminen. Tieteen määritelmässä voidaan partikkeli lukea pois kuuluvaksi mikromuoveihin, jos se liukenee veteen, kun taas lainsäädännössä tarkastellaan biohajoavuutta.

Proposal – raportissa puhutaan paljon muovin biohajoamisesta, mutta biohajoavuutta ei määritellä raportissa yksiselitteisesti. Raportissa esitetään kuitenkin seulontakriteeri, jolla muovin biohajoavuutta voidaan arvioida. Biohajoamiselle esitetään erilaisia tasoja, jotka ovat helppo, parannettu sekä luonnollinen biohajoaminen. Esimeriksi ensimmäisellä tasolla muovi on helposti biohajoavaa, jos se on muuttunut 60 % biomassaksi mitattuna tuotetun hiilidioksidin tai kuluneen hapen perusteella. Mitä nopeammin muovi hajoaa hiilidioksidiksi, vedeksi ja mineraaleiksi, sitä helpommin biohajoava se on seulontakriteerin mukaan. (Annex XV Restriction report proposal for restriction, European Chemicals Agency 2019.)

Muovin biohajoavuus määritellään aiemmin käsitellyssä Euroopan Unionin SUP – direktiivissä: ”Biohajoavalla muovilla tarkoitetaan muovia, joka hajoaa fyysisesti tai biologisesti siten, että se hajoaa lopulta hiilidioksidiksi (CO₂), biomassaksi ja vedeksi ja joka on kompostoinnin ja anaerobisen hajoamisen avulla hyödynnettävää pakkausta koskevien eurooppalaisten standardien mukainen”. (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU) 2019/904).

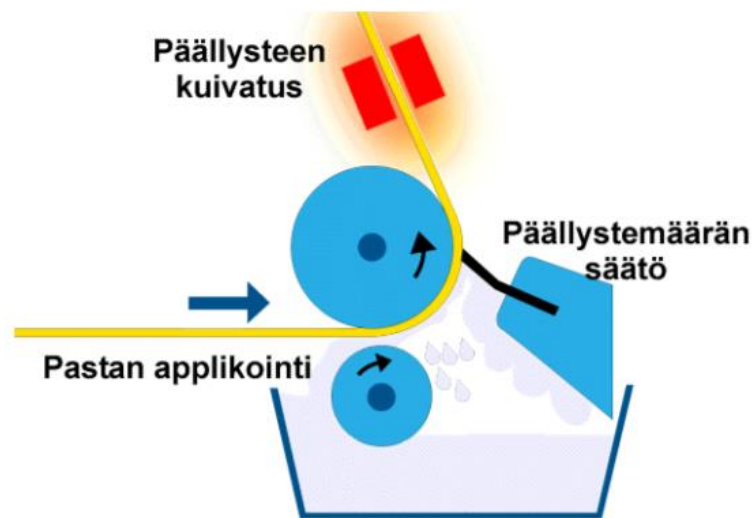
3. KOHDEPOLYMEERIEEN ESITTELY JA KÄYTTÖ PROSESSISSA

Tässä kappaleessa esitellään kohdepolymeerien kemialliset ominaisuudet ja käyttö paperin päällystysprosessissa. Jotta polymeerien käyttäytymistä päällystysprosessissa ja päällystepastoissa voidaan ymmärtää, esitellään tässä kappaleessa myös paperin päällystysprosessi lyhyesti.

Polymeerejä käsitellään ja tutkitaan niiden kemiallisten ominaisuuksien näkökulmasta. Kun tutkitaan päällystysprosessia, on syytä kiinnittää huomiota niihin seikkoihin, jotka edesauttavat ja vaikuttavat polymeerien määrittelemistä muoveiksi ja siten mikromuoveiksi. Koska partikkelikokoa on vaikea ennustaa prosessissa, voidaan polymeeri määritellä mikromuoviksi, jos määritelmän muut ehdot täyttyvät. Jos partikkelin kokoluokasta on kuitenkin kirjallista tietoa prosessissa, sitä hyödynnetään. On erityisen tärkeää kiinnittää huomiota käsiteltävien polymeerien vesiliukoisuuteen, biohajoavuuteen ja kemialliseen pilkkoutumiseen. Polymeerien liukoisuus veteen riippuu niiden polaarisuudesta, molekyylipainosta, haaroittuneisuudesta, substituutioasteesta ja kiteisyydestä. Näitä ominaisuuksia tutkitaan jokaisen kohdepolymerin kohdalla.

Paperin päällystäminen on prosessi, jossa paperin pintaan levitetään päällystepasta lopullisen paperituotteen pintaominaisuuksien parantamiseksi. Näin paperin pinnan epätasaisuudet saadaan täytettyä, jolloin paperin pinnan ominaisuudet, ulkonäkö ja painettavuus paranevat. Paranevia ominaisuuksia ovat esimerkiksi sileys, kiilto, opasiteetti vaaleus ja pinnanlujuus. Paperin pinnassa sijaitsevat huokokset ja syvennykset täytetään pigmenttipäällystyksellä joko osittain tai täydellisesti. (Paltakari 2009.)

