

PUBLICATIONS OF
THE UNIVERSITY OF EASTERN FINLAND

Reports and Studies in Science, Forestry and Technology



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

**RANINEN KAISA, UURASJÄRVI EMILIA,
PERÄNIEMI SIRPA, SOININEN TUOMO,
VEPSÄLÄINEN JOUKO, JÄRVELÄ ESSI, RIEKKINEN KATI,
KARIM SHAHINA, SELENIUS MIKKO, SAVOLAINEN RITVA,
VISURI ROOSA, KOISTINEN ARTO, TOMPPO LAURA**

Mikromuovien analytiikan ja poistomenetelmien kehittäminen teollisuuden laadunvalvontaan

**Mikromuovien analytiikan ja
poistomenetelmien kehittäminen
teollisuuden laadunvalvontaan**

Raninen Kaisa, Uurasjärvi Emilia, Peräniemi Sirpa, Soininen Tuomo,
Vepsäläinen Jouko, Järvelä Essi, Riekkinen Kati, Karim Shahina,
Selenius Mikko, Savolainen Ritva, Visuri Roosa, Koistinen Arto,
Tomppo Laura

Mikromuovien analytiikan ja poistomenetelmien kehittäminen teollisuuden laadunvalvontaan

Publications of the University of Eastern Finland
Reports and Studies in Science, Forestry and Technology
No 4

University of Eastern Finland
Kuopio
2023



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä



Punamusta Oy
Joensuu, 2023

Sarjan vastaava toimittaja: Pertti Pasanen

Sarjan toimittaja: Heta Mikkonen

ISBN: 978-952-61-4998-1 (nid.)

ISBN: 978-952-61-4999-8 (PDF)

ISSNL: 2954-1328

ISSN: 2954-1328

ISSN: 2954-1956 (PDF)

Raninen Kaisa, Uurasjärvi Emilia, Peräniemi Sirpa, Soininen Tuomo, Vepsäläinen Jouko, Järvelä Essi, Riekkinen Kati, Karim Shahina, Selenius Mikko, Savolainen Ritva, Visuri Roosa, Koistinen Arto, Tomppo Laura
Mikromuovien analytiikan ja poistomenetelmien kehittäminen teollisuuden laadunvalvontaan

Kuopio: Itä-Suomen yliopisto, 2023.

Publications of the University of Eastern Finland

Reports and Studies in Science, Forestry and Technology 2023; 256 s.

ISBN: 978-952-61-4998-1 (nid.)

ISSNL: 2954-1328

ISSN: 2954-1328

ISBN: 978-952-61-4999-8 (PDF)

ISSN: 2954-1956 (PDF)

TIIVISTELMÄ

Mikromuoveja on löydetty lähes kaikkialta ympäristöstä, myös elintarvikkeista ja juomavedestä. Vaikka altistumisesta ja terveysvaikutuksista ei ole vielä riittävästi tietoa kattavaan riskinarviointiin, on mikromuovit kuitenkin syytä saada hallintaan varovaisuusperiaatteen mukaisesti. Tämä edellyttää menetelmiä mikromuovien analysoimiseksi, mahdollisten mikromuovilähteiden tunnistamiseksi ja mikromuovien poistamiseksi. Lisäksi tarvitaan tietoa siitä, millaiset mikromuovit aiheuttavat terveyshaittaa ja menetelmiä haitallisuuden testaamiseksi.

Mikromuovien analyysin ja poistomenetelmien kehittäminen teollisuuden laadunvalvontaan -hankkeessa (MAP-hanke 2022–2023, Pohjois-Savon liitto, EAKR-rahoitus) tarkasteltiin mikromuoveja teollisuuden näkökulmasta. Hankkeessa kehitettiin mikromuovianalytiikkaa ja perehdyttiin poistomenetelmiin hyödyntäen Itä-Suomen yliopiston tutkimusosaamista mikromuoveista, elintarvikkeista, kemian analytiikasta, suodatusmenetelmistä ja toksikologiasta. Tavoitteena oli kartoittaa tämänhetkinen tieto mikromuoveista, sekä siirtää osaamista edelleen

muun muassa elintarviketeollisuudelle, pakkausvalmistajille, sekä talousveden tuottajille.

Tässä raportissa esitellään hankkeessa kehitettyjä menetelmiä teollisuuden prosessinäytteiden ja elintarvikepakkauksista irtoavien mikromuovien tutkimiseksi, mikromuovien toksisuuden arvioimiseksi, sekä muovien sisältämien yhdisteiden määrittämiseksi. Lisäksi julkaistaan neljä hankkeessa laadittua kirjallisuuskatsausta: *Microplastics in drinking water*, *Mikro- ja nanomuovien poistomenetelmät*, *Mikro- ja nanomuovien haitta-aineet* ja *Mikro- ja nanomuovien toksisuuden testaus*.

Avainsanat (YSO): Mikromuovi, tutkimus, analytiikka, osaamisen kehittäminen

Raninen Kaisa, Uurasjärvi Emilia, Peräniemi Sirpa, Soininen Tuomo, Vepsäläinen Jouko, Järvelä Essi, Riekkinen Kati, Karim Shahina, Selenius Mikko, Savolainen Ritva, Visuri Roosa, Koistinen Arto, Tomppo Laura
Analysis and removal methods of microplastics for industrial quality control

Kuopio: Itä-Suomen yliopisto, 2023

Publications of the University of Eastern Finland

Reports and Studies in Science, Forestry and Technology 2023; 256 p.

ISBN: 978-952-61-4998-1 (print)

ISSNL: 2954-1328

ISSN: 2954-1328

ISBN: 978-952-61-4999-8 (PDF)

ISSN: 2954-1956 (PDF)

ABSTRACT

Microplastics (MPs) have been found everywhere in the environment, including food, and drinking water. Although the information on exposure and health effects of MPs is incomplete for a comprehensive risk assessment, MPs should be managed in accordance with the precautionary principle. This requires methods to analyse MPs, identify their potential sources, and remove MPs. For risk assessment, more research is needed on the harmfulness of different plastic types and sizes of MPs. Additionally, adequate methods are needed for testing the toxicity of microplastics.

Analysis and removal methods of microplastics for industrial quality control (MAP project 2022-2023, Regional Council of Pohjois-Savo, ERDF funding) examined MPs from the industrial perspective. In the project, analysis and removal methods were introduced utilizing research expertise in the University of Eastern Finland on MPs, food science, analytical chemistry, filtration techniques and toxicology. The aim was to map the current knowledge about MPs, and to transfer expertise further to the food industry, packaging manufacturers, and domestic water producers.

This report contains descriptions of the analytics developed in the MAP project to monitor MPs in industrial process and food package samples, to

study toxicity of MPs, and the leaching compounds. Also, this report presents 4 literature reviews produced in the project: *Microplastics in drinking water*, *Mikro- ja nanomuovien poistomenetelmät*, *Mikro- ja nanomuovien haitta-aineet* and *Mikro- ja nanomuovien toksisuuden testaus*.

Key words (MeSH): Microplastics, Research, Analytic Sample Preparation Methods

Esipuhe

Muovi on monella tapaa kätevä materiaali muovautuvuutensa, keveytensä ja monipuolisten käyttömahdollisuuksiensa vuoksi. Siksi sen käyttö on yleistynyt maailmanlaajuisesti 1950-luvulta saakka. Muovi kuitenkin hajoaa hitaasti. Ympäristöön päätyessään se jauhautuu pikkuhiljaa pienemmiksi partikkeleiksi, mikromuoveiksi ja edelleen nanomuoveiksi. Näiden vaikutuksista tiedetään vasta hyvin vähän.

Muovit ovat materiaalina varsin laaja ryhmä erilaisia synteettisiä polymeerejä, jotka sisältävät lisäksi kirjon erilaisia muovin ominaisuuksia parantavia lisäaineita. Muovi voi toimia myös kuljettimena erilaisille yhdisteille, sillä muoveihin voi tarttua ympäristöstä erityisesti rasvaliukoisia yhdisteitä. Tämän vuoksi mikromuovit voivat aiheuttaa niin fysikaalista kuin kemiallistakin haittaa ympäristölle ja terveydelle.

Merentutkijat havahtuivat valtamerien muoviroskaongelmaan jo 1970-luvulla (Carpenter & Smith, 1972) ja mikromuovitutkimus käynnistyi parikymmentä vuotta sitten nimenomaan merien tutkimisesta (Thompson ym., 2004). Tutkimus on siksi painottunut selvittämään mikromuovien määrää erilaisissa vesiympäristöissä, sekä kehittämään analyysimenetelmiä pääasiassa vesien ja merenelävien tutkimiseen. Haasteena analytiikan kehittämisessä on mikromuovien eristäminen tutkittavasta näytteestä, jonka vuoksi tutkimus on painottunut myös elintarvikkeiden osalta lähinnä nestemäisten näytteiden tutkimiseen. Tämä on saattanut antaa vääristyneen käsityksen siitä, että mikromuoveja esiintyisi erityisen paljon vesissä tai juomissa. Todennäköistä kuitenkin on, että mikromuoveja esiintyy lähes kaikkialla ympäristössä.

Viime aikoina tutkimuksen painotus on siirtynyt enemmän mikromuovien terveysvaikutusten selvittämiseen. Tämä on tarpeen, sillä ei varmastikaan ole tarkoituksenmukaista kieltää kaikkien muovien käyttöä, vaan keskittyä rajoittamaan niitä, joista todella on ympäristölle tai terveydelle haittaa. Tällä hetkellä terveysvaikutuksia on tutkittu lähinnä kaupallisilla puhtailla ja muodoltaan pyöreillä mikromuoveilla, ja varsin

suurilla altistemäärillä solu- ja eläinkokein. Vaikutuksia tulisi tutkia materiaaleiltaan erilaisilla, erikokoisilla ja -muotoisilla mikromuoveilla käyttäen todellista altistusta vastaavia mikromuovimääriä. Lisäksi olisi tarkasteltava muovien sisältämien lisäaineiden ja epäpuhtauksien vaikutuksia ja yhteisvaikutuksia. Syytä olisi huomioida myös iältään ja terveydentilaltaan erilaiset altistuneiden ryhmät, sekä mahdollinen pitkäaikaisvaikutus. Tutkittavaa mikromuoveissa siis riittää.

EU on tarttunut mikromuoviasiaan velvoittamalla muovien kierrätystä ja rajoittamalla kertakäyttöisiä muovituotteita. Näillä keinoin pyritään vähentämään muoviroskan määrää (Duch & Ota, 2018). Lisäksi EU on rajoittamassa tarkoituksellisesti lisättyjen mikromuovien käyttöä (Euroopan kemikaalivirasto, 2023). Euroopan komissio kartoittaa parhaillaan talousveden mikromuovien terveysriskejä ja lupaa raportoida niistä viimeistään 2029. Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen EFSA:n mukaan elintarvikkeiden mikromuoveista ja niiden terveysvaikutuksista ei ole vielä riittävästi tietoa riskinarviota varten (Paul ym., 2020). On kuitenkin todennäköistä, että säätely mikromuovien suhteen tulee lähivuosina lisääntymään ja muun muassa talousveden tuottajille ja elintarvikkeiden valmistajille tulee valvontavelvoitteita.

MAP-hankkeen tarkoituksena oli vahvistaa alueen yritysten osaamista mikromuoveista ja antaa valmiuksia mikromuovien hallintaan. Toiminnan mahdollisti Pohjois-Savon liiton myöntämä rahoitus Euroopan aluekehitysrahastosta. Kiitos mukana olleille yrityksille aktiivisesta osallistumisesta ja keskustelusta! Kiitos Itä-Suomen yliopiston poikkitieteelliselle tutkimusryhmälle yhteistyöstä! Mukana oli tutkijoita Teknillisen fysiikan laitokselta, Farmasian laitokselta, Ympäristötieteen laitokselta ja Kansanterveystieteen ja kliinisen ravitsemustieteen yksiköstä. Oli hienoa saada työskennellä tässä osaavassa porukassa ja oppia mikromuoveista!

Kuopiossa lokakuussa 2023

Kaisa Raninen

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ	5
ABSTRACT	7
Esipuhe	9
1 Johdanto	13
2 Mikromuovien analytiikan kehittäminen	15
2.1 Taustakontaminaatio, määrittäysrajat ja mittausten tarkkuus	15
2.2 Näytteiden esikäsittely	17
2.3 Kvantava Fourier-muunnos infrapunaskpektroskopia (FTIR)	18
2.4 Raman-spektroskopia.....	20
3 Mikromuovien sisältämien alkuaineiden ja orgaanisten yhdisteiden tutkiminen	23
3.1 Muovimateriaalit	23
3.2 Näytteiden esikäsittely	23
3.3 NMR-spektroskopia orgaanisten yhdisteiden mittaamiseksi	24
3.4 TXRF-analyysi alkuaineiden mittaamiseksi	26
4 Mikromuovien toksisuuden tutkiminen	27
5 Mikromuovien lähteet ja poistomenetelmät	31
5.1 Mikromuovien migraatio nestekartonkipakkauksista.....	31
5.2 Suodatuskokeet.....	33
6 Johtopäätökset	39
LÄHDELUETTELO	41
Kirjallisuuskatsaukset	45
Microplastics in drinking water	
Mikro- ja nanomuovien poistomenetelmät	
Mikro- ja nanomuovien haitta-aineet	
Mikro- ja nanomuovien toksisuuden testaus	

1 Johdanto

Mikromuoveja on löydetty lähes kaikkialta ympäristöstämme, myös juomista ja elintarvikkeista. Mikromuoveja on tutkittu runsaasti viime vuosina, ja tietoa niiden terveysvaikutuksista saadaan jatkuvasti lisää. Onkin mahdollista, että elintarviketoimijoille ja talousveden tuottajille tullaan asettamaan lähitulevaisuudessa valvontavelvoitteita ja tuotteille laatuvaatimuksia niiden sisältämien mikromuovien suhteen. Mikromuovit on mainittu muun muassa EU:n juomavesidirektiivissä (*DIREKTIIVI 2020/2184/EU. Euroopan Parlamentin Ja Neuvoston Direktiivi Ihmisten Käyttöön Tarkoitettun Veden Laadusta.*, n.d.) tarkkailtavien asioiden listalla ja ne ovat myös Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen EFSA:n tarkkailun alla (Federal ym., 2020). Valvontavelvoite toimijoille astuu voimaan viimeistään, mikäli todetaan, että tuotteen sisältämistä mikromuoveista on terveyshaittaa. Tällä hetkellä mikromuoveille kaivataan kuitenkin yhtenäistä määritelmää, standardisoitua analytiikkaa, sekä lisätietoa terveysvaikutuksista, jotta regulaatiot voidaan kohdistaa tarkoituksenmukaisesti ja valvonta mahdollistuu. EU:n mukaan toimijoiden on syytä kuitenkin pyrkiä ehkäisemään mikromuovien kulkeutuminen tuotteisiin jo pelkästään varovaisuusperiaatteen mukaisesti.

Mikromuovien seuranta ja tuotteisiin pääsemisen ehkäisyä varten teollisuuden toimijat kuten elintarviketeollisuus ja talousveden tuottajat tarvitsevat tietoa prosessiensa mahdollisista mikromuovilähteistä, saatavilla olevasta mikromuovianalytiikasta ja mahdollisista mikromuovien poistomenetelmistä. MAP (Mikromuovien analyysin ja poistomenetelmien kehittäminen teollisuuden laadunvalvontaan) -hankkeen (2022–2023, Pohjois-Savon liitto, EAKR-rahoitus) tarkoituksena oli antaa alueen yrityksille valmiuksia vastata eturintamassa kiristyviin laatuvaateisiin. Hankkeessa perehdyttiin tämänhetkiseen tietoon mikromuoveista ja niiden analytiikasta, poistomenetelmistä, lainsäädännöstä ja terveysvaikutusten tutkimuksesta, sekä kehitettiin näitä edelleen teollisuuden lähtökohdista.

2 Mikromuovien analytiikan kehittäminen

Mikromuovien analytiikassa on kolme vaihetta: 1) näytteenotto, 2) näytteen esikäsittely ja 3) mittaus sekä datan analyysi (Primpke, Christiansen, ym., 2020; Stock ym., 2019). Näytteenotossa tavoitteena on kerätä tutkittavaa materiaalia riittävästi, jotta siitä on mahdollista löytää edustava määrä mikromuoveja. Näytteen esikäsittelyn tavoitteena on erottaa mikromuovit muusta näytteen sisältämästä kiinteästä materiaalista, jotta niiden mittaus onnistuu. Mittauksessa ja data-analyysissä tunnistetaan mikromuovit ja lasketaan niiden määrä.

2.1 Taustakontaminaatio, määrittämissrajat ja mittausten tarkkuus

MAP-hankkeessa kehitettiin erityisesti näytteiden esikäsittelyä ja mittausta. Tutkittavien näytteiden oletettiin sisältävän pääosin hyvin vähän mikromuoveja, joten laboratoriotyöskentelyssä vaadittiin erityistä huolellisuutta. Mikromuovinäytteet kontaminoituvat helposti, sillä mikromuoveja voi tulla näytteeseen käsittelyn ja mittauksen aikana esimerkiksi ilmasta, liuoksista ja astioista (Brander ym., 2020). Hankkeessa selvitettiin nollanäytteillä taustakontaminaation taso ja pyrittiin saamaan se mahdollisimman alhaiseksi, jotta myös pienempiä mikromuovipitoisuuksia pystyttäisiin mittaamaan luotettavasti.

Kontaminaatiota voidaan ehkäistä muun muassa tekemällä kaikki työvaiheet laminaari- tai vetokaapissa, pitämällä näyteastiat suljettuna, välttämällä muovisia työvälineitä ja keinokuituisia vaatteita sekä huuhtelemalla kaikki astiat ja työvälineet huolellisesti. Oikeita työtapoja noudatettaessa näytteisiin päätyy tyypillisesti vain muutamia muovipartikkeleita per näyte. On tavallista, että näytteessä on 1–3 partikkelia, jotka tulevat taustasta eli ilmasta, liuoksista ja välineistä, joten sen pienempiä määriä ei pystytä luotettavasti mittaamaan. Mikromuovien

mittauksen määritysraja on siis tyypillisesti noin 3–5 partikkelia per näyte. Määritysraja on ollut laboratoriossa hankkeen aikana tehtyjen nollanäytteiden perusteella suunnilleen sama kaikille tutkituille näytetyypeille, joita on käsitelty vain suodattamalla. Mikäli näytteet vaativat muitakin käsittelyjä (ks. seuraava luku), määritysraja on tyypillisesti hieman korkeampi, noin 5–10 partikkelia per näyte.

Määritysraja voidaan tarvittaessa laskea erikseen jokaiselle muovilaadulle, mikäli näytteissä on paljon mikromuovia ja muovilaatuja halutaan tarkastella erikseen. Tämän hankkeen näytteissä oli pääosin varsin pieniä määriä mikromuoveja ja melko vähäinen määrä erilaisia muovilaatuja, joten nollanäytteiden pitoisuudet ja määritysrajat päätettiin ilmoittaa vain kaikille muovilaaduille yhteensä.

Määritysrajana voidaan käyttää nollanäytteiden keskiarvoa. Toinen vaihtoehto on laskea nollanäytteistä ($n \geq 3$) LOD (limit of detection) seuraavasti:

$LOD = \text{keskiarvo} + 3 * \text{keskihajonta}$

Tämä tapa tuottaa hieman korkeamman määritysrajan, sillä se ottaa huomioon myös keskihajonnan. Mikäli keskihajonta on suuri, on todennäköisempää, että mikromuovien määrä nollanäytteissä vaihtelee paljon ja määritysraja voi olla siksi suurempi kuin nollanäytteiden suurin arvo. Määritysraja saadaan sitä paremmin selville, mitä isompi määrä nollanäytteitä tehdään ja mitataan. Toisaalta näytteiden mittaaminen on hidasta, joten käytännön syistä nollanäytteiden määrä on vakioitunut 3–5 kappaleeseen per näytesarja.

Mikäli näytteessä on mikromuoveja lukumääräisesti alle määritysrajan, on mahdollista, että se ei sisällä ollenkaan mikromuoveja tai siinä on maksimissaan määritysrajan verran mikromuoveja. Määritysrajojen ollessa kohtuullisen pieniä tulos alle määritysrajan tarkoittaa, että näytteessä on hyvin vähän mikromuovia.

2.2 Näytteiden esikäsittely

Mikromuovien analytiikassa haastavin vaihe on tyypillisesti näytteen esikäsittely. Mikäli näyte sisältää runsaasti kiintoainesta, mikromuovit voi olla haastavaa eristää kiintoaineksesta muovityypin tunnistamista ja partikkelien lukumäärän laskemista varten. Myös mikromuovien pintaan kiinnittyneet aineet voivat haitata niiden tunnistamista spektroskopialla. Spektroskopiassa selvitetään aineen rakenne sen perusteella, miten se absorboi (imee) tai emittoi (säteilee ulospäin) sähkömagneettisen säteilyn eri aallonpituuksia. Muovin pintaan jäänyt lika saattaa siksi näkyä mittaustuloksissa.

Puhtaille nestemäisille näytteille, kuten vedelle riittää käsittelyksi pelkkä suodatus (Lusher ym., 2020). Runsaammin kiintoainesta sisältävät näytteet voivat tarvita kiintoaineksen hajotuksen esimerkiksi vetyperoksidilla. Hajotuksen tavoitteena on poistaa näytteestä kaikki muu materiaali paitsi muovi. Hajotusreagenssi on valittava niin, että se on tehokas, mutta ei vahingoita muovia.

Hankkeessa testattiin nestemäisiä näytteitä, joten niille riitti esikäsittelyksi suodatus. Osa näytteistä suodatettiin suoraan huokoskooltaan 5 µm:n hopeamembraanisuodattimille, joista mikromuovit voidaan tunnistaa spektroskopialla. Mikäli näytteessä oli liikaa kiintoainesta tai viskositeettia suodattuaan suoraan 5 µm:n suodattimella, se esisuodatettiin 20 µm:n teräsverkkosuodattimen läpi. Sen jälkeen näyte huuhdeltiin teräsverkolta 5 µm hopeamembraanille.

Talousveden valmistuksesta otetuissa näytteissä oli ajoittain mukana myös hiekkaa, mikä täytyi poistaa tiheyserottelulla. Tiheyserottelussa suodatettu näyte laitettiin erotussuppiloon, jossa oli natriumpolyvolframaattiliuosta (tiheys noin 1,8 g/cm³). Näytettä sekoitettiin voimakkaasti, minkä jälkeen sen annettiin laskeutua useita tunteja. Vähemmän tiheä aines, jossa on mukana mikromuovit, jää kellumaan liuoksen pinnalle ja tiheämpi aines, kuten hiekka, painuu suppilon pohjalle. Laskeutuksen jälkeen tiheä aines laskettiin pois suppilosta ja jäljelle jäänyt vähemmän tiheä aines suodatettiin talteen.

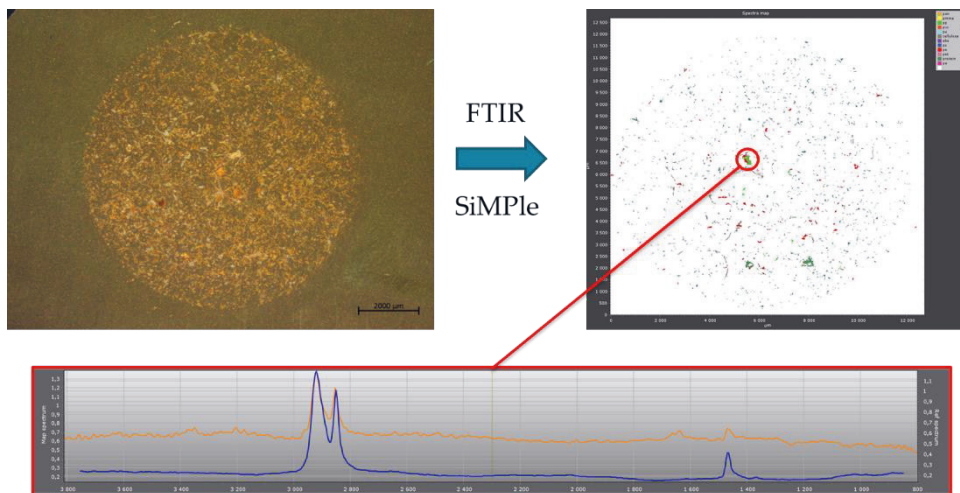
Mikäli näyte sisältää tiheyserottelun jälkeen mikromuovien lisäksi muutakin orgaanista ainesta, voidaan tehdä vielä esimerkiksi hajotus vetyperoksidilla.

