

Tekniikan kandidaatintyö

Mikromuovit ja niiden analytiikka

Lappeenranta 2020

Alexi Prittinen

Tiivistelmä

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Alexi Prittinen

Mikromuovit ja niiden analytiikka

Kandidaatintyö

Kevät 2020

41 sivua, 11 kuvaa ja 3 taulukkoa

Työn ohjaajat: TKT Satu-Pia Reinikainen

DI Tuomas Sihvonen

Hakusanat: Mikromuovit, mikromuovianalytiikka, näytteenottaminen, esikäsittely, FTIR, Raman ja mikromuovien lähteet.

Tiivistelmä: Mikromuovitutkimus on suhteellisen uusi suuntaus muovin ja sen ympäristöhaittojen tutkimuksessa. Mikromuovit ovatkin keränneet paljon huomiota viimeisen vuosikymmenyksen aikana. Mikromuoveiksi luokitellaan yleisesti alle 5 mm kokoiset muovikappaleet, joita esiintyy niin merissä, kuin sedimenteissäkin ympäri maailmaa. Mikromuovien analysointiketjussa on vielä monia ongelmia, niin näytteenottamisessa kuin itse mikromuovien analysoimisessa. Mikromuovien analysointia ja vertailukelpoisten tulosten saamista haittaa standardoitujen menetelmien puute. Tässä työssä tehdään kirjallinen katsaus mikromuoveihin, niiden lähteisiin, kulkeutumiseen ja analytiikkaan. Työn loppupuolella käsitellään tarkemmin mikromuovien näytteenottamisessa ja esikäsittelyissä käytettyjä menetelmiä, sekä käytetyimpiä analysointilaitteita. Työssä pyritään tämän lisäksi tuomaan esille kohdattuja ongelmia, jotka hidastavat standardien kehittämistä.

Sisällysluettelo

1 Johdanto	5
2 Yleiskatsaus Muoveihin	6
2.1 Muovin käyttö sektoreittain	8
3 Mikromuovit	9
3.1 Mikromuovi partikkeli	11
3.2 Mikromuovien lähteet	12
3.2.1 Primaariset mikromuovit	13
3.2.2 Sekundaariset mikromuovit	13
3.3 Mikromuovien kulkeutuminen	15
4 Näytteen ottaminen	18
4.1 Sedimentti näytteet	18
4.2 Vesistö näytteet	20
5 Näytteen esikäsittely	22
5.1 Mikromuovien erottaminen tiheyden avulla	22
5.2 Mikromuovien erottaminen koon mukaan	24
5.3 Näytteen puhdistaminen	25
6 Mikromuovien analysointi	27
6.1 Silmämääräinen tarkastelu	27
6.2 FTIR-spektroskopia	29
6.3 Raman-spektroskopia	31
6.4 GC/MS	33
7 Analysointi tulosten tarkastelu	34
8 Johtopäätökset	36
9 Lähteet	37

Lyhenne luettelo

ATR	Attenuated total reflection
EPS	Solupolystyreeni
FPA	Focal-plane-array
FTIR	Fourier Transform InfraRed
HQI	Hit Quality Indeks
MPSS	MicroPlastic Sediment Separator
PA	Polyamidi
PBT	Polybutyleenitereftalaati
PC	Polykarbonaatti
PE-LD	Matala tiheksinen polyeteeni
PE-HD	Korkea tiheksinen polyeteeni
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PTFE	Polytetrafluorieteeni
PU	Polyuretaani
PVC	Polyvinylikloridi

1 JOHDANTO

Muovista on tullut yhteiskunnalle lähes korvaamaton materiaali, joka on läsnä jokapäiväisessä elämässämme. Muovin laajamittainen tuotanto aloitettiin jo 1950-luvulla ja muovista on sen jälkeen tullut laajalle levinnyt materiaali, jonka ominaisuuksia hyödynnetään pakkausmateriaaleista astronauttien varusteisiin. (Muoviteollisuus ry, 2020) Muovin monet edulliset ominaisuudet kuten kestävyys, muokattavuus ja edullinen hinta varmistavat sen soveltuvuuden laajaan kirjaan eri tehtäviä. Elintarvikkeiden ja tavaroiden suojaamista varten valmistettujen tuotteiden ja pakkausten kysyntä on kasvanut koko 2000-luvun ajan, ja pakkausmateriaalit ovatkin nykypäivänä muovin suurin käyttökohde. (Geyer et al., 2017) Muovin kokonaiskysyntä on kasvanut yhteiskunnan teollistumisen ja väestön kasvamisen seurauksena, mikä on johtanut muovin valtavaan globaaliin tuotantoon. Vuonna 2018 muovia tuotettiin maailmanlaajuisesti noin 359 miljoonaa tonnia (PlasticsEurope 2019). Muovin laajamittainen käyttö aiheuttaa kuitenkin monia vakavia ongelmia etenkin ympäristönsuhteen, koska myös muoviroskan vuotuiset määrät ovat valtavia. Osa muovijätteestä kierrätetään, mutta suurin osa päätyy kaatopaikoille, ja arviolta noin 1-10 % tuotetusta muovista päätyy vesistöihin (Jambeck et al., 2015).

Yksi muovin tärkeimmistä ominaisuuksista, sen kestävyys, antaa muoville mahdollisuuden säilyä ympäristössä hyvinkin pitkiä aikoja. Lisäksi monien muoviesineiden alhaisen kustannuksen vuoksi muovia on pidetty jo kauan kertakäyttöisenä materiaalina. Tämä on johtanut muoviroskan ympäristöön kertymiseen maailmanlaajuisesti. 1900-luvun puolivälistä lähtien kasvavan maailmanlaajuisen muovituotannon ohella myös meriin ja sedimentteihin kerääntyneiden muoviroskien määrä on kasvanut. Ympäristöön päätynyt muovijäte voi hajota mikromuoveiksi ulkoisten tekijöiden, kuten UV-valon ja lämpötilan vaikutuksesta. Mikromuovi on käsitteenä suhteellisen uusi ja se on alkanut saamaan huomiota vasta viimeisen vuosikymmenyksen aikana.

Mikromuovitutkimus on suhteellisen uusi suuntaus muovin ja sen ympäristöhaittojen tutkimuksessa. Mikromuovien kokoluokan määritelmä ei ole vielä täysin vakiintunut, mutta useimmiten niiden kooksi määritellään alle 5 mm (GESAMP, 2015). Tutkimuksen uutuuden ja monien muiden tekijöiden takia mikromuovien tutkimiselle ei ole vielä standardoituja menetelmiä. Tämä koskee niin näytteiden keräämistä, kuin mikromuovien analysointia.

Tässä työssä teemme kirjallisen katsauksen mikromuoveihin ja niiden koko analysointiketjuun näytteenottamisesta tulosten käsittelyyn.

2 YLEISKATSAUS MUOVEIHIN

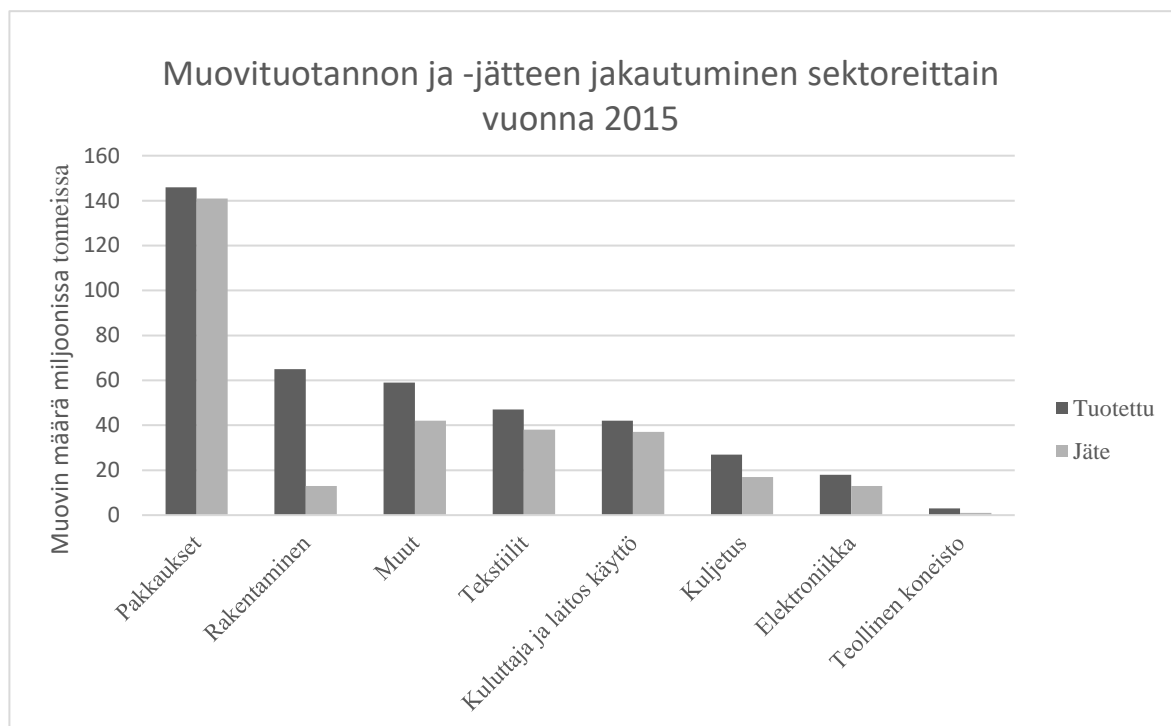
Muovista puhutaan yleensä kuin se olisi yksi materiaali, mutta tämä ei pidä paikkaansa. Muovilla tarkoitetaan synteettisten ja puolisynteettisten polymeerien, sekä niihin lisättyjen lisäaineiden seoksia. Muovi valmistetaan pääsääntöisesti fossiilisista raaka-aineista, kuten maakaasusta, öljystä tai hiilestä, mutta se voidaan valmistaa myös biopohjaisista raaka-aineista, kuten maissista. Muovin valmistuksessa niihin lisätään usein lisäaineita. Lisä-/täyteaineilla voidaan vaikuttaa muovin ominaisuuksiin, kuten lujuuteen ja lämmönkestävyyteen. Muovin valmistuksessa käytettäviä lisäaineita ovat esimerkiksi lasi- ja hiilikuitu sekä erilaiset mineraalit. Mahdollisuus muokata muovista halpoja, kemiallisesti reagoimattomia tai hitaasti reagoivia ja vedenkestäviä tuotteita tekee siitä muun muassa ideaalisen pakkausmateriaalin. Muovin muokattavuuden seurauksena on syntynyt useita erilaisia muovilaatuja, joita voidaan hyödyntää moniin eri tarkoituksiin. Taulukossa I on esitetty käytetyimmät muovilaadut, niiden käyttökohteet, sekä käyttöprosentit. Polypropeeni on yksi käytetyimmistä muovilaaduista polyetyleenin kanssa. Tämä johtuu siitä, että niitä hyödynnetään paljon erilaisten pakkausmateriaalien valmistuksessa. (Muoviteollisuus ry, 2020; PlasticsEurope, 2019)

Taulukko I. Käytetyimmät muovilaadut Euroopassa, niiden käyttökohteet ja käyttöprosentit. Lähde: (PlasticsEurope, 2019)

Muovilaatu	Yleisimmät käyttökohteet	Käyttöprosentti
PP	Ruokapakkaukset, putket ja säilytysrasiat.	19.3 %
PE-LD	Uudelleen käytettävät pussit, säilytysrasiat ja ruokapakkaukset.	17.5 %
PE-HD	Lelut, shampoopullot ja putket.	12.2 %
PVC	Muoviset lattiapeitteet ja eristimet.	10 %
PU	Rakennuseristykset, tyyny ja patjat.	7.9 %
PET	Muovipullot.	7.7 %
PS/EPS	Ruokapakkaukset ja rakennuseristykset.	6.4 %
Muut	Optiset kuidut (PBT), kattolevyt (PC), kosketusnäytöt (PMMA) ja sähköeristeet (PTFE).	19 %

2.1 Muovin käyttö sektoreittain

Muovin valmistuksessa sen ominaisuuksin voidaan vaikuttaa lisäämällä täyteaineita, mikä tekee muovista erinomaisen materiaalin monien eri sektoreiden hyödynnettäväksi. Kuvassa (1) on esitetty muovin käyttö ja siitä syntyneen muovijätteen määrä sektoreittain vuonna 2015. Muovia käytettiin vuonna 2015 huomattavasti eniten pakkausmateriaaleihin, mikä kattoi 42 % kaikista käyttöön menevistä muoveista. Rakentaminen oli toiseksi suurin muovia hyödyntävä sektori 19 % kokonaiskäytöllä. Muovin käytön määrä ei kuitenkaan korreloi suoraan muovijätteen määrää, sillä rakennussektori kulutti toiseksi eniten muovia, mutta tuotti silti suhteellisen vähän muovijätettä. Tämä johtuu siitä, että muovijätteen muodostumiseen vaikuttaa käytetyn muovin polymeerityyppi sekä muovituotteen käyttöikä. Pakkausmuoveilla on suhteellisen lyhyt käyttöikä, mikä selittää niiden suuren määrän muovijätteessä. Rakentamisessa käytettävillä muoveilla on puolestaan suhteellisen pitkä käyttöikä, usein vuosikymmeniä, mikä johtaa pienempään muovijätteen määrään.