Paperin päällystys tapahtuu päällystysasemalla, joka voi olla kiinteästi osana paperikonetta tai erillisenä prosessiyksikkönä osana paperilinjaa. Päällyste levitetään vesiseoksena paperin pintaan tasaisesti, minkä jälkeen ylimääräinen vesi haihdutetaan päällysteen kuivatukseen suunnitelluilla laitteilla. Päällystyksessä paperi syötetään erilaisten rullien avulla laitteiden läpi, jossa päällystyspasta levittyy paperin pintaan. Erilaisia päällystysmenetelmiä ovat terapäälllystys, sivelytelapäälllystys sekä kosketuksettomat päällystysmenetelmät, jossa päällyste suihkutetaan paperin pintaan. (Paltakari 2009.) Yleisin menetelmä on terapäälllystys. Tässä työssä ei kuitenkaan syvennyttä tarkemmin eri päällystysmenetelmiin.



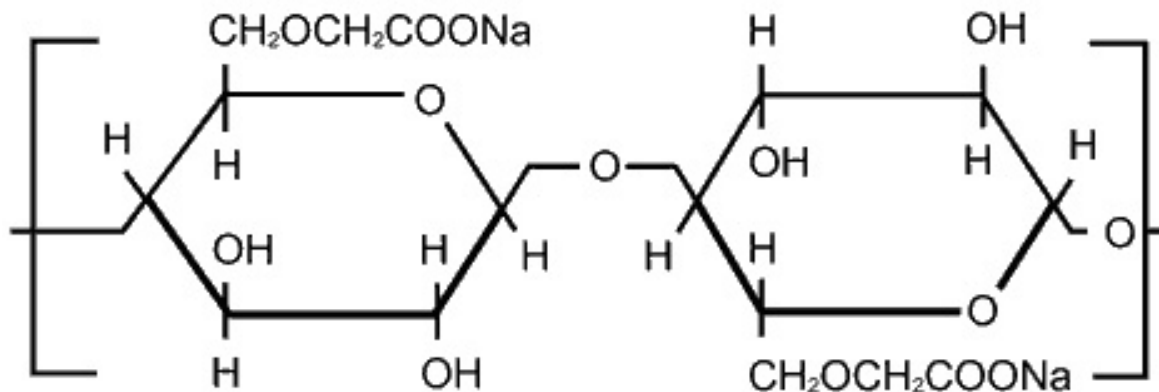
Kuva 2. Esimerkkikuva paperin päällystysasemasta, jossa teräpäällystysasema sivelytela – applikoinnilla. (KnowPap 2011)

Paperin pintaan tuleva päällystypasta sisältää pigmenttejä sekä side – ja apuaineita. Pasta aplikoidaan paperin pintaan vesiseoksena, jolloin varsinainen paperin päällystys tapahtuu. Pasta sekoitetaan veteen, koska sen täytyy olla virtaavaa päällystysprosessissa. Päällystepastan kuiva-ainepitoisuus riippuen päällystysmenetelmästä on 60 – 75 %, josta pigmentin kuiva-aine pitoisuus on 89 – 95 %, sideaineiden 5 – 20 % ja apuaineiden ainoastaan 1 – 2 %. (Paltakari 2009.)

Tässä työssä kaikki käsiteltävät polymeerit ovat siis päällystepastan sideaineita. Päällystepasta voi sisältää yhtä tai useampaa näistä sideaineista. Joitakin sideaineita on pakko käyttää yhdessä, koska niiden käyttö yksin ei tuota riittävää sidoslujuuutta paperin pintaan.

3.1 Karboksyyliimetyyliselluloosa

Natriumkarboksyyliimetyyliselluloosa eli yleisemmin CMC on syntettilinen selluloosasta ja monokloorietikkahaposta valmistettu vesiliukoinen paperin päällystepastan sideaine. Sillä on monta erilaista käyttötarkoitusta päällystepastassa, jossa sitä voidaan käyttää pastojen stabilointi – ja dispergioaineena, viskositeetin nostajana ja vesiretention parantajana. CMC parantaa myös pastan mekaanista ja kemiallista kestävyyttä sekä päällysteen pintalujuutta. (Paltakari 2009)



Kuva 3. CMC – monomeeriyksikön kemiallinen rakenne.

CMC liukenee veteen ja alkoholeihin muttei muihin orgaanisiin liuottimiin. Liukoisuus veteen riippuu polymeeriketjun pituudesta. Mitä pidempi selluloosarunko on, sitä huonommin polymeeri liukenee veteen. Ketjunpituuden lisäksi liukoisuuteen vaikuttaa myös substituutioaste. Substituutioasteen kasvaessa myös CMC:n liukoisuus veteen paranee. CMC:stä tehdään paperin pinnoitteessa vedenkestävä apuaineiden avulla, jolloin se ei liukene paperin pinnasta. (Lehtinen 2000)

CMC toimitetaan paperitehtaalle yleensä isoissa pusseissa kuivana jauheena. CMC keitetään samalla tavalla kuten tärkkelys, mutta se täytyy esikäsitellä kostuttamalla CMC – jauhe noin 50 °C lämpötilassa olevaan veteen. Kostuttaminen ehkäisee CMC – möykkyä syntymästä päällystepastasta. Möykät vaikuttavat paperin pinnoitukseen. Kun kostutusvaihe on saatu päätökseen, suoritetaan suora höyrykeitto 90 °C lämpötilassa. Keitettäessä CMC:tä sekoituksen täytyy olla erittäin voimakasta. Huonon sekoituksen takia syntyneitä CMC – kappaleita ei voida hajottaa myöhemmin prosessissa. (Paltakari 2009.)