2.3 Kvantava Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia (FTIR)

FTIR-spektroskopiassa mitataan, mitä infrapunasäteilyn aallonpituuksia näyte absorboi. Absorption perusteella voidaan tunnistaa orgaanisia yhdisteitä, kuten muovien polymeerejä. Siten se soveltuu erinomaisesti mikromuovien tunnistamiseen ja niiden partikkelimäärän laskemiseen (Uurasjärvi, 2021).

Kvantavassa FTIR-spektroskopiassa mitataan näytteestä spektrikartta, josta tunnistetaan mikromuovit (Löder ym., 2015). Näyte valmistellaan mittaukseen suodattamalla se suodattimelle, jonka pinta on heijastavaa materiaalia, kuten hopeaa tai kultaa. Kvantavalla FTIR-mikroskoopilla otetaan ensin näytteestä valomikroskooppikuva, jonka perusteella valitaan alue FTIR-mittaukseen (Kuva 1). Tässä hankkeessa käytetyssä kvantavassa laitteessa on infrapunavalolle herkkä kamera, joka kuvaa kerrallaan 700x700 µm kokoisen alueen näytteestä. Alueita voidaan yhdistää toisiinsa, jotta saadaan kuvattua suodattimen koko pinta-ala. Kameran pikselikoko on 5,5 µm. Se soveltuu vähintään kahden pikselin eli pisimmältä mitaltaan yli 11 µm kokoisten mikromuovien tunnistamiseen.

Data analysoitiin siMPle-ohjelmalla (Primpke, Cross, ym., 2020), joka vertaa näytteen spektrejä muovien kirjastospektreihin. Kun näytteen spektri muistuttaa muovin spektriä riittävän paljon, partikkeli merkitään mikromuoviksi. Ohjelma antaa tulokseksi mikromuovipartikkelien lukumäärän, mikromuovien laadut (polymeerityypit), partikkelikoon ja arvion muovin massasta. Lisäksi tuloksista voi karkeasti arvioida, ovatko partikkelit kuitumaisia vai fragmentteja.



Kuva 1. Mikromuovien analyysiprosessi kuvantavalla FTIR-tekniikalla. Stereomikroskooppikuvasta valitulta alueelta tehdään kuvaus infrapunavalolla, josta pystytään luomaan kartta suodattimen sisältämästä materiaalista. Jokaisesta pisteestä saadaan spektri materiaalin infrapunavalon heijastuksesta, josta voidaan päätellä materiaalin polymeerityyppi.

Kvantavaa FTIR-spektroskopiaa on ennen tätä hanketta käytetty mikromuovien määrien ja laatuojen selvittämiseen muun muassa vesinäytteistä (Uurasjärvi, Pääkkönen, ym., 2021) ja kalanäytteistä (Uurasjärvi, Sainio, ym., 2021). Lisäksi menetelmää on alustavasti testattu ja kehitetty edelleen Itä-Suomen yliopiston opinnäytetöissä talousveden valmistusprosessin (Kolari, 2019), pullotettujen juomien (Kinnunen, 2019) ja maidon (Lahtinen, 2020) tutkimiseen. Tämän hankkeen tavoitteena oli aiemman tiedon pohjalta jatkaa menetelmien kehittämistä mikromuovipitoisuuksien määrittämiseen nestemäisistä elintarvikkeista ja elintarvikepakkausten migraatiotesteistä.

Tuloksista havaittiin, että aiemmin vesi- ja kalanäytteille kehitetty FTIR-mittaus- ja data-analysimenetelmä soveltui hyvin myös elintarvike- ja pakkausnäytteille, eikä parametreja tarvinnut muuttaa merkittävästi. Sen sijaan näytteiden esikäsittelyä tehtiin eri tavalla kuin aiemmin julkaistuissa opinnäytetöissä. Opinnäytetöissä käytettyihin menetelmiin verrattuna

tärkein yksittäinen parannus oli koko suodatusalueen analysointi. Parannellut esikäsitteilymenetelmät ja suurempi mittausalue mahdollistivat suoraviivaisemman näytteenkäsittelyn ja tarkemman analyysituloksen.

2.4 Raman-spektroskopia

Raman-spektroskopiassa mitataan näkyvän valon sirontaa näytteestä. Sironnan perusteella voidaan selvittää orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden rakenteita samaan tapaan kuin FTIR-spektroskopiallakin. Raman-spektrometri voidaan yhdistää mikroskooppiin, jolloin se soveltuu yli 1 µm kokoisten partikkelien, kuten mikromuovien tunnistamiseen (Anger ym., 2018).

Ramanin keskeisimpiä hyviä puolia FTIR-analyysiin verrattuna on mahdollisuus mitata pienempiä partikkeleita (Käppler ym., 2016). Toisaalta Raman-mittaukset vievät yleensä enemmän aikaa kuin FTIR-mittaukset, jos molemmilla mitataan sama pinta-ala tai sama määrä partikkeleita. Lisäksi Ramanilla ei voida mitata fluoresoivia näytteitä, sillä fluoresenssi häiritsee mittausta. Muovien tapauksessa fluoresenssia voi aiheutua esimerkiksi niiden sisältämistä väriaineista.

Tässä hankkeessa testattiin Raman-mikroskopian soveltuvuutta mikromuovien analysoimiseen nestemäisistä elintarvikenäytteistä. Lisäksi vertailtiin FTIR:n ja Ramanin välillä käytännöllisyyttä, mittausaikaa ja tulosten tarkkuutta. Raman-mittauksissa kokeiltiin myös erilaisten suodatinmateriaalien soveltuvuutta kultapinnoitetulla polykarbonaattisuodattimella ja alumiinioksidisuodattimella (Anodisc). Data-analyysia varten koottiin Munno ym. (2020) keräämästä avoimesta materiaalista kirjasto, jossa on Raman-spektrejä sekä uusista että ympäristössä ikäännytetyistä mikromuoveista.

Mittauksia tehtiin Ramanilla kahdella tapaa: automaattisella partikkelien tunnistamisella ja manuaalisesti partikkeli kerrallaan. Automaattinen partikkelin tunnistaminen toimii paremmin Anodiscilla, koska sen pinta on tasainen ja valkoinen valomikroskooppikuvassa. Kultapinnoitetun suodattimen pinnasta saa epätasaisemman valomikroskooppikuvan, joten

siitä on hankalampi tunnistaa partikkelit automaattisesti. Toisaalta Anodisceja saa vain 0,2 µm huokoskoossa, joille näyte on melko hidasta suodattaa. Kultapinnoitettuja suodattimia saa myös suuremmissa huokoskoissa 5 µm asti, joilla suodattaminen on nopeampaa.

Mikäli näyte sisältää vain vähän partikkeleita, niiden tunnistaminen onnistuu nopeasti myös manuaalisesti yksitellen mittaamalla. Jos näyte sisältää runsaasti partikkeleita useista kymmenistä satoihin, automaattinen tunnistus ja mittaus on nopeampi. Mittaus vie aikaa jopa tunteja, mutta laite tekee sen automaattisesti ja työaika voi käyttää samalla muuhun. Toisaalta laitteen tekniikka rajoittaa mitattavien partikkelien määrän noin 150–200 kappaleeseen per näyte, eli erittäin runsaasti partikkeleita sisältävistä näytteistä voi mitata vain osanäytteitä kerrallaan.

Yksitellen mittaamisen hyvä puoli on, että mittaasetukset kuten laserin teho ja mittausaika voidaan säätää jokaiselle partikkelille optimaaliseksi. Automaattisessa mittauksessa ne ovat kaikille samat. Tällöin osa partikkeleista saattaa jäädä tunnistamatta, jos esimerkiksi mittausaika on liian lyhyt riittävän laadukkaan spektrin saamiseen.

Sekä FTIR että Raman ovat sopivia menetelmiä mikromuovien määrien ja laatuksen mittaamiseen vedestä ja nestemäisistä elintarvikkeista. Raman soveltuu erityisesti näytteille, joissa on maksimissaan muutaman kymmenen fluoresoimatonta mikromuovia, jotka erottuvat hyvin valomikroskooppikuvasta. FTIR puolestaan soveltuu paremmin näytteille, joissa on paljon mikromuoveja tai mikromuovit ovat niin läpinäkyviä ja/tai pieniä, etteivät ne erotu hyvin valomikroskoopilla.

3 Mikromuovien sisältämien alkuaineiden ja orgaanisten yhdisteiden tutkiminen

3.1 Muovimateriaalit

Muovit ovat yleensä orgaania materiaaleja, jotka valmistetaan erilaisista yksinkertaisista monomeerirakenteista polymeroimalla ne sopivissa olosuhteissa. Polymeerien ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa laajasti muuttamalla valmistusvaiheessa painetta ja lämpötilaa sekä lisäämällä seokseen erilaisia lisäaineita. Yleisimmin käytettyjä muovilaatuja ovat polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polyetyleenitereftalaatti (PET), polystyreeni (PS) ja polyvinyylidikloridi (PVC). Elintarvikkeiden kanssa kontaktissa oleville muovien laatu on säänneltyä.

Tarkoituksella muoviin lisättyjen aineiden lisäksi muovit voivat absorboida ympäristöstään erityisesti rasvaliukoisia yhdisteitä. Näin ollen mikromuovit voivat toimia kuljettimena erilaisille yhdisteille ja alkuaineille.

MAP-hankkeessa kehitettiin menetelmiä mikromuovien sisältämien aineiden tunnistamiseksi. Testauksissa keskityttiin lähinnä vesistä löytyviin mikromuoveihin tutkimalla erilaisia pulloitettuja vesiä, mutta myös kuluttajien talousvettä. Tutkimuksen aikana eri muovilaadut tunnistettiin ja niiden sisältämät alkuaineet sekä orgaaniset pienmolekyylit tunnistettiin erilaisilla spektroskooppisilla mittauksilla. Kyseisiä menetelmiä voidaan hyödyntää erilaisten muovimateriaalien tai pakkausmateriaalien testaamiseen arvioitaessa niiden turvallisuutta.

3.2 Näytteiden esikäsittely

Alkuaineiden ja orgaanisten yhdisteiden tutkimista varten näytteet esikäsiteltiin uuttamalla hienonnettuja muovinäytteitä kolmella eri liottimella: vedellä, metanolilla ja kloroformilla. Fysikaalisilta ominaisuuksiltaan ja polaarisuudeltaan nämä liuottimet poikkeavat

merkittävästi toisistaan. Vesi on hyvin polaarista liuottaen hyvin muun muassa erilaisia epäorgaanisia suoloja, metanoli on vähemmän polaarista liuottaen kuitenkin hyvin polaarisia orgaanisia yhdisteitä ja kloroformi on puolestaan pooliton liuottaen hyvin muun muassa hiilivetyjä, kuten pitkäketjuisia rasvahappoja. Lisäksi nämä kolme liuotinta mallintavat muovipakkausten ikääntymistä luonnossa, sillä vesi ei muuta muovin pintarakennetta kuvastaen hyvin normaalin käytön aikaisia muutoksia ja "päästöjä" materiaalissa. Sen sijaan kloroformi avaa ja turvottaa muovin, jolloin materiaalin sisään jääneet aineet vapautuvat kuvastaen tilannetta, kun materiaali hajoaa aikojen kuluessa esim. luonnossa.

Mittauksia varten muovimateriaalit pienitettiin n. 2x5 mm palasiksi. Näitä punnittiin lasiputkeen tunnettu määrä, lisättiin uuttoliuotin, suljettiin tiiviisti ja siirrettiin ravistelijaan. Tyypillisesti materiaalia oli 0.1 g / 1.0 ml uuttoliuotinta ja ravistelu-aika n. 3 vrk. Saaduista uuttoliuoksista mitattiin orgaanisten yhdisteiden ja alkuaineiden pitoisuudet sekä tehtiin toksisuusmittaukset.

3.3 NMR-spektroskopia orgaanisten yhdisteiden mittaamiseksi

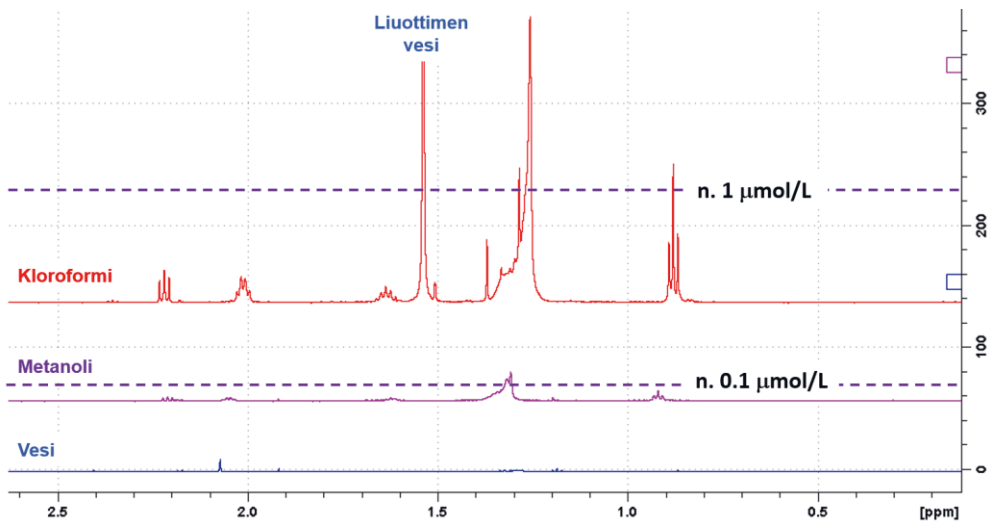
Ydinmagneettinen resonanssi (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) on tehokkain tapa määrittää tuntemattoman näytteen sisältämien orgaaniset yhdisteiden rakenteet ja pitoisuudet riippumatta niiden kemiallisesta luonteesta. NMR spektroskopia perustuu näytteen sisältämien magneettisten aktiivisten ytimien havaitsemiseen niille ominaisilla taajuuksilla. Yleisin NMR-ydin on protoni (^1H), jonka luonnollinen runsaus on lähes 100 %. Muita tyypillisiä ytimiä, joita orgaaniset yhdisteet sisältävät ovat hiili-13 (^{13}C , jonka luonnollinen runsaus vain n. 1 %), fluori-19 (^{19}F) ja fosfori-31 (^{31}P).

NMR-spektri mittaa kolmea asiaa: 1) kemiallinen siirtymä kertoo, millaisessa kemiallisessa ympäristössä tutkittava ydin molekyylissä on, 2) integraali puolestaan kertoo, kuinka monta samanlaista ydintä siirtymä sisältää ja 3) siirtymän hienorakenteen avulla voidaan selvittää millaisia, monenko sidoksen päässä ja kuinka monta magneettisesti aktiivista

naapuria tutkittavalla ytimellä on molekyylissä. Näiden perusteella voidaan yleensä päätellä, millaisia yhdisteitä näyte sisältää ja mikä on niiden pitoisuus (mol/l). Tunnistamisessa voidaan hyödyntää referenssiaineita, jotka ovat hyödyksi varsinkin monimutkaisten orgaanisten yhdisteiden rakenteen varmistamisessa.

NMR-näytteen valmistus on nopeaa ja suoraviivaista, sillä tutkittava näyte (neste/tai kiinteä) liuotetaan valittuun deuteroituun NMR-liuottimeen, lisätään tarvittaessa standardi ja suoritetaan halutun ytimen mittausta. Tyypillisesti näytettä tarvitaan 1–20 mg tai μl , liuotinta n. 0,5 ml ja käytetty standardi on yleensä pitoisuudeltaan 0,5–10 mM. Tyypillinen ^1H -NMR-mittaus kestää n. 5 min, jolloin päästään mittaamaan pienimmillään n. 10 $\mu\text{mol/l}$ (mg/l) pitoisuuksia.

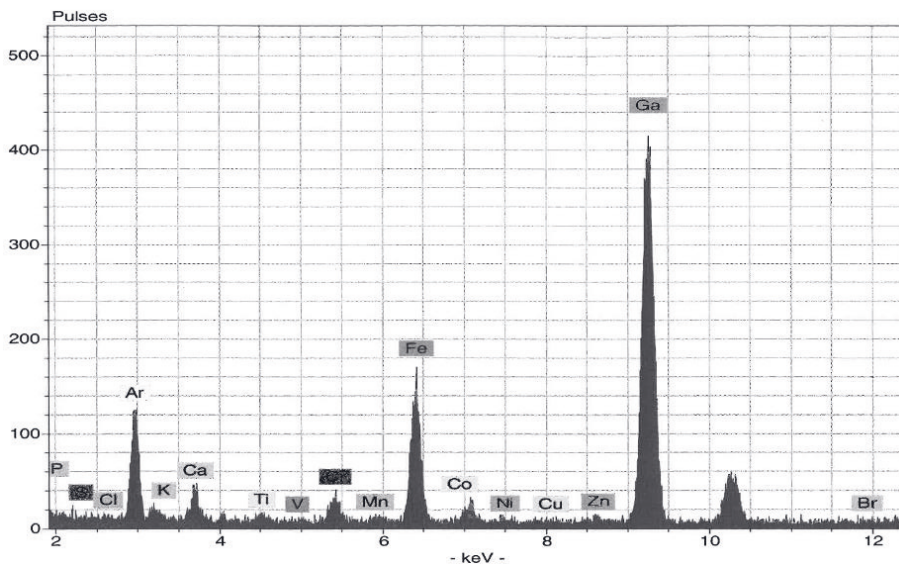
Kuvassa 2 on tyypillinen esimerkki natiivista PE-muovista, jota on uutettu edellä mainituilla kolmella eri liuottimella. Käytännössä materiaalista ei veteen liukene mitään, metanoliin jo havaittava määrä ja kloroformiin jo merkittäviä määriä. Kyseisessä tapauksessa liuennut aine tunnistettiin pitkäketjuiseksi rasvahapoksi.



Kuva 2. Polyeteenimuovista liukenee suurempi määrä orgaanisia yhdisteitä, kun siirrytään polaariseen vähemmän polaariseen uuttoluokseen eli vedestä metanoliin ja edelleen kloroformiin.

3.4 TXRF-analyysi alkuaineiden mittaamiseksi

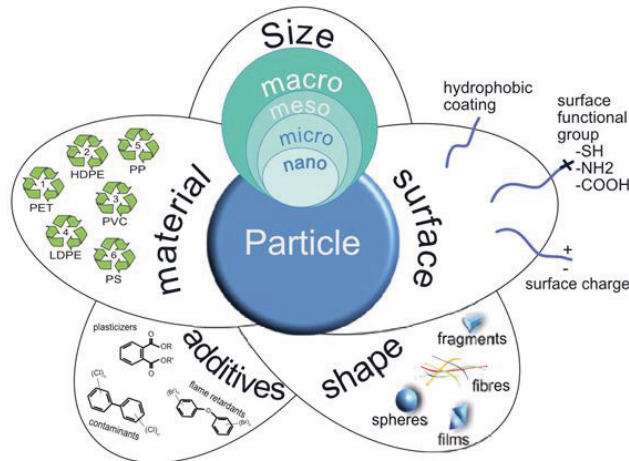
Kokonaisheijastusröntgenfluoresenssispektrometrialla (*Total Reflection X-ray Fluorescence spectrometry*, TXRF) saadaan määritettyä pienten raskaampien alkuaineiden pitoisuudet. Kehitettyssä menetelmässä muovinäytteen uuttoluoksesta otettiin näyte, johon lisättiin galliumia (Ga) sisäiseksi standardiksi. Liuoksesta pipetoitiin näyte kvartsinäytelevylle ja kuivattiin. Kun näytteeseen kohdistetaan röntgensäteilyä, saadaan herätettyä näytteen alkuaineiden fluoresenssisäteilyä. Alkuaineet tunnistetaan fluoresenssisäteilyn aallonpituuden perusteella (Kuva 3) ja pitoisuus saadaan selville intensiteetin avulla. Useimmilla alkuaineilla toteamisrajat ovat µg/l-tasolla. TXRF-tulokset olivat samansuuntaisia kuin NMR:lla saadut, eli vesi liuotti hyvin vähän alkuaineita, metanoli hieman enemmän ja suurimmat pitoisuudet havaittiin kloroformiliuoksilla.



Kuva 3. Polyeteenimuovinäytteen TXRF-spektri.

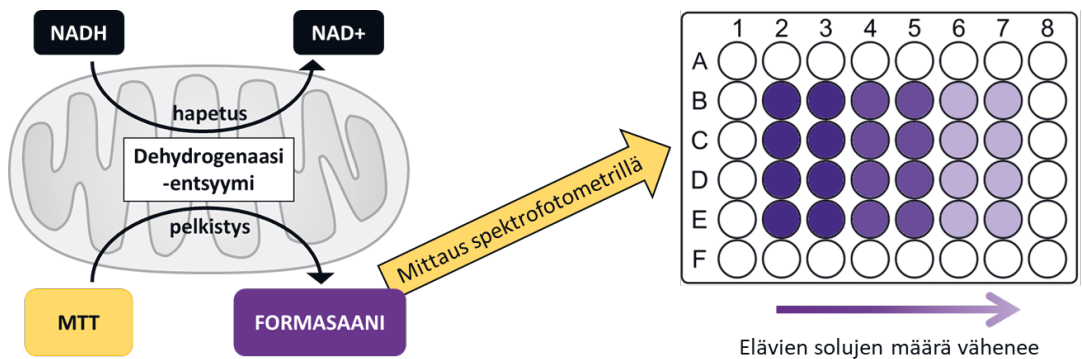
4 Mikromuovien toksisuuden tutkiminen

Solumalleilla suoritettavat toksisuustestaukset mahdollistavat mikromuovien terveysvaikutusten tutkimisen, sillä väestötasoista tutkimusdataa mikromuovien terveysriskeistä ei ole vielä saatavilla (Danopoulos ym., 2022). Solukokeilla voidaan tutkia paikallisia kudosis- ja kohdespesifisiä vaikutuksia, sekä toksisuusmekanismeja. Mikromuovien kirjo on laaja, ja partikkeleiden erilaiset ominaisuudet, mukaan lukien polymeerilaji, koostumus, koko, muoto ja niiden sisältämät kemikaalit voivat vaikuttaa partikkeleiden toksisuusprofiiliin (Kuva 4) (Campanale ym., 2020; Rocha-Santos & Duarte, 2015; Wright ym., 2013). Tässä hankkeessa valittujen mikromuovinäytteiden toksisuutta tutkittiin solutoksisuuskokein kahdella eri menetelmällä. Solumallina käytettiin ihmisen paksusuolen syövän Caco-2 soluja, jotka ovat yksi käytetyimmistä suolistosolumalleista mikromuovitutkimuksessa (Banerjee & Shelver, 2021; Danopoulos ym., 2022).



Kuva 4. Mikromuovipartikkeleiden erilaiset ominaisuudet vaikuttavat niiden toksisuuteen (World Health Organization, 2022).