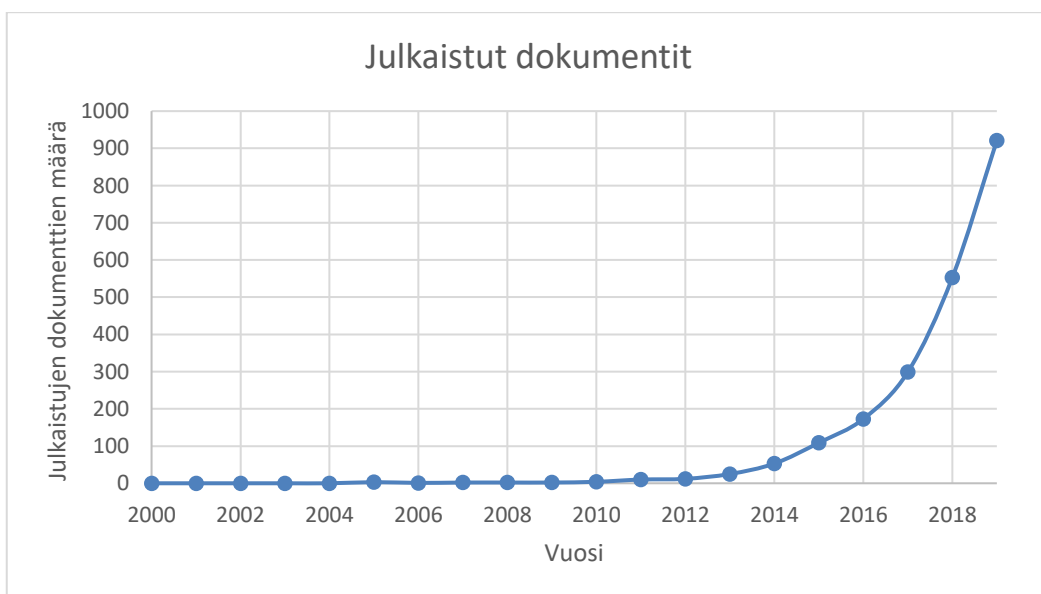


Kuva 1. Muovituotannon ja -jätteen jakautuminen sektoreittain vuonna 2015. Lähde (Geyer et al., 2017)

3 MIKROMUOVIT

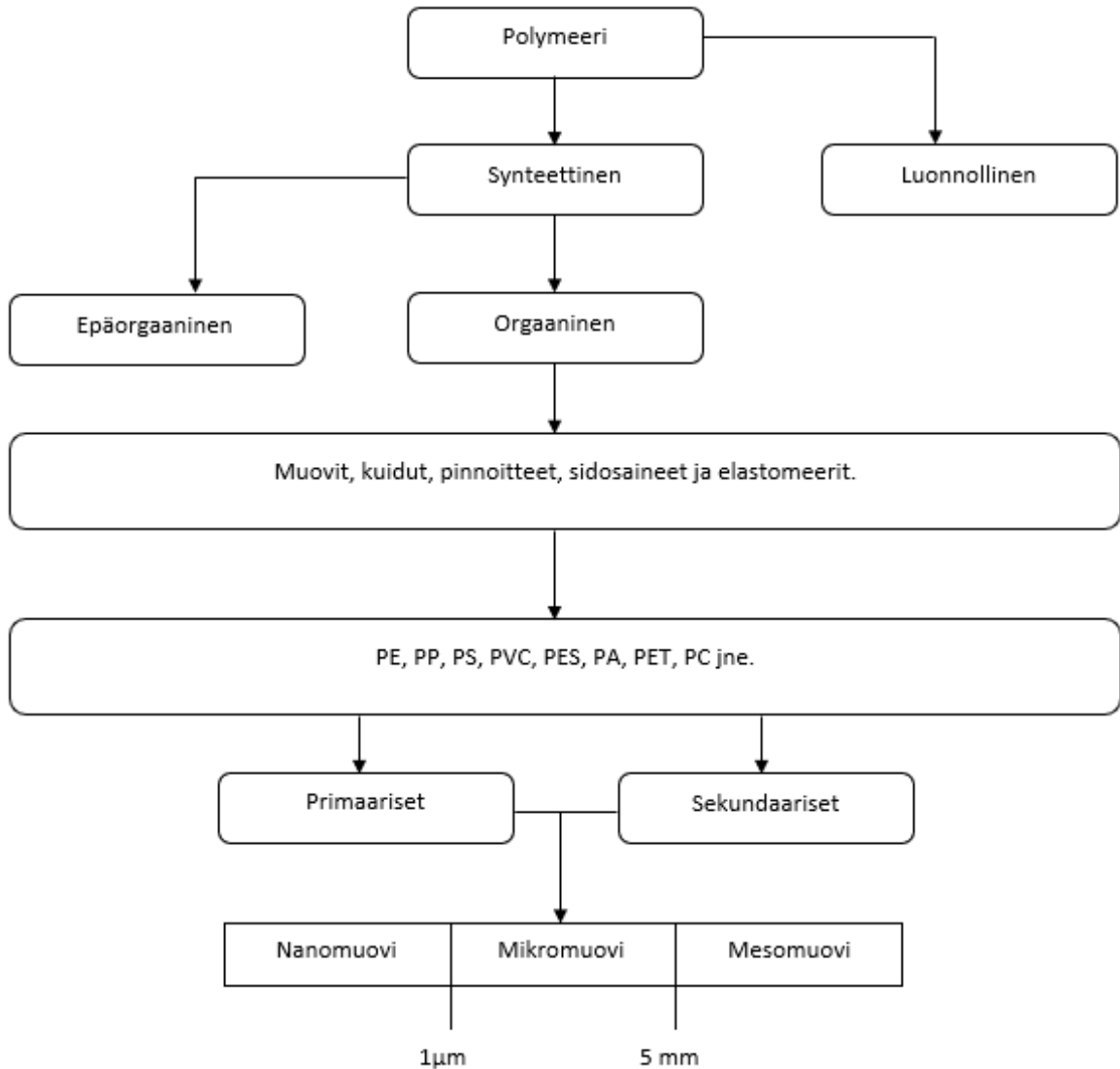
Mikromuovit ovat nousseet tieteellisten tutkimusten ja valtamedian huulille viimeisen vuosikymmenen aikana, vaikka ensimmäiset havainnot mikromuovien esiintymisestä vesistöissä ja eläimissä tehtiin jo 1970-luvulla (Gesamp, 2015). Kuvassa (2) on esitetty Scopus-tietokannassa julkaistujen dokumenttien määrä vuosittain hakusanalla ”microplastics”. Kuvasta (2) käy ilmi, että mikromuoveihin kohdistuneiden dokumenttien määrä on noussut eksponentiaalisesti viimeisen kymmenen vuoden aikana.

Termille mikromuovi ei ole vielä virallisesti hyväksyttyä merkitystä, mutta yleisen termin puuttuessa ja eri kokoisten partikkelien näytteenottamisessa ja analysoimisessa esille nousseiden ongelmien keskellä termi mikromuovi on noussut yleisnimikkeeksi alle 5 mm kokoisille muovikappaleille. Vuonna 2008 NOAA:n järjestämään kansainväliseen tutkimuspajaan osallistuneet tahot hyväksyivät mikromuovien käytännölliseksi kokorajaksi 333 μm – 5 mm (Arthur C et al., 2008). Tieteellisessä yhteisössä vallitseva määritelmä mikromuoveille on muovipartikkelit kokoluokassa 0.001 – 5 mm (Gesamp, 2015). Tämän lisäksi partikkelit, jotka ovat kooltaan alle 0.001 mm kuuluvat nanomuoveihin ja partikkelit, jotka ovat kooltaan suurempia kuin 5 mm kuuluvat mesomuoveihin. Tässä työssä mikromuovin määritelmänä käytetään tieteellisen yhteisön hyväksymää määritelmää, eli kokoluokkaa 0.001 – 5 mm.



Kuva 2. Scopus-tietokannassa julkaistujen dokumenttien määrä vuosittain hakusanalla ”microplastics”.

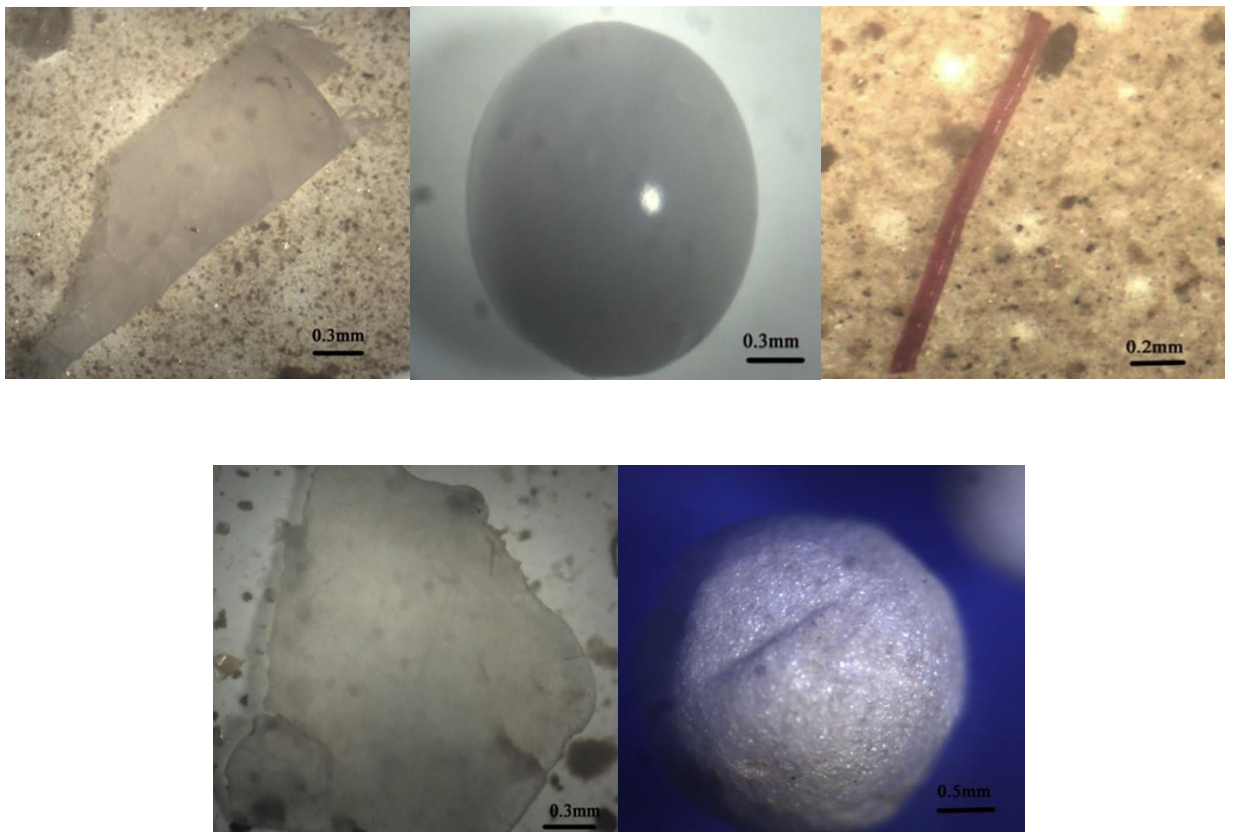
Kuvassa (3) on esitetty havainnollistava kuvaaja mikromuovien syntymisketjusta. Missä mikromuovien on kuvattu olevan synteettisistä polymeereistä valmistettuja alle 5mm kokoisia muovipartikkeleita, jotka ovat peräisin, joko primaarisista- tai sekundaarisista lähteistä.



Kuva 3. Havainnollistava kuvaaja mikromuovien syntymisketjusta.

3.1 Mikromuovi partikkeli

Mikromuovipartikkelit voidaan jakaa karkeasti viiteen eri kategoriaan niiden koon, muodon ja värin perusteella. Fragmentit ovat kovia ja teräväreunaisia partikkeleita, pelletit ovat kovia ja pyöreitä partikkeleita, kuidut ovat ohuita ja yhtenäisiä nauhoja, kalvot ovat ohuita ja 2-dimensionaalisia partikkeleita ja vaahtomuovit ovat kevyitä ja huokoisia partikkeleita (Renner et al., 2019). Kuvassa 3 on esitetty havainnollistavat kuvat jokaisesta partikkelityypistä. Järjestyksessä: fragmentti, pelletti, kuitu, kalvo ja vaahtomuovi.



Kuva 4. Viisi eri mikromuovipartikkelityyppiä, vasemmalta alkaen järjestyksessä: fragmentti, pelletti, kuitu, kalvo ja vaahtomuovi. Lähde (Wuhan, 2017).

Fragmentit ovat muovikappaleiden hajoamistuotteita, joita irtoaa ympäristön ja mekaanisen stressin aiheuttaman heikkenemisen takia. Eräässä tutkimuksessa fragmenttien todettiin olevan toiseksi yleisin partikkelityyppi, jota esiintyy makeassa vedessä, missä se kattoi noin 20 % kaikista esiintyvistä mikromuovipartikkeleista (Li, Busquets & Campos, 2020).