Käyttöturvallisuustiedotteen mukaan CMC on biohajoavaa ja liukenee veteen. Vesiliukoisuus riippuu kuitenkin viskositeetista. CMC:n pH vesiliuoksessa on käyttöturvallisuustiedotteen mukaan välillä 6,5 – 8,5. (Ashland Canada corporation 2018).

CMC luokitellaan tutkimuksien mukaan ympäristöystävälliseksi ja sen on todettu olevan myrkytöntä. CMC on luonnostaan biohajoavaa polysakkaridia, joutuessaan vesistöihin tai maaperään. Rakenteensa puolesta CMC:n ero selluloosaan on toisessa glukoosiyksikössä. Tähän glukoosiyksikköön on liittynyt hiilivetyketju, joka sisältää natriumatomin. Tämä tekee molekyylistä poolisemman, jolloin CMC liukenee veteen helpommin kuin normaali selluloosa. (Maryam Karimi et. al. 2018.)

3.2 Lateksit

Paperin päällystyspastassa sideaineina käytettävät lateksit ovat täysin synteettisiä. Lateksit ovat täysin synteettisiä vesidispersioita, eli partikkeleita vedessä. Latekseja valmistetaan emulsiopolymeroinnilla (Lehtinen 2000).

Päällystepastassa lateksien etuja ovat tasalaatuisuus, helppokäyttöisyys ja vahva sidoslujuus. Huonon vedenpidätyskykynsä vuoksi niiden ohella pastassa käytetään muita sideaineita, esimerkiksi CMC:tä. Lateksien huonoja puolia ovat lämpötila- ja pH-riippuvuus, vaahtoavuus sekä herkkyys leikkausvoimille. Yleisimmät päällystepastoissa käytettävät lateksit ovat styreenibutadieeni – ja styreeniakrylaattilateksit. (Lehtinen 2000.)

Jokaisesta paperipinnoitelateksityypistä löytyy monia koostumuksen variaatioita, toiminnallisia modifikaatioita, molekyyliarakennetta ja hiukkaskokoa. Esimerkiksi on kaupallisia SB- ja SA-latekseja, joilla on matala, keskitasoinen ja korkea karboksylaattitaso ainutlaatuisilla paperin päällystysominaisuuksilla, kuten korkealla sitoutumislujuudella ja korkealla mekaanisella stabiilisuudella. (Paltakari 2009).

Lateksit ovat hyvin pieniä partikkeleita. Partikkeleiden halkaisijat vaihtelevat välillä 10 – 5000 nm, mutta sideaineena käytettävien lateksien partikkelikoko on tyypillisesti välillä 100 – 300 nm. Pienen partikkelikokonsa vuoksi lateksit eivät kaikkien määritelmien mukaan voi olla mikromuoveja. Lisäksi SB – ja SA – lateksit eivät ole käyttöturvallisuustiedotteiden mukaan biohajoavia. (Styrene Acrylic Latex safety data sheet 2015.)

3.3 Polyhydroksialkanoaatti

Polyhydroksialkanoaatti eli PHA on erilaisten grampositiivisten ja gramnegatiivisten bakteerien tuottama polyesteri. Erilaisia bakteereja, jotka voivat tuottaa PHA:ta on olemassa ainakin 250. PHA on täysin biohajoava ja sen käyttö paperin päällystyksessä on vasta yleistymässä. PHA suojaa päällystettyä paperia erittäin hyvin. Sillä voidaan saavuttaa jopa yhtä hyvä ilmankosteuden suojaus, kuin matalatiheyksisellä polyeteenillä. (Plackett 2011)

PHA:ta kutsutaan myös bakteeripolyestereiksi, koska sitä tuotetaan bakteerisoluisissa. Laaja valikoima PHA-homopolymeerejä, kopolymeerejä ja terpolymeerejä on valmistettu, useimmissa tapauksissa laboratoriomittakaavassa. PHA partikkeleiden koko ja halkaisija on tyypillisesti välillä 0,2 – 0,5 mm ja ne sijaitsevat solusytoplasmassa. (Rudnik 2013.)

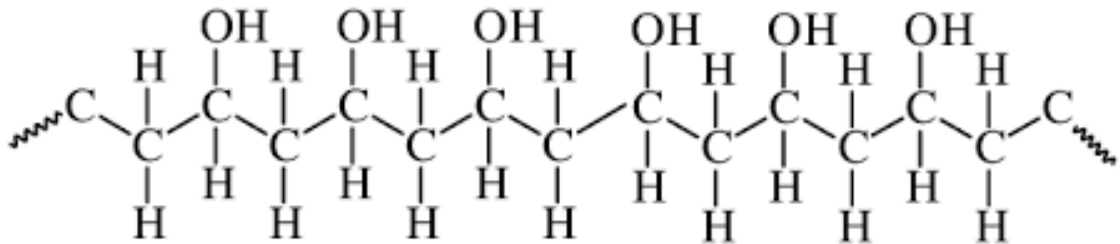
PHA – polymeereistä voidaan valmistaa kestopuoveja, joita voidaan prosessoida tavanomaisilla käsittelylaitteilla. Kemialliselta rakenteeltaan riippuen PHA – muovit voivat olla joko elastomeerisiä tai jäykempiä. Kemiallisessa koostumuksessa voi olla homo – tai kopolymereitä, jolloin ominaisuudet vaihtelevat. PHA – molekyylit liukenevat halogenoituihin liuottimiin, kuten kloroformiin, dikloorimetaaniin tai dikloorietaaniin, mutteivat veteen. (Verbeek 2012.) Paperin päällystäminen PHA:lla vaatii erilaisen prosessin, koska PHA ei liukene veteen samalla tavalla kuin muut sideaineena käytetyt polymeerit. PHA täytyy sulattaa, jolloin se voidaan applikoida paperin pintaan. (Niaounakis 2014)