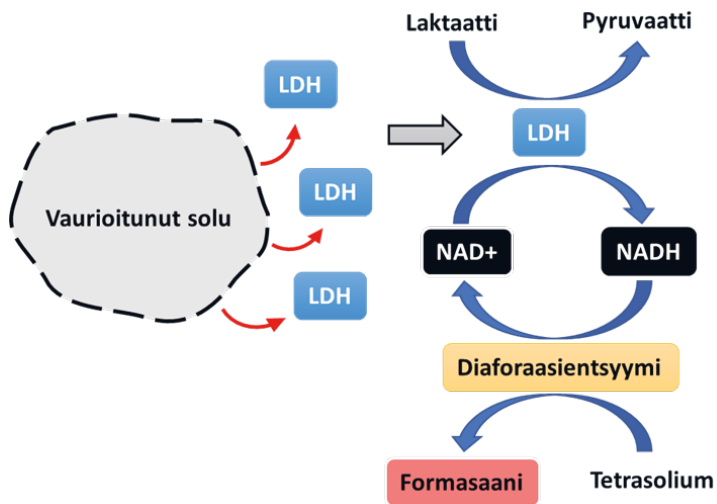
Mikromuoveille altistamisen jälkeen Caco-2 solujen elävyyttä mitattiin MTT-testillä, joka hyödyntää elävien solujen mitokondrioiden aineenvaihduntaa (Kuva 5). Menetelmässä soluille annostellaan tetrasolium-suola (MTT, 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide), joka muutetaan elävien solujen mitokondrioissa formasaaniksi, jonka absorbanssi voidaan mitata spektrofotometrillä (Adan ym., 2016). Mitatun absorbanssisignaalin voimakkuus on verrannollinen muodostuneen formasaanin määrään, ja täten myös elävien solujen määrään.



Kuva 5. MTT-testin toimintaperiaate. Erot elävyydessä voidaan havaita usein myös silmämääräisesti violetin sävyn intensiteetin perusteella.

Toisena menetelmänä hyödynnettiin LDH-testiä, joka mittaa solukuolemaa solukalvon vaurioiden ja läpäisevyyden perusteella. Menetelmässä Caco-2 solujen altistusliuoksista mitataan laktaattidehydrogenaasientsyymien (LDH) määrää. LDH on entsyymi, jota esiintyy luonnollisesti solujen sisällä, mutta solukalvon vaurion seurauksena sitä pääsee vapautumaan ympäröivään altistusliuokseen ja täten se toimii indikaattorina solukalvon vaurioille ja solukuolemalle (Kuva 6). Menetelmässä tetrasolium-suola annostellaan altistusliuokseen ja soluista vapautunut LDH osallistuu epäsuorasti tetrasolium-suolan

muuttamiseen formasaaniksi (Adan ym., 2016). Muodostuneen formasaanin absorbanssi voidaan mitata spektrofotometrillä, ja signaalin voimakkuus on verrannollinen muodostuneen formasaanin määrälle, ja täten vapautuneen LDH:n määrälle ja solukuoleman esiintyvyydelle.



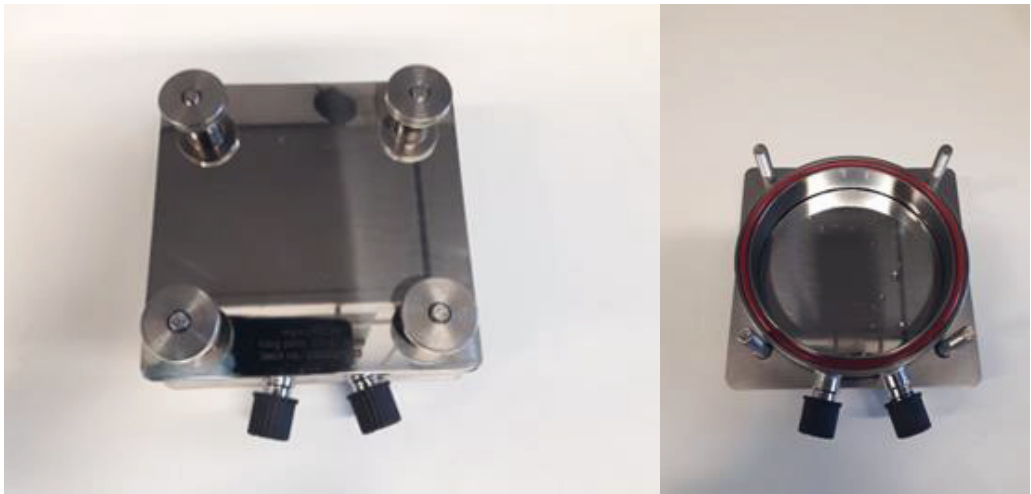
Kuva 6. LDH-testin toimintaperiaate.

5 Mikromuovien lähteet ja poistomenetelmät

5.1 Mikromuovien migraatio nestekartonkipakkauksista

Mikromuovien migraatiota eli siirtymistä pakkauksesta elintarvikkeeseen tutkittiin kehittämällä menetelmä, jossa pakkaus altistettiin nestemäiselle elintarvikesimulantille migraatiokennossa. Altistuskokeen jälkeen neste suodatettiin ja sen mahdollisesti sisältämät mikromuovit mitattiin kuvantavalla FTIR-spektroskopiolla (luku 2.1.3).

Migraatiokenno on valmistettu ruostumattomasta teräksestä ja siinä on kumitiivisteet sekä teflon-korkit, joten se soveltuu kaikkien muovilaatujen tutkimiseen poissulkien kumi ja teflon. Tutkittavasta pakkauksesta leikataan pyöreä kennon kokoinen pala, joka asetetaan kennon keskelle. Näytteen päälle laitetaan pyöreä osa ja kansi, joka kiristetään ruuveilla kiinni. Tutkimuksessa käytettävä nestemäinen elintarvikesimulantti laitetaan sisään ja otetaan ulos korkilla suljettavasta aukosta (Kuva 7).



Kuva 7. Migraatiokenno, jolla voidaan tutkia mikromuovien irtoamista nestekartonkipakkauksista.

Migraatiokokeissa on useita eri muuttujia: simulantti, lämpötila ja aika. Erilaisille siirtyville yhdisteille, pakkausmateriaaleille ja elintarvikkeille on olemassa standardoituja koeolosuhteita. Mikromuoveille ei kuitenkaan ole vielä standardoituja menetelmiä, joten koeasetelma sovellettiin olemassa olevien menetelmien pohjalta mikromuoveille sopivaksi. Elintarvikesimulanttien valinnasta on ohjeistettu EU:n komission asetuksessa (*KOMISSION ASETUS 2011/10/EU Elintarvikkeiden Kanssa Kosketukseen Joutuvista Muovisista Materiaaleista Ja Tarvikkeista.*, n.d.). Simulantin on tarkoitus muistuttaa tutkittavan elintarvikkeen kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, kuten pH:ta ja poolisuutta.

Mikromuoveja voi irrota pakkauksesta sitä enemmän, mitä pidempään pakkausta kuljetetaan ja säilytetään ja mitä enemmän sitä liikutellaan ja ravistellaan. Ellei pakkausmateriaalin pinnassa ole mikromuoveja esimerkiksi valmistuksen aikana ilman mukana tulleen, niiden muodostuminen muovisen kalvon pinnasta vaatii voimakasta fysikaalista käsittelyä tai altistumista esimerkiksi voimakkaille hapoille tai emäksille tai ultravioletivalolle.

Migraatiokoe suoritettiin niin, että pakkausta ja elintarvikesimulanttia pidettiin kennossa tunti pöydällä, tunti ravistimessa ja vielä tunti pöydällä. Kokeen kokonaisajaksi valikoitui kolme tuntia, sillä siten päivän aikana ehti tehdä kaksi koetta, mutta pakkausmateriaali ehti altistua ravistelulle ja säilytykselle jonkin aikaa. Kokeen jälkeen simulantti suodatettiin. Havaittiin, että kennon sisäpuoli kannattaa huuhdella ultrapuhtaalla vedellä ja suodattaa huuhteluvesi mukaan mittaukseen, jotta kaikki partikkelit varmasti saatiin irtoamaan kennon sisältä.

Tuloksista havaittiin, että menetelmä soveltui varsin hyvin mikromuovien migraation selvittämiseen nestekartonkipakkauksista. Erilaisten näytteiden välillä havaittiin eroja, jotka olivat taustatietojen ja muiden analyysien perusteella loogisia. Menetelmää olisi mahdollista muunnella muuttaen lämpötilaa, käsittelyn pituutta ja muita olosuhteita vastaamaan tyypillisiä tai äärimmäisiä olosuhteita elintarvikkeen pakkaamisesta kuluttajalle saakka. Tässä hankkeessa pilotoitiin migraatiokennon toimivuutta käyttämättömillä nestekartonkipakkauksilla.

Migraatiokennon soveltuvuutta erilaisten pakkausten tutkimiseksi voisi testata jatkossa laajemminkin.

5.2 Suodatuskokeet

Hankkeessa pilotoitiin systeemiä, jolla voitaisiin tutkia erilaisten suodattimien toimivuutta mikromuovien poistossa.

Mikromuovien valmistaminen ja määrän säätäminen

Suodatuskokeita varten valmistettiin helposti visuaalisesti tunnistettavia, tietyn kokoluokan mikromuovipartikkeleja, sillä sopivia mikromuoveja ei ollut saatavilla kaupallisena tuotteena. Suodatuskokeisiin valittiin vaaleanpunainen polyeteenivinyyliasetaatti (PEVA), joka on suhteellisen muovautuvaa ja sitä on helppo pilkkoa pienempiin osiin ja lopulta jauhaa mikromuoveiksi. Lisäksi materiaali säilyttää vaaleanpunaisen värityksensä myös mikrokoossa, jolloin partikkelit ovat helpommin tunnistettavissa stereomikroskoopilla ja erotettavissa muista mahdollisista partikkeleista.

Ennen varsinaista mikromuovien valmistamista isompi pala materiaalia leikattiin saksilla pienempiin osiin jauhamista varten. Muovipalat laitettiin pieneen myllyyn (kuva) ja partikkelit peitettiin nestemäisellä tyypellä jäähdyttämistä varten. Jäähdytystä jatkettiin noin 10 minuutin ajan, kunnes muovipalat olivat täysin jäähtyneet. Partikkelien jäähdyttämistä tarvitaan, jotta muovi muuttuu hauraammaksi ja mylly ei ylikuumene liian nopeasti. Lisäksi jäädyttämisen ansiosta partikkelit eivät sula niin helposti. Jauhamisesta syntyneiden mikromuovien tietty kokoluokka saavutettiin käyttämällä erikokoisia seuloja (Kuva 8). Lopullinen kokoluokka on todellisuudessa arvio, sillä pitkänmalliset partikkelit voivat läpäistä sopivassa asennossa myös pienempien reikäkokojen seulat. Näissä kokeissa käytettiin kokoluokkaa 300–500 µm.



Kuva 8. Jauhettujen mikromuovien erotteluun käytettiin 500 μm :n ja 300 μm :n seuloja.

Valmistetuista mikromuoveista tehtiin laimennossarja, jonka avulla pystyttiin antamaan arvio alkuperäisen liuoksen mikromuovikonsentraatiosta. Arvio tehtiin suodattamalla sopivasta laimennoksesta kolme näytettä valkeille paperisuodattimille, ja laskemalla näiden sisältämistä muovipartikkeleista keskiarvo käyttäen stereomikroskooppia (Zeiss Stemi 508). Sopiva partikkelimäärä todettiin olevan noin 100 kappaletta/suodatin, jotta muovien laskeminen oli luotettavaa.

Valomikroskopiointi

Valomikroskooppia hyödynnettiin mikromuovipartikkelien lukumäärän laskemiseen suodatuskokeissa. Valomikroskoopilla voidaan tarkastella mikromuovipartikkelien määriä ja muotoja silmämääräisesti, mutta sillä ei

ole mahdollista tunnistaa partikkelien polymeerityyppiä. Koska se ei anna tietoa partikkelien kemiallisesta koostumuksesta, se soveltuu mikromuovien laskemiseen vain kontrolloiduissa olosuhteissa, kun tiedetään, mitä tarkastellaan. Valomikroskooppi on edullisempi ja helpokäyttöisempi esimerkiksi FTIR-laitteistoon verrattuna ja yleensä helpommin saatavilla.

Valomikroskooppi soveltuu käytännössä lähinnä suurien ja värikkäiden mikromuovipartikkelien tarkasteluun (tässä työssä n. 300–500 μm), jolloin mikromuovipartikkelit on mahdollista silmämääräisesti erottaa muista mahdollisista partikkeleista, kuten suodatuskokeen suodatinmateriaalista. Mikäli näytteessä on paljon partikkeleita, niiden laskemista helpottaa, jos jakaa suodattimen pienempiin laskettaviin alueisiin piirtämällä suodattimelle tai sen päällä olevalle petrimaljan lasikannelle viivoja.

Suodatinmateriaalit ja suodatuskokeiden suorittaminen

Mikromuovien suodatuskokeisiin käytettiin itsevalmistettua biohiiltä (koko ja muoto vaihteleva, n. 3–8 mm), ja kaupallista aktiivihieltä (raekoko 12–40 mesh: 1,7–0,425 mm, Kuva 9). Joko bio -tai aktiivihieltä mitattiin 2 dl 150 μm :n huokoskoon siivilälle, jossa sitä huuhdeltiin runsaasti raanavedellä pienimmän hiilipölyn poistamiseksi.



Kuva 9. Suodatuskokeissa testattua biohiiltä (vasemmalla) ja aktiivihieltä (oikealla). Valomikroskooppikuvien leveys 11 mm.

Huuhtelun jälkeen hiili siirrettiin suppiloon ja paineltiin tiiviiksi patjaksi (Kuva 10). Hiilikerroksen päälle asetettiin teräsverkko estämään hiilen kellumista kokeen yhteydessä. Hiiltä huuhdeltiin vedellä niin kauan, ettei siitä irronnut enää silmämääräisesti merkittävää määrää hiilipölyä suppilon alapuolella olevaan pulloon. Hiilen huuhtelun jälkeen säädettiin suodatuslaitteiston virtausnopeudeksi 2 l/h. Laitteistoon kaadettiin varovasti litra liuosta, jonka muovikonsentraatio oli 100 kpl/litra. Veden taso pyrittiin pitämään suppilossa noin 500 ml:n viivan kohdalla, jotta virtausnopeus olisi mahdollisimman vakio. Mikromuoviliuoksen jälkeen laitteisto huuhdeltiin vielä litralla vettä, jolloin näytteen kokonaistilavuudeksi tuli 2 litraa. Lisäksi suppilossa kiinni oleva silikoniletku irrotettiin ja huuhdeltiin samaan pulloon. Hiili huuhdeltiin neljällä litralla vettä, josta kaksi viimeistä litraa otettiin talteen ja suodatettiin samaan tapaan näytteen kanssa.

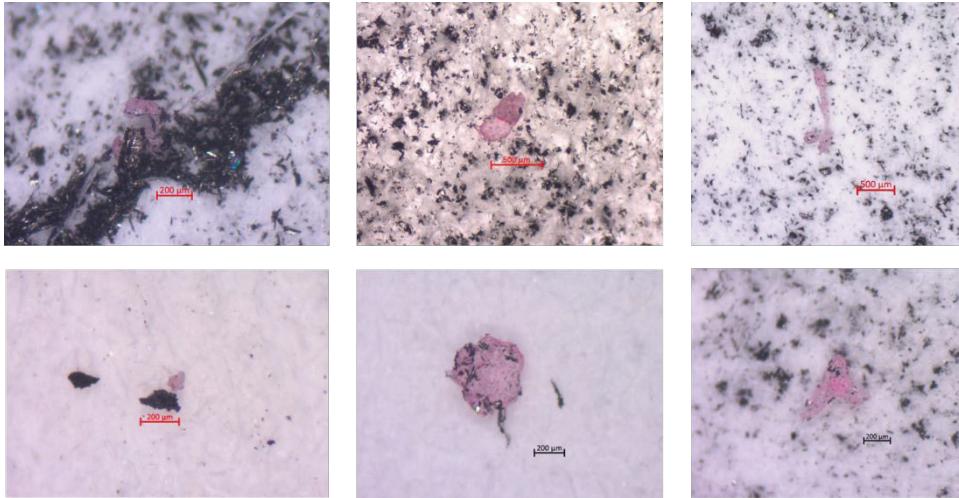
Samaa hiiltä käytettiin peräkkäisissä kokeissa, sillä huuhteluveden mukana irtosi vain yksittäisiä muovihiukkasia. Hiilet vaihdettiin kahden eri kokeen välillä, missä muovikonsentraatio koeliuoksessa kymmenkertaistettiin tuhanteen partikkeliin litrassa. Kokeita tehtiin kolme molemmilla hiilillä ja konsentraatioilla.



Kuva 10. Suodatuskoeasetelma. Hiili on paineltu tiiviiksi kerrokseksi suppilossa olevan 500 μm :n huokoskoon teräsuodattimen päälle. Suppilo on yhdistetty silikoniletkuun, jossa on virtausnopeuden säätämiseen käytetty puristin.

Hiilen esihuuhtelusta huolimatta varsinkin biohiilestä irtosi paljon pieniä hiilihiukkasia, joiden vuoksi näytteelle suoritettiin esisuodatus 100 μm :n suodattimelle. Näyte huuhdeltiin tältä suodattimelta valkoiselle suodattimelle, jolta mikromuovit pystyttiin laskemaan. Muovien tunnistamiseen ja laskemiseen käytettiin samaa stereomikroskooppia kuin

aiemmin mikromuovikonsentraatioiden määrittämiseen. Mikromuovit erottuivat suhteellisen hyvin mikroskoopin asetuksia säätämällä (Kuva 11).



Kuva 11. Biohiilen läpi päässeitä yksittäisiä mikromuovipartikkeleita. Muovit olivat muodoltaan ja kooltaan hyvin erilaisia.

Suodatuskokeiden tulokset

Suodatuskokeissa 100 kpl/litra konsentraatioilla ei havaittu suodattimen läpi menneitä muoveja bio- tai aktiivihiilellä. Konsentraatiolla 1000 kpl/litra yksikään muovi ei läpäissyt aktiivihiiltä, ja biohiilen läpi pääsi yksittäisiä muovipartikkeleita. Tulokset viittaavat siihen, että erilaiset hiilisuodattimet olisivat todella tehokkaita poistamaan 300–500 µm:n mikromuoveja. Varsinkin pienemmän raekoon ja näin ollen suuremman tiheyden suodattimet toimivat hyvin. Tulosten ero bio- ja aktiivihiilen välillä johtuukin todennäköisesti hiilien raekoon ja muodon eroista. Suodatinkokeita on syytä jatkaa tutkien eri kokoisten ja muotoisten mikromuovipartikkelien suodattamista eri raekoon hiilillä.

6 Johtopäätökset

MAP-hankkeessa kartoitettiin kokonaiskuvaa mikromuoveista ja niiden hallinnasta teollisuuden näkökulmasta. Jotta mikromuovit voidaan saada hallintaan, tarvitaan lisää tutkimustietoa niiden lähteistä ja terveysvaikutuksista. Muovi on tärkeä materiaali, joka muun muassa mahdollistaa elintarvikkeille pitkän säilyvyyden. Täten ei ole tarkoituksenmukaista kieltää niiden käyttöä kokonaan, vaan olennaista olisi rajoittaa niiden muovien käyttöä, joista on merkittävää haittaa terveydelle tai ympäristölle.

Muovi on materiaalina hyvin laaja ryhmä erilaisia orgaanisia polymeerejä lisäaineineen. MAP-hankkeessa kehitettiin menetelmiä muovien sisältämien alkuaineiden ja yhdisteiden tunnistamiseksi ja niiden toksisuuden arvioimiseksi. Menetelmiä voidaan jatkossa hyödyntää paitsi mikromuovien haitallisuuden arvioimiseen, myös erilaisten muovi- ja pakkausmateriaalien turvallisuuden arviointiin.

Elintarvikkeista mikromuoveja on tutkittu pääasiassa pullotetuista vesistä ja muista nestemäisistä elintarvikkeista. Tämä johtuu siitä, että mikromuovien erottaminen kiinteästä orgaanisesta materiaalista (ruoasta) on haastavaa hajottamatta samalla myös mikromuoveja, jotka ovat myös pääasiassa orgaanista materiaalia. Koska kiinteiden elintarvikkeiden tutkiminen on haastavaa, päädyttiin MAP-hankkeessa kartoittamaan mahdollisia mikromuovien lähteitä elintarvikkeissa. Elintarvikkeisiin mikromuovit tulevat todennäköisimmin niiden valmistusprosessista tai pakkauksista. Tämän vuoksi hankkeessa kehitettiin menetelmiä erityisesti elintarviketeollisuuden prosessivesien ja pakkauksista irtoavien mikromuovien tutkimiseksi.

Mikromuovien hallinta talousvesissä on tärkeää, sillä puhdas vesi on edellytys myös puhtaille elintarvikkeille. Tämän vuoksi MAP-hankkeessa kehitettiin menetelmiä ensisijaisesti juuri vesinäytteiden analysoimiseksi. Tämänhetkisen alustavan tutkimustiedon perusteella suomalainen

talousvesi on hyvin puhdasta mikromuovien suhteen, tilanne ei kuitenkaan ole näin hyvä kaikkialla. Siksi olisi hyvä seurata säännöllisesti talousvesien laatua mikromuovien suhteen. Tähän tarvittaisiin standardoituja menetelmiä.

Mikromuovien tutkimiseksi ei ole tällä hetkellä vielä standardoituja menetelmiä. Tämän vuoksi mikromuoveja on analysoitu hyvin vaihtelevilla menetelmillä ja tutkimustulosten vertailu on haastavaa. Mikromuovien mittaamiseen ei ole olemassa yhtä kaiken kattavaa menetelmää, vaan menetelmän valinta vaikuttaa siihen, millaisia mikromuoveja ja mitä ominaisuuksia niistä voidaan mitata. Mikromuovianalytiikkaa kehitetään kuitenkin kiihtyvällä tahdilla. Olennaista analytiikassa on mikromuovien laadun tunnistaminen ja varmentaminen mikromuoviksi. Tällä hetkellä mikromuovianalytiikka toimii hyvin yli 20 µm:n kokoisille partikkeleille, johtuen pääasiassa näytteenkäsittelyn haasteista. Näin ollen pienempien mikromuovien ja nanomuovien tutkimus on vasta alkutekijöissään. Teollisuuden kannalta tärkeää olisi kehittää jatkossa myös nopeampia prosessikohtaisia menetelmiä mikromuovien seurantaan.

Mikromuovitutkimuksessa ja menetelmien kehityksessä riittää tekemistä tuleville vuosille. Itä-Suomen yliopistolla on vankka osaamis pohja jatkaa tätä työtä yhteistyössä elinkeinoelämän kanssa.

LÄHDELUETTELO

- Adan, A., Kiraz, Y., & Baran, Y. (2016). Cell Proliferation and Cytotoxicity Assays. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 17(14), 1213–1221. <https://doi.org/10.2174/1389201017666160808160513>
- Anger, P. M., von der Esch, E., Baumann, T., Elsner, M., Niessner, R., & Ivleva, N. P. (2018). Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 109, 214–226. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2018.10.010>
- Banerjee, A., & Shelver, W. L. (2021). Micro- and nanoplastic induced cellular toxicity in mammals: A review. *Science of The Total Environment*, 755, 142518. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142518>
- Brander, S. M., Renick, V. C., Foley, M. M., Steele, C., Woo, M., Lusher, A., Carr, S., Helm, P., Box, C., Cherniak, S., Andrews, R. C., & Rochman, C. M. (2020). Sampling and Quality Assurance and Quality Control: A Guide for Scientists Investigating the Occurrence of Microplastics Across Matrices. *Applied Spectroscopy*, 74(9), 1099–1125. <https://doi.org/10.1177/0003702820945713>
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(4). <https://doi.org/10.3390/IJERPH17041212>
- Carpenter, E. J., & Smith, K. L. (1972). Plastics on the Sargasso sea surface. *Science (New York, N.Y.)*, 175(4027), 1240–1241. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.175.4027.1240>
- Danopoulos, E., Twiddy, M., West, R., & Rotchell, J. M. (2022). A rapid review and meta-regression analyses of the toxicological impacts of microplastic exposure in human cells. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 127861. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127861>
- DIREKTIIVI 2020/2184/EU. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi ihmisten käyttöön tarkoitettun veden laadusta. (n.d.). Euroopan Unionin Virallinen Lehti 13.12.2020. Retrieved July 6, 2023, from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184&from=EN>
- Duch, J., & Ota, G. (2018). Mikromuovit: lähteet, haitat ja EU:n ratkaisut. 1–2.