Pelletit ovat muoviteollisuudessa käytettävä raaka-aine, josta voidaan valmistaa laaja valikoima eri tuotteita teolliseen- tai kuluttajakäyttöön. Teollisuudessa käytettävät pelletit ovat muodoltaan tyypillisesti pallomaisia, ovaaleja tai lieriöitä, ja niiden halkaisija on noin 1 – 5 mm. Pelletit ovat usein valmistettu polyetyleenistä (PE) tai polypropyleenistä (PP). Pelletit päätyvät luontoon teollisenkäytön, sekä kuljetuksen aikana tapahtuneiden käsittelyiden seurauksena. Pelletit olivat ensimmäisiä mikromuovipartikkeleita, joita löydettiin ja tunnistettiin meristä ja niitä on sen jälkeen löydetty sekä meristä, että rannoilta maailmanlaajuisesti. (Filella, 2015; Wagner et al., 2014)

Mikromuovikuituja ilmenee jäte- ja pintavesissä ja niiden päälähde on synteettisten vaateiden peseminen. Li Busquets & Campos ilmoittivat tutkimuksessaan kuitujen olevan yleisin partikkelityyppi makeassa vedessä, missä se kattoi 59 % kaikista mikromuoveista (Li, Busquets & Campos, 2020).

Kalvot ja vaahtomuovit edustavat vähemmistöä mikromuovien aiheuttamassa muovijätteessä. Tähän yhtensä syynä voi olla kalvojen hajoaminen fragmenteiksi ajan kuluessa ja vaahtomuovien rajoitettu kuluttajakäyttö ja suhteellisen pitkä käyttöikä. Kalvojen ja vaahtomuovien vähäisen esiintyvyyden vuoksi niistä ei ole tehty yhtä paljon tutkimuksia kuin muista partikkelityypeistä.

3.2 Mikromuovien lähteet

Mikromuovien lähteiden luokittelu auttaa osoittamaan mahdollisia lähteitä, jotka vapauttavat mikromuoveja luontoon, sekä tunnistamaan toimenpiteitä, joita tarvitaan ympäristön suojelemiseksi. Mikromuovien lähteet voidaan jakaa kahteen kategoriaan, niiden alkuperän mukaan. Primaariset mikromuovit ovat tarkoituksen mukaisesti tuotettuja muovikappaleita, jotka ovat kooltaan alle 5 mm. Primaarisia mikromuoveja käytetään esimerkiksi lukuisissa kauneus- ja hygieniatuotteissa. Sekundaariset mikromuovit ovat

suurempien muovikappaleiden hajoamisen seurauksena syntyneitä muovipartikkeleita. Suuremmat muovikappaleet, kuten auton renkaat tuottavat sekundaarisia mikromuoveja mekaanisen stressin ja ympäristön vaikutuksen alaisena. (Auta, Emenike & Fauziah, 2017; Gesamp 2015)

3.2.1 **Primaariset mikromuovit**

Primaariset mikromuovit ovat tarkoituksen mukaisesti alle 5 mm kokoiseksi tuotettuja partikkeleita, joita käytetään paljon teollisuudessa ja hygienia tuotteissa. Monet teollisuudessa käytettävät polymeerit ovat alkuperäisessä muodossaan pellettejä (halkaisijaltaan noin 2–5 mm), tai jauheita. Pellettejä käytetään muoviteollisuudessa raaka-aineena, josta voidaan valmistaa laaja kirja erilaisia lopputuotteita. Teollisuudessa käytettävät pelletit päätyvät luontoon valmistuksen, jalostuksen, kuljetuksen tai kierrätyksen aikana. (Gesamp 2015; Gesamp 2016)

Toinen merkittävä primaaristen mikromuovien lähde etenkin kotitalouksissa on mikromuovihiukkaset, joita käytetään henkilökohtaisissa hygienia- ja kosmetiikkatuotteissa. Mikromuoveja käytetään hygienia- ja kosmetiikkatuotteissa moniin eri tarkoituksiin, kuten aktiivisten aineosien toimittamiseen, ihon kuorimiseen tai halutun viskositeetin saavuttamiseen. Mikromuovihiukkaset voivat edustaa jopa 10 % tuotteen painostaja ja niitä voi esiintyä tuhansia kappaleita grammaa tuotetta kohden. Henkilökohtaisten hygienia- ja kosmetiikkatuotteiden sisältämät mikromuovit huuhtoutuvat pesun aikana ja päätyvät jätevesivirtoihin, jotka kulkeutuvat lopulta vedenpuhdistamoihin ja sitä kautta vesistöihin. (Napper et al., 2016; Browne et al. 2011).

3.2.2 **Sekundaariset mikromuovit**

Muovikappaleet voivat hajota mikromuoveiksi useiden eri vaikutusten takia, mutta niiden hajoamisnopeuteen vaikuttaa vahvasti seuraavat tekijät: Kohdistuva fyysinen voima, ympäristöolosuhteet (aurionvalo, pH ja lämpötila) ja itse muovin kemialliset ominaisuudet. Tehtyjen tutkimusten perusteella suurimmiksi sekundaarisiksi lähteiksi on tunnistettu autojen renkaat, tekstiilien pesu, tie merkinnät ja kaupunkipöly. (Gesamp 2015)

Luontoon päätynyt muovijäte alkaa hajoamaan auringonvalon vaikutuksesta ja sen pintaan muodostuu pintahalkeamia ja kuoppia. Aiheutuneet pintahalkeamat esiintyvät ensimmäisen

100 mikronin syvyydellä ja ne ovat muoville vahingollisen UV-säteilyn aiheuttamia. Mikromuovit vapautuvat ympäristöön tästä heikentyneestä pintakerroksesta. Muovien hajoaminen mikromuoveiksi on nopeampaa rannoilla, kuin vesistöissä. Tähän ainakin osana syytä on vahvempi UV-säteily, korkeammat lämpötilat ja rannoilla aiheutunut mekaaninen hankaus.

Synteettisten tekstiilien pesu teollisissa pesuloissa ja kotitalouksissa vapauttaa sekundaarisia mikromuoveja jäteveden sekaan. Tekstiilien valmistuksessa käytetään erilaisia kuituja, joihin sisältyy luonnonkuidut (puuvilla ja villa), synteettiset kuidut (kuten nylon) ja osa on luonnollisten ja synteettisten seoksia (kuten polyesteripuvilla) (Napper et al., 2016). Brown et al. osoitti tutkimuksessaan mikromuovikuitujen olevan huomattava lähde kotitalousjätevesien mikromuovikontaminaatiossa, missä yhden vaatteen pesemisen saattoi vapauttaa yli 1900 mikromuovikuitua jäteveden sekaan (Browne et al. 2011). (Boucher & Friot 2017)

Renkaat hajoavat käytön aikana syntyneen rasituksen seurauksena ja vapauttavat mikromuoveja ympäristöön. Vapautuneet partikkelit ovat peräisin renkaiden ulkopinnoista ja koostuvat synteettisten polymeerien matriisista, enimmäkseen styreenibutadieenikumin sekoituksesta luonnonkumin ja monien muiden lisäaineiden kanssa. Renkaista irronneet mikromuovihiukkaset voivat levitä, joko tuulen mukana tai peseytyvät tiestä sateen aikana ja kulkeutuvat hulevesien mukana. (Lassen et al., 2015; Boucher & Friot 2017)

Tien merkintöjä käytetään tieinfrastruktuurin kehittämisessä ja kunnossapidossa. Erilaisia merkintöihin käytettyjä materiaaleja ovat: Maali, kestopuovi, esimuodostettu polymeeriteippi ja epoksi, joista maali on käytetyin menetelmä 45 % esiintyvyydellä maailmanlaajuisesti. Useimmissa Euroopan maissa kestopuovit ovat myös yleisesti käytetty materiaali. Kestomuovimerkinnöistä vapautuu mikromuoveja sään ja ajoneuvojen aiheuttaman hankauksen seurauksena. Tiemerkinnoissa vapautuneet mikromuovit voivat levitä ympäristöön tuulen ja sadeveden mukana, hyvin samanlaisesti kuin renkaista irronneet mikromuovit. (Lassen et al., 2015; Boucher & Friot 2017)

Kaupunkipöly on yleisnimitys, jota käytetään kuvaamaan eri lähteistä peräisin olevaa mikromuovijätettä, jota esiintyy yleisimmin kaupunkiympäristöissä. Kaupunkipölyn lähteet ovat pitkälti kulumiselle alttiita objekteja, missä nämä lähteet eivät yksittäin tuota

merkittävää määrää mikromuoveja, mutta yhteenlaskettuna ovat huomioon otettava lähde. Kaupunkipölyn merkittäviä lähteitä ovat muoviesineiden kuluminen (jalkineiden synteettiset pohjat, synteettiset keittiötarvikkeet) ja infrastruktuurien kuluminen (keinotekoiset nurmet, venesatamat, rakennusten pinnoitteet). Toisin kuin muita mikromuovien lähteitä, joiden osuuksia voidaan seurata tarkemmin tietyillä aluilla ja tarkemmilla tuloksilla. Tämänhetkinen kaupunkipölyn osuuden määrittäminen maailmanlaajuisesti perustuu perustason ekstrapolointiin pohjoismaisten tutkimusten pohjalta. Tästä syystä kaupunkipölyn aiheuttamaa mikromuovijätettä on vaikea arvioida tarkasti maailmanlaajuisella asteikolla. Erityisesti suurempien ja tiheästi asutettujen kaupunkien kuten Tokion ja New Yorkin aiheuttaman kaupunkipölyn määrä voi olla huomattavasti suurempi kuin oletetaan. (Boucher & Friot 2017)

3.3 Mikromuovien kulkeutuminen

Maailmassa tuotetaan vuosittain noin 335 miljoonaa tonnia muovia, josta noin puolet on kertakäyttöisiä muoveja (PlasticsEurope, 2019). Tämä aiheuttaa suuren jäteongelman, varsinkin kun tarkastellaan kertakäyttöisten muovien elinkaarta, joka seuraa yksinkertaistettuna mallia: valmista-käytä-heitä pois. Muovijätettä syntyy monesta eri lähteestä, minkä takia se voi myös kulkeutua vesistöihin monia eri reittejä. Maa-alueilta muovijätettä kulkeutuu vesistöihin pääsääntöisesti vesistöjen, hulevesien, sekä jätevedenpuhdistamoiden kautta. On arvioitu, että muoviroskaa kulkeutuu meriin vuosittain vähintään 12 miljoonaa tonnia ja, että merissä on jo yhteensä 5,25 triljoonaa erikokoista muovipartikkelia (Jambeck et al., 2015). On myös arvioitu, että noin 80 % meressä olevasta muovijätteestä onkin peräisin maalta. (Auta, Emenike & Fauziah, 2017) Muovijätteen määrien arviointi niin meri, kuin maa-alueilla on hankalaa, johtuen laajasta alueesta. Yksinkertainen menetelmä on määrittää eri valtioiden vuotuiset jätemäärät, josta voidaan laskea muovijätteen osuus. Tästä osuudesta voidaan vähentää kierrätettyjen muovien määrä, jolloin jäljelle jää kierrättämättömän muovin osuus (Jambeck et al., 2015). Tämä tarkastelutapa antaa suuntaa antavan kuvan luontoon päätyneen jätteen määrästä.

Eriksen, et al. (2014) suorittamassa tutkimuksessa huomattiin, että mereen päätyvän muoviroskan määrään vaikuttaa rannikkoalueilla sijaitsevien kaupunkien asukastiheys. Maa-alueilta meriin kulkeutuvan muovijätteen päälähteitä ovatkin rannikkoalueilla

sijaitsevat suuret asutuskeskukset. Muita huomioon otettavia lähteitä ovat myös tehdasalueet, jotka voivat tuottaa huomattavia mikromuovipäästöjä meriin. Muovijätettä kulkeutuu meriin myös äärimmäisten sääilmiöiden, kuten hirmumyrskyjen ja monsuunien vaikutuksesta. Tällaisten sääilmiöiden aiheuttamat runsaat sateet ja voimakkaammat tuulet voivat kuljettaa muovijätettä meriin kauempaa sisämaasta ja kaatopaikoilta.