3.4 Polyvinyylialkoholi

Kemialliselta rakenteeltaan polyvinyylialkoholi on synteettinen polymeeri, jossa hiiliketjuun on liittynyt hydroksyyli-ryhmiä. Yleisesti ottaen PVA:ta on olemassa kolmea eri tyyppiä: täysin hydrolysoitu, osittain hydrolysoitu ja kopolymeerit. Paperiteollisuus käyttää täysin hydrolysoituja PVA – tyyppisiä. Ne eivät liukene kylmään veteen, mutta liukenevat kuumennettaessa 60–85 ° C:seen (Pratima Bajpai 2015). Tämä täysin hydrolysoitu polyvinyylialkoholi ei liukene veteen, koska vedyt tekevät hiilirungosta poolittomamman.

Osittain hydrolysoituneessa PVA:ssa on vedyn paikalla muita pidempiä funktionaalisia ryhmiä, jotka voivat sisältää happisiltoja. Tällöin hiiliketju on poolisempi, ja se liukenee

pooliseen veteen paremmin. Etsittäessä PVA:n tietoja käyttöturvatieotteista, on tärkeää tietää mikä PVA – tyyppi on kyseessä. Alla olevassa kuvassa on esitetty täysin hydrolysoitunut polyvinyylialkoholi, jolloin hiilirungossa on vain vetyä, hiiltä ja OH – ryhmiä.



Kuva 4. Täysin hydrolysoituneen PVA:n kemiallinen rakenne.

Polyvinyylialkoholin hiiliketju on pooliton, eli vettä hylkivä. Joka toisen hiilirunkoon kiinnittyneen hydroksyyliiryhmän ansiosta polyvinyylialkoholi on kuitenkin vesiliukoinen. Tämä OH – ryhmä tekee polyvinyylialkoholille hydrofiilisen eli vesihakuisen osan.

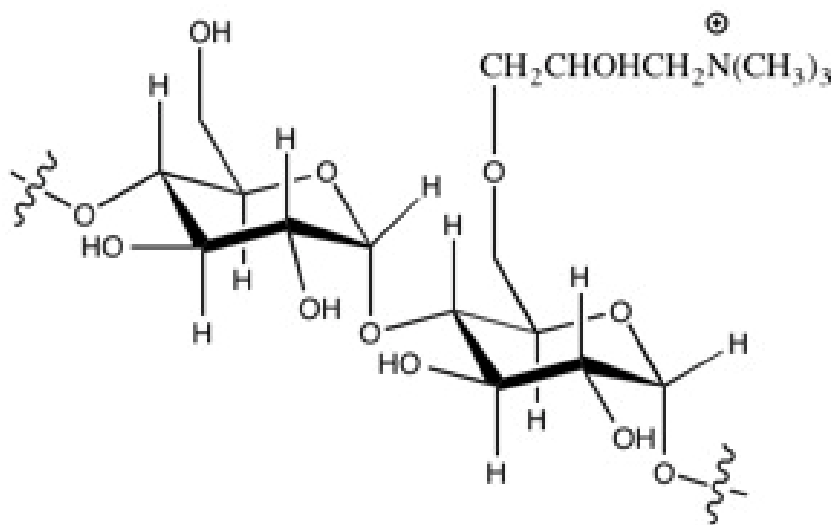
PVA toimitetaan paperi- tai kartonkitehtaalle kuivana jauheena. PVA-jauhe kostutetaan voimakkaassa sekoituksessa paakkujen muodostumisen välttämiseksi, jolloin ulkokerros on märkä ja näiden kohojen sisällä oleva PVA-jauhe on kuiva. Niitä on vaikea murtaa PVA-keiton myöhemmissä vaiheissa. PVA-liete kuumennetaan 90 - 100 ° C: seen suoraan höyryllä. Tätä lämpötilatasoa pidetään vakiona noin 20-30 minuuttia, kunnes pannukeittimessä on kirkas PVA-liuos. PVA-liuoksen viskositeetti on myös maksimi lämpötiloissa 65 - 75 ° C. Tällä tavalla PVA saadaan juoksevaksi, ja se voidaan sekoittaa päällystyspastaan. Päällystepastaan lisättäessä PVA muodostaa vahvat vetysidokset kaoliinin kanssa. (Paltakari 2009.)

Käyttöturvatieotteen mukaan täysin hydrolysoitu PVA liukenee kuumaan veteen. Tällöin PVA täytyy kuumentaa, jotta se saadaan liukenemaan pastaan. Täysin hydrolysoitu PVA on käyttöturvatieotteen mukaan 90 % biohajoavaa ja sen pH 4 % vesiliuoksessa on välillä 4 – 8. (Polyvinyl Alcohol Material safety data sheet 2017.)

3.5 Tärkkelys

Tärkkelys on luonnollinen polymeeri, joka koostuu glukoosimonomeereista. Sitä voidaan valmistaa esimerkiksi perunasta, maissista tai vehnästä. Päälystepastassa tärkkelystä käytetään pigmenttien sideaineena. Raakatärkkelys on lähinnä korkean viskositeettinsa takia sopimaton päälystykseseen, minkä vuoksi sitä on sopivasti modifioitava matalamman viskositeetin aikaansaamiseksi. (Rudnik 2013).