- Euroopan kemikaalivirasto. (2023). *Mikromuovit*. Tieteen Ajankohtaisia Aiheita. <https://echa.europa.eu/fi/hot-topics/microplastics>
- Federal, G., Shopova, S., Sieg, H., & Braeuning, A. (2020). Risk assessment and toxicological research on micro- and nanoplastics after oral exposure via food products. *EFSA Journal*, 18(S1), 181102. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.e181102>
- Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K. J., & Voit, B. (2016). Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(29), 8377–8391. <https://doi.org/10.1007/S00216-016-9956-3/TABLES/3>
- Kinnunen, N. (2019). *Pakattujen juomien mikromuovianalyysiin soveltuvan menetelmän kehittäminen* [Itä-Suomen yliopisto]. <http://urn.fi/urn:nbn:fi:uef-20191230>
- Kolari, H. (2019). *Menetelmän kehittäminen talousvesien mikromuovianalyysiin* [Itä-Suomen yliopisto]. <http://urn.fi/urn:nbn:fi:uef-20190481>
- KOMISSION ASETUS 2011/10/EU elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista muovisista materiaaleista ja tarvikkeista. (n.d.). Euroopan Unionin Virallinen Lehti 14.1.2011. Retrieved September 19, 2023, from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02011R0010-20230801>
- Lahtinen, P. (2020). *Mikromuovit elintarvikkeissa* [Itä-Suomen yliopisto]. <http://urn.fi/urn:nbn:fi:uef-20200843>
- Löder, M. G. J., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., & Gerdts, G. (2015). Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environmental Chemistry*, 12(5), 563–581. <https://doi.org/10.1071/EN14205>
- Lusher, A. L., Munno, K., Hermabessiere, L., & Carr, S. (2020). Isolation and Extraction of Microplastics from Environmental Samples: An Evaluation of Practical Approaches and Recommendations for Further Harmonization. *Applied Spectroscopy*, 74(9), 1049–1065. <https://doi.org/10.1177/0003702820938993>
- Munno, K., De Frond, H., O'donnell, B., & Rochman, C. M. (2020). Increasing the Accessibility for Characterizing Microplastics: Introducing New Application-Based and Spectral Libraries of Plastic Particles (SLoPP and SLoPP-E). *Analytical Chemistry*, 92(3), 2443–2451.

https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.9B03626/ASSET/IMAGES/LARGE/AC9B03626_0005.JPEG

- Paul, M. B., Stock, V., Cara-Carmona, J., Lisicki, E., Shopova, S., Erie Fessard, V., Braeuning, A., Sieg, H., & Ohmert, L. B. (2020). *Micro-and nanoplastics-current state of knowledge with the focus on oral uptake and toxicity*. <https://doi.org/10.1039/d0na00539h>
- Primpke, S., Christiansen, S. H., Cowger, W., De Frond, H., Deshpande, A., Fischer, M., Holland, E. B., Meyns, M., O'Donnell, B. A., Ossmann, B. E., Pittroff, M., Sarau, G., Scholz-Böttcher, B. M., & Wiggin, K. J. (2020). Critical Assessment of Analytical Methods for the Harmonized and Cost-Efficient Analysis of Microplastics. *Applied Spectroscopy*, *74*(9), 1012–1047. <https://doi.org/10.1177/0003702820921465>
- Primpke, S., Cross, R. K., Mintenig, S. M., Simon, M., Vianello, A., Gerds, G., & Vollertsen, J. (2020). Toward the Systematic Identification of Microplastics in the Environment: Evaluation of a New Independent Software Tool (siMPle) for Spectroscopic Analysis. *Applied Spectroscopy*, *74*(9), 1127–1138. <https://doi.org/10.1177/0003702820917760>
- Rocha-Santos, T., & Duarte, A. C. (2015). A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate, and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *65*, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.TRAC.2014.10.011>
- Stock, F., Kochleus, C., Bänisch-Baltruschat, B., Brennholt, N., & Reifferscheid, G. (2019). Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *113*, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>
- Thompson, R. C., Olson, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science (New York, N.Y.)*, *304*(5672), 838. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1094559>
- Uurasjärvi, E. (2021). *Microplastics – a challenge for environmental analytical chemistry*. Dissertations in Forestry and Natural Sciences, PUBLICATIONS OF THE UNIVERSITY OF EASTERN FINLAND. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-61-4323-1>
- Uurasjärvi, E., Pääkkönen, M., Setälä, O., Koistinen, A., & Lehtiniemi, M. (2021). Microplastics accumulate to thin layers in the stratified Baltic Sea. *Environmental Pollution*, *268*, 115700.

<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.115700>

Uurasjärvi, E., Sainio, E., Setälä, O., Lehtiniemi, M., & Koistinen, A. (2021). Validation of an imaging FTIR spectroscopic method for analyzing microplastics ingestion by Finnish lake fish (*Perca fluviatilis* and *Coregonus albula*). *Environmental Pollution*, 288, 117780.

<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.117780>

World Health Organization. (2022). *Dietary and inhalation exposure to nano- and microplastic particles and potential implications for human health*. World Health Organization.

<https://apps.who.int/iris/handle/10665/362049>

Wright, S. L., Thompson, R. C., & Galloway, T. S. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.02.031>

Kirjallisuuskatsaukset

Microplastics in drinking water

Mikro- ja nanomuovien poistomenetelmät

Mikro- ja nanomuovien haitta-aineet

Mikro- ja nanomuovien toksisuuden testaus

Shahina Karim, Emilia Uurasjärvi, Laura Tomppo

Microplastics in drinking water

MAP-hankkeen kirjallisuuskatsaus



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä 



MAP 24.11.2022

Mikromuovien analyysin ja poistomenetelmien kehittäminen teollisuuden laadunvalvontaan
(MAP-Hanke)

Development of analysis and removal methods of microplastics for industrial quality control
(MAP Project)

Shahina Karim, Emilia Uurasjärvi, Laura Tomppo

Microplastics in drinking water

1. Introduction

The annual plastic production globally in 2019 was 369 million tons, and plastic production and its use has grown exponentially. By 2050, the plastic production has estimated to even exceed a billion tons. Given the widespread use of plastic material that biodegrades completely in even 450 years plastics are accumulating in any environment including aquatic ecosystems (Picó et al., 2022). Recently, the era of the global pandemic (COVID-19) has dramatically increased the abundance of microplastics in coastal areas and other water bodies (De-la-Torre et al., 2022). Microplastics in natural freshwater environments may end up in drinking water, depending on the purification process. Hence, microplastics may pose health risks via water.

Smaller pieces of plastic having a diameter of less than 5mm are termed as microplastics, however, the globally accepted definition for microplastic does not exist yet (Pan et al., 2020; Hartmann et al., 2019). According to Hartmann et al. (2019) the size of nanoplastics ranges from 1 to <1000 nm, microplastics range from 1 to >1000 μm , mesoplastics range from 1 to <10 mm, and macroplastics are larger than 1 cm.

There are two types of microplastics: primary and secondary. Microplastics that are intentionally produced in micrometer sizes such as microbeads and pellets are known as primary microplastics (Horton et al., 2017). Microbeads are manufactured to use them in personal care products such as exfoliating scrubs, lotions, and toothpaste while pellets are used by plastic industries to produce plastic goods. Secondary microplastics are formed through the degradation of large pieces of plastic



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

MAP 24.11.2022

due to the environmental conditions and abrasion of synthetic fibres during laundry (Horton et al., 2017).

Microplastics can be a source of harmful chemicals because additives are used in the manufacturing of synthetic polymers to enhance their properties (Bellasi et al., 2020). The most common potentially harmful additives incorporated to plastics are phthalates, nonylphenol, bisphenol A, and brominated substances. Since these chemicals are not covalently bonded to the polymers, they can eventually leach out of the plastics and pose a health risk (Bellasi et al., 2020). Moreover, due to their hydrophobic nature, microplastics can adsorb persistent organic pollutant and heavy metals which are harmful to the environment and human beings (Torres et al., 2021).

According to a recent study, humans consume 1 to 5 g of microplastics per week through various exposure routes (Jung et al., 2022). Studies have revealed that nanoplastics ($< 1 \mu\text{m}$), which are produced as microplastics degrade, are potentially toxic to human and aquatic life (Estrela et al., 2021; Lehner et al., 2019; Yuan et al., 2022; Zhang et al., 2020). Microplastics routes from raw water to drinking water treatment procedures and their removal effectiveness in treated drinking water should be carefully studied to reduce chronic micro- and nanoplastics exposure to humans (Jung et al., 2022).

2. Sources of microplastics

The main raw sources for drinking water are groundwater and surface freshwater, which include water from rivers, lakes, and reservoirs (Shen et al., 2020). Microplastics can enter the raw water through industrial and agricultural activities, surface runoff, air deposition, and wastewater treatment plants (Picó et al., 2022; Wang et al., 2020). Not all microplastics are eliminated from wastewater by wastewater treatment facilities. Conventional wastewater treatment techniques such as dissolved air floatation, rapid sand filtration, and membrane bioreactors remove 90 to 99 % of microplastics larger than $20 \mu\text{m}$. However, the remaining 1 to 10% of the microplastics ultimately enter the raw water sources and sludge (Shrivastava & Shrivastava, 2020; Wang et al., 2020). These microplastics can convert into nanoplastic by weathering and they may pass through drinking water treatment plants due to technical limitations (Jung et al., 2022).



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä



MAP 24.11.2022

3. Analytical Techniques

The variety of sample types, analytical techniques, and study objectives make it difficult to compare between different studies. Variations can be found throughout every stage of the study (Sampling, sample pre-treatment, and measurements). The discrepancy in MPs content may also result from a lack of generally accepted standards for sampling size (Koelmans et al., 2019). To choose the most practical approach, method harmonization is required. There is still a significant knowledge gap in determining how much volume of the sample should be taken from large water volumes and the question of mesh or pore size is also still up for dispute. To improve the comparability of the findings, it is necessary to define the pore or mesh size (Picó et al., 2022).

Another significant challenge in comparing different studies is that the majority of the findings are expressed in a variety of different measuring units. For example, there are cases where the concentrations of MPs are expressed in weight per liter, and in some cases, the number of MPs detected in the entire sample (Picó et al., 2022). Microplastic identification and quantification is another factor which makes comparability of studies difficult as different studies used different detection techniques. Researchers have used several analytical techniques including optical, fluorescence, and electronic microscopy, FTIR, Raman and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry to determine microplastics. However, thermal degradation method and spectroscopic approaches such as infrared (IR) and micro-Raman spectroscopy are the most widely used methods in different studies. Hence, method development is needed to get quality results (Schymanski et al., 2021).

Microplastic concentrations varied between different studies conducted recently in different environments around the world using various analytical techniques. For instance, a study on drinking water treatment plants in India found 2.75 - 17.88 MPs/L of microplastics, whereas the concentration of microplastics recorded in the Tehran drinking water treatment plant was $971 \pm 103 - 2808 \pm 80$ MPs/L (Table 1).

MAP 24.11.2022

Table 1. Summary of microplastics concentration and analytical methods used in different studies. DWTP: drinking water treatment plant, SEM: scanning electron microscopy, FTIR: Fourier transformation infrared spectroscopy, ATR-FTIR: attenuated total reflection- Fourier transformation infrared spectroscopy.

Area	Concentration (MPs/L)	Sampling	Pre-treatment	Identification	References
DWTPs Tehran, Iran	971 ± 103 – 2808 ± 80	2.5 L dark glass bottles	Wet oxidation H ₂ O ₂ , Density separation ZnCl ₂	SEM and μ- Raman	Adib <i>et al.</i> , 2021
Surface water and in DWTP in Ontario, Canada	42 ± 18 in raw water 20 ± 8 in treated water	10 L sample treated water and raw water	Isopropyl alcohol and raw water with 10% KOH, Filtration (10 μm filters)	Stereomicroscopy, μ-Raman	Cherniak <i>et al.</i> , 2022
Indira Gandhi water treatment plant, India	2.75 – 17.88	Water sieved through plankton net (25, 50, and 100 μm)	Density separation ZnCl ₂ , Digestion H ₂ O ₂	Optical microscopy, Nile red staining, fluorescence microscopy, ATR-FTIR	Sarkar <i>et al.</i> , 2021
Qingdao China	0.3 - 1.6 (Tap water) 0.2 - 0.7 (Water sources)	4.5 L brown glass bottle and concentrated through 50 μm PL sieve	Vacuum filtration (0.45μm nitrocellulose membrane)	Stereoscope and ATR-FTIR spectroscopy	Zhang <i>et al.</i> , 2020
Sant Joan Despi DWTP, Spain	0.01	60 L filtered through a 47 mm nylon filter of 1 μm	Density separation ZnCl ₂	Stereomicroscopy and μ - FTIR	Dalmau- Soler <i>et al.</i> , 2021

MAP 24.11.2022

4. Abundance and removal of microplastics in drinking water

Recently, microplastics in drinking water have been studied in a large number of nations (Fig. 1) (Picó et al., 2022). However, there are currently no direct removal methods for microplastics and there is no legal restriction on the amount of microplastics that can be found in drinking water (Shen et al., 2021).

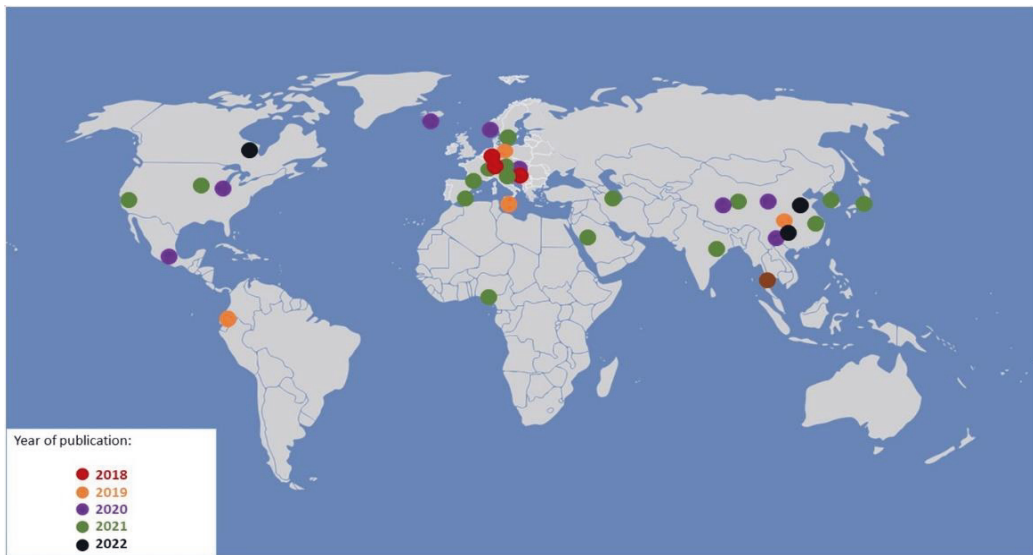


Figure 1. Worldwide studies on the presence of microplastics in drinking, tap, and bottled water are taken from Picó et al, (2022).

4.1. Microplastic concentrations in Drinking water reservoirs

The lower size limit of detectable microplastics, the geography, and the source of water such as rivers, lakes, and groundwater, all affect the reported concentration in drinking water sources. It is challenging to compare one study to another due to differences in these parameters (Picó et al., 2022). Some studies showed an extremely low abundance of microplastics in raw water, ranging from zero as recorded in Iceland (Picó et al., 2022) whereas the source consisting of surface and groundwater in Canada contained 42 MPs/ L (Cherniak et al., 2022).



MAP 24.11.2022

Higher concentrations were discovered by other researchers, for instance, 2808 MPs/L in Tehran, Iran (Adib et al., 2021), 3065 ±497 MPs/L in Uhlava river, the Czech Republic (Pivokonský et al., 2020), 3998 MPs/L in Xiangjiang river, China (Shen et al., 2021), and 6500 MPs/L in Yangtze River, China (Wu et al., 2022). These studies showed a high degree of variability but indicated microplastic pollution globally. China produces the majority of the world's plastics and the waste from this sector is rarely managed which can be the reason behind the highest concentration of microplastics in water reservoirs of China. Moreover, variables like industrial dynamics and population density may have a significant impact on the concentration of microplastics in different regions (Picó et al., 2022).

4.2. Removal of microplastics in Drinking water treatment plants (DWTPs)

Numerous studies have investigated the removal of microplastics in drinking water treatment facilities. Microplastics cannot be effectively eliminated by conventional drinking water treatment plants (DWTPs), and some reported data are debatable (Picó et al., 2022). Adib et al. (2021) studied microplastics in three conventional drinking water treatment plants and reported 65% - 87% of microplastics of size less than 10 µm. These size of microplastics were more prevalent in treated water than in untreated water, and this showed that microplastics of this size cannot be eliminated by conventional DWTPs.

The removal of microplastics and other materials smaller than 10 µm in a drinking water treatment plant was evaluated by Cherniak et al., (2022). The water treatment process included coagulation, flocculation, anthracite sand filtration, and chlorination. Additionally, sampling was also done from pilot-scale biological filters containing granular activated carbon and anthracite sand. A full-scale conventional treatment method successfully removed 52% of the particles, although the coagulation, flocculation, and sedimentation phases had the highest removal rates of 70%. The disinfection step reduced the overall removal efficiency of the plant due to the collection of airborne particles while the water was stagnant. More than 80% of the microplastics were reported as fibers (10-45 µm). It is interesting to note that, this study also proved that the removal efficiency of conventional treatment plants reduces when smaller microplastics are taken into account.

Dalmou-Soler et al. (2021) investigated the microplastics in the DWTP, where the mean concentration was 0.96 ± 0.46 MPs/L in the influent and 0.06 ± 0.04 MPs/L in the effluent. This study showed 93% removal efficiency of microplastics by the treatment plant and sand filtration was considered the main



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

MAP 24.11.2022

treatment step which removed almost 78% of the microplastics. Additionally, the outcomes demonstrated that treatment methods like reverse osmosis and ultrafiltration are more successful at eliminating microplastics than ozonation and carbon filtration.

DWTPs are playing a vital role in removing microplastics and they can remove 69.9% to 100% even though these treatment plants were not planned with microplastics in mind (Barchiesi et al., 2021; Cheng et al., 2021). According to some studies, old plastic-containing components of the treatment plants could be a possible source of microplastics. To mitigate microplastic contamination, the usage of inert materials in DWTPs can be something to think about in the future (Picó et al., 2022).

4.3. Tap Water

Tap water in many Asian and European countries has a lesser number of MPs present after being treated through DWTPs (Chanpiwat & Damrongsiri, 2021; Dalmau-Soler et al., n.d.; Gomiero et al., 2021; Sarkar et al., 2021). The concentration may vary in countries such as the Czech Republic, China, and Iran where the concentration of MPs is found to be much higher in the raw water such as 328, 440, and 970 MPs/L respectively (Adib et al., 2021; Picó et al., 2022). The major reason for the higher concentration is that these countries produce huge quantities of plastic products as compared to other countries.

4.4. Bottled Water

There are several studies about microplastics in bottled drinking water. Studies have discovered evidence of MPs of various sizes and ranges. One of the sample studies done by Almainan et al. (2021) states that more than 50% of the samples selected for the study contained MPs with sizes of 25 – 500 μm . Interestingly, several other studies also showed much smaller sizes of microplastics found in water bottles. Oßmann et al. (2018) report a smaller sampled particle size which was quantifiable to 1 μm along with concentration ranges between 3659–4889 MPs/L, and Zuccarello et al. (2019) found sizes of 0.5–10 μm and had concentrations between 3.16 – 107 and 1.1–108 MPs/L, demonstrating the significance of identifying small MPs in bottled water. Multiple MPs types were found, but the two most prevalent plastics were PET (the plastic used in water bottles) as well as PE (the plastic used in caps of water bottles).



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

MAP 24.11.2022

One of the studies measured the levels of MPs after every phase to examine the impact of the treatment of water and bottling (Wu et al., 2022). According to the study, the number of MPs decreased during each stage of water bottling, but there was an unexpected increase in their concentration in the final stage, and the main cause of the presence of MPs in the water bottle appears to be repeated opening and closing in the stage of capping. Water bottles in comparison to tap water have a higher concentration of MPs and one of the reasons could be the handling and storage of these water bottles. According to differences in concentrations of MPs in drinking water sources, concentrations are high in places with a high plastic production rate (Picó et al., 2022). According to Oßman et al. (2018), glass bottles contained highest numbers of MPs, followed by other plastic bottles. The washing equipment or other procedures used during the filling process, as well as the scratching of the bottle caps on the thick glass bottleneck affected the microplastic concentrations in the bottles.

5. Conclusion

Microplastics pose a global threat due to their widespread distribution and the potential effect on the freshwater ecosystem. Microplastics have currently been discovered in drinking water (tap water and bottled water) with variability in concentration owing to the limitation of the standardized methods used. Moreover, more research would be needed on the removal of microplastics by drinking water treatment plants as these conventional treatment plants are not designed to remove microplastics. Microplastics' potential toxicity to humans has not yet been thoroughly established but neither they are shown to be harmless. Thus, it is important to study their presence in drinking water.