Mikromuoveja kulkeutuu meriin huomattava määrä jätevesien mukana. On arvioitu, että noin 25 % pohjoisten merten mikromuoveista onkin peräsin jätevedestä (Napper et al., 2015). Mikromuoveja päätyy jäteveden sekaan henkilökohtaisista hygienia- ja kosmetiikkatuotteista, sekä vaatteiden pesun aikana irtoavista mikromuoviuiduista. Mikromuovien osalta korkean konsentraation omaavaa jätettä kulkeutuu vedenpuhdistamoille jatkuvasti, mutta vedenpuhdistamoiden käsittelyissä noin 78 - 98 % mikromuoveista saadaan kerättyä talteen, riippuen vedenpuhdistamolla käytetyistä erotusmenetelmistä (Talvitie et al., 2017). Vedenpuhdistamoissa suuremmat mikromuovit saadaan kerättyä talteen jätevedestä poistettavien kiintoaineiden erotusprosessin aikana, johtuen suurempien mikromuovien laskeutumisesta tai takertumisesta muuhun kiintoaineeseen. Jätevedenpuhdistamoissa erotettua kiintoainesta/lietettä voidaan kuitenkin myöhemmin käyttää lannoitteena, jolloin jätevedestä poistetut mikromuovit voivat silti päätyä maaperään. Käsitelty jätevesi voi sisältää vielä pieniä pitoisuuksia mikromuoveja (muutamia partikkeleita litraa kohden), mutta päivittäin vapautuvan suuren vesimassan vaikutuksesta käsitelty jätevesi aiheuttaa huomattavaa mikromuovikontaminaatiota vesistöissä. Vedenpuhdistamoiden läheisyydessä olevien vesistöjen alavirroissa on havaittakin korkeita mikromuovi konsentraatioita. (Enfrin et al., 2019; Jambeck et al., 2015; Talvitie et al., 2017)

Arvioiden mukaan loput 20 % merten muoviroskasta on peräisin merialueilta, joissa muovijätettä päätyy meriin ammattikalastajien ja vesiviljelijöiden käyttämistä tarvikkeista, sekä meriliikenteestä. Muovista valmistetut kalastustarvikkeet voivat päätyä mereen, joko tahallisen pois heittäminen, tai vahingon seurauksena. Mereen päädyttyä ne hajoavat mikromuoveiksi ajan kuluessa. Turisti- ja rahtilaivat vaikuttavat myös muoviroskan määrään, sekä levinneisyyteen. Turisti ja rahtilaivat seuraavat ennaltamäärättyjä reittejä, joiden alueilta tehdyissä tutkimuksissa on löydetty suuria määriä kelluvaa muovijätettä.

Turisti- ja rahtilaivat voivat levittää muovijätettä paikkoihin, joihin muista lähteistä peräisin oleva muovijäte ei muuten päätyisi. (Auta, Emenike & Fauziah, 2017)

Mereen päätynyt muovijäte kulkeutuu meressä luonnonilmiöiden, kuten merivirtojen, pyörteiden ja tuulen avulla. Muovijätteen liikkumiseen ja kasautumiseen vaikuttavat myös eri muovilaatujen ominaisuudet, kuten niiden sisältämät polymeerit, tiheys, koostumus ja muoto. Mikromuoveja onkin löydetty niin merten pintavesistä, kuin sedimenteistä. Merten pintavesissä sijaitsevat muoviroskat kulkeutuvat merivirtojen mukana ja kasaantuvat lopulta merivirtojen risteyksissä oleviin pyörteisiin. Yksi tällaisista pyörteistä on Tyynenmeren ”jäte” pyörre, jossa arvioidaan olevan 3.5 miljoonaa tonnia muovijätettä. Merten pohjasedimenteissä esiintyvää muovijätettä on tutkittu huomattavasti vähemmän, mutta havaintoja on kuitenkin tehty.

4 NÄYTTEEN OTTAMINEN

Synteettiset polymeerit ovat kaikkialla läsnä olevia materiaaleja, jotka ovat osa jokapäiväistä elämäämme. Tämä tuottaa ongelmia koskien mikromuovien analysointia, näytteenottamisesta lähtien. Ympärillämme on koko ajan joukko mahdollisia kontaminaationlähteitä, jotka hankaloittavat luonnossa olevien mikromuovien analysointia ja näytteenottamista. Kuidut ovat varsin suuri kontaminaatio riski, johtuen niiden kyvystä leijua ilmassa. (Löder, Gerdts, 2015)

4.1 Sedimentti näytteet

Sedimentit ja rannat ovat keskimäärin tutkitumpia alueita mikromuovien osalta kuin vesistöt. Sedimenttinäytteiden ottotapa vaihtelee riippuen näytteenottosijainnista ja syvyydestä. Näytettä kerätessä on tärkeää ilmoittaa, että otetaanko näyte suoraan rannalta vaiko syvemmältä sedimentistä. Mikromuovinäytteiden kerääminen suoraan rantasedimenttien pintakerroksista on suhteellisen helppoa, eikä vaadi enempää laitteisto kuin ei muovisen näytteenottotyökalun, rajatun näytteenottoalueen ja näytteen säilytysastian. Otettujen näytteiden koot vaihtelevat yleisesti välillä 500 g – 10 kg riippuen tutkitun alueen pinta-alasta (Hidalgo-Ruz et al. 2013). Raportoitujen mikromuovimäärien yksiköt ovat riippuvaisia näytteenottomenetelmästä, minkä takia mikromuovipartikkeleiden esiintyvyys suositellaan normalisoimaan näytteenottoalueen, sedimentin painon tai tilavuuden suhteen. (Löder, Gerdts, 2015)

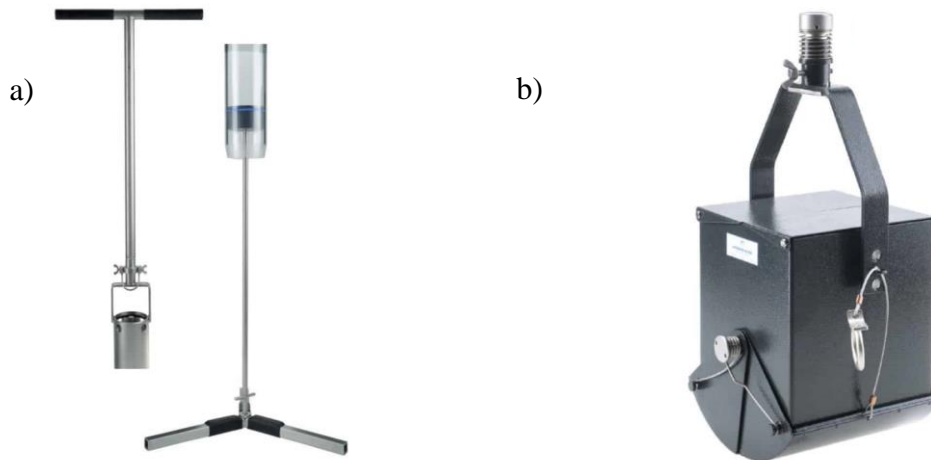
Ongelmat koskien näytteiden keräämistä eivät koske itse keräämistä, vaan näytteidenottopaikkojen sijainteja rannoilla. Mikromuovipartikkeleiden jakautumiseen rannoilla vaikuttaa rannan olosuhteet ja topografia, mikä vaikeuttaa standardoidun näytteenottomenetelmän kehittämistä. Rantojen tutkituimmat alueet ovat yleensä nousuvesirajoja, koska nousuvesi voi siirtää vesistön läheisyydessä olevia mikromuovipartikkeleita (Browne et al. 2010). Nousuvesirajan tutkimisen avulla voidaan saada myös käsitystä siitä, kuinka paljon mikromuovipartikkeleja mahdollisesti kulkeutuu rannoille merialueilta. (Hidalgo-Ruz et al. 2012)

Yleisiä näytteenottokäytäntöjä ovat satunnaisten näytteiden kerääminen eri puolilta rantaa, sekä näytteiden kerääminen veden kanssa kohtisuorien tai yhdensuuntaisten linjojen mukaisesti. Useita näytteitä on tyypillistä yhdistää yhdeksi isoksi näytteeksi yhdennetyn

arvion saamiseksi rannan mikromuovikontaminaatiosta. (Löder, Gerdts, 2015) Yksi huolenaihe koskien näytteiden keräämistä on syvyys, josta näytettä kerätään. Yleinen käytäntö on kerätä näytettä ylimmästä 5 cm:stä, mutta osa tutkimuksista ilmoittaa näytteenottosyvyyksiä, jopa 0,3 m asti (Claessens et al. 2011). Syvemmältä sedimentistä kerättävien näytteiden ottamiseen käytetään yleensä erilaisia kairoja, kuten painovoimakairaa, jolla voidaan kerätä näytteitä sedimentin eri syvyyskerroksista. Sedimenttikerroksia voidaan analysoida erikseen, jolloin saadaan käsitystä mikromuovien esiintyvyydestä eri syvyyksissä. Lopuksi voidaan arvioida sedimenttikerroksien ikää, jossa mikromuoveja esiintyy. Mikromuovien analysoimisella eri sedimenttikerroksista voidaan mahdollisesti selvittää, milloin mikromuoveja on alkanut kertymään sedimenttiin ja kuinka vanhoja kyseiset mikromuovipartikkelit ovat.

TSG-ML on ottanut ensimmäiset askeleet kohti standardoitua mikromuovinäytteidenkeräämistä rantasedimenteistä, koskien EU:n aluetta (Hanke et al. 2013). He suosittelvat mikromuovinäytteiden keräämistä suorassa linjassa vähintään viidellä toistuvalla näytteellä, jotka on erotettu toisistaan vähintään viidellä metrillä. He myös suosittelvat erottamaan mikromuovit kahteen eri kokokategoriaan: suuret mikromuovit (1–5 mm) ja pienet mikromuovit (20 μm – 1 mm). Pieniä mikromuoveja tutkittaessa näytteet tulisi kerätä viidestä ylimmästä senttimetristä metallisella lusikalla yhdistämällä useita kauhallisia maaperää käsivarren pituiselta kaari alueelta, joka sijaitsee nauhalla. Näytteitä tulisi kerätä sedimentistä noin 250 g verran yhdeltä alueelta. Suuria mikromuovia tutkittaessa näytteitä tulisi myös kerätä viidestä ylimmästä senttimetristä, mutta näytettä tulisi kerätä useita kiloja. Näytteen kokoa voidaan pienentää seulomalla alkuperäistä näytettä yli 1 mm seulakoon omaavalla seulalla suoraan rannalla.

Subtidaalisesta sedimentistä, eli veden alla olevasta sedimentistä voidaan kerätä näytteitä käyttäen kauhamaisia näytteenottotyökaluja ja painovoimakairoja. Esimerkkejä tällaisista näytteenottotyökaluista ovat Van Veen- ja Ekman-kauhaisimet, sekä erilaiset painovoimakairat, kuten Limnos-sedimenttitiin. Kauhaimilla on kuitenkin taipumusta häiritä sedimentin rakennetta, minkä takia ne soveltuvat paremmin pinta- tai irtonäytteenottoon. Syvemmän maaperän tutkimiseen käytetyt kairat mahdollistavat häiritsemättömän ydinnäytteen pinta- ja syvyyskerrosten samanaikaisen näytteenoton, mutta tuottaa huomattavasti pienempiä määriä näytteitä. (Löder, Gerdts, 2015)



Kuva 5. Subtidaalisten sedimentinäytteiden keräämiseen käytetty laitteisto. a) Sedimenttikaira, b) Ekman keräin. Lähde: <https://www.hydrobios.de/>.

4.2 Vesistö näytteet

Vesistöissä esiintyvien mikromuovien suhteellisen alhaisen pitoisuuden vuoksi mikromuovinäytteiden ottamiseksi vaaditaan suuria näytetilavuuksia. Tästä syystä näytteiden keräämiseen avonaisissa vesistöissä käytetään yleensä eri kokoisia planktonverkkoja ja manta-trooleja. Planktonverkot soveltuvat paremmin mikromuovipartikkeleiden tutkimiseen syvemmissä vesistöissä. Mikromuovien esiintyvyyttä eri syvyyksissä voidaan tutkia käyttämällä näytteenkeräämisessä useampia planktonverkkoja saman aikaisesti eri syvyyksissä. Manta-trooleja käytetään mikromuovipartikkelien tutkimiseen rauhallisissa pintavesissä. (Eriksen et al. 2013)

Troolauksen aikana kerättyjen hiukkasten koko ja suodatettava tilavuus ovat pitkälti riippuvaisia käytetyn planktonverkon silmäkoosta. Aikaisemmissa tutkimuksissa näytteenkeräämiseen käytetyt silmäkoot vaihtelivat välillä 50 - 3000 μm (Hidalgo-Ruz et al. 2012). Toinen tekijä, joka vaikuttaa suodatettuun tilavuuteen on verkon koko, ts. pinta-ala, joka toimii suodattimena. Riippuen veden hiukkaspitoisuudesta, vettä voidaan suodattaa tuhansista litroista useisiin satoihin kuutiometriin, kunnes verkko tukkeutuu. Yleisesti käytetyt planktonverkot ovat noin 3-4,5 m pitkiä ja yleisin käytetty verkon silmäluku on noin 300 μm . Verkon suodattama tilavuus voidaan selvittää verkon aukkoon asennetulla

virtausmittarilla, joka mahdollistaa suodatetun veden tilavuuden normalisoinnin ja siten mikromuovien pitoisuuden laskemisen vesimäärän yksikköä kohti. (Löder, Gerdts, 2015)

Troolausnopeus riippuu hyvin pitkälti sääolosuhteista ja tutkitun veden virtauksista, mutta on yleensä välillä 1-5 solmua. Troolausaika on riippuvainen tutkitun vesistön hiukkaspitoisuudesta, johon sisältyy tutkittujen mikromuovipartikkeleiden lisäksi vesistössä normaalisti ilmenevät planktonit ja epäorgaaniset aineet. Tutkitun vesistön koon ja hiukkaspitoisuuden mukaan troolausaika voi olla muutamasta minuutista useisiin tunteihin. (Boerger et al. 2010; Löder, Gerdts, 2015) Troolauksen aikana näyte kerääntyy pääosin verkon peräpäähän. Troolauksen jälkeen verkko on huuhdeltava varovasti ulkopuolelta varmistaakseen, että kaikki hiukkaset ja partikkelit saadaan huuhdeltua verkon peräpäähän, mistä näyte siirretään lopuksi ei muoviseen näyteastiaan. On tärkeää varmistaa, että verkkoon ei jää näytettä, mikä voi johtaa vääristyneisiin tutkimustuloksiin, sekä mikromuovien siirtymiseen seuraavaan näytteeseen. (Hidalgo-Ruz et al. 2012)



Kuva 6. Pintavesissä esiintyvien mikromuovinäytteiden keräämisen käytetty manta-trooli. Lähde: <https://www.hydrobios.de/>.