Päälystepastassa sideaineena käytetty tärkkelys on yleensä kationista tärkkelystä. Kationista tärkkelystä voidaan valmistaa mistä tahansa natiivista eli luonnon tärkkelyksestä lisäämällä glukoosimolekyyleihin kemiallisella sidoksella kationisia ryhmiä. Modifiointi tapahtuu tehtaalla tärkkelyksen keiton yhteydessä. Lisäksi vesiliukoisena sideaineena kationisoitutärkkelys vaatii kovetteen käyttöä pastassa. (Paltakari 2009.)



Kuva 5. Kationisen tärkkelysmonomeerin kemiallinen rakenne.

Tärkkelys koostuu selluloosan tavoin glukoosiyksiköistä, mutta niiden rakenteessa on suuri ero. Tärkkelyksessä kaikki glykosidisidokset ovat suuntautuneet samalla tavalla, kun taas selluloosassa kahden peräkkäisen sidoksen orientaatio on päinvastainen. Selluloosa muodostaa kuituja, jotka ovat osittain kiteisiä. Tärkkelys on täysin amorfinen ja muodostaa rakeita. (Joana Bendoraitiene et. al. 2018)

Jotta tärkkelystä voidaan käyttää päälystepastassa, on se keitettävä. Keittäminen tapahtuu joko erissä tai jatkuvatoimisessa keittimessä. Molemmissa tapauksissa keitto tapahtuu höyryn avulla. Keitossa tärkkelysliete kuumennetaan yli 90 °C lämpötilaan ja pidetään siellä

yli 20 minuutin ajan. Keittoprosessin aikana tärkkelysrae alkaa paisua lämpötilassa 40 °C – 50 °C, jonka jälkeen tärkkelyspolymeerit alkavat liueta. Tärkkelyksellä on sitoutumisominaisuuksia vain liuenneessa muodossa. Modifioidun tärkkelyksen lisääminen parantaa vedenkestävyyttä. Vaikka tärkkelys on hydrofiilinen eli vesihakuinen ja liukenee veteen, voi tärkkelyksen avulla päällystetty paperinpinta vastustaa veden tunkeutumista hydrofiilisestä luonteestaan huolimatta. (Paltakari 2009.)

Kationiset ryhmät huonontavat tärkkelyksen biohajoavuutta. Laboratoriokokeissa natiiviin tärkkelykseen lisättiin kationisia ryhmiä. Kokeiden avulla tutkittiin kationisten ryhmien lisäämisen vaikutusta tärkkelyksen biohajoavuuteen. Kationinen tärkkelys ei ollut enää biohajoavaa, kun sen substituutioaste oli suurempi kuin 0,54. Kationisen tärkkelyksen maksimi substituutioaste on 3. Yleisesti ottaen paperin päällystepastan sideaineena käytettävien tärkkelysten substituutioaste on kuitenkin vähemmän kuin 0,1, jolloin niille on ominaista biohajota. (Joana Bendoraitiene et. al. 2018.)

4. JOHTOPÄÄTÖKSET

Alla olevissa taulukoissa on esitetty, miten jokainen polymeeri toteuttaa tietyn muovi – tai mikromuovimääritelmän ehdot. Vertailussa polymeerien oletetaan olevan paperin päällystysprosessissa ja osana päällystepastaa. Vertailussa ei ole kiinnitetty huomiota siihen, voivatko polymeerit olla mikromuoveja hajotessaan valmiista tuotteesta pienemmiksi partikkeleiksi.

Tieteen muovimääritelmänä vertailussa käytetään Anne Marie Helmenstinen määritelmää, koska muissa määritelmissä muovin oletetaan olevan tuote tai materiaali. Muissa määritelmissä puhutaan muovin muokkaamisesta virtauksen avulla, joka ei koske työssä käsiteltäviä polymeerejä. Lainsäädännön muovimääritelmänä käytetään Euroopan Unionin SUP – direktiivin muovimääritelmää.

Tieteen mikromuovimääritelmänä käytetään (J.P.G.L. Frias et Roisin Nash) – määritelmää. Tätä määritelmää käytetään siksi, koska se on kaikista tieteen mikromuovimääritelmistä laajin. Lainsäädännön mikromuovimääritelmänä käytetään Euroopan Unionin Proposal – direktiivin mikromuovimääritelmää.

Anne Marie Helmenstinen muovimääritelmän ehdot ovat:

- Muovi on mitä tahansa synteettistä tai puolisynteettistä orgaanista polymeeriä.
- Muovi sisältää aina hiiltä ja vetyä.

Taulukko 3. Polymeerien ominaisuuksien vertaaminen Anne Marie Helmenstinen muovimääritelmän ehtoihin.

| Polymeeri | Synteettinen tai kemiallisesti modifioitu | Sisältää hiiltä ja vetyä | Voidaan määritellä muoviksi |
|-----------|---|--------------------------|-----------------------------|
| CMC | x | x | x |
| Lateksi | x | x | x |
| PHA | x | x | x |
| PVA | x | x | x |
| Tärkkelys | x | x | x |

Jokainen tutkittava polymeeri täyttää tämän määritelmän ehtojen kohdat, jolloin tämän määritelmän valossa polymeerit voidaan luokitella muoveiksi. Määritelmä on kuitenkin suppea, sillä sen ehtoina on vain aineen koostuminen polymeereistä ja polymeerin täytyy sisältää hiiltä ja vetyä. Tässä määritelmässä ei siis oteta kantaa polymeerin ominaisuuksiin tarkemmin tai siihen, onko muovi tuote tai materiaali. Tämän johdosta jokainen polymeeri olisi siis määritelmän mukaan muovia.