MAP 24.11.2022

6. References

- Adib, D., Mafigholami, R., & Tabeshkia, H. (2021). Identification of microplastics in conventional drinking water treatment plants in Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 19(2), 1817–1826. <https://doi.org/10.1007/s40201-021-00737-3>
- Almaiman, L., Aljomah, A., Bineid, M., Aljeldah, F. M., Aldawsari, F., Liebmann, B., Lomako, I., Sexlinger, K., & Alarfaj, R. (2021). The occurrence and dietary intake related to the presence of microplastics in drinking water in Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09132-9>
- Barchiesi, M., Chiavola, A., di Marcantonio, C., & Boni, M. R. (2021). Presence and fate of microplastics in the water sources: focus on the role of wastewater and drinking water treatment plants. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 40). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101787>
- Chanpiwat, P., & Damrongsiri, S. (2021). Abundance and characteristics of microplastics in freshwater and treated tap water in Bangkok, Thailand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(5). <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09012-2>
- Cheng, Y. L., Kim, J. G., Kim, H. bin, Choi, J. H., Fai Tsang, Y., & Baek, K. (2021). Occurrence and removal of microplastics in wastewater treatment plants and drinking water purification facilities: A review. *Chemical Engineering Journal*, 410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128381>
- Cherniak, S. L., Almuhtaram, H., McKie, M. J., Hermabessiere, L., Yuan, C., Rochman, C. M., & Andrews, R. C. (2022). Conventional and biological treatment for the removal of microplastics from drinking water. *Chemosphere*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132587>
- Dalmou-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., M^º, & Boleda, R., Paraira, M., Ferrer, N., & Lacorte, S. (n.d.). *Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain)*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1/Published>
- De-la-Torre, G. E., Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I., Fernández Severini, M. D., Forero López, A. D., Mansilla, R., Ayala, F., Castillo, L. M. J., Castillo-Paico, E., Torres, D. A., Mendoza-Castilla, L. M., Meza-Chuquizuta, C., Vizcarra, J. K., Mejía, M., de La Gala, J. J. V., Ninaja, E. A. S., Calisaya, D. L. S., Flores-Miranda, W. E., Rosillo, J. L. E., ... Santillán, L. (2022). Binational survey of personal protective equipment (PPE) pollution driven by the COVID-19 pandemic in coastal environments: Abundance, distribution, and analytical characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128070>
- Estrela, F. N., Batista Guimarães, A. T., Silva, F. G., Marinho da Luz, T., Silva, A. M., Pereira, P. S., & Malafaia, G. (2021). Effects of polystyrene nanoplastics on *Ctenopharyngodon idella* (grass carp) after individual and combined exposure with zinc oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123879>
- Gomiero, A., Øysæd, K. B., Palmas, L., & Skogerbø, G. (2021). Application of GCMS-pyrolysis to estimate the levels of microplastics in a drinking water supply system. *Journal of Hazardous Materials*, 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125708>



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

MAP 24.11.2022

- Jung, J. W., Kim, S., Kim, Y. S., Jeong, S., & Lee, J. (2022). Tracing microplastics from raw water to drinking water treatment plants in Busan, South Korea. *Science of the Total Environment*, 825. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154015>
- Koelmans, A. A., Mohamed Nor, N. H., Hermsen, E., Kooi, M., Mintenig, S. M., & de France, J. (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. In *Water Research* (Vol. 155, pp. 410–422). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
- Lehner, R., Weder, C., Petri-Fink, A., & Rothen-Rutishauser, B. (2019). Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health. In *Environmental Science and Technology*. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05512>
- Oßmann, B. E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S. H., & Dicke, W. (2018). Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Research*, 141, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027>
- Picó, Y., Manzoor, I., Soursou, V., & Barceló, D. (2022). Microplastics in water, from treatment process to drinking water: analytical methods and potential health effects. *Water Emerging Contaminants & Nanoplastics*, 1(3), 13. <https://doi.org/10.20517/wecn.2022.04>
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Novotná, K., Čermáková, L., & Klimtová, M. (2020). Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment. *Science of the Total Environment*, 741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140236>
- Sarkar, D. J., das Sarkar, S., Das, B. K., Praharaj, J. K., Mahajan, D. K., Purokait, B., Mohanty, T. R., Mohanty, D., Gogoi, P., Kumar V, S., Behera, B. K., Manna, R. K., & Samanta, S. (2021). Microplastics removal efficiency of drinking water treatment plant with pulse clarifier. *Journal of Hazardous Materials*, 413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125347>
- Schymanski, D., Oßmann, B. E., Benismail, N., Boukerma, K., Dallmann, G., von der Esch, E., Fischer, D., Fischer, F., Gilliland, D., Glas, K., Hofmann, T., Käßler, A., Lacorte, S., Marco, J., Rakwe, M. el, Weisser, J., Witzig, C., Zumbülte, N., & Ivleva, N. P. (2021). Analysis of microplastics in drinking water and other clean water samples with micro-Raman and micro-infrared spectroscopy: minimum requirements and best practice guidelines. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413, 5969–5994. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03498-y>/Published
- Shen, M., Song, B., Zhu, Y., Zeng, G., Zhang, Y., Yang, Y., Wen, X., Chen, M., & Yi, H. (2020). Removal of microplastics via drinking water treatment: Current knowledge and future directions. In *Chemosphere* (Vol. 251). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126612>
- Shen, M., Zeng, Z., Wen, X., Ren, X., Zeng, G., Zhang, Y., & Xiao, R. (n.d.). *Presence of microplastics in drinking water from freshwater sources: the investigation in Changsha, China*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13769-x>/Published
- Shrivastava, S., & Shrivastava, P. (2020). Strengthening of existing water treatment procedures to respond to the presence of microplastics in the drinking water. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 9(1). https://doi.org/10.4103/ijehe.ijehe_6_19



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä 



MAP 24.11.2022

- Torres, F. G., Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I., & De-la-Torre, G. E. (2021). Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. In *Science of the Total Environment* (Vol. 757). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143875>
- Wang, Z., Lin, T., & Chen, W. (2020). Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). *Science of the Total Environment*, 700.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134520>
- Wu, J., Zhang, Y., & Tang, Y. (2022). Fragmentation of microplastics in the drinking water treatment process - A case study in Yangtze River region, China. *Science of the Total Environment*, 806.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150545>
- Yuan, Z., Nag, R., & Cummins, E. (2022). Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment - From marine to food systems. In *Science of the Total Environment* (Vol. 823). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153730>
- Zhang, W., Liu, Z., Tang, S., Li, D., Jiang, Q., & Zhang, T. (2020). Transcriptional response provides insights into the effect of chronic polystyrene nanoplastic exposure on *Daphnia pulex*. *Chemosphere*, 238.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124563>
- Zuccarello, P., Ferrante, M., Cristaldi, A., Copat, C., Grasso, A., Sangregorio, D., Fiore, M., & Oliveri Conti, G. (2019). Reply for comment on “Exposure to microplastics (<10 μm) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study by Zuccarello et al. [Water Research 157 (2019) 365–371].” In *Water Research* (Vol. 166). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115077>

Sirpa Peräniemi

Mikro- ja nanomuovien poistomenetelmät

MAP-hankkeen kirjallisuuskatsaus

MIKRO- JA NANOMUOVIEIN POISTOMENETELMÄT



Sirpa Peräniemi

MAP-projekti

2022

LYHENTEET

AAO	Anaerobinen/hapeton/aerobinen (<i>Anaerobic/Anoxid/Oxid</i>)
ABS	Akrylonitriilibutadieenistyreeni (<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i>)
AC	Aktiivihili (<i>Activated Carbon</i>)
APMS	Aminopropyylimetyylisiloksaani (<i>AminoPropylMethoxySilane</i>)
ASA	Akivoitu silikahappo (<i>Activated Silica Acid</i>)
BPA	Bisfenoli-A (<i>BisPhenol-A</i>)
CA	selloloosa-asettaatti (<i>Cellulose Acetate</i>)
CCGAs	Koaguloivat kolloidiset kaasumikrokuplat (<i>Coagulative Colloidal Gas Aphrons</i>)
CF	Koagulointi-flokkulointi (<i>Coagulation-Flocculation</i>)
CFS	Koagulointi-flokkulointi-selkeytys (<i>Coagulation-Flocculation-Sedimentation</i>)
CTAB	Setyylitrimetyyliammoniumbromidi (<i>CetylTrimethylAmmonium Bromide</i>)
DAF	Paineflotaatio (<i>Dissolved Air Flotation</i>)
EIS	Sähkökemiallinen impedanssispektrokopia (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
FTIR	Fourier-muunnos-infrapunaspektrometri (<i>Fourier Transformation Infra Red Spectrometry</i>)
GAC	Granuloitu AC (<i>Granulated Activated Carbon</i>)
HDPE	Korkeatiheksinen polyetylenei (<i>High Density PolyEthylene</i>)
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer</i>)
IL	Ioniliuos (<i>Ionic Liquid</i>)
JAR	JAR-flokkulaattori
LDPE	Matalatiheksinen polyetylenei (<i>Low Density PolyEthylene</i>)
MBs	Mikrokuplat (<i>MicroBubbles</i>)
MBR	Membraanibioreaktori (<i>Membrane BioReactor</i>)
MOF	Metalli-orgaaninen runkorakenne (<i>Metal-Organic Framework</i>)
MNPs	Mikro- ja nanomuovit (<i>Micro- and NanoPlastics</i>)
MPs	Mikromuovit (<i>MicroPlastics</i>)
MR	Melamiinihartsii (<i>Melamine Resin</i>)
NPs	Nanomuovit (<i>NanoPlastics</i>)
NTA	Nanopartikkeliseuranta-analyysi (<i>Nanoparticle Tracking Analysis</i>)
PA	Polyamidi (<i>PolyAmide</i>)
PAA	Polyakrylaatti (<i>PolyAcrylate</i>)
PAC	Polyalumiinikloridi (<i>Polyaluminium Chloride</i>)
PAM	Polyakryyliamidi (<i>PolyAcrylamide</i>)
PAN	Polyakrylonitriili (<i>PolyAcrylonitrile</i>)
PBA	Polybutyyliakrylaatti (<i>PolyButylAcrylate</i>)
PBT	Polybutyleenitereftalaatti (<i>PolyButylene Terephthalate</i>)
PC	Polykarbonaatti (<i>PolyCarbonate</i>)
PCL	Polykaprolaktoni (<i>PolyCaprolactone</i>)
PDADMAC	Poly(dialyyliidimetyyliammoniumkloridi) (<i>Poly(diallylidimethylammonium chloride)</i>)
PDMS	Polydimetyylisiloksaani (<i>PolyDimethylSiloxane</i>)
PE	Polyetylenei (<i>PolyEthylene</i>)
PEI	Polyetylenei-imiini (<i>PolyEthyleneImine</i>)
PES	Polyesteri (<i>PolyEster</i>)
PET	Polyetyleenitereftalaatti (<i>PolyEthylene Terephthalate</i>)
PI	Polyimidi (<i>PolyImide</i>)
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti (<i>Poly(Methyl MethAcrylate)</i>)
POM	Polyoksimetylaatti (<i>PolyOxyMethylate</i>)
PP	Polypropyleeni (<i>PolyPropylene</i>)
PS	Polystryreeni (<i>PolyStyrene</i>)

PSU	Polysulfoni (<i>PolySulfone</i>)
PTFE	Polytetrafluoroetylene (<i>PolyTetraFluoroEthylene</i>)
PTT	Polytrimeteleenitereftalaatti (<i>PolyTrimethylene Terephthalate</i>)
PVAc	Polyvinyyliasettaatti (<i>PolyVinyl Acetate</i>)
PU	Polyuretaani (<i>PolyUrethane</i>)
PVC	Polyvinyylikloridi (<i>PolyVinyl Chloride</i>)
PVDF	Polyvinyyliideenifluoridi (<i>PolyVinylidene DiFluoride</i>)
SA	Natriumalginaatti (<i>Sodium Alginate</i>)
SBR	Styreenibutadieenikumi (<i>Styrene-Butadiene Rubber</i>)
UV-Vis	UV- ja näkyvän valoalueen spektrofotometri (<i>UltraViolet-Visible spectrophotometer</i>)
UV-Vis-NIR	UV-Vis- lähi-infrapunaspektrofotometri (<i>UV-Vis-Near InfraRed spectrophotometer</i>)
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
TEM	Läpäisyelektronimikroskooppi (<i>Tranmission Electron Microscope</i>)
TGA	Termogravimetrinen analyysi (<i>ThermoGravimetriv Analysis</i>)
XPS	Fotoelektronispektrometri (<i>X-ray Photoelectron Spectrometer</i>)

KÄSITTEITÄ

Adheesio: kahden aineen välinen vetovoima.

Agglomeraatio: yhteen kasautuminen.

Desorptio: adsorption vastakohta eli pintaan kiinnittyneiden atomien, molekyylien, partikkeleiden tmv. irtoaminen pinnasta.

Dispersio: kaksi- tai monifaasinen seos, joka muodostuu aineesta sekoittuneena toiseen aineeseen. Hiukkaset voivat olla kiinteitä osasia, nestepisaroita tai kaasukuplia. Tavallisimmat dispersiotyypit: suspensio, emulsio (nestepisaroita nesteessä), vaahto (kaasukuplia nesteessä), aerosoli (nestepisaroita tai kiinteitä osasia kaasussa).

Hydrofiilinen: vesihakuinen. Yleensä pooliset partikkelit ovat hydrofiilisiä.

Hydrofobinen: vesipakoinen. Yleensä poolittomat partikkelit (kuten mikromuovit) ovat hydrofiilisiä.

Poolisuus: varausjakauman epätasaisuus. Poolisessa molekyyllissä elektronitiheys jakautuu siten, että siihen syntyy negatiivisesti ja positiivisesti varautuneet päät.

Sisällysluettelo

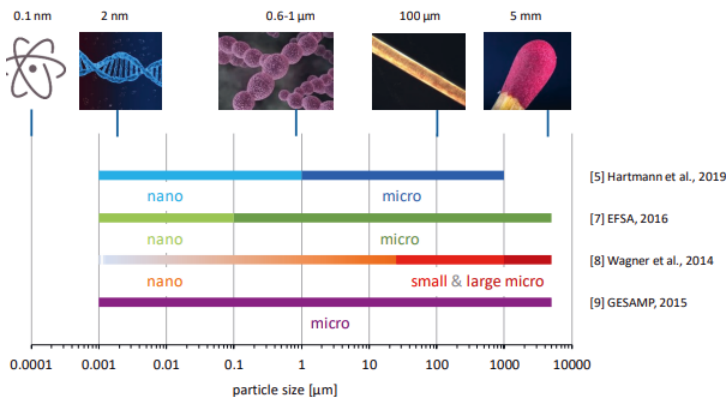
	s.
1. MIKROMUOVIT	4
2. MIKROMUOVIEEN OMINAISUUKSISTA	5
3. MIKROMUOVIEEN POISTOMENETELMÄT	7
3.1 Painefloataatio	8
3.2 Kemiallinen saostus: koagulointi-flokkulaatio	10
3.3. Elektrokoagulaatio	14
3.4. Magneettinen uutto	16
3.5 Sooli-geeli-menetelmät	19
3.6. Suodatus- ja sorptiomenetelmät	21
3.6.1 Kiekko- ja membraanisuodatus	21
3.6.2 Hiekka-, biohiili- ja aktiivihiihliisuodatus	23
3.6.3 Vaahtomaiset adsorbenttimateriaalit	25
3.7 Biologiset menetelmät	28
4. JUOMA- JA JÄTEVEDEN KÄSITTELYPROSESSIT	31
4.1 Juomavesi	31
4.2 Jätevesi	35
5. NANOMUOVIEEN POISTO	38
5.1. Koagulaatio-flokkulointi ja hiekka- ja GAC-suodatus	39
5.2. Membraanisuodatus	42
5.3. Adsorptiotekniikat	44
5.4. Magneettinen uutto	47
5.5. Muita menetelmiä	50
6. YHTEENVETO	51
7. KIRJALLISUUSVIITTEET	52

1. MIKROMUOVIT

Mikromuoveja on löytynyt kaikkialta ympäristöstämme: vesistä, ilmasta, maaperästä, kasveista ja eliöistä. Mikromuoveille on ominaista pieni koko, ne ovat vaikeasti hajoavia ja adsorboivat helposti myrkyllisiä aineita pinnalleen. (Wang 2020a) Määritelmän mukaan mikromuovit ovat kooltaan pieniä synteettisiä tai erittäin modifioituja luonnon polymeeripartikkeleita, jotka saattavat sisältää lisäksi lisäaineita. (Geuke 2020) Muovit on jaoteltu ryhmiin koon perusteella (Taulukko 1), joskin rajanvedossa on esiintynyt horjuvuutta eri julkaisuissa ja raporteissa (Kuva 1). (Geuke 2020) Taulukossa 2 on esimerkkejä jätevesistä löydetyistä mikromuoveista.

Taulukko 1. Muovipartikkeleiden jaottelun koon perusteella (Velasco *et al.* 2022).

Nimitys	Koko
Makromuovit	>20 mm
Mesomuovit	5-20 mm
Mikromuovit	1 µm-5 mm
Nanomuovit	<0,1 µm (= 100 nm)



Kuva 1. Esimerkkejä mikro- ja nanomuovien määritelmistä partikkelikoon perusteella. Vertailu-kohtina atomi, DNA-molekyylin halkaisija, bakteerisolu, hius ja tulitikun pää. (Geuke 2020)

Taulukko 2. Jätevesissä havaittuja mikromuoveja, tiheys ja mahdollinen lähde (Herbort *et al.* 2017, Ngo *et al.* 2019)

Lyhenne	Polymeeri	Tiheys (g/cm ³)	Lähteitä
PE	Polyeteeni	0,89-0,98	hygieniatuotteet, vesipullot, ruuan säilytys
PP	Polypropyleeni	0,83-0,92	pakkaukset, kertakäyttöastiat, puhdistusainepullot
PS	Polystyreeni	1,04-1,1	ruuan säilytys, rakennusten erityys, eristeet
PET	Polyeteenitereftalaatti	0,96-1,45	synteettiset tekstiilikuidut
PES	Polyesteri	1,24-2,3	synteettiset tekstiilikuidut
PA	Polyamidi (nylon)	1,02-1,16	synteettiset tekstiilikuidut, muovikassit
PVC	Polyvinyylikloridi	1,16-1,58	elektroniikka, kaapelit, vesiputket
SBR	Synteettinen kumi	0,85-0,9	autojen ym. renkaat
POM	Polyoksimeteeni	1,41	elektroniikka, auto- ja ilmailuteollisuus, parfyymit
PAA	Polyakrylaatti	1,05	hiusgeeli, vaipat, sähköjohtojen päällykset
PI	Polyimidi	1,4	tultakestävät vaatteet, lämmöneristyspaneelit, kaapelit
PC	Polykarbonaatti	1,2	ikkunat, suojalevyt, kennolevyt
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti	1,18	rakennusmateriaalit, koneiden osat
PTFE	Polytetrafluoroeteeni	2,2	monikäyttöärsävat

2. MIKROMUOVIEIN OMINAISUUKSISTA

Mikromuovit ovat hyvin heterogeeninen ryhmä, jotka eroavat toisistaan kooltaan, muodoltaan, pintaominaisuuksiltaan, alkuperältään, materiaalityypiltään ja kemiallisilta ominaisuuksilta. (Geuke 2020) Mikromuovien ominaisuuksiin vaikuttavat myös materiaalin kiteisyys, tiheys ja pintakemia. Osa mikromuoveista on tiheydeltään vettä kevyempiä ja osa raskaampia (Taulukko 2), mikä vaikuttaa niiden kelluvuuteen, leijuvuuteen tai uppoamiseen eli jakaantumiseen vesiympäristössä. (Herbort *et al.* 2017, Ngo *et al.* 2019, Geuke 2020, Chubarenko 2022)

Muovit ovat synteettisiä polymeerejä, jotka koostuvat useista toisiinsa liittyneistä monomeereistä. Polymeeri on makromolekyyli ja sen rakenne esitetään pienimmän toistuvan yksikön avulla (esim. polyetylenei, PE, $[-CH_2-CH_2-]_n$) ja hakasulkujen jälkeen oleva n-kirjain ilmaisee yksiköiden lukumäärän ($100 < n < 100\,000\dots$). Polymeeri voi koostua pelkästään yhdestä monomeeristä tai kahdesta tai useammasta erilaisesta monomeeristä, jolloin sitä kutsutaan kopolymeeriksi. Erilaiset monomeerit voivat olla kopolymeerissä eri tavoin järjestäytyneinä (joka toinen, satunnaisesti, blokkeina tai sivuhaaroina). Polymeeri voi olla enemmän tai vähemmän haarautunut: esim. matalatiheyksinen PE (LDPE) on haarautunut ja korkeatiheyksinen PE (HDPE) on vähemmän haarautunut. Haarautuminen siis vaikuttaa mm. muovin tiheyteen. Valmistustavasta riippuen polymeeriketjujen välillä voi olla silloittumista, mikä vähentää niiden muokattavuutta. Kopolymeeriin on voitu valmistusvaiheessa lisätä funktionaalisia ryhmiä, jotka esim. mahdollistavat mm. sitoutumisen epäorgaanisiin yhdisteisiin. (Bruder 2016)

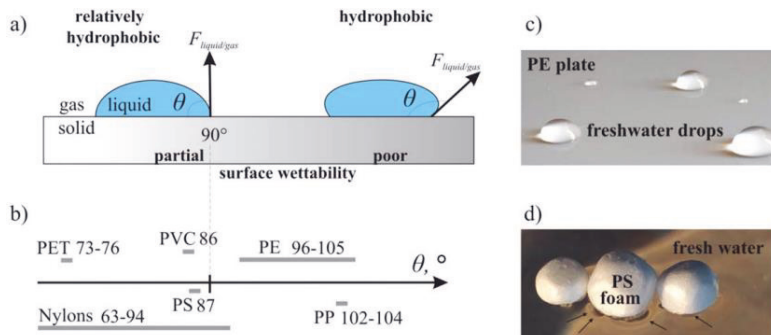
Mikromuovien ominaisuudet voivat muuttua sen elinkaaren aikana fysikaalisen hajoamisen ja rapautumisen seurauksena. Fysikaalisen hajoamisen tuloksena syntyy enemmän ja muodoltaan erilaisia partikkeleita, joten kokonaispinta-ala ja partikkelikonsentraatio kasvavat. (Geuke 2020) Polymeerien mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat molekyylin koko (moolimassa), kopolymeerien tapauksessa moolimassajakauma ja polymeroitumisaste. Mitä korkeampi polymeroitumisaste on, sitä kovempaa muovi on (esim. polyetylenei voi olla kovaa, vahamaista, rasvamaista tai nestemäistä). Myös polymeerin morfologia vaikuttaa sen mekaanisiin ominaisuuksiin: kiinteässä kappaleessa polymeeriketjut voivat esiintyä pääsääntöisesti järjestäytyneessä (kiteinen alue) tai epäjärjestäytyneessä (amorfinen alue) muodossa. Yleensä termoplastiset muovit esiintyvät osakiteisinä. Morfologia vaikuttaa myös muovien liuottimien keston, hapen ja vesihöyryn läpäisevyyteen ja biohajoavuuteen. (Bruder, 2016)

Muovien rapautumisprosessi muuttaa pinnan ominaisuuksia ja mikromuovien kokoa. Lisäaineiden uuttuminen muovista vesiympäristöön muuttaa partikkelien stabiilisuutta ja saa aikaan muutoksia fysikaalisissa hajoamisprosesseissa. (Geuke 2020) Kun polymeeri joutuu veteen, se usein johtaa polymeerin jonkin asteiseen turpoamiseen ja tällöin partikkelin muoto voi muuttua ja myös sen kestävyys ja eristeominaisuudet voivat heikentyä. Lisäksi sen tiheys voi muuttua, joten kelluvat ja leijuvat polymeeripartikkelit voivat upota. Näihin muutoksiin vesiympäristössä vaikuttavat ulkoiset olosuhteet esim. lämpötila, veden laatu ja pH. Turpoamista kuvataan materiaalin veden absorptionopeudella, joka on absorboituneen veden määrä (useimmiten %:na näytepainoa kohden) 24 h vesiuptonuksen jälkeen huoneenlämpötilassa (Taulukko 3). (Herbort 2018b)

Taulukko 3. Joidenkin ekologisesti relevanttien muovien veden absorptioopeuksia (24 h upotus, ASTM D570-98) (Herbort 2018b).

Muovi	Veden absorptioopeus (%)
LDPE	<0,01
PE (seokset)	0,04-0,08
PP	<0,01
PC	0,23
Kumilla modifioitu PVC	0,07-0,2
ABS	0,3
Teflon	0,00
PA (Nylon)	1,2-2,3
Lasikuidulla vahvistettu nylon	0,7-1,4
PAA	0,2-0,4

Mikromuovit ovat kestäviä, kemiallisesti inerttejä ja hydrofobisia. Kemiallisesti hydrofobisuus käsitetään veden taipumuksena karkottaa poolittomia molekyyliä. Fysikaalisesti tarkasteltuna prosessissa ei ole läsnä luotaantyöntäviä voimia, vaan kyseessä on vetovoiman puuttuminen poolittomien muovimolekyylien ja poolisten vesimolekyylien väliltä, kun pooliset vesimolekyylit vetävät toisiaan puoleensa. Hydrofobiset molekyylit tai ryhmät kerääntyvät usein yhteen (Kuva 2d). Kvantitatiivinen parametri hydrofobisuuden määrittämisessä on staattinen veden kontaktikulma θ (Kuva 2a). Pintaa kutsutaan hydrofobiseksi (huonosti kostuvaksi), jos $\theta > 90^\circ$ ja melko hydrofobiseksi (osittain kostuvaksi), jos se on lähellä 90° . (Chubarenko 2022)



Kuva 2. Muovien hydrofobisuus: a) kahden pinnan välisen kontaktikulman θ perusteella, b) yleisimpien muovien kontaktikulmat, c) vesipisara PE-pinnalla, d) PS-vaahtopartikkelit kerääntyvät yhteen vedessä (Chubarenko 2022).

Hydrofobisilla pinnoilla on pieni affiniteetti veteen (Kuva 2c). Joillekin polymeereille on annettu melko laaja kontaktikulma-alue (Kuva 2b), koska siihen vaikuttavat sekä materiaalin kemiallinen koostumus (myös sen lisäaineet) ja pinnan tekstuuri. On tunnettua, että pinnan kasvava karkeus vahvistaa luonnollista pintakemiaa, joten karkean hydrofobisen pinnan kontaktikulma on suurempi kuin sileän pinnan. (Chubarenko 2022)

Koska vesiympäristön muovi-/mikromuovipinnat muuttuvat jatkuvasti rapautumisen, mekaanisen kulumisen ja biologisten kasvustojen vaikutuksesta, niiden hydrofobisuus voi vaihdella ajoittain. Pinnat rapautuvat ja hajoavat tehden niistä vielä karkeampia ja täten entistä hydrofobisempia. Lisäaineiden tiedetään uuttuvan muoveista veteen, minkä seurauksena mikromuovipartikkelit muuttuvat entistä hydrofobisemmiksi (puhtaampaa muovia). Biofilmit ja biokasvustot voivat lisäksi

tehdä pinnasta kostuvamman. (Chubarenko 2022) Taulukossa 4 on esitetty yhteenvetoa mikromuovien ominaisuuksista, hajoamisesta, kulkeutumisesta ja vaikutuksista ympäristössä.