5 NÄYTTEEN ESIKÄSITTELY

5.1 Mikromuovien erottaminen tiheyden avulla

Yleisessä käytössä olevien polymeerien tiheydet vaihtelevat välillä 0.8-1.4 g/cm³, kuten taulukossa (II) on esitetty. Mikromuovipartikkelit voidaan näin erottaa raskaammista matriiseista, kuten sedimentistä, tiheyteen perustuvien erotusmenetelmien avulla. Yksi yleisimmin käytetyistä erotusmenetelmistä mikromuovien erottamiseen maaperästä tai sedimentistä on vaahdotus tiheässä nestepohjaisessa liuoksessa (Han, Lu & Vogt, 2019).

Taulukko II. Polymeerien tiheyksiä. Lähde: <https://scientificpolymer.com>

Polymeeri	Tiheys, g/cm ³
PE-LD	0.92
PE-HD	0.95
PP	0.90
PS	1.050
PA	1.02 – 1.05
PES	1.24 - 2.3
PVA	1.19 – 1.31
PVC	1.16 – 1.58

Yksinkertaisessa mikromuovien erotusprosessissa kuivatettu sedimentinäyte sekoitetaan väkevöidyn suolaliuoksen kanssa, minkä jälkeen muodostettua liuosta sekoitetaan tietyn aikaa, joko sekoittamalla, ravistamalla tai ilmalla kyllästäväällä (vaahdotus). Mikromuovipartikkelit kelluvat pinnalle tai pysyvät suspensiossa niiden suhteellisen alhaisen tiheyden vaikutuksesta, kun taas raskaat hiukkaset, kuten hiekanjyvät laskeutuvat

nopeasti pohjalle. Tämän jälkeen mikromuovit voidaan kerätä talteen poistamalla supernatantti, eli käytetty liuos tai vaihtoehtoisesti keräämällä muodostunut vaahto, joka sisältää erotetut mikromuovipartikkelit. (Löder, Gerdts, 2015; Han, Lu & Vogt, 2019)

Riippuen käytetystä suolaliuksesta ja sen tiheydestä, voidaan alkuperäisestä näytteestä saada talteen eri määrä polymeerejä. Yksi yleisimmistä liuoksista polymeerien erottamiseen on kylläinen NaCl-liuos (Browne et al. 2010), mutta sen suhteellisen alhaisen tiheyden (1.2 g/cm^3) vuoksi tiettyjä polymeerejä (esim PCV ja PES) ei voida erottaa kyseisellä liuoksella. Tästä syystä voidaan vaihtoehtoisesti käyttää tiheämpiä liuoksia, kuten sinkkikloridi- ($1.5 - 1.7 \text{ g/cm}^3$) (Imhof et al. 2012) tai natriumjodiliuosta (1.8 g/cm^3) (Nuelle et al. 2014), joiden avulla saadaan erotettua tiheämpiä polymeerejä. (Löder, Gerdts, 2015)

Erotusprosessin saantoprosenttiin vaikuttaa erotettavien partikkelien fyysiset ominaisuudet, kuten tiheys, hiukkaskoko, muoto, pintaenergia ja pinnan karheus. Hiukkaskoolla on varsinkin suuri vaikutus partikkeleiden erotuksessa. Ongelmat tavallisessa erotusprosessissa ilmenevät, kun hiukkaskoossa mennään alle 1 mm luokkaan. Imhof et al. saavuttivat tutkimuksessaan vaahdotuksella 40 % talteenoton mikromuovipartikkeleille, jotka olivat kooltaan alle 1 mm. He myös saavuttivat keskimäärin 96 % talteenoton alle 1 mm kokoisille mikromuovipartikkeleille käyttämällä mikromuovien erottamiseen luotua laitteistoa MPSS (Eng. MicroPlastic Sediment Separator). (Imhof et al. 2012)



Kuva 7. MPSS-laitteisto, jolla voidaan erottaa mikromuoveja sedimenttinäytteestä. Lähde: <https://www.hydrobios.de/>.

5.2 Mikromuovien erottaminen koon mukaan

Riippumatta myöhemmin käytettävästä analysointitavasta, mikromuovipartikkeleiden jakaminen vähintään kahteen eri kokoluokkaan esikäsittelyssä on järkevää. EU:n monitorointi tarkoituksia varten onkin ehdotettu mikromuovinäytteiden jakamista kahteen eri kokoryhmään, suurempiin mikromuoveihin 1–5 mm ja pienempiin mikromuoveihin 20 µm – 1 mm (Hanke et al. 2013). Toinen suositeltu jakoparametri mikromuovipartikkeleille on jakaa partikkelit kahteen kokoluokkaan käyttäen jakopisteenä kokoa 500 µm (Hidalgo-Ruz et al. 2012).

Yksinkertaisin tapa mikromuovien luokitteluun koon perusteella niin vesi- kuin sedimenttinäytteille on seulonta. 500 µm:n seulaa, joka on ihanteellisesti valmistettu teräksestä, voidaan käyttää erikokoisten mikromuovien erottamiseen. Jos sedimenttinäyte koostuu pääosin pienemmistä hiukkasista (< 500 µm), voidaan se seuloa heti kuivaamisen jälkeen, jotta näytteen kokoa saadaan pienennettyä myöhempiä vaiheita varten. Suuremmat sedimenttinäytteet voivat kuitenkin vaatia esikäsittelyjä ennen kuin ne voidaan seuloa, jotta näyte ei tuki seulaa. Seulonnassa pitää kiinnittää erityistä huomiota näytteen hellävaraiseen käsittelyyn, jotta seulonnan aikana ei luoda pienempiä mikromuoveja heikentyneistä muovipartikkeleista. Seulonta-analyysin avulla saadaan erotettua eri kokoiset partikkelit omiin ryhmiinsä, sekä voidaan määrittää näytteen kokojakauma. Yli 500 µm partikkelit voidaan erottaa näytteestä manuaalisesti, käyttämällä apuna mikroskooppia. Manuaalista erottelua häiritsee näytteessä esiintyvät orgaaniset/epäorgaaniset partikkelit ja taustamatriisi. (Löder, Gerdts, 2015)

5.3 Näytteen puhdistaminen

Ennen mikromuovien fyysisten ja kemikaalisten ominaisuuksien analysointia täytyy esikäsitellyssä suorittaa näytteen puhdistaminen. Puhdistamisella pyritään poistamaan näytteestä analyysejä häiritseviä tekijöitä, kuten epäorgaanisia kemikaaleja, joita voi sitoutua mikromuoveihin ja orgaanisia materiaaleja, joita esiintyy näytteenottoaikoilla. Sekä mekaanisia, että kemikaalisia puhdistusmenetelmiä on hyödynnetty mikromuovinäytteiden puhdistamisessa. Mekaanisia puhdistusmenetelmiä, kuten ultraäänikylyä käytetään ei haluttujen partikkelien poistamiseen näytteestä ja mikromuovipartikkeleiden puhdistamiseen. Kemikaalipuhdistuksilla pyritään poistamaan myös ei haluttuja partikkeleja, sekä puhdistamaan mikromuovipartikkeleita niihin tarttuneista kemikaaleista ja kalvoista. Näytteen puhdistaminen on myös vaadittua tietyillä analyysi-instrumenteilla, kuten FTIR-/Raman-spektroskopiailla ja pyrolyysi GC/MS:llä.

Yksinkertaisin ja nopein tapa puhdistaa mikromuovinäytteitä on ionivaihdetulla vedellä suoritettu pesu, jossa näytettä huuhdellaan vedellä useita kertoja. Puhdistetulla vedellä peseminen on yksinkertainen ja helposti suoritettavissa oleva puhdistusmenetelmä, mutta ei ole itsestään riittävä puhdistusmenetelmä luotettavan analyysituloksen varmistamiseksi. Yksi vähemmän käytetty puhdistusmenetelmä on ultraäänipesuri. Tätä menetelmää käyttäessä täytyy kiinnittää huomiota näytteen varovaiseen käsittelyyn, koska vanhentuneet ja heikot muovipartikkelit voivat hajota, luoden lisää pienempiä partikkeleita, mikä vääristää mittaustuloksia. (Löder, Gerds, 2015)

Valikoimaa kemiallisia liuotus aineita on käytetty kemiallisten epäpuhtauksien poistamiseen ympäristönäytteistä. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi: Hapettavat kemikaalit kuten vetyperoksidi (H_2O_2), alkaliset aineet kuten kaliumhydroksidi (KOH) ja natriumhydroksidi (NaOH), hapot kuten typpihappo (HNO_3), vetykloridi (HCl), perkloorihappo ($HClO_4$) ja muurahaihappo. Tämän lisäksi on myös käytetty erilaisia seoksia kuten, vetyperoksidin ja rikkihapon seosta. Osa käytetyistä kemikaaleista voi kuitenkin vaikuttaa mikromuovipartikkelien ominaisuuksiin, kuten väriin, muotoon ja kokoon tai tuhota näytteessä esiintyviä pH herkkiä polymeerejä. Mikromuovien ominaisuuksien (väri, muoto, koko yms.) muuttuminen kemikaalisen pesun aikana voi johtaa muovien väärin tunnistamiseen silmämääräisen tarkastelun aikana.

Taulukko III. Näytteen pesemisessä käytettyjä kemikaaleja ja niiden haittavaikutuksia polymeereille.

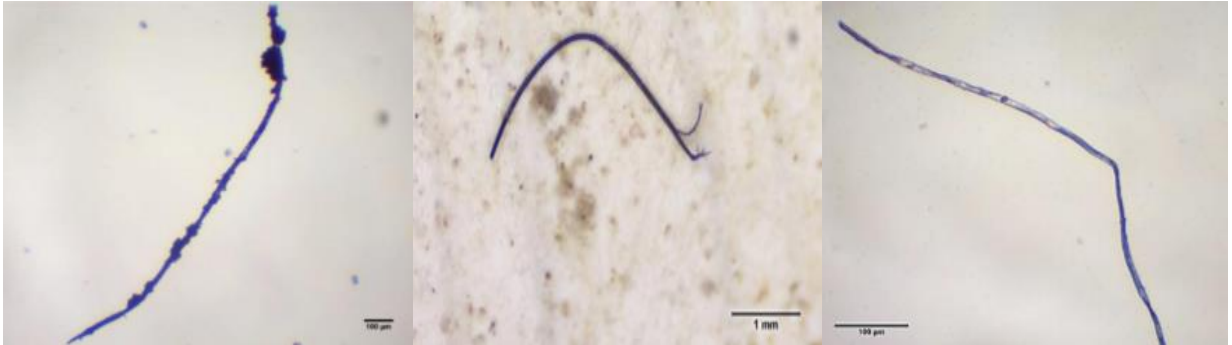
Polymeeri	Käytetty aine	Vaikutus	Lähteet
PVC, PC, EPS, PS ja PET	ICES:n suosittama happoseos. HNO ₃ ja HClO ₄ (4:1)	Väriin heikkeneminen ja muovin pehmeneminen	Cole et al., 2014; Löder and Gerdtz., 2015; Catarino et al., 2016
PA, PVC ja PE	40 % NaOH	Muodon muuntuminen (PA). Muovin kellertyminen (PVC). Partikkeleiden yhdistyminen (PE)	Cole et al., 2014
PET, HDPE, PS ja PA	35 % HNO ₃	Muovin osittainen sulaminen	Catarino et al., 2016
PA, PU ja renkaan kumi	HNO ₃ ja HClO ₄ seos	Muovin sulaminen kokonaan	Enders et al., 2016

6 MIKROMUOVIEIN ANALYSOINTI

6.1 Silmämääräinen tarkastelu

Mikromuovien silmämääräinen tarkastelu on eriäviä mielipiteitä herättävä aihe ammattilaisten keskuudessa. Riippumatta eriävistä mielipiteistä silmämääräinen mikromuovien tunnistaminen, joko paljaalla silmällä tai hyödyntämällä mikroskooppeja on tällä hetkellä käytetyin menetelmä mikromuovien tunnistamiseksi. Paljaalla silmällä tai valomikroskoopilla voidaan tarkastella mikromuovipartikkeleita 500 µm kokoluokkaan asti, mutta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla voidaan tarkastella huomattavasti pienempiäkin partikkeleita. Pyyhkäisyelektronimikroskooppia ei kuitenkaan käytetä yleisesti silmämääräisessä tutkimuksessa, koska se vaatii monimutkaisempia ja pitempikestoisia esikäsittelyjä, kuin normaalilla mikroskoopilla tutkiminen.