Euroopan Unionin SUP – direktiivissä muovin määritelmän ehdot ovat:

- Koostuu määritellyistä polymeeristä
- Soveltuu lopputuotteen pääraakeneosaksi
- Kemiallisesti muunnetut luonnonpolymeerit voidaan lukea muoveiksi muoveja

Taulukko 4. Polymeerien ominaisuuksien vertaaminen Euroopan Unionin SUP – direktiivin määritelmän ehtoihin.

| Polymeeri | Koostuu määritelmän mukaisesta polymeeristä | Soveltuu lopputuotteen pääraakeneosaksi | Synteettinen tai kemiallisesti modifioitu | Voidaan määritellä muoviksi |
|------------------|--|--|--|------------------------------------|
| CMC | x | (x) | x | (x) |
| Lateksi | x | (x) | x | (x) |
| PHA | x | (x) | x | (x) |
| PVA | x | (x) | x | (x) |
| Tärkkelys | x | (x) | x | (x) |

Jokainen tutkittava polymeeri täyttää myös SUP – direktiivin muovin määritelmän ehdot. Jokainen polymeeri täyttää direktiivissä mainitun polymeerin ehdot, koska ne muodostavat yhden tai useamman monomeeriyksikön muodostaman jakson. Näiden polymeerien ketjun pituus voi myös vaihdella, eikä se ole aina vakio. Tällöin polymeerin ehdot täyttyvät, joka on keskeisin tässä muovin määritelmässä.

Soveltuvuus lopputuotteen pääraakeneosaksi on hieman vaikea määrittelyn kannalta, koska pääraakeneosaa ei ole SUP – direktiivissä määritetty. Polymeerejä käytetään päällystepastan sideaineina, jolloin niiden osuus pastasta on yleensä 5 – 20 %. Tämä siis tarkoittaa sitä, että

polymeerien massaosuus tuotteessa (päälystyspastassa) ei ole kaikista komponenteista suurin. Päärakenneosaa voidaan myös pohtia siitä näkökulmasta, mikä polymeerin funktionaalisuus ja arvo tuotteessa on. Polymeerejä käytetään kuitenkin pastan rakennusosana ja ne ovat siinä suuressa asemassa. Tämän vuoksi tämä määritelmän kohta voidaan tulkita osittain täyttyneeksi.

Polymeereistä täysin synteettisiä ovat lateksit ja PVA. Kemiallisesti modifioituja ovat PHA, PVA ja tärkkelys. Vaikka lateksit, tärkkelys ja PHA ovat luonnonpolymeerejä, on niitä prosessia varten muokattu kemiallisesti, jolloin ne eivät ole enää luonnonpolymeerejä.

Anne Marie Helmenstinen muovin määritelmien perusteella nähdään, että jokainen polymeeri voidaan luokitella muoviksi ja näin ollen voitaisiin myös hajotessaan mikromuoveiksi. Muovin ja mikromuovin määritelmässä on kuitenkin erittäin keskeinen ero: vesiliukoisuus ja biohajavuus. Muovien määritelmät eivät ota huomioon vesiliukoisuutta ja biohajavuutta, jolloin monet polymeereistä eivät täytä mikromuovin määritelmää, koska ne liukenevat veteen. Tämä on suuri ristiriita muovin ja mikromuovimääritelmän välillä.

J.P.G.L. Frias et Roisin Nash – mikromuovimääritelmän ehdot ovat:

- Partikkeli on veteen liukenematon
- Säännöllinen tai epäsäännöllinen muoto
- Koko välillä $1 \mu\text{m} < X < 5 \text{ mm}$
- Valmistustapa voi olla joko primäärinen tai sekundäärinen

Taulukko 5. Polymeerien ominaisuuksien vertaaminen J.P.G.L. Frias et Roisin Nash mikromuovimääritelmän ehtoihin.

| Polymeeri | Liukenee veteen | Ei liukene veteen | Synteettinen tai kemiallisesti modifioitu | Koko välillä $1 \mu\text{m} \leq x \leq 5 \text{ mm}$ | Voidaan määritellä mikromuoviksi |
|-----------|-----------------|-------------------|---|---|----------------------------------|
| CMC | x | | x | x | |
| Lateksi | | x | x | (x) | (x) |
| PHA | | x | x | x | x |
| PVA | x | | x | x | |
| Tärkkelys | x | | x | x | |

Muihin polymeereihin verrattuna lateksit ja PHA ovat ainoita polymeerejä, jotka eivät liukene veteen. Tällöin molemmat näistä voidaan määritellä mikromuoveiksi. PHA voidaan siis lukea suoraan mikromuoviksi tieteen määritelmän valossa, kun sen partikkelikoko on myös määritelmän välillä. Lateksien partikkelikoko on prosessissa yleensä 10 – 300 nm, joka on 0,01 – 0,3 µm. Prosessissa voi toki olla poikkeuksia, mutta tällä oletetulla välillä niitä ei voi lukea mikromuoveihin, sillä ne kuuluvat määritelmän puolesta jo nanoluokkaan. Muissa olosuhteissa lateksien partikkelikoko voi vaihdella välillä 10 – 5000 nm, joka on 0,001 – 5 µm. Tällöin määritelmän kokoluokka saavutetaan, ja lateksit voidaan lukea mikromuoveihin. Kuitenkin tarkastellessa prosessia, niiden dimensiot eivät normaaleissa olosuhteissa yllä tähän kokoluokkaan. Muut polymeerit voidaan taas lukea pois mikromuoveista niiden vesiliukoisuuden perusteella.