Taulukko 4. Yhteenveto mikromuoveista ympäristössä (Sturm *et al* 2020, Herbort 2018b)

Mikromuovien	Ilmiö
Ominaisuudet	Tiheydestä riippuva käyttäytyminen (ajelehtiminen veden pinnalla, kelluminen, uppoaminen). Kemiallisesti inertejä ja hydrofobisia Kestäviä
Hajoaminen	Ei suoraa hajoamista Fragmentoituminen Lisäaineiden uuttuminen Pintamuutokset
Kulkeutuminen	Tuulen, aaltojen ja virtojen mukana Leviäminen veteen, maaperään ja ilmaan Kulkeutuminen ravintoketjussa
Vaikutukset	Haitallisuus organismeille (ravinnon otto, solutoiminnot) Vaikutus ekosysteemiin Lisäaineiden ja monomeerien uuttuminen Orgaanisten epäpuhtauksien kuljettaminen Haitallisten mikrobien kuljettaminen

3. MIKROMUOVIEIN POISTOMENETELMÄT

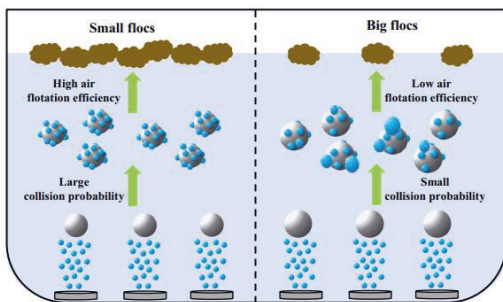
Mikromuovien poistomenetelmät erilaisista vesistä voidaan jaotella useilla eri tavoilla. Esimerkiksi poistomenetelmät luonnonvesistä voidaan jaotella *in-situ*- ja *ex-situ*-menetelmiin. *In-situ*-menetelmät tapahtuvat paikan päällä luonnossa ja *ex-situ*-menetelmät muualla esimerkiksi laboratoriossa tai vedenkäsittelylaitoksessa. *In-situ*-menetelmiä ovat esim. kosteikkopuhdistus, vesistön automaattiset suodatusjärjestelmät, biopuhdistus (organismit, jotka laskeuttavat mikromuovit) ja fotokatalyyttiset menetelmät. Poistomenetelmät voidaan jaotella myös fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin menetelmiin. Menetelmät voidaan ryhmitellä myös erotustekniikan tai -periaatteen perusteella. (Padervand *et al.* 2020, Dey *et al.* 2021, Hanif *et al.* 2022, Badola *et al.* 2022)

Mikromuovipartikkeleiden poistoon erilaisista vesistä vaikuttavat monet seikat. (Ngo *et al.* 2019, Liu *et al.* 2019, Zhang *et al.* 2021, Wang *et al.* 2021) Erotuksen kannalta oleellisimpia mikromuovien ominaisuuksia ovat:

- muovityyppi
- partikkeleiden koko
- partikkeleiden muoto (levyt, helmatt, fragmentit, kuidut, filmit, vaahdot...)
- muovin tiheys (vettä kevyemmät vs. raskaammat)
- mikromuovipartikkeleiden pintavaraukset
- polymeerin hydrofobisuus (tarttuminen vs. liuoksen hydrofobiset ainesosat)
- partikkeleiden pinnan laatu (karhea/sileä)
- polymeerin mahdolliset funktionaaliset ryhmät

3.1. Painefloataatio

Painefloataatiossa (DAF, *Dissolved Air Flotation*) paineilmaa sekoitetaan veteen paineellisessa dispersiovesisäiliössä, josta se johdetaan käsiteltävän veden joukkoon dispersiosuuttimen kautta. Tällöin muodostuu pieniä ilmakuplia, joihin käsiteltävän veden kiinteät partikkelit sitoutuvat ja nousevat pintaan. Liete/vaahto poistetaan pinnalta ja kirkas vesi johdetaan eteenpäin prosessissa. (Talvitie 2017) Flotaatioprosessissa on läsnä kolme eri faasia (kiinteä, neste ja kaasu) ja se perustuu faasiin välisiin vuorovaikutuksiin. Flotaatiossa hydrofiiliset partikkelit pysyvät vedessä ja hydrofobiset partikkelit, kuten mikromuovit, nousevat kuplien avulla pinnalle. Partikkelien ja kuplien välillä on havaittu seuraavat flotaation tehokkuuteen vaikuttavat vuorovaikutustapahtumat: törmäykset, adheesio, yhdistyminen ja desorptio. Flotaation tehokkuuden kannalta on havaittu, että pienempien flokkien muodostuminen on erottumisen kannalta edullisempaa (Kuva 3). (Wang *et al.* 2021a)



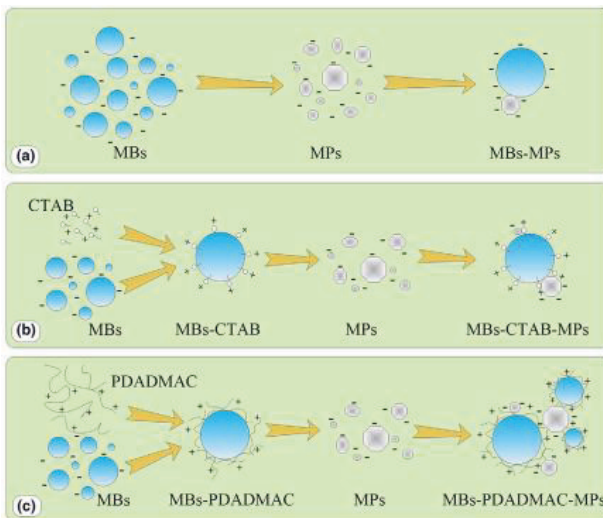
Kuva 3. Flotaatiossa muodotuvien flokkien koon vaikutus erottumiseen (Wang *et al.* 2021a).

Pelkkien ilmakuplien ei ole havaittu toimivan kovin tehokkaasti mikromuovien (MP) poistossa. Käytetystä paineesta ja mikromuovityypistä riippuen mikromuoveista saatiin poistettua 32-49% (Taulukko 5). Tutkimuksen perusteella mikromuovien ja mikrokuplien välinen adheesio ei ollut ideaalinen, kun vallitseva mekanismi on hydrofiilinen/hydrofobinen vuorovaikutus. (Wang *et al.* 2021b)

Taulukko 5. Painefloataatio mikromuovien poistamisessa (*Wang *et al.* 2021b, **Zhang *et al.* 2021a).

Menetelmä	Vuorovaikutukset	Poisto-%	MP koko (µm)	Matriisi	Detektointi
Painefloataatio*	Hydrofiilinen/hydrofobinen	PE 48,7 PET 38,9 PA 32,7	2-25	Synt. näyte	Laserpartikkelilaskin
CTAB-modifiointi*	Varaukset, hydrofiilinen/hydrofobinen	PE 68,9 PET 58,8 PA 43,8	2-25	Synt. näyte	Laserpartikkelilaskin
PDADMAC-modifiointi*	Varaukset, hydrofiilinen/hydrofobinen	PE 80,2 PET 72,2 PA 46,3	2-25	Synt. näyte	Laserpartikkelilaskin
CCGAs**	Adsorptio, koagulaatio	PS >94 PMMA 85-93	5	Synt. ja spiikattu jokivesi ja jätevesi	Visuaalinen mikroskopointi

Flotaatioreagensseilla voidaan mm. muuttaa joko partikkeleiden tai kaasukuplien polaarisia ominaisuuksia (Wang et al. 2021b, Zhang 2021a). Mikroakuplien pinnan modifioimisessa positiivisemmaksi on käytetty mm. setyyli-trimetyyliammoniumbromidia (CTAB) ja poly(dialyyli-dimetyyliammoniumkloridia) (PDADMAC) (Kuva 4). Tällöin hydrofiilinen/hydrofobinen-vuorovaikutuksen lisäksi mikromuovien kiinnittymiseen kuplien pintaan vaikuttavat myös varausvuorovaikutukset, jotka parantavat erottumista. Perinteiseen paineflotaatioon verrattuna modifikaatio paransi mikromuovien poistoa 13,6-33,7 % (Taulukko 5). Positiivisen pintavaruksen lisäksi PDADMAC muodostaa mikroakuplien pinnalle pitkäketjuisia polymeerisiltoja eli niiden tehollinen tilavuus kasvaa, jolloin niihin voi törmätä ja tarttua enemmän mikromuovipartikkeleita. (Wang 2021b)



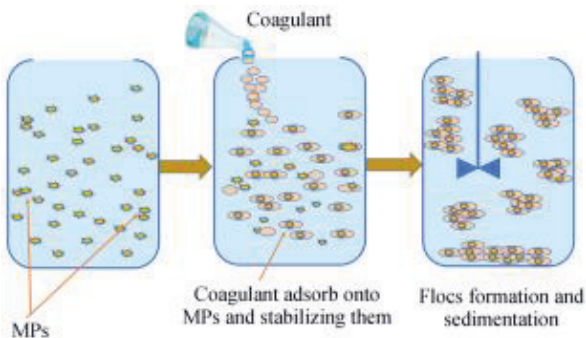
Kuva 4. Mikroakuplien (MB) pinnan modifioinnin vaikutus mikromuovien (MPs) keräämiseen: a) ei modifiointia, b) CTAB-modifioitu, c) PDAMMAC-modifioitu. (Wang *et al.* 2021b).

Mikroakuplien pinnan modifioitiin käytetty myös polyalumiinikloridia (PAC). Koaguloivat kolloidiset kaasumikroakuplat (CCGAs, Colloidal Gas Aphrons) ovat stabiileja mikroakuplia (halkaisijaltaan 10-100 μm), joissa kaasuydin on ympäröity ohuella kerroksella koaguloivaa ainetta (PAC). Mikromuovien poistossa yli 94 % PS-partikkeleista saatiin poistettua CCGAs:lla (Taulukko 5). PMMA:n poistotehokkuus oli alhaisempi: 85-93%. (Zhang *et al.* 2021a)

3.2 Kemiallinen saostus: koagulointi-flokkulaatio

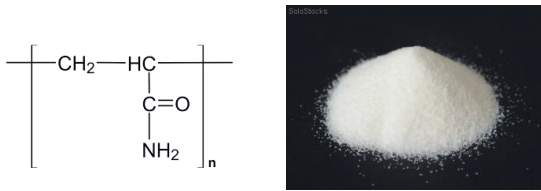
Perinteinen flotaatio ei yksin pysty poistamaan kaikkia kiintoainehiukkasia liuksesta, joten yleensä tarvitaan ennen flotaatiota tapahtuvaa kemiallista saostusta. Kemiallista saostusta käytetään yleisesti osana puhdistusprosessia sekä talousveden, prosessivesien että jäteveden puhdistuksessa. Perinteisessä kemiallisessa koaguloinnissa käytetään kemikaaleina alumiini- ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ja rautasuoloja ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). (Shen *et al.* 2020) Kemiallinen saostus on myös testatuin menetelmä mikromuovien poistamisessa (Badola *et al.* 2022). Ympäristössä olevien mikromuovipartikkeliden pinnat ovat yleensä negatiivisesti varautuneita, joten ne kuluttavat vedenpuhdistuksissa käytettyjä koagulantteja ja voivat epäsuorasti kasvattaa tarvittavaa koagulantin määrää (Shen *et al.* 2020).

Kemiallisessa saostuksessa voidaan erottaa kaksi vaihetta, jotka ovat koagulaatio ja flokkulaatio (Kuva 5). Koaguloinnissa liuenneessa tai kolloidimaisessa muodossa olevien epäpuhtauksien pintavarauksen neutraloidaan ja flokkauksessa tapahtuu neutraloitujen partikkeleiden agglomeraatio eli yhteen kasautuminen ensin mikroflokeiksi ja edelleen isommiksi flokeiksi. Flokkulaatiovaiheessa kemiallisesti käsiteltyjä partikkeleita sekoitetaan hitaasti edesauttaen niiden törmäämistä ja kiinnittymistä toisiinsa. Flokit voidaan poistaa esimerkiksi sedimentaatiolla (selkeytysvaihe), paineflotaatiolla tai suodattamalla. (Bradby 2016, Badola *et al.* 2022)



Kuva 5. Mikromuovien poisto koagulointi-flokkulaatioprosessilla. (Badola *et al.* 2022)

Käytetyimpiä koagulaatiokemikaaleja mikromuovien poistamisessa ovat alumiini- ja rautakloridi sekä polyalumiinikloridi (PAC) (Taulukko 6). Myös orgaanisia polymeerejä (esim. polyamiinia) voidaan käyttää epäorgaanisen koagulantin sijasta. Koagulantin lisäksi voidaan käyttää myös flokkulanttia helpottamaan flokkien agglomeraatiota. (Bradby *et al.* 2016) Mikromuovien poistossa yleisimmin käytetty flokkulantti on polyakryyliamidi (PAM) (Taulukko 6). PAM on veteen liukeneva polymeeri (Kuva 6), joka voi sisältää kationisia ja/tai anionisia funktionaalisia ryhmiä. (Bradby 2016) Toisaalta vedenpuhdistusprosessien effluentissa on havaittu kohonneita PAM-partikkelipitoisuuksia (Wang *et al.* 2020a). Koska PAM on vesiliukoinen, sitä ei pidetä nykyisen määritelmän mukaan mikromuovina, mutta toisaalta kiinteitä PA-partikkeleita on löydetty merikilpikonista ja rantahiekasta (Arp *et al.* 2020). Vaikka itse PAM-polymeeriä pidetään myrkyttömänä, sen sisältämä akryyliamidimonomeeri (on neurotoksiini) voi olla uhka ihmisten terveydelle (King *et al.* 1989, Zovko *et al.* 2015).



Kuva 6. Polyakryyliamidi (PAM) (SoloStock 2022).

Erilaisten koagulanttien ja PAM-flokkulantin käytöstä mikromuovipartikkeleiden poistamiseen laboratorio-olosuhteissa JAR-laitteistolla (Kuva 7) on julkaistu useita artikkeleita. Ma *et al.* 2019ab ovat tutkineet rauta- ja alumiinikloridikoagulanttien sekä PAM flokkulantin vaikutusta eri kokoisten (<0,5 mm, 0,5-5 mm) PE-mikromuovipartikkelien poistossa synteettisestä vesinäytteestä. Tulosten perusteella pienet PE-partikkelit oli helpompi poistaa kuin suuret ja AlCl_3 -koagulantti on tehokkaampi PE:lle kuin FeCl_3 (Taulukko 6). Anioninen PAM-flokkulantti paransi poistotehokkuutta huomattavasti, koska positiivisesti varautuneet Al-pohjaiset flokit muodostuvat neutraaleissa olosuhteissa. Ultrasuodatuksella PE-partikkelit saatiin poistettua täydellisesti. (Ma *et al.* 2021ab) Zhou *et al.* 2021 vertasivat FeCl_3 ja PAC koagulaatiota PE- ja PS-mikromuovipartikkeleille ja totesivat, että koagulanteista PAC:n poistotehokkuus oli parempi ja PS saatiin poistettua tehokkaammin kuin PE (Taulukko 6).



Kuva 7. JAR-laitteisto. (Kemira 2013)

Rajala *et al.* 2020 vertasivat erilaisten koagulanttien tehoa PS-mikromuovipartikkeleiden poistoon spiiikatusta jätevesipuhdistamon sekundaarisesta effluentista. Tutkimuksessa käytetyt koagulantit olivat: FeCl_3 (Kemira PIX-111), PAC (Kemira PAX-XL100) ja kationinen polyamiinipolymeeri (Kemira Superfloc C-577). Tutkimuksessa havaittiin, että kaikkien koagulanttien poistotehokkuus oli hyvä, mutta FeCl_3 ja PAC toimivat polyamiinia paremmin (Taulukko 6).

Myös Na *et al.* 2021 tutkivat PS-mikromuovipartikkelien poistoa ionivaihdetusta vedestä ja spiiikatusta jokivedestä AlCl_3 ja FeCl_3 koagulanteilla. Koagulanttien välillä ei havaittu tilastollisesti merkittävää eroa PS-partikkeleiden poistotehokkuudessa, mutta AlCl_3 :n tapauksessa koaguloituminen PS:n kanssa oli tehokkaampaa todennäköisesti, koska Al^{3+} -ionin affiniteetti PS:aan on voimakkaampi. Suuremmat PS-partikkelit osoittautuivat helpommiksi poistaa kuin pienet (Taulukko 6), mikä oli sopusoinnussa aiemmin julkaistujen tutkimustulosten kanssa (Lapointe *et al.*

2020, Zhou *et al.* 2021). Koagulaatioprosessissa mikromuovipartikkelien koko voi vaikuttaa niiden törmäystehokkuuteen ja selkeytysvaiheen laskeutumiskäyttäytymiseen, sillä isommat partikkelit laskeutuvat helpommin. (Na *et al.* 2021) Myös Xia *et al.* 2020 tutkimuksessa PS-mikromuovipartikkelit saatiin poistettua tehokkaasti $AlCl_3$ -koagulantilla synteettisestä vesinäytteestä (Taulukko 6).

Taulukko 6. Mikromuovien poistotestaukset JAR-laitteistolla käyttäen kemiallista saostusta (koagulaatio-flokkulointi ja selkeytys).

Reagenssit	Poisto-%	MP koko (μm)	MP muoto	Detektointi	Viite
$FeCl_3$	PE 13,3	<500	.	Mikroskooppi + SSD-kamera	Ma <i>et al.</i> 2019a
$FeCl_3$ + PAM	PE 90,9				
$AlCl_3$	PE 25,8	<500	-	Mikroskooppi + SSD-kamera	Ma <i>et al.</i> 2019b
$AlCl_3$ + PAM	PE 61,9				
$FeCl_3$	PS 62, PE 17	<500	jauhettu	Punnitus, FTIR, SEM	Zhou <i>et al.</i> 2021
PAC	PS 75, PE 30				
$FeCl_3$	PS 99,4	1 ja 6,3	helmi	Virtaussytometria	Rajala <i>et al.</i> 2020
PAC	PS 98,2				
Polyamiini	PS 65				
$AlCl_3$	PS 33,0-41,1	10	helmi	Raman-mikroskooppi	Na <i>et al.</i> 2021
	PS 77,4-95,3	20-90			
$AlCl_3$	PS n. 98	1-5	helmi	Fluoresenssimikroskooppi+kamera	Xia <i>et al.</i> 2020
Al-suola	PE 70,7	10-100	helmi, pitkulainen	Nile Red-värjäys + fluoresenssimikroskooppi+kamera	Shahi <i>et al.</i> 2020
Al-suola + polyamiini-hiekka	PE 92,7				
$Al_2(SO_4)_3$	PS-COOH 80,5-97,7	3-90	helmi	Fluoresenssimikroskooppi	Xue <i>et al.</i> 2021
$Al_2(SO_4)_3$ /PAC + PAM + silikahiekka	PES 99, PE 82, PS 84	10-150	helmi, kuitu	Mikroskooppi, FTIR	Lapointe <i>et al.</i> 2020
PAC	PET -	<100,	fragmentti	SEM, FTIR, XPS	Zhang <i>et al.</i> 2021b
PAC + PAM	PET 91,5	100-500			
PAC + SA	PET 73,4				
PAC + ASA	PET 77,6				

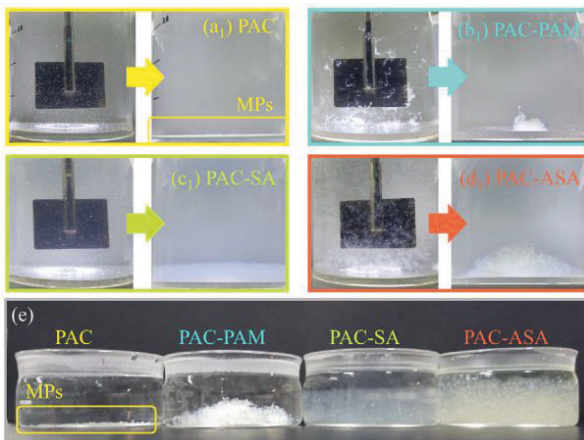
Konventionaalinen alumiinikoagulaatio on yhdistetty käsittelyyn kationisella polyamiinilla päällystetyllä hiekalla. Menetelmää käytettiin PE-mikromuovipartikkelien poistamiseen synteettisistä vesinäytteistä. Koagulanttina käytettyä alumiinisulfaattia (*"Alum"*) ja flokkulanttia ei julkaisussa kerrottu. Perinteinen alumiinikoagulaatio poisti 70,7 % ja yhdistettynä hiekkäkäsittelyyn peräti 92,7% PE-partikkeleista (Taulukko 6). Koon lisäksi myös mikromuovipartikkelien muodon ja pinnan karheuden havaittiin vaikuttavan poistotehokkuuteen: pitkulaisen muotoiset partikkelit saatiin poistettua tehokkaammin kuin pyöreät, ja pinnaltaan karheat paremmin kuin sileät. (Shahi *et al.* 2020)

Karboksyloitujen PS-mikromuovipartikkeleiden (PS-COOH) poistoa alumiinisulfaattikoagulantilla on tutkittu spiiakatuista joki- ja järvesinäytteistä, joita molempia käytetään raakavetenä juomavedenkäsittelylaitoksella. Poistotehokkuus vaihteli jonkin verran raakaveden lähteen ja mikromuovien partikkelikoon mukaan ja paras tulos saavutettiin pienimmillä ($\leq 25 \mu m$) partikkeleilla (Taulukko 6). (Xue *et al.* 2021)

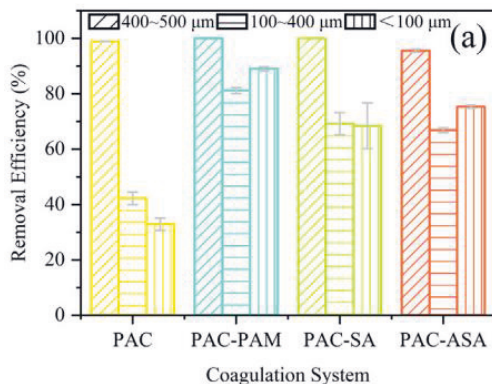
Lapointe *et al.* 2020 tutkivat alumiinisulfaatin (Kemira ALS) ja PAC:n (Kemira PAX XL1900) käyttöä PE- ja PS-helmien ja PES-kuitujen poistamiseen spiiakatuista pintavedestä (Pont-Viau) koagulaatio-flokkuloinnilla käyttäen JAR-laitteistoa (Taulukko 6). Flokkulanttina käytettiin PAM:ia

ja lisäksi painajana silikahiekkaa. Lisäksi he tutkivat mikromuovipartikkeleiden pinnan kuluttamisen vaikutusta poistotehokkuuteen. Tutkimuksessa havaittiin, että kationisen PAM flokkulantin lisääminen paransi huomattavasti mikromuovien poistoa verrattuna pelkän alumiinikoagulantin käyttöön. Kuluttamattomilla muovipartikkeleilla ei havaittu merkittävää eroa poistotehokkuudessa kahden Al-koagulantin välillä. Pinnan kuluminen nosti PE:n tapauksessa poistotehokkuuden 82%:sta 99%:iin. (Lapointe *et al.* 2020)

Erialaisten flokkulanttien vaikutusta PAC-koaguloinnissa PET-mikromuovien poistossa ovat tutkineet Zhang *et al.* 2021b (Taulukko 6). Flokkulantteina kokeiltiin PAM:n lisäksi natriumalginaattia (SA) ja aktivoitua natriumsilikaattia (ASA) (Kuva 8) Tulosten perusteella PAC-koagulantti poisti tehokkaasti suurimmat PET-partikkelit, mutta flokkulanttien lisääminen paransi pienempien PET-partikkelien poistotehokkuutta (Kuva 9).