Mikromuovien silmämääräisellä tutkimisella on kaksi tavoitetta: Tunnistaa näytteessä esiintyviä mikromuoveja ja rajata näytteessä mahdollisesti esiintyvien mikromuovien määrää. Hidalgo-Ruz et al. (2014) on suositellut kiinnittämään huomiota kolmeen eri muutokseen, joita mikromuovit voivat kokea ympäristöön jouduttuaan. Ensimmäisenä mikromuovipartikkeleissa ei saisi olla näkyviä solu- tai orgaanisia rakenteita. Mikromuovit eivät sisällä solu-/orgaanisia rakenteita luonnollisesti, joten ei toivotun kasvuston esiintyminen voi vaikuttaa mikromuovin ulkomuotoon. Toiseksi mikromuovikuitujen tulisi olla yhtenäisiä paksuudeltaan niiden koko pituuden ajan. Tämä pitää yleensä paikkansa, mutta satunnaisesti kuidut saattavat esimerkiksi jakautua. Viimeiseksi partikkelien värin tulisi olla selkeä ja homogeeninen kaikkialta. Kaikki muovit eivät ole alkuperäisestikään homogeenisia väriltään, mutta osa mikromuoveista voi kokea värin muutoksia ja erityisesti valkaistumista ajan myötä. (Hidalgo-Ruz et al. 2012)



Kuva 8. a) Mikromuovipartikkeli, jossa esiintyy orgaanista rakennetta, b) mikromuovikuitu, joka on jakautunut, c) mikromuovipartikkeli, jossa esiintyy paikallisia värin muutoksia. Lähde: Guide to microplastic identification.

Mikromuovipartikkeleita voidaan myös eritellä eri kategorioihin silmämääräisen tutkimisen perusteella. Mikromuovien visuaalisessa tunnistamisessa ja lajittelussa hyödynnettyjä ominaisuuksia ovat mikromuovien lähde, partikkelityyppi, muoto, hajoamisaste ja väri. Lajiteltuja mikromuoveja suositellaan myöhemmin analysoimaan tekniikoilla, jotka helpottavat muovien oikeaa tunnistamista. Visuaalisella lajittelulla tuotetun tiedon laatu riippuu paljon luokittelun tehneestä ihmisestä, mikroskoopin laadusta ja suurennuksesta, sekä näytematriisista. Toinen visuaalisen lajittelun haittapuoli on sen kokorajoitus. Tietyn koon alapuolella olevia hiukkasia ei voida erottaa visuaalisesti muusta materiaalista tai lajitella, koska ne eivät ole hallittavissa niiden pienen koon vuoksi. Lisäksi visuaalinen lajittelu on erittäin aikaa vievää eikä sovellu suuremmille näytemäärille.

6.2 FTIR-spektroskopia

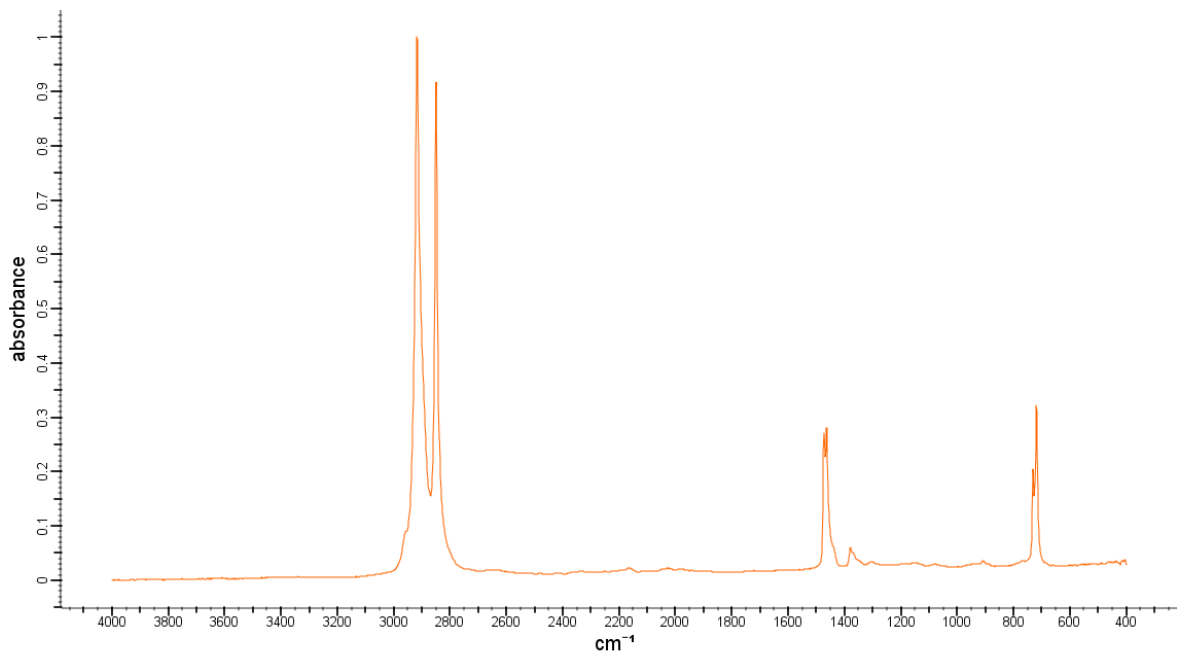
Matemaattiseen Fourier muunnokseen perustuva infrapuna-absorptio spektrofotometria (Eng. Fourier Transform InfraRed, FTIR) on yksi käytetyimmistä analyysilaitteista mikromuovien tunnistamisessa, kun tarkastellaan partikkeleita, jotka ovat kooltaan alle 500 μm . Käytännössä FTIR:llä on kaksi analysointitapaa, joilla mikromuoveja voidaan analysoida: Spektroskooppinen tarkastelu heikennetyllä kokonaisheijastuksella, joko satunnaisille tai valituille mikromuovipartikkeleille, jotka ovat kooltaan yli 500 μm (ATR-FTIR). Tai vaihtoehtoisesti kemiallinen kuvantaminen käyttämällä fokusoitua tasomatriisianturia, jonka avulla voidaan mitata useampia pisteitä samanaikaisesti esimerkiksi kuivatetun suodattimen pinnalta (FPA-FTIR). (Löder, Gerdts, 2015)

FTIR:n toiminta perustuu infrapunasäteilyn aiheuttamaan molekyylien värähtelyyn. Infrapunan ja tutkittavan aineen vuorovaikutuksen aikana muodostuneiden värähtelyjen voimakkuudet riippuvat kyseisen aineen koostumuksesta ja molekyyliarakenteesta ja ovat täten aallonpituuskohtaisia. Värähtelyn aiheuttaneen infrapunasäteilyn energia absorboituu näytteeseen tietyn verran riippuen käytetystä aallonpituudesta. Tämä mahdollistaa aineille ominaisten IR-spektrien mittaamisen. Muovipolymeerien IR-spektrit ovat hyvin spesifiset ja niissä on selkeät ja helposti tunnistettavat absorptiopiikit. Tämä tekee infrapunaspektroskopiasta optimaalisen analysointityökalun mikromuovien tunnistamiselle. FTIR:n avulla voidaan polymeerien tunnistamisen lisäksi tutkia sen ikääntymistä, tutkimalla pinnan hapettumista. (Löder, Gerdts, 2015)

Suuremmat mikromuovipartikkelit ($> 500 \mu\text{m}$) voidaan analysoida tarkasti ATR-FTIR:llä alle minuutissa, mutta FTIR:ään kohdistuva mielenkiinto koskee sen kykyä analysoida pieni mikromuovipartikkeleita (1-10 μm). Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää kahta mahdollista mittaamuotoa: heijastuskyky- ja transmissiomoodia. Heijastuskykymoodi on pintamittausmenetelmä, joka toimii heijastavan tehokkuuden periaatteella. Tämän periaatteen mukaan jokaisen näytteen taitekerroin vaihtelee sen valon taajuuden suhteen, jolle se altistetaan. Näytteen läpi kulkevan energian tutkimisen sijasta todellinen heijastusvaikutus mitataan näytteen pinnalta heijastuvasta energiasta tai sen taitekertoimesta. Heijastusmoodin haittapuoli on se, että muodoltaan epäsäännöllisten mikromuovipartikkelien mittaukset voivat johtaa spektreihin, joita ei voida tulkita spektrin taitevirheen takia (Harrison et al. 2012).

Transmissiomoodissa näyte altistetaan suoraan IR-säteelle. IR-säteen läpäistessä näyte siirtynyt energia mitataan, minkä perusteella muodostetaan IR-spektri. Tämä mittaustapa vaatii infrapunaläpinäkyviä suodattimia ja sitä rajoittaa kokonaisabsorptiomallien takia mikromuovipartikkelien paksuus.

Vaikka mikro-FTIR kartoitusta, eli IR-spektrien peräkkäistä mittaamista tilallisesti erotetuista käyttäjän määrittämistä pisteistä näytteen pinnalta, on käytetty onnistuneesti mikromuovien tunnistamiseen. Tämä mittaustapa on erittäin aikaa vievää, kun tutkitaan koko näytettä suodattimen pinta-alalla korkealla resoluutiolla, koska se käyttää vain yhtä detektorielementtiä (Harrison et al. 2012). Harrison et al. totesi tutkimuksessaan, että erittäin lupaava FTIR-laajennus, FPA-pohjainen FTIR-kuvantaminen, mahdollistaa yksityiskohtaisen ja suorituskyvyltään tehokkaan analyysin mikromuoveille näytesuodattimella. Tämä tekniikka mahdollistaa useiden tuhansien spektrien samanaikaisen tallentamisen tietyllä alueella yhdellä mittauksella ja siten kemiallisten kuvien tuottamisen. (Löder, Gerdts, 2015)



Copr. © 2010-2018 Bio-Rad. All Rights Reserved.

Kuva 9. Polyetyleenin ATR-IR spektri, missä absorbanssi on ilmoitettu aaltoluvun funktiona. Lähde: <http://spectrabase.com/>

6.3 Raman-spektroskopia

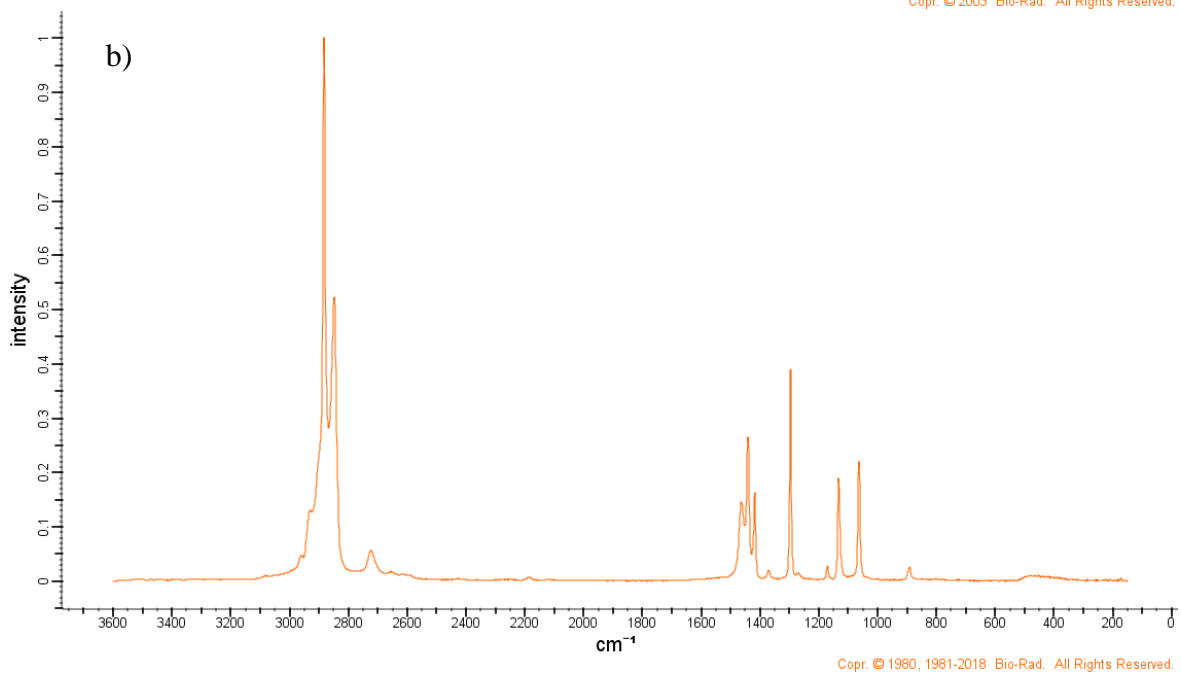
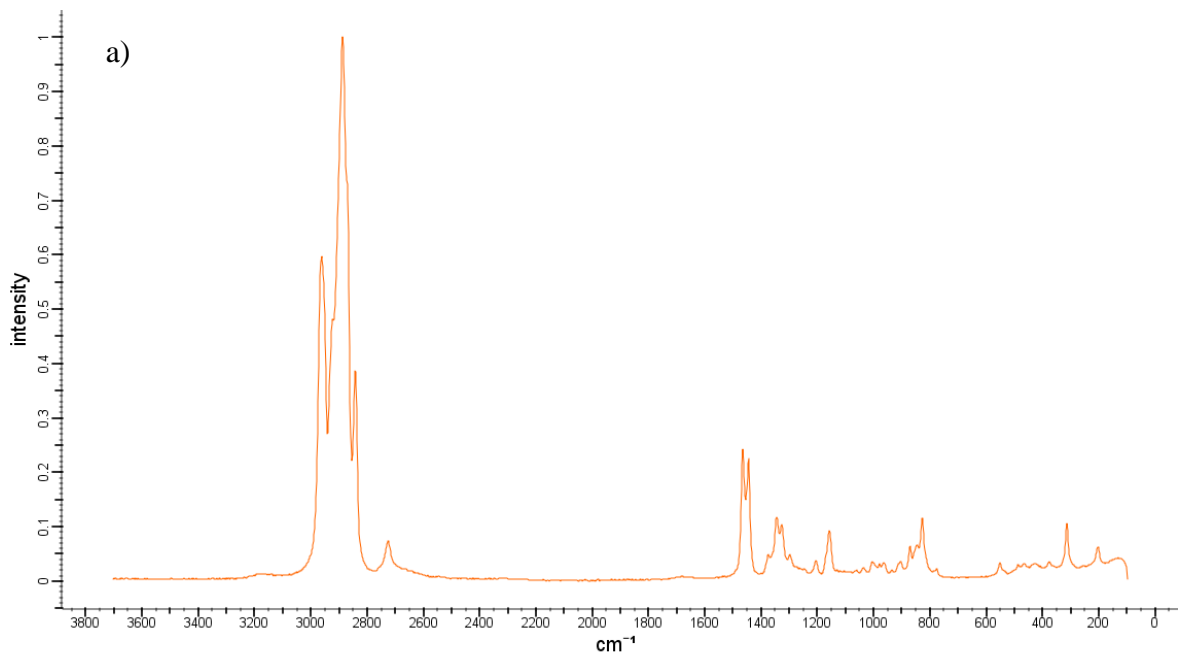
Raman spektroskopia on suoraviivainen analysointitekniikka, jota on käytetty onnistuneesti mikromuovipartikkelien tunnistamiseen useissa ympäristönäytteissä. FTIR- ja Raman-spektroskopia ovat toisiaan täydentäviä tekniikoita. Tietyt molekyylivärähtelyt eivät ole IR-aktiivisia, mutta ovat Raman aktiivisia ja toisin päin. Raman- ja FTIR-spektroskopia voivat siten tarjota täydentävää tietoa mikromuovinäytteistä. (Löder, Gerdts, 2015)