Lainsäädännön ja Euroopan Unionin Proposal – direktiivin mikromuovimääritelmän ehdot ovat:

- Koostuu kiinteistä polymeeriä sisältävistä hiukkasista
- Kestää biohajoamista, ei liukene veteen
- Partikkelin halkaisijan koko välillä $1 \text{ nm} \leq x \leq 5 \text{ mm}$

Taulukko 6. Polymeerien ominaisuuksien vertaaminen Euroopan Unionin Proposal – direktiivin mikromuovimääritelmän ehtoihin.

| Polymeeri | Biohajoava | Ei biohajoava | Synteettinen tai kemiallisesti modifioitu | Koko välillä $1 \text{ nm} \leq x \leq 5 \text{ mm}$ | Voidaan määritellä mikromuoviksi |
|-----------|------------|---------------|---|--|----------------------------------|
| CMC | x | | x | x | |
| Lateksi | | x | x | x | x |
| PHA | x | | x | x | |
| PVA | x | | x | x | |
| Tärkkelys | x | | x | x | |

Lateksi on siis ainut polymeeri, joka voidaan näiden tietojen ja tämän määritelmän perusteella lukea kuuluvaksi mikromuoveihin. Ero tieteen ja lainsäädännön määritelmien välillä tulee ilmi siitä, että lainsäädännön määrittämä alaraja mikromuovin koolle on paljon pienempi kuin tieteen määritelmässä. ISO 427 – standardiin verrattuna lainsäädännön määritelmän partikkelikoko on jo nanoluokkaa, jolloin lateksit määriteltäisiin nanomuoveiksi. Näin ollen tämän lainsäädännön määritelmän perusteella lateksit voidaan katsoa kuuluvan mikromuoveihin, mutta määritelmät ja lainsäädäntö voivat muuttua tulevaisuudessa. Prosessissa ollessaan lateksilla on siis riski muodostaa mikromuoveja.

Toinen tärkeä havainto muovien ja mikromuovien määritelmien eroavaisuudessa on se, että muovien määritelmät eivät ota lainkaan huomioon muovien biohajoamista tai vesiliukoisuutta. Ei siis voida suoraan päätellä, että jos muovimääritelmän mukaan polymeeri tai aine on muovia, olisi se pienemmässä kokoluokassa ollessaan mikromuovia. Tämä selittyy sillä, että mikromuovimääritelmät ottavat aina huomioon sen, liukeneeko partikkeli veteen. Tästä voidaan myös päätellä, että mikromuoveja tarkastellaan monesti vesistöissä ja vedessä ollessaan mikromuovit ovat ongelma. Partikkelin liuetessa tai hajotessa veteen ei partikkelia voi esiintyä vedessä, jolloin mikromuoviongelmaa ei synny.

Jotta tarkkoja määrittämiä ja tuloksia haluttaisiin saada käytännössä, olisi tehtävä kokeita ja analyysejä, jotta nähtäisiin miten polymeerit käyttäytyvät ja reagoivat prosessissa. Varsinkin se, kuinka polymeerit muodostavat muiden päällystyspinnan ja paperin pinnan aineiden kanssa kemiallisia sidoksia, olisi erittäin kiinnostava tutkia. Tällöin voitaisiin kommentoida enemmän sitä, kuinka mahdollisesta tuotteesta voisi syntyä mikromuoviriskiä. Mikromuovilainsäädäntö, lainsäädännön ja tieteen määritelmät kehittyvät koko ajan, jolloin tulevaisuudessa tällaista analyysiä tehdessä voidaan saada toisenlaisia tuloksia.

LÄHTEET

LAKISÄÄDÖKSET:

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU) 2019/904. Annettu 5.6.2019. [Viitattu 14.2.2020].

Annex XV Restriction report proposal for a restriction, European Chemicals Agency 2019. Annettu 22.8.2019. [Viitattu 15.2.2020].

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006. Annettu 18 päivänä joulukuuta 2006. [Viitattu 15.2.2020].

MUUT LÄHTEET:

Acquel, Nicolas; Lo, Chi-Wei; Wu, Ho-Shing; Wei, Yu-Hong; Wang, Shaw S. 2007. Solubility of polyhydroxyalkanoates by experiment and thermodynamic correlations. AICHE Journal

ALS Finland. 2019. Mitä ovat mikromuovit? [Verkojulkaisu]. [Viitattu 28.2.2020]. Saatavissa: <https://www.alsglobal.fi/ymparisto/analys-av-mikroplast>

Ashland Canada Corporation. 2018. Safety data sheet. [Käyttöturvallisuustiedote]. [Viitattu 12.4.2018]. Saatavissa: <https://www.psh.ca/MSDS/Gum%20CMC.pdf>

Anne Marie Helmenstine. 2019. Plastic Definition and Examples in Chemistry. [Verkkójulkaisu]. [Viitattu 10.2.2020]. Saatavissa: <https://www.thoughtco.com/plastic-chemical-composition-608930>