Kuva 8. Koaguloituminen a) PAC, b) PAC + PAM, c) PAC + SA, d) PAC + ASA, e) MP-flokkien lasketuminen eri koagulaatio-flokkulanttisysteemeissä (Zhang *et al.* 2021b).

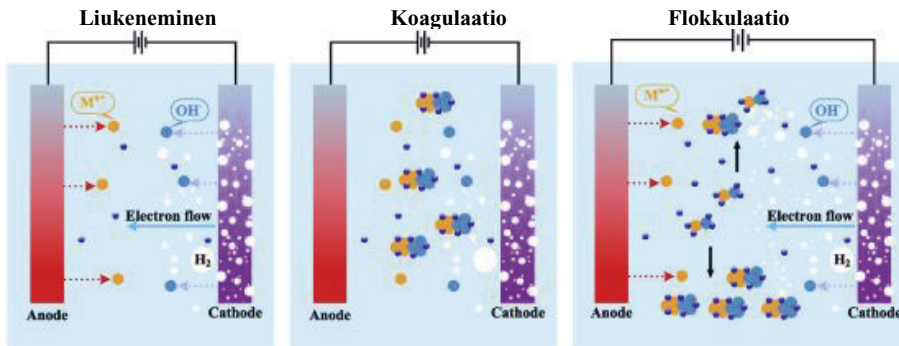


Kuva 9. Koagulantti-flokkulanttisysteemin vaikutus eri kokoisten PET-mikromuovi-partikkeleiden poistotehokkuuteen (Zhang *et al.* 2021b).

3.3. Elektrokoagulaatio

Elektrokoagulaatiota eli sähkökemiallista saostusta käytetään monissa jätevedenkäsittelylaitoksissa ja todennäköisesti menetelmä soveltuisi myös talousveden käsittelyyn. Elektrokoagulaatioissa koagulantteja tuotetaan sähköisesti metallielektrodien avulla. Tekniikassa ei käytetä kemikaaleja tai mikrobeja kuten kemiallisessa koagulaatioissa tai aktiivilieteprosesseissa. Tapahtuvan elektrolyytin reaktion ansiosta ei tarvita hapetinta tai pelkistintä ja ympäristöön ei tule päästöjä, joten menetelmä on ympäristöystävällinen. Elektrokoagulaatio on monimutkainen prosessi, jossa kationeita tuotetaan anodilla sähköviran avulla. Ionien generoinnissa ja ”hiutaleiden” muodostumisessa on kolme perättäistä vaihetta: liukeneminen, koagulaatio ja flokkulaatio (Kuva 10). (Shen *et al.* 2020)

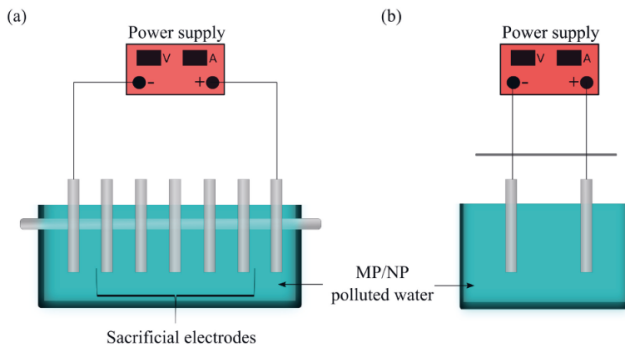
Elektrokoagulaatio perustuu alumiinista tai raudasta valmistetun anodimateriaalin hapettumiseen sähkökemiallisesti ja liukenemiseen veteen tai jäteveteen. Liuennet alumiini- tai rautaionit (Fe^{3+} ja Al^{3+}) hydrolysoituvat lähes välittömästi polymeeriksi alumiini- tai rautahydroksideiksi, jotka toimivat koagulantteina suspensoituneille epäpuhtauksille ja partikkeleille mm. mikromuoveille. Muodostuneet koaguloituneet mikroflokkit kulkeutuvat kohti anodia törmäillen toisiinsa ja kerääntyen suuremmiksi flokeiksi. (Mollah *et al.* 2004) Lopuksi flokit poistuvat liuoksesta joko sedimentoitumalla pohjalle tai nousevat pinnalle katodille samanaikaisesti muodostuvien mikroskooppisten vetykuplien mukana. (Badola *et al.* 2022)



Kuva 10. Elektrokoagulaation vaiheet (Shen *et al.* 2020).

PE-mikromuovihelmien (300-350 μm) poistoa synteettisestä jätevedestä elektrokoagulaatiolla on tutkittu laboratorio-olosuhteissa käyttäen elektrokoagulaatioreaktoria (Kuva 11a). Reaktorissa anodimateriaalina oli alumiini ja reaktorin alla oleva magneettisekoitin oli kuumennettava. Tulosten perusteella PE-partikkelit saatiin poistettua tehokkaasti (>90%) ja optimiolosuhteissa jopa 99.2 %:sti (Taulukko 7). (Perren *et al.* 2018)

Useimmissa tutkimuksissa on käytetty yksinkertaisempaa elektrokoagulaatiolaitteistoa (Kuva 11b). Elkhatib *et al.* 2021 tutkivat PES-kuitujen poistoa synteettisestä jätevedestä elektrokoagulaatiolla ja vähintään 99% kuiduista saatiin poistettua. Myös mikromuovipartikkeleiden poistoa jätevedenkäsittelylaitoksen effluentista tutkittiin ja tällöin kokonaispoistotehokkuudeksi saatiin 94% (Taulukko 7).



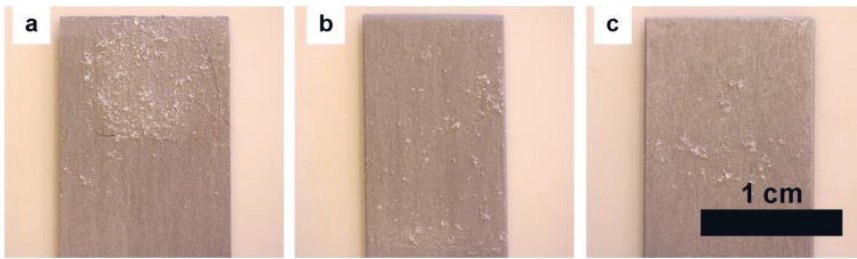
Kuva 11. a) Elektrokoagulaatioreaktorin rakenne, b) yksinkertaisempi koasetelma. (Hanif *et al.* 2022)

Eri elektrodimateriaalien vaikutusta mikromuovien poistotehokkuuteen on myös tutkittu. Akarsu *et al.* 2021 tutkivat sekä Al että Fe-elektrodien käyttöä PE ja PVC mikromuovipartikkeleiden poistossa synteettisestä jätevedestä. Tutkimuksessa elektrodimateriaalien välillä ei havaittu eroa: molemmilla saatiin mikromuovien poistotehokkuudeksi 100%. Shen *et al.* v. 2022 tutkimuksessa Al-elektrodit soveltuivat hieman Fe-elektrodeja paremmin mikromuovien poistoon synteettisestä jätevedestä, mutta molemmilla poistotehokkuus oli kuitenkin hyvä. Tutkimuksessa oli mukana granulan muotoisia PE- ja PMMA-mikromuovipartikkeleita ja kuitumaisia PP- ja CA-partikkeleita ja tulosten perusteella kuitumaiset mikromuovipartikkelit olivat helpompi poistaa kuin granulan muotoiset (Taulukko 7).

Taulukko 7. Mikromuovien poisto elektrokoagulaatiolla.

MP-tyyppi	MP koko (µm)	MP muoto	Poisto-%	Matriisi	Detektointi	Viite
PE	300- 355	helmi	90-100	Synt. jätevesi	Laskemalla suodattimelta	Perren <i>et al.</i> 2018
PES	25-1500	kuitu	99	Synt. jätevesi	Turbidimetri	Elkhatib <i>et al.</i> 2021
PE, PP, PVC	ei tietoa	kuitu, helmi, fragmentti	96,5	Jätevesi-effluentti	Raman kuvantava mikroskooppi	Elkhatib <i>et al.</i> 2021
PE, PVC	150, 250	-	100	Synt. jätevesi	Miroskooppi+kamera	Akarsu <i>et al.</i> 2021
PE	286,7	granula	93,2	Synt. jätevesi	SEM	Shen <i>et al.</i> 2022
PMMA	6,3	granula	91,7			
PP	1000-2000	kuitu	98,4			
CA	1000-2000	kuitu	98,2			
PP	262±4	-	>99	Synt. näyte	Mikroskopointi	Rius-Ayra <i>et al.</i> 2021

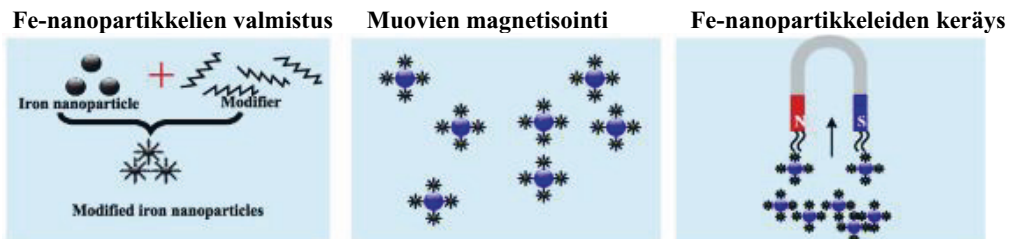
Sähkökemiallisessa saostuksessa voidaan käyttää konventionaalisten metallielektrodien sijasta erikismateriaaleja. Alumiini elektrodi saadaan muutettua superhydrofobiseksi yhdistämällä anodisaatioon lauriinihapposaostus. Synteettisen vesinäytteen PP-mikromuovipartikkelit siirrettiin ensin orgaaniseen faasiin trikloorietyleenillä. Superhydrofobista alumiinianodia siirrettiin liuoksessa trikloorietyleenipisaroihin kohti (12 sekuntia) ja tämä toistettiin vielä kaksi kertaa (uudella anodilla) (Kuva 12), kunnes lähes kaikki (>99 %) mikromuovipartikkelit olivat adsorboituneet anodin pinnalle. (Rius-Ayra *et al.* 2021)



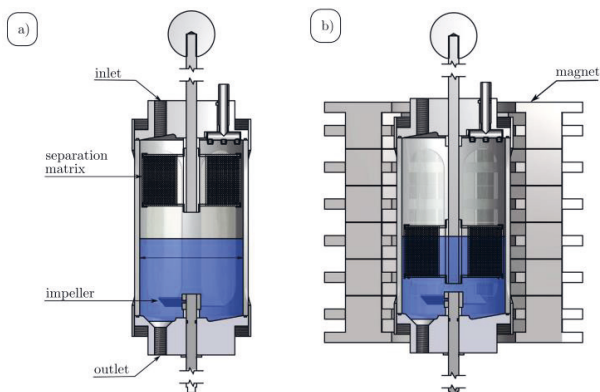
Kuva 12. Mikromuovien poisto superhydrofobisella Al-anodilla. Al-anodit a) ensimmäisen (12 s) b) toisen (7 s) ja c) kolmannen (3 s) kerran jälkeen. (Rius-Ayra *et al.* 2021)

3.4. Magneettinen uutto

Magneettinen uutto on erotustekniikka, jossa käytetään magneettisia ”siemeniä”, happoa ja ulkoista magneettikenttää siementen erottamiseen. Fe-nanopartikkelit soveltuvat magneettisiksi siemeniksi ferromagneettisten ominaisuuksiensa vuoksi ja koska ne ovat hinnaltaan edullisia ja niillä on suuri spesifinen pinta-ala. Magneettisessa uutossa voidaan erottaa kolme eri vaihetta: Fe-nanopartikkeleiden valmistus, mikromuovien magnetisointi ja mikromuovi-Fe-nanopartikkeleiden keräys. (Kuva 13). (Shen *et al.* 2020) Magneettista uuttoa Fe-nanopartikkeleilla on mahdollista käyttää mikromuovien poistoon myös suodatusratkaisuisissa (Kuva 14, Taulukko 8) (Rhein *et al.* 2019).



Kuva 13. Magneettisen uuttoa periaate (Shen *et al.* 2020)



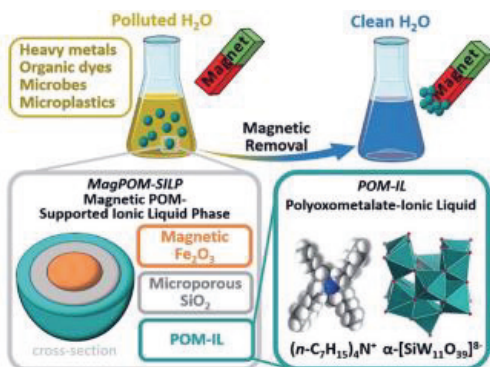
Kuva 14. Magneettinen uutto suodatuslaitteistolla: a) agglomeraatiovaihe, erotusvaihe (Rhein *et al.* 2019).

Fe-nanopartikkelit voidaan päällystää heksadekyylimetoksisilaanilla, jolloin ne saadaan hydrofobisiksi. Kokeissa oli mukana eri muovilaatuja ja erikokoisia partikkeleita (Taulukko 8). Mikromuovi-Fe-nanopartikkelit kerätiin talteen neodyymimagneetin avulla. Synteettisestä merivedestä saatiin pienistä mikromuovipartikkeleista (<20 µm) poistettua 92% ja suurista (>1 mm) 93%. Keskikokoisista mikromuovipartikkeleista (200 µm – 1 mm) saatiin poistettua synteettisestä makeavedestä 84% ja spiiikatusta pohjasedimentistä 78%. Tulosten perusteella magneettinen uutto poistaa parhaiten pieniä mikromuovipartikkeleita. Sedimenteillä poistotehokkuus oli pienempi, koska maaperän partikkelit estävät Fe-nanopartikkeleita saavuttamasta mikromuoveja. Lisäksi, jos sedimentissä on läsnä lipofiilisiä yhdisteitä tai eliöstöä, nanopartikkeleiden epäspesifinen sitoutuminen huonontaa huomattavasti poistoa. Sen vuoksi magneettinen uutto soveltuu paremmin juomaveden puhdistamiseen. (Grbic *et al.* 2019)

Taulukko 8. Mikromuovien poisto magneettisella uutolla.

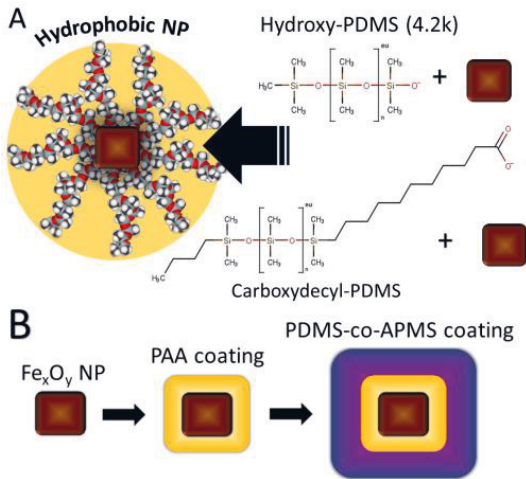
MP-tyyppi	MP koko (µm)	MP muoto	Poisto-%	Matriisi	Detektointi	Viite
PVC, PMMA	2,1, 6,0	-	95	Synt. näyte	SEM	Rhein <i>et al.</i> 2019
PE, PET, PS, PU, PVC, PP	10-20 >1000	helmi	92 93	Synt. merivesi	Mikroskopiointi	Grbic <i>et al.</i> 2019
PE, PS, PU, PVC, PP	200-1000	helmi	84	Synt. makeavesi		
PE, PS, PU, PVC, PP	200-1000	helmi	78	Spiiikattu pohjasedimentti		
PS	1, 10	helmi	>90	Synt. näyte	SEM, EDX	Misra <i>et al.</i> 2020
PS	1-5000	-	100	Synt. näyte	TEM, FTIR, UV-Vis-spektrofotometri	Martin <i>et al.</i> 2022
PS	40 ja 100	helmi	70	Synt. näyte	Mikroskopiointi	Sun <i>et al.</i> 2020b
PE, PET, PA	48	-	100	Synt.näyte	Spektrofotometri, FTIR	Tang <i>et al.</i> 2021a

Fe-nanopartikkelit on myös päällystetty sooli-geeli-menetelmällä ensin kerroksella mikrohuokoista piioksidia ja seuraavaksi veteen liukenemattomalla polyoksimetalaatti-ioniliuoskerroksella (POM-IL) (Kuva 15). POM on polyatominen ioni, tavallisimmin anioni, joka koostuu kolmesta tai useammasta siirtymämetallioksaanionista kiinnittyneinä toisiinsa jaettujen happiatomien kautta 3-ulotteiseksi verkkorakenteeksi. Mikromuovipartikkelit adsorboituvat ioniliuoksen pintaan ja magneettiset partikkelit kerätään talteen magneetin avulla. Tällä menetelmällä saatiin poistettua 90% pienistä PS-mikromuovipartikkeleista (Taulukko 8). (Misra *et al.* 2020)



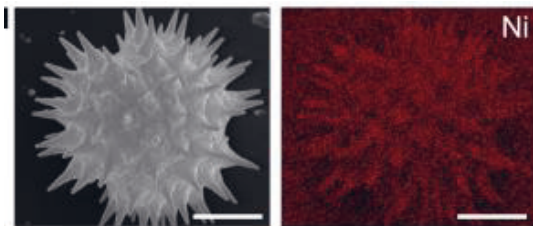
Kuva 15. Mikrohuukoisella piioksidilla ja POM-ioniliuoksella päällystetyt magneettiset Fe-nanopartikkelit epäpuhtauksien poistossa (Misra *et al.* 2020).

Martin et al. 2022 valmistivat rautaoksidinanopartikkeleita ja modifioivat niiden pintaa eri tavoilla (Kuva 16). Modifioidut Fe_xO_y -nanopartikkelit poistivat tehokkaasti PS-mikromuovipartikkelit liuoksesta (Taulukko 8). (Martin *et al.* 2022)



Kuva 16. Rautananopartikkeleiden pinnan modifioiminen. PDMS = polydimetyylisiloksaani, APMS = aminopropyylimetyylisiloksaani (Martin *et al.* 2022).

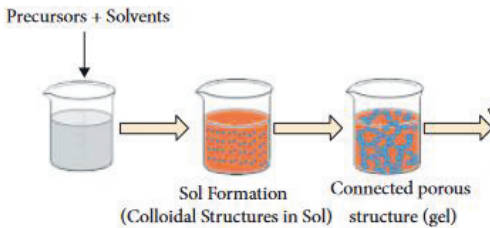
Magneettisia nanopartikkeleita on valmistettu myös muista materiaaleista esim. auringonkukan siitepölyhiukkasista (Kuva 17) käsittelemällä ne fosforihapolla huokoisen rakenteen aikaansaamiseksi ja sitten päällystämällä ne nikkeli-kerroksella. Synteettisestä merivesinäytteestä PE-mikromuovipartikkeleista saatiin poistettua 70% (Taulukko 8). (Sun *et al.* 2020b) Myös magneettisia hiilinanoputkia on käytetty mikromuovien poistamiseen synteettisistä näytteistä. Mikromuovipartikkelit adsorboituvat magneettisiin hiilinanoputkiin, jotka sitten poistetaan liuoksesta magneetin avulla. Kaikki mikromuovit saatiin poistettua kvantitatiivisesti (Taulukko 8). (Tang *et al.* 2021a)



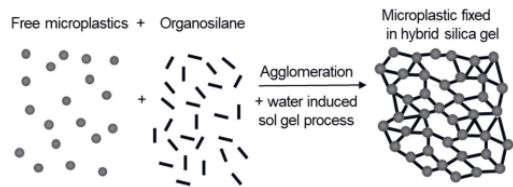
Kuva 17. Nikkelikerroksella päällystetty auringonkukan siitepölypartikkeli (SEM) (Sun *et al.* 2020b).

3.5. Sooli-geeli-menetelmät

Sooli-geeli-menetelmässä voidaan erottaa kolme vaihetta: homogeenisen liuoksen valmistaminen, soolin muodostuminen ja geelin muodostuminen (Kuva 18). Homogeeninen liuos valmistetaan prekursorista ja sopivista liuottimista. Tyypillisiä prekursoreita ovat metallialkoksidit $[M(OR)_3]$. Kolloidisen soolin muodostuminen on seurausta hydrolyysi- ja polykondensaatioreaktioista. Lopuksi tapahtuu geelityminen hydrogeeliksi monomeerien muodostaessa verkkomaisia polymeerirakenteita. (Bokov *et al.* 2021) Sooli-geeli-menetelmää voidaan käyttää mikromuovien poistoon (Kuva 19).

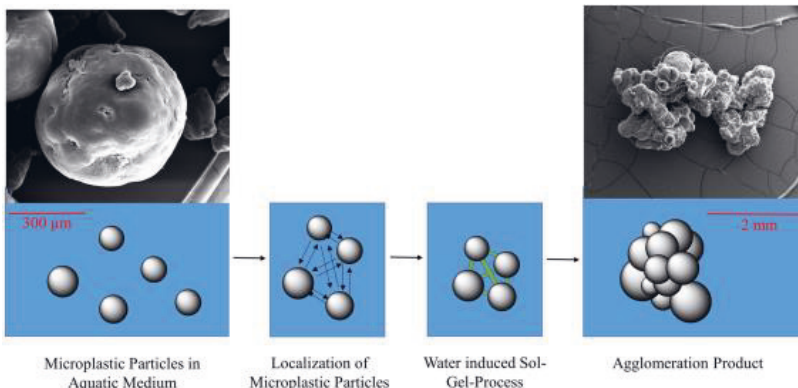


Kuva 18. Sooli-geeli-prosessin vaiheet (Bokov *et al.* 2021).



Kuva 19. Mikromuovien kerääminen organosilaaneilla (Sturm *et al.* 2021).

Si-hydrogeelin soveltuvuutta mikromuovien poistoon on pohtinut Herbort *et al.* vuonna 2017 ilmestyneessä julkaisussaan Seuraavana vuonna tutkijat (Herbort *et al.* 2018a) julkaisivat kehittämänsä sovelluksen, jossa erittäin suurimolekyylipainoisten PE-mikromuovien poistoon synteettisistä vesinäytteistä käytettiin erilaisia metoksi- ja etoksisilylisilaaneja prekursoreina. Sovelluksessa käytetään hyväksi sooli-geeli-prosessia indusoimaan agglomeraatioreaktiota, joiden tuloksena mikromuovipartikkelit kerääntyvät isommiksi agglomeraateiksi (Kuva 20). Isommat agglomeraatit on helpompi erottaa jätevedestä, koska ne kelluvat pinnalla. Myös suodatusmenetelmiä, kuten hiekkasuodatusta, voidaan käyttää erotukseen. Si-hydrogeelin rakenteesta riippuen PE-partikkelien poistotehokkuus vaihteli >70 %:sta > 95 %:iin (Taulukko 9). Herbort *et al.* 2018b tutkivat myös alkyylitriklorosilaanikursoreita PE- ja PP-mikromuovien poistoon vesiliuoksesta ja havaitsivat, että alkyyliryhmä vaikuttaa reaktionopeuteen ja agglomeraatioon ja sopivin hiiliketjun pituus oli 3-5. Mikromuovien poistotehokkuutta ei mainittu.

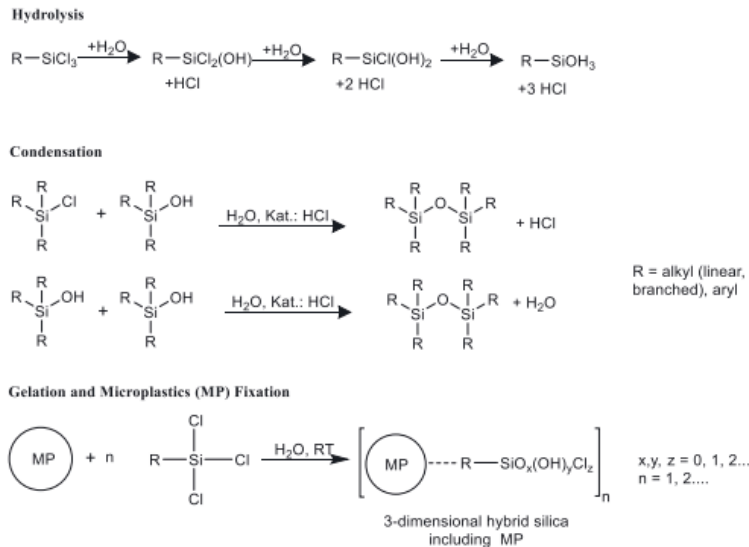


Kuva 20. Mikromuovien kerääminen sooli-geeli-menetelmällä (Herbort *et al.* 2018a)

Taulukko 9. Sooli-geelimenetelmät mikromuovien poistossa.