Raman spektroskooppisen analyysin aikana näytettä säteilytetään monokromaattisella laserlähteellä. Käytetyn laservalon aallonpituus riippuu käytetystä järjestelmästä, mutta on yleensä väliltä 500-800 nm. Laservalon vuorovaikutus näytteen molekyylien ja atomien kanssa (värähtely-, kierto- ja muut matalataajuiset vuorovaikutukset) johtavat eroihin takaisineijastuneen laservalon ja alkuperäisen laservalon taajuuksissa. Tämä ns. Raman-muutos voidaan havaita, mikä johtaa ainekohtaisten Raman-spektrien syntymiseen. Koska muovipolymeereillä on hyvin ominaiset Raman-spektrit, voidaan tätä analysointitekniikkaa soveltaa muovipolymeerien tunnistamiseen muutamassa minuutissa hyödyntämällä olemassa olevia vertailuspektrejä. Raman-spektroskopia on ”pintatekniikka”, mikä mahdollistaa suurempien, visuaalisesti lajiteltujen mikromuovipartikkelien analysoimisen. Raman-spektroskopia voidaan yhdistää myös mikroskopiaan, mikä mahdollistaa pienten mikromuovipartikkelien analysoimisen. (Löder, Gerdts, 2015)

Mikro-Raman-spektroskopia mahdollistaa laajan kokoluokka-alueen tunnistamisen erittäin pieniin muovihiukkasiin asti ($<1 \mu\text{m}$) (Cole et al. 2013). Jos Raman-mikroskopia yhdistetään Raman-spektrikuvaukseen, on mahdollista generoida tilakohtaisia kemiallisia kuvia näytteen Raman-spektrien perusteella. Mikro-Raman-kuvantaminen mahdollistaa teoreettisesti kokonaisten kalvosuodattimien spektrianalyysin, jonka resoluutio on alle $1 \mu\text{m}$. Tämä helpottaisi pienimpien mikromuovipartikkeleiden havaitsemista ympäristönäytteissä. (Löder, Gerdts, 2015)

Yksi Raman-spektroskopian haittapuoli on se, että laservalon virittämiä fluoresoivia näytteitä (esim. näytteiden biologisen alkuperän jäännöksiä) ei voida mitata, koska ne estävät tulkittavien Raman-spektrien muodostumisen. Yleensä pienemmät laseraaltojen pituudet, jotka siirtävät paljon energiaa, johtavat korkeaan signaalin voimakkuuteen, mutta myös korkeaan fluoresenssiin. Fluoresenssi voidaan minimoida käyttämällä laservaloja, joiden

aallonpituudet ovat suurempia (> 1000 nm). Laservalon pienempi energia johtaa kuitenkin alhaisempaan signaaliin polymeerinäytteessä. Lisää tutkimusta tarvitaan optimaalisen laservalon aallonpituuden löytämiseksi vaimennetun fluoresenssin ja alhaisen signaalin voimakkuuden välistä. Yleensä näytteiden puhdistusvaihetta fluoresenssin vähentämiseksi suositellaan ennen mittauksia, jotta voidaan selvittää mikro-muovihiukkasten polymeerityyppi Raman-spektroskopiolla. (Löder, Gerdts, 2015)

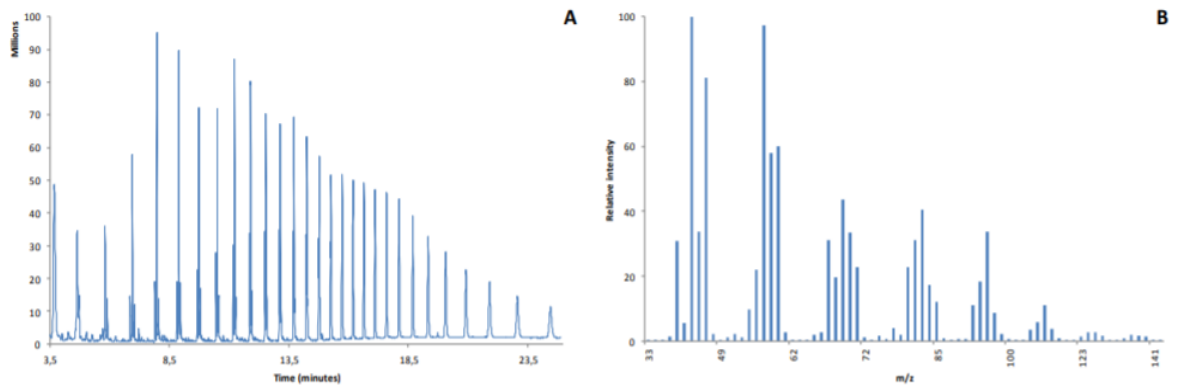


Kuva 10. Polypropeenin (a) ja polyeteenin (b) Raman-spektrit. Lähde: <http://spectrabase.com/>

6.4 GC/MS

Pyrolyysi-kaasukromatografiaa (GC) yhdessä massaspektrometrian (MS) kanssa voidaan käyttää arvioimaan potentiaalisten mikromuovipartikkelien kemiallista koostumusta analysoimalla niiden lämpöhajoamistuotteita (Fries et al. 2013; Löder, Gerdts, 2015). Muovipolymeerien pyrolyysi johtaa polymeereille tyypillisiin pyrogrammeihin, jotka helpottavat polymeerityypin tunnistamista. Tätä analyttistä lähestymistapaa käytetään mikromuovien uuttamisen ja visuaalisen lajittelun jälkeisille partikkeleille. Hiukkasten polymeerialkuperä tunnistetaan vertaamalla niiden ominaisia palamistuotteita tunnettujen neitsytpolymeerinäytteiden vertailupyrogrammeihin (Nuelle et al. 2014; Fries et al. 2013).

Vaikka pyrolyysi GC/MS analysointi soveltuu suhteellisen hyvin potentiaalisten polymeerityyppien osoittamiseen mikromuovinäytteistä. Sen haittapuoli on se, että mikromuovipartikkelit on syötettävä manuaalisesti pyrolyysiputkeen. Koska vain tietyn kokoisia hiukkasia voidaan syöttää manuaalisesti, johtaa tämä analysoitavien hiukkasten koon pienenemiseen. Lisäksi tekniikka mahdollistaa vain yhden partikkelin analysoinnin ajoa kohden, eikä siten sovellu suurempien näytemäärien analysoimiseen, joita kerätään näytteenottokampanjoiden tai rutiininomaisten seurantaohjelmien aikana. (Löder, Gerdts, 2015)



Kuva 11. HDPE näytteelle tyypillinen pyrogrammi pyrolyysin jälkeen (a) ja sitä vastaava keskimääräinen massaspektri (b). (Hermabessiere et al. 2017)

7 ANALYSOINTI TULOSTEN TARKASTELU

Mittausdatan esikäsittely- ja arviointiprosessit ovat olennainen osa mikromuovien tutkimuksessa. Lukuiset tekijät vaikeuttavat mikromuovien tunnistamista ympäristönäytteistä analyttisin menetelmin, vaikuttamalla tarkasteltavien tulosten tarkkuuteen (Wesch et al., 2016). Tällaisia tekijöitä ovat esimerkiksi vahvojen/aggressiivisten kemikaalien käyttö näytteen esikäsittelyssä (Enders et al., 2017), ulkoisten kuitujen aiheuttama kontaminaatio (Woodall et al., 2015), mikromuovien tunnistaminen mikrometrin kokoluokassa vain silmämääräisellä tarkastelulla (Wesch et al., 2016) ja orgaanisten aineiden ikääntymisvaikutusten, sekä kontaminaation huomiotta jättäminen. (Renner et al., 2019)

Suuri osa mikromuovien tunnistamisesta suoritetaan spektroskooppisilla menetelmillä, kuten Raman- ja FTIR-spektroskopiolla. Spektroskooppisia tutkimusmenetelmiä käytetään yleensä erilaisten tietokanojen kanssa, joiden avulla voidaan tunnistaa mitattuja spektrejä. Tämän tutkimusvaiheen parametrejä kuvaillaan kuitenkin tutkimuksissa huomattavasti vähemmän kuin muita analyttisiä askeleita. Esimerkiksi hakualgoritmin valinta osumalaatuindeksin (HQI) laskennalle ja itse indeksin tulkinta ovat tärkeitä tietoja, koska niiden määrittämissä on suuria ja merkityksellisiä eroja. (Renner et al., 2019)

Manuaalisella spektrin tarkastelulla pyritään arvioimaan tutkimusdatan laatua, minkä avulla voidaan puolestaan säätää mittausparametreja. Käytännössä manuaalinen spektrin tulkinta voidaan jakaa kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa tarkastellaan koko spektrin ominaismuotoa ja toisessa karakterisoidaan yksittäisiä värähtelynauhuja. Spektrien manuaalinen tulkinta on tärkeää, mutta hyvin aikaa vievää eikä se ole kovin käytännöllistä suuremmille näytemäärille. (Renner et al., 2019)

Mikromuovien spektrien mittaamisesta saatua raakaa dataa ei suositella analysoitavaksi heti, sillä monet tekijät voivat luoda häiriötä analyysin signaalin kanssa. Käytännössä mitattu spektri voidaan ilmoittaa yhtälössä (1) esitetyllä tavalla, missä mitatun spektrin signaalin voimakkuus on useamman tekijän summa (Renner et al., 2019).

$$I(\tilde{\nu}) = \text{näyte} + \text{matriisi} + \text{baseline} + \text{kohina} \quad (1)$$

Jossa $I(\tilde{\nu})$ mitattu signaalin voimakkuus aaltoluvussa $\tilde{\nu}$.