Eliasson et al. 2017. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. [Tiedejulkaisu]. [Viitattu 3.2.2020]

European Chemicals Agency. 2018. Mikromuovit. [Verkkójulkaisu]. [Viitattu 10.1.2020] Saatavilla: <https://echa.europa.eu/fi/hot-topics/microplastics>

ISO/NP 24606-1 Water quality -- Analysis of microplastics in drinking water and groundwater -- Part 1: Method using vibrational spectroscopy. 2019. [Verkkoaineisto] [Viitattu 18.1.2020] Saatavissa: <https://standardsdevelopment.bsigroup.com/projects/9019-03272#/section>

ISO 472:2013, Plastics — Vocabulary [Standardi]. [Viitattu 16.1.2020] Saatavilla: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:472:ed-4:v1:en>

ISO/TS 80004-2:2015, Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects. [Standardi]. [Viitattu 28.1.2020] Saatavissa: <https://www.iso.org/standard/54440.html>

Joana Bendoraitiene et. al. 2018. Biodegradation of cross-linked and cationic starches. [Tiedejulkaisu] [Viitattu 14.5.2020] Saatavissa: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0141813018322323?via%3Dihub>

J.P.G.L. Frias et Roisin Nash. 2019, Marine pollution bulletin, Microplastics: Finding a consensus on the definition. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 14.1.2020]. Saatavissa: [com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0025326X18307999?via%3Dihub](https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0025326X18307999?via%3Dihub)

Lehtinen, E., Coating pigments – general, Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, Paper Making Science and Technology, Book 11, Lehtinen, E. (Ed.) 2000

Niaounakis. 2014, Biopolymers: Processing and Products 1st Edition Chapter 13. Coating Compositions s. 430 – 430. [Viitattu 30.4.2020]

Muoviteollisuus Ry. 2019. Muovien luokitus. [Viitattu 20.2.2020] [Verkkoaineisto]. Saatavissa: https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/muovien_luokitus/

Muoviyhdistys Ry, Osa 1 – Hyvä tietää muovista. 2016. [Verkkajulkaisu] [Viitattu 17.1.2020]. Saatavissa: <http://www.muoviyhdistys.fi/2016/07/15/osa-1-hyva-tietaa-muovista/1-hyva>

Paltakari. 2009. Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. Papermaking Science and Technology. [Viitattu 1.4.2020].

Plastics Europe. 2019. Plastics: the facts 2017: An analysis of European plastics production, demand and waste data. [Viitattu 8.1.2020] Saatavissa: <http://library.wur.nl/WebQuery/groenekennis/2244125>.

Polyvinyl Alcohol Material safety data sheet. 2017. [Käyttöturvatieote]. [Viitattu 10.4.2020]. Saatavissa: [https://www.chemocart.com/msds/Polyvinyl_alcohol\(Partially_Hydrolysed\)_MSDS.pdf](https://www.chemocart.com/msds/Polyvinyl_alcohol(Partially_Hydrolysed)_MSDS.pdf)

Pratima Bajpai. 2015. Chapter 3 - Pulp and Paper Chemicals

Rachel E. Pollock. 2016. Material safety data sheet. [Viitattu 11.4.2020].
[Käyttöturvallisuustiedote] Saatavissa: <https://www.di-corp.com/public/download/documents/10013>

Rudnik, E. 2013, "11 - Biodegradability Testing of Compostable Polymer Materials" in Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics Elsevier Inc, pp. 213-263. [Viitattu 25.2.2020].

Spectrum, 2012, Material Safety Data Sheet. [Viitattu 12.4.2020].
[Käyttöturvallisuustiedote]. Saatavissa:
<https://www.spectrumchemical.com/MSDS/P4010.pdf>

Steensgaard, I.M., Syberg, K., Rist, S., Hartmann, N.B., Boldrin, A. & Hansen, S.F. 2017, From macro- to microplastics - Analysis of EU regulation along the life cycle of plastic bags, Environmental Pollution, vol. 224, pp. 289-299. [Viitattu 8.1.2020].

Styrene Acrylic Latex safety data sheet. 2015. [Käyttöturvallisuustiedote]. [Viitattu 12.4.2020]
Saatavissa:
<https://www.palmerholland.com/Assets/User/Documents/Product/47909/7286/MITM11255.pdf>

Styrene-Butadiene Latex. Material Safety Data Sheet. [Käyttöturvallisuustiedote]. [Viitattu 15.3.2020]. Saatavissa: <http://www.tpr2.com/msds/msdsPrimer39.pdf>

Verbeek. 2012. Products and applications of biopolymers. s. 42 – 47 [Verkkodokumentti]
[Viitattu 26.4.2020] Saatavissa: <http://library.um.edu.mo/ebooks/b28314864.pdf>

Wu, et al. 2019. Occurrence and Characteristics of Microplastic Pollution in Xiangxi Bay of Three Gorges Reservoir, China. [Viitattu 1.2.2020]

Ympäristöministeriö. 2019. Kysymyksiä ja vastauksia muoveista. [Viitattu 17.2.2020].
[Verkkoartikkeli] Saatavissa:
https://www.ym.fi/fiFI/Ymparisto/Muovit/Kysymyksia_ja_vastauksia_muoveista

Yurtsever, M. 2019. Tiny, shiny, and colorful microplastics: Are regular glitters a significant source of microplastics? *Marine Pollution Bulletin*, vol. 146, pp. 678-682. [Viitattu 23.2.2020].