Yhtälön (1) avulla käy selväksi, että mikromuovin tunnistamiseksi on tärkeää pystyä vaimentaa matriisin, lähtötilanteen ja kohinan vaikutusta analyysissä. Tästä syystä analyysi olosuhteiden optimointiin on suositeltavaa kiinnittää huomiota. Ensimmäiseksi suositellaan puhdistamaan näytettä fyysisesti tai kemikaalisesti näytteenottoympäristön luomista epäpuhtauksista. Toiseksi säätämään mittausparametreja kohinan vähentämiseksi ja spektrin resoluution optimisoimiseksi. Viimeiseksi suositellaan suorittamaan useita skannauksia signaalin ja kohinan suhteen kasvattamiseksi. (Renner et al., 2019)

Kuitenkin monissa spektroskooppisissa analyysilaitteissa kuten FTIR:ssä tai Ramanissa spektrin laadun parantaminen säätämällä mittausolosuhteita on hyvin rajoitettu. Tämän lisäksi heijastuminen tai hajonta tapahtuu pääosin näytteen pinnalla, jolloin biofilmit ja muut tiivistyneet epäpuhtaudet partikkeleiden pinnalla voivat osittain peittää mikromuovin spektrin. Tämä vaikeuttaa vastaavan spektrin löytämistä tietokannoista. (Renner et al., 2019)

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tehtiin kirjallinen katsaus mikromuoveihin ja niiden analytiikkaan. Alussa tunnistettiin eri partikkelityypit, niiden lähteet ja kulkeutuminen. Mikromuoveilla on nykypäivän teollistuneessa ympäristössä useita lähteitä, joiden kaikkien hallitseminen on lähes mahdotonta. Tulevaisuudessa olisi syytä korvata muovi toisella materiaalilla, joka ei aiheuta yhtä pitkäkestoisia ja vakavia vaikutteita ympäristössämme. Tämän lisäksi muovijätteen päätymistä meriin täytyy pystyä vähentämään ja jo olemassa olevaa muovijätettä poistamaan meristä. Tähän tärkeä askel on tunnistaa tekijät, mitkä johtavat muovijätteen päätymiseen meriin. Tällaisia lähteitä voivat olla esimerkiksi riittämättömän jätehuoltoinfrastruktuurin puute ja muovijätteen kuljettaminen maasta toiseen.

Mikromuovien analysointia tarkastellessa isoimpana ongelmana esille nousi standardoitujen menetelmien puute. Tällä hetkellä merten ja sedimenttien mikromuovipitoisuuksia koskevien tietojen luotettavuutta ja vertailukelpoisuutta haittaa valikoima erilaisia analyysi menetelmiä, jotka johtavat erilaisiin analyysituloksiin. Siksi yksi tulevaisuuden tavoitteista on oltava standardoitujen analyysimenetelmien kehittäminen mikromuovien tunnistamiseksi ja kvantifioimiseksi. Tähän sisältyy ympäristönäytteiden mikromuovien arvioinnin koko ketju näytteenottomenetelmistä mikromuovihiukkasten tunnistamiseen asti.

Yksi haasteista, joka kaipaa ratkaisua tulevaisuudessa, koskee näytteiden keräämistä rannoilta. Vaikka näytteenotto ei sinänsä ole haasteellista, sopivien näytteenottoaikkojen ja toistojen lukumäärän valitseminen dynaamisen ympäristön, kuten rannan edustamiseksi on hankalaa. TSG-ML: n ehdotukset ovat ensimmäinen askel kohti rantanäytteiden standardisointia EU: n jäsenvaltioiden mikromuovien seurantaohjelmissa.

Spektroskooppiset analysointimenetelmät, kuten FTIR ja Raman ovat tällä hetkellä suosittuja analysointimenetelmiä mikromuovien analysoimisessa. Mutta niiden suosion kasvaessa myös tarve analysoida enemmän ja enemmän näytteitä kasvaa. Ottaen huomioon, että spektroskooppisilla analysointimenetelmillä on kaksi ongelmaa: Kattavan tuloksen saamiseksi tulee analysoida suuria määriä partikkeleita, ja mittauksista saadut spektrit tulisi arvioida ennen niiden lopullista tunnistamista. Tämä tuo esille tarpeen automatisoiduille mikromuovien analysointilaitteille, jotka pystyvät käsittelemään suuria määriä näytteitä ja niistä saatuja spektrejä.

9 LÄHTEET

Andrés Cózar, Fidel Echevarría, J. Ignacio González-Gordillo, Xabier Irigoien, Bárbara Úbeda, Santiago Hernández-León, Álvaro T. Palma, Sandra Navarro, Juan García-de-Lomas, Andrea Ruiz, María L. Fernández-de-Puelles & Carlos M. Duarte 2014, "Plastic debris in the open ocean", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 111, no. 28, pp. 10239-10244.

Arthur, C., J. Baker and H. Bamford (eds). 2009. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris. Sept 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.

Auta, H.S., Emenike, C.U. & Fauziah, S.H. 2017, *Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions*.

Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase. [Online lähde] saatavissa: <http://spectrabase.com/> [Viitattu 30.5.2020].

Boerger, C. M., Lattin, G. L., Moore, S. L., & Moore, C. J. (2010). Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 60(12), 2275–2278

Boucher, J. and Friot D. (2017). Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources. Gland, Switzerland: IUCN. 43pp.

Browne, M.A., P. Crump, S. J. Niven, E. Teuten, A. Tonkin, T. Galloway, R. Thompson (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45: 9175–9179.

Cadiou, J.-., Gerigny, O., Koren, Š, Zeri, C., Kaberi, H., Alomar, C., Panti, C., Fossi, M.C., Adamopoulou, A., Digka, N., Deudero, S., Concato, M., Carbonell, A., Bains, M., Galli, M. & Galgani, F. 2020, *Lessons learned from an intercalibration exercise on the quantification and characterisation of microplastic particles in sediment and water samples*.

Chubarenko, I., Bagaev, A., Zobkov, M. & Esiukova, E. 2016, *On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment*.

Claessens, M., De Meester, S., Van Landuyt, L., De Clerck, K., & Janssen, C. R. (2011). Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 62(10), 2199–2204.

Cole, M., Webb, H., Lindeque, P. K., Fileman, E. S., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2014). Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports*, 4, 4528.

Dodson, G.Z., Shotorban, A.K., Hatcher, P.G., Waggoner, D.C., Ghosal, S. & Noffke, N. 2020, "Microplastic fragment and fiber contamination of beach sediments from selected sites in Virginia and North Carolina, USA", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 151, pp. 110869.

- Enders, K., Lenz, R., Beer, S. & Stedmon, C.A. 2017, "Extraction of microplastic from biota: recommended acidic digestion destroys common plastic polymers", *ICES Journal of Marine Science*, vol. 74, no. 1, pp. 326-331.
- Enders, K., Lenz, R., Stedmon, C.A. & Nielsen, T.G. 2015, "Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $\geq 10\mu\text{m}$ in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 100, no. 1, pp. 70-81.
- Enfrin, M., Dumée, L.F. & Lee, J. 2019, *Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions*.
- Erni-Cassola, G., Zadjelovic, V., Gibson, M.I. & Christie-Oleza, J.A. 2019, "Distribution of plastic polymer types in the marine environment; A meta-analysis", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 369, pp. 691-698.
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., et al. (2013a). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin*, 77(1–2), 177–182.
- Filella, M. 2015, "Questions of size and numbers in environmental research on microplastics: methodological and conceptual aspects", *Environmental Chemistry*, vol. 12, no. 5, pp. 527.
- Fok, L., Lam, T.W.L., Li, H. & Xu, X. 2020, *A meta-analysis of methodologies adopted by microplastic studies in China*.
- Gauci, A., Deidun, A., Montebello, J., Abela, J. & Galgani, F. 2019, *Automating the characterisation of beach microplastics through the application of image analyses*.
- GESAMP (2015). "Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment" (Kershaw, P. J., ed.). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 90, 96 p.
- GESAMP (2016). "Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment" (Kershaw, P.J., and Rochman, C.M., eds). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 93, 220 p.
- GESAMP (2020). Proceedings of the GESAMP International Workshop on assessing the risks associated with plastics and microplastics in the marine environment (Kershaw, P.J., Carney Almroth, B., Villarrubia-Gómez, P., Koelmans, A.A., and Gouin, T., eds.). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP/ISA Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Reports to GESAMP No. 103, 68 pp. (Gesamp, 2020)
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.

Han, X., Lu, X. & Vogt, R.D. 2019, *An optimized density-based approach for extracting microplastics from soil and sediment samples*.

Hanke, G., Galgani, F., Werner, S., Oosterbaan, L., Nilsson, P., Fleet, D., et al. (2013). MSFD GES technical subgroup on marine litter. Guidance on monitoring of marine litter in European Seas. Luxembourg: Joint Research Centre–Institute for Environment and Sustainability, Publications Office of the European Union.

Harrison, J. P., Ojeda, J. J., & Romero-Gonzalez, M. E. (2012). The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of the Total Environment*, 416, 455–463.

Hermabessiere, L., Duflos, G., Himber, C. and Dehaut, A., 2017. Pyrolysis-GC/MS: a powerful tool for microplastics identification.

Hidalgo-Ruz, V., & Thiel, M. (2013). Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the SE Pacific (Chile): A study supported by a citizen science project. *Marine Environmental Research*, 87–88, 12–18.

Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C. & Thiel, M. 2012, "Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification", *Environmental Science & Technology*, vol. 46, no. 6, pp. 3060-3075.

Imhof, H. K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N. P., & Laforsch, C. (2012). A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnology and Oceanography-Methods*, 10, 524–537.

Jambeck, J. R., R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan & K. L. Law (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347: 768-771.

Kooi, M., Reisser, J., Slat, B., Ferrari, F., Schmid, M., Cunsolo, S., Brambini, R., Noble, K., Sirks, L.A., Linders, T.E.W., Schoeneich-Argent, R.I. & Koelmans, A.A. 2016, "The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean", *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, pp. 33882.

Kroon, F., Motti, C., Talbot, S., Sobral, P. & Puotinen, M. 2018, "A workflow for improving estimates of microplastic contamination in marine waters: A case study from North-Western Australia", *Environmental Pollution*, vol. 238, pp. 26-38.

Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.

Lassen, C., Foss Hansen, S., Magnusson, K. and Norén, F., 2015. Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark

Li, C., Busquets, R. & Campos, L.C. 2020, *Assessment of microplastics in freshwater systems: A review*.

Löder, M.G.J. & Gerdts, G. 2015, *Methodology used for the detection and identification of microplastics-A critical appraisal*, Springer International Publishing.

Muoviteollisuus ry. 2020. *Muoviteollisuus Ry.* [Online lähde] Saatavissa: <<https://www.plastics.fi/fin/>> [Viitattu 24.4.2020].

Müller, Y.K., Wernicke, T., Pittroff, M., Witzig, C.S., Storck, F.R., Klinger, J. & Zumbülte, N. 2020, "Microplastic analysis-are we measuring the same? Results on the first global comparative study for microplastic analysis in a water sample", *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 412, no. 3, pp. 555-560.

Napper, I. E., A. Bakir, S. J. Rowland & R. C. Thompson (2015). Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine Pollution Bulletin* 99: 178-185.

Napper, I.E. & Thompson, R.C. 2016, *Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions.*

Nuelle, M.-T., Dekiff, J. H., Remy, D., & Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184, 161–169.

Peñalver, R., Arroyo-Manzanares, N., López-García, I. & Hernández-Córdoba, M. 2020, *An overview of microplastics characterization by thermal analysis.*

Plasticseurope.org. 2019. *Plastics – The Facts 2019.* [online lähde] Saatavissa: <https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf> [Viitattu 27.4.2020].

Prata, J.C. 2018, *Microplastics in wastewater: State of the knowledge on sources, fate and solutions.*

Renner, G., Nellessen, A., Schwiers, A., Wenzel, M., Schmidt, T. and Schram, J., 2019. Data preprocessing & evaluation used in the microplastics identification process: A critical review & practical guide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 111, pp.229-238.

Renner, G., Schmidt, T.C. & Schram, J. 2018, "Analytical methodologies for monitoring micro(nano)plastics: Which are fit for purpose?", *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 1, pp. 55-61.

Rezania, S., Park, J., Md Din, M.F., Mat Taib, S., Talaiekhosani, A., Kumar Yadav, K. & Kamyab, H. 2018, *Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies.*

Richard C. Thompson, Shanna H. Swan, Charles J. Moore & Frederick S. vom Saal 2009, "Our plastic age", *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 1973-1976.

Salvador Cesa, F., Turra, A. & Baruque-Ramos, J. 2017, *Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: A review from textile perspective with a focus on domestic washings*.

Schwaferts, C., Niessner, R., Elsner, M. & Ivleva, N.P. 2019, "Methods for the analysis of submicrometer- and nanoplastic particles in the environment", *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 112, pp. 52-65.

Stock, F., Kochleus, C., Bänsch-Baltruschat, B., Brennholt, N. & Reifferscheid, G. 2019, "Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review", *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 113, pp. 84-92.

Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A. & Setälä, O. 2017, *Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies*.

Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A.D., Winther-Nielsen, M., Reifferscheid, G., 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environ. Sci.*

Wesch, C., Barthel, A., Braun, U., Klein, R. & Paulus, M. 2016, "No microplastics in benthic eelpout (*Zoarces viviparus*): An urgent need for spectroscopic analyses in microplastic detection", *Environmental Research*, vol. 148, pp. 36-38.

Woodall, L.C., Gwinnett, C., Packer, M., Thompson, R.C., Robinson, L.F. & Paterson, G.L.J. 2015, "Using a forensic science approach to minimize environmental contamination and to identify microfibrils in marine sediments", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 95, no. 1, pp. 40-46.

Wuhan Botanical Garden The Chinese Academy of Sciences. (2017, November 08). Researchers analyze microplastic pollution in inland freshwater environment. [Online lähde] saatavissa: http://english.wbg.cas.cn/rh/rp/201711/t20171108_185778.html

Xu, J., Thomas, K.V., Luo, Z. & Gowen, A.A. 2019, *FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects*.