MP-tyyppi	MP koko (µm)	Poisto-%	Detektointi	Viite
PE	100	70-95	FTIR	Herbort <i>et al.</i> 2018a
PE, PE	50-400	-	ESEM, FTIR	Herbort <i>et al.</i> 2018b
PE, PP	1-1000	>95	Punnitseminen, FTIR	Sturm <i>et al.</i> 2020
PE/PP	318±258	98,3	Punnitseminen, FTIR	Sturm <i>et al.</i> 2021
PA	357±60	93,5		
PES	54±87	76,7		
PVC	110±25	80,7		

Suuraketjuisten ja haaroittuneiden alkyylitrikloorisilaanien käyttämisestä prekursorina sooli-geelimenetelmässä on tutkittu. Kuvassa 20 on esitetty alkyylitrokloorisilaanin hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot ja mikromuovien keräys geelytymisvaiheessa (Sturm *et al.* 2020). Organosilaanien kolme reaktiivista ryhmää muodostavat kiinteä hybridisilikageelin, johon vesi indusoi mikromuovien siirtymistä. Organosilaanien orgaaninen ryhmän ja mikromuovipartikkelien pinnan välillä on vuorovaikutuksia, joiden vaikutuksesta organosilaanit kiinnittyvät mikromuovipartikkeleihin (Kuva 19) ja keräävät ne agglomeraatteihin. (Sturm *et al.* 2021)

**Kuva 20.** Alkyylitrikloorisilaanien hydrolyysi- ja kondensaatioreaktiot vedessä ja mikromuovien keräys geelytymisvaiheessa. (Sturm *et al.* 2020)

Jäteveden PE- ja PP-mikromuovipertikkelit saatiin kerättyä tehokkaasti (Taulukko 9). Käytetystä alkyylitrikloorisilaaniprekursorista riippuen poistotehokkuus PE:lle vaihteli 13,3-99,1% ja PP:lle 7,0-99,0%. Kokeissa hiiliketjun pituus vaihteli 1-18 hiileen ja tulosten perusteella sopivimmaksi hiiliketjun pituudeksi varmistui 2-3 (Sturm *et al.* 2020). Eri muovityyppien ja eri organosilaanien osalta havaittiin, että niillä on suuri vaikutus poistotehokkuuteen ja PE/PP-seokselle toimi parhaiten Iso-oktyylitrikloorisilaani (Taulukko 9), PA:lle ja PES:lle kaupallinen organosilaaniseos (Wasser 3.0 PE-X, abcr GmbH, Germany) ja PVC:lle (3-klooripropyli)trikloorisilaani (Sturm *et al.* 2021).

3.6. Suodatus- ja sorptiomenetelmät

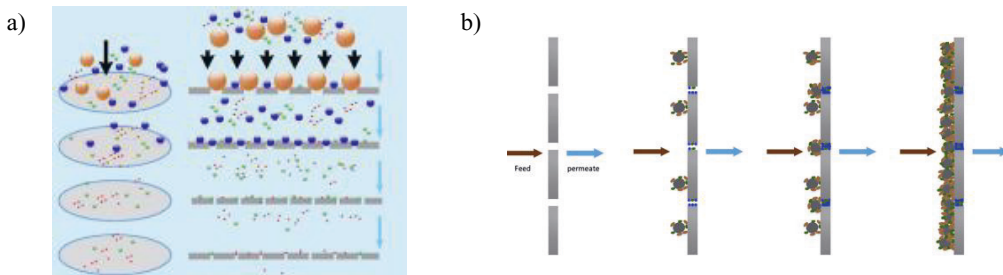
3.6.1 Kiekko- ja membraanisuodatus

Kiekkosuodattimia käytetään mikromuovien poistamiseen vesistä ja jätevesistä. Kiekkosuodatuksen tehokkuutta on tutkinut mm. Simon et al. 2019 kiekkosuodattimella, jossa oli 13 polyesteriekikkaa (huokoskoko 18 µm). Jätevesieffluentista kiekkosuodatin poisti 89,7% >10 µm:n suuruisista mikromuovipartikkeleista ja massan perusteella 75,6% (Taulukko 10). Jäteveden partikkelit kertyivät suodattimella ja muodostivat sen pinnalle lieterkerroksen. Suuret mikromuovipartikkelit aiheuttivat tehokkuuden laskua tukkimalla suodattimen huokokset. Vastaavassa aiemmin julkaistussa tutkimuksessa (Talvitie *et al.* 2017) kiekkosuodattimen tehokkuus vaihteli 40,0-98,5%.

Taulukko 10. Kiekko- ja membraanisuodatusmenetelmiä mikromuovien poistossa.

Menetelmä	MP tyyppi	Koko (µm)	Poisto-%	Matriisi	Detektointi	Viite
Kiekko-suodatin	PE, PES, PVC, PS, muut	4-410	89,7	Jätevesi effluentti	FTIR	Simon <i>et al.</i> 2019
PSU-membraani	PS	1-3 7-10	84-94 >99	Synt. näyte	TOC-analysaattori	Gobal <i>et al.</i> 2007
CA-membraani	PS	2-5	99,8	Synt. näyte	SEM, UV-Vis-NIR	Zhou <i>et al.</i> 2016
PAN- membraani		1-3	>99,9	Synt. näyte	SEM,	Aslan <i>et al.</i> 2016
PVDF-membraani			>99,9		sameusmittaus	
PDF-membraani	PE	<500	100	Synt. näyte	Mikroskooppi + SSD-kamera	Ma <i>et al.</i> 2019a
Membraani (CA, PC, PTFE)	PS, PA	20-300	94	Synt. näyte	Massan perusteella	Pizzichetti <i>et al.</i> 2021

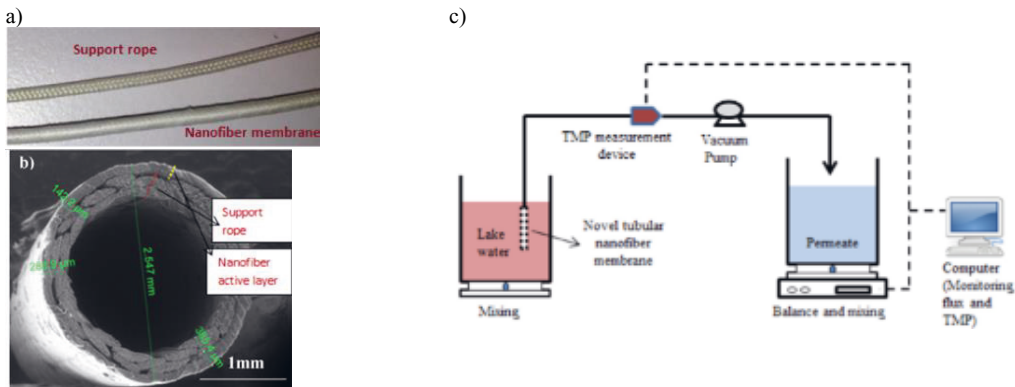
Membraanisuodatustekniikassa membraani toimii mikromuoveille fyysisenä esteenä (Kuva 22a). Mikromuovien partikkelikoot ovat samaa suurusluokkaa kuin membraanien huokoskoko, joten mikromuovien poisto on tehokasta. Membraanin koon perusteella membraanierotustekniikat voidaan jaotella ultrasuodatuksen, nanosuodatuksen ja käänteisosmoosiin. Membraanisuodatus voisi olla hyvä tekniikka pienempien (<100 µm) mikro- ja nanomuovipartikkeleiden poistoon jäteveden puhdistuksen tertiäarisessä vaiheessa. (Poerio *et al.* 2019, Shen *et al.* 2020, Adewuyi *et al.* 2021) Poistotehokkuuteen vaikuttavia asioita ovat membraanin materiaali, huokoskoko, paksuus ja pintaominaisuudet sekä puhdistettavan veden tai jäteveden ja poistettavien partikkeleiden ominaisuudet. Suurimpana ongelmana on membraanien tukkeutuminen (Kuva 22b) partikkeleiden keräytyessä membraanin pinnalle. (Poerio *et al.* 2019)



Kuva 22. a) Membraanisuodatuksen periaate (Shen *et al.* 2020), **b)** membraanin tukkeutuminen (Dey *et al.* 2021).

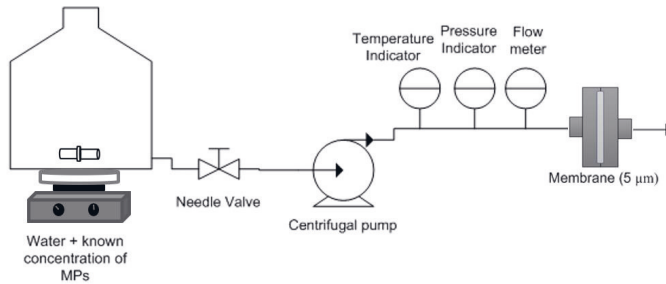
Sähkökehräyksellä valmistettujen membraanisudattimien soveltuvuutta nanomuovien poistoon on tutkittu (Gobal *et al.* 2007, Zhou *et al.* 2016, Aslan *et al.* 2016). Polysulfonikuitunanomembraanikiekkosuodattimien (PSU) nanopartikkeleiden poistotehokkuutta tutkittiin erikokoisilla (0,1-10 μm) PS-partikkeleilla. PSU-membraanikiekkon paksuus oli 137 μm ja huokoskoko vaihteli 1,2-4,6 μm . Suurimmat (7-10 μm) PS-partikkelit saatiin poistettua >99 %:sti (Taulukko 10). Pienemmillä partikkeleilla poistotehokkuus laski hieman (84-94 %). Membraanin tukkeutumista havaittiin 1-2 μm PS-partikkeleilla. (Gobel *et al.* 2007) Selluloosa-asettaattikuiduista (CA) sähkökehräyksellä valmistetulla ultraohuella kiekkosuodattimella saatiin poistettua suuremmista (2-5 μm) PS-partikkeleista 99,8 %:ia (Taulukko 10). Poistotehokkuus laski tätä pienemmillä muovipartikkeleilla: 0,5 μm 76,8 % ja 0,1 μm 11,8 %. (Zhou *et al.* 2016)

Sähkökehräyksellä on myös valmistettu onttoja, putkimaisia PAN-kuitumembraanisudattimia, joissa sisäisenä tukikuituna toimi PES-kuitu (Kuva 23). Keskimääräinen huokoskoko oli 0,3-0,4 μm . Valmistettu suodatinta verrattiin vastaavanlaiseseen kaupalliseen PVDF:llä päällystettyyn membraanisudattimen kykyä poistaa partikkeleita tutkittiin eri kokoisilla (0,1-3 μm) PS-partikkeleilla. Molemmilla suodattimilla suurimmat (1-3 μm) PS-partikkelit saatiin poistettua >99,9 %:sti (Taulukko 10). Pienemmillä partikkeleilla poistotehokkuus laski hieman. (Aslan *et al.* 2016)



Kuva 23. a) Membraanisudattimen ontto tukikuitu ja PAN-päällystetty kuitu, b) PAN-membraanikuidun poikkileikkaus, c) kaavakuva suodatuslaitteistosta (Aslan *et al.* 2016).

Ultrasuodatusta on käytetty PE-fragmenttipartikkeleiden poistossa synteettisestä juomavesinäytteestä koagulaatio-flokkuloinnin jälkeen. Membraanimateriaalina oli PVDF ja sen huokoskoko oli 30 nm. PE-partikkelit saatiin poistettua täydellisesti (Taulukko 10) (Ma *et al.* 2019a). Pizzichetti *et al.* 2021 tutkivat PS- ja PA-mikromuovipartikkelien poistoa eri materiaaleista valmistetuilla membraaneilla (Kuva 24). Membraanimateriaalit olivat CA, PC ja PTFE ja niiden nimellinen huokoskoko oli 5 μm . Poistotehokkuus PS- ja PA-partikkeleille oli 94 % painon mukaan laskettuna. Mikromuovipartikkelien koko oli 20-300 μm , joten poistotehokkuuden olisi oletettavasti ollut parempi, mutta todennäköisesti ne joko tunkeutuivat membraanin lävitse (membraanin kuluminen) tai/ja suodatuksessa käytetty paine (1-1,6 bar) sai osan mikromuovipartikkeleista hajoamaan pienemmiksi fragmenteiksi.



Kuva 24. Membraanisudatuslaitteisto mikromuovien poistokokeissa (Pizzichetti *et al.* 2021).

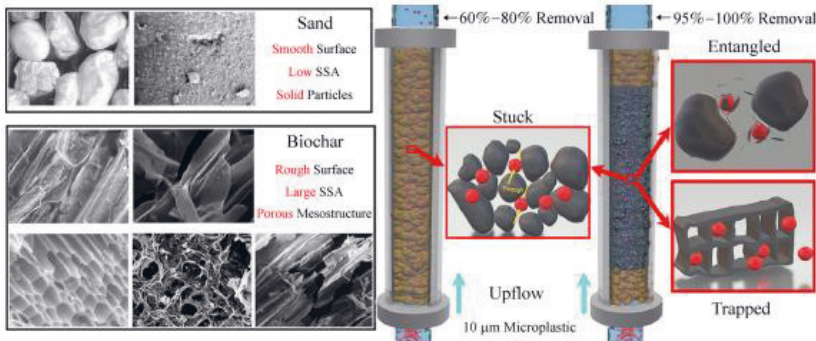
3.6.2 Hiekka-, biohiili- ja aktiivihiilisuodatus

Hiekkasuodatuksella tarkoitetaan prosessia, jossa kiinteät partikkelit poistetaan johtamalla vesi huokoisen hiekkapatjan läpi. Hiekkapartikkelit muodostavat fyysisen esteen, jolloin suurikokoiset mikromuovipartikkelit ($>20 \mu\text{m}$) eivät pääse etenemään, vaan pidättyvät suodatinpatjaan. (Badola *et al.* 2022) Hiekkasuodatusta käytetään monissa jätevedenpuhdistamotarkoituksissa. Hiekkasuodatuksen kokonaispoistotehokkuus mikromuoveille jätevedestä oli 75,4 % (Taulukko 11) ja fragmenteille se oli korkeampi (95,5 %) kuin kuiduille (53,8%). (Bayo *et al.* 2020)

Taulukko 11. Hiekka-, biohiili-, aktiivihiilisuodattimet mikromuovien poistossa.

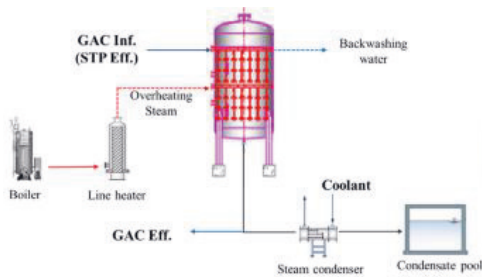
Mene- telmä	MP-tyyppi	Koko (μm)	Muoto	Poisto- %	Matriisi	Detektointi	Viite
Hiekka	PES, PE, PAA, PVC, PS, PP, muut	<1000, 1-5 mm	helmi, kuitu, fragmentti, filmi	75,5	Jätevesi	Mikroskopointi + kamera, FTIR	Bayo <i>et al.</i> 2020
Kvartsi- hiekk	PS	10-90	helmi	83,4-100	Synt. näyte	Raman	Na <i>et al.</i> 2021
Silika- hiekk	PS	10	helmi	60-80	Synt. näyte	Sytometria, SEM	Wang <i>et al.</i> 2020b
Biohiili	PS	10	helmi	>95	Synt. näyte	Sytometria, SEM	Wang <i>et al.</i> 2020b
Biohiili	PE PE PES	10, 2-3 mm	helmi, fragmentti, kuidut	PE 100 Fleece n. 100	Synt. näyte	Visuaalinen mikrosko-pointi	Siipola <i>et al.</i> 2020
Hiekka/ antrsiitti	PE, PP, PU, PVC, PET, PES, PBT, PAN	ei tietoa	fragmentti, kuitu	29-44	Juomevesi effluentti	Raman	Cherniak <i>et al.</i> 2021
GAC	PE, PP, PU, PVC, PET, PES, PBT, PAN	10-125	fragmentti, kuitu	60-80	Juomavesi effluentti	Raman	Cherniak <i>et al.</i> 2021
GAC	PE, PP, PS, PAA, PFTE	20-1000 >1000	ei tietoa	PE 95,8, PP 84,6, PAA 12,5, PFTF 66,7	Jätevesi	FTIR	Kim <i>et al.</i> 2021
Biosuo- datin	PE, PP, PVC, PES, PA, akryyli, epoksi, PU	10-260	ei tietoa	79	Jäteveden effluentti	FTIR	Liu <i>et al.</i> 2020

Kvartsihiekalla (raekoko 0,3-0,45 mm) täytetyllä kolonnilla (pituus 30 cm, halkaisija 3 cm) tutkittiin eri kokoisten PS-mikromuovipartikkeleiden poistoa synteettisestä vesinäytteestä. Suurimmat PS-partikkelit (45 ja 90 μm) saatiin poistettua täydellisesti ja 20 μm partikkeleistakin suurin osa (98,8 %) (Taulukko 11). Sen sijaan pienimmistä PS-partikkeleista (10 μm) 16,6 %:ia pääsi kolonnin läpi. (Na *et al.* 2021) Silikahiekalla ja biohiilellä täytettyjen kolonnien (pituus 10 cm, halkaisija 3 cm) soveltuvuutta vertailtiin synteettisellä PS-vesinäytteellä (Kuva 25). Silikahiekkakolonnilla PS-mikromuovipartikkeleista saatiin poistettua 60-80 %:ia (Taulukko 11). Biohiilisuodatin (7 cm:n kerros biohiiltä kahden hiekkapatsaan välissä) toimi vielä tehokkaammin: sillä saatiin poistettua yli 95 %:ia mikromuovipartikkeleista. Fyysisenä esteenä toimimisen lisäksi mikromuovipartikkeleita jää biohiilen huokosiin ja pintaan, sillä mikromuovien ja biohiilen pinnan funktionalisten ryhmien välillä esiintyy erilaisia vuorovaikutuksia. Kaupalliset biohiilet oli valmistettu hidaspölyrolyysillä maissin korsiasta ja kovapuusta ja olivat rakenteeltaan huokoisia. (Wang *et al.* 2020b). Myös kuusen ja männyn kuoresta valmistettuja biohiiliä on käytetty PE-mikromuovien (helmi, fragmentti) ja fleece-kuitujen (PES) poistoon synteettisestä vesinäytteestä. PE-partikkelit saatiin poistettua kvantitatiivisesti ja myös PES-kuiduista lähes 100%:sti (Taulukko 11). (Siipola *et al.* 2020)

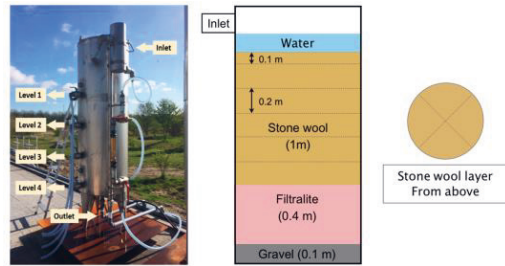


Kuva 25. Hiekka- ja biohiilisuodatuksen vertailu (Badola *et al.* 2022, Wang *et al.* 2020b)

Granulamuodossa olevaa aktiivihiiltä (GAC) käytetään useissa juoma- ja jätevedenkäsittelylaitoksissa yhtenä prosessin osana (Wang *et al.* 2020a, Cherniak *et al.* 2021). Cherniak *et al.* 2021 tutki juomavedenkäsittelylaitoksen koagulaatio-flokkulaation effluenttiliuksen suodattamista pilotmittakaavan laitteistolla, jossa kolonnissa (pituus 1 m) oli joko hiekka/antrasiittia (50/50) tai GAC:ia. Antrasiitti on kovaa kivihiiltä. Pääosa effluentin mikromuoveista oli kuituja ja loppu fragmentteja ja filmejä. Seuravia mikromuoveja tunnistettiin effluentista: PE, PP, PU, PVC, PET, PES, PBT, PAN, akryyli. Hiekka/antrasiittisuodatin poisti mikromuoveista 29-44 %:ia ja GAC-suodatin 60-80 %:ia (Taulukko 11). (Cherniak *et al.* 2021) Myös Kim *et al.* 2021 tutkivat mikromuovien poistoa jätevedestä pilotmittakaavan GAC-laitteistolla (Kuva 26). Mikromuovien kokonaispoistoprosentti oli 92,9 %. Kooltaan suuremmat mikromuovipartikkelit ($\geq 50\mu\text{m}$) GAC poisti tehokkaasti (91,7-97,6 %), sen sijaan pienemmillä partikkeleilla (20-50 μm) tehokkuus laski hieman (84,6 %). (Kim *et al.* 2021)

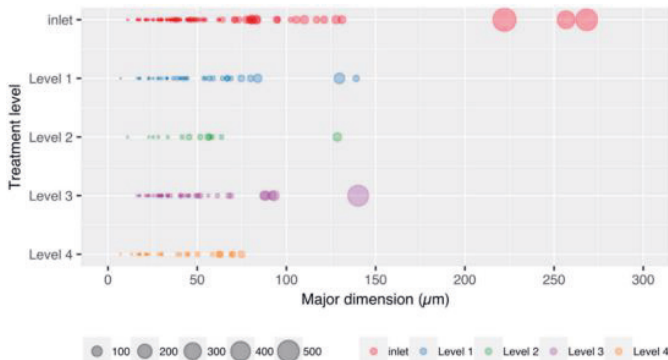


Kuva 26. Pilot-mittakaavan GAC-laitteisto (Kim *et al.* 2021).



Kuva 27. Biosuodatus-pilot-laiteisto (Liu *et al.* 2020).

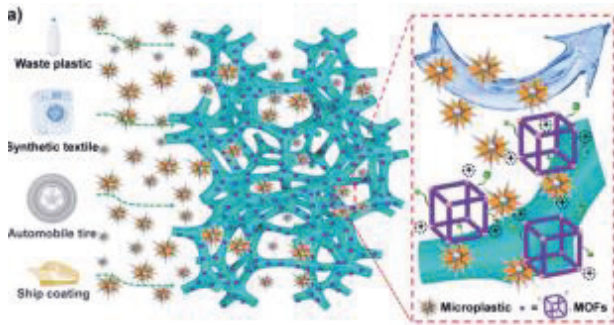
Myös kivivillaa, kevyt- ja graniittisoraa sisältävän biosuodattimen soveltuvuutta mikromuovien poistoon jätevedenkäsittelylaitoksen effluentista on tutkittu pilot-mittakaavan laitteistolla (Kuva 27). Laitteisto oli alun perin suunniteltu lääkeaine- ja hygieniatuotejäämien ja orgaanisten epäpuhtauksien poistoon jätevesieffluentista. Suodattimessa oli 1.1 m kerros kivivillaa kuutena eri kerroksena, joista jokainen kerros oli leikattu neljään osaan ja kerroksia käännetty siten, että leikkauskohdat eivät osuneet päällekkäin. Seuraavaksi oli 0,4 m kerros pyöreää huokoista kevytsoraa (Filtralite) ja 0,1 m kerros graniittisoraa (Gravel). Jätevesieffluentti sisälsi monentyyppisiä mikromuoveja (Taulukko 11), joista yleisimmät olivat PE, PP ja PES. Isoimmat ja painavimmat mikromuovipartikkelit pidättäytyivät tehokkaimmin suodattimeen (Kuva 28). Mikromuovien kokonaispoistotehokkuus oli 79 % massan ja 89 % partikkeleiden lukumäärän perusteella laskettuna. (Liu *et al.* 2020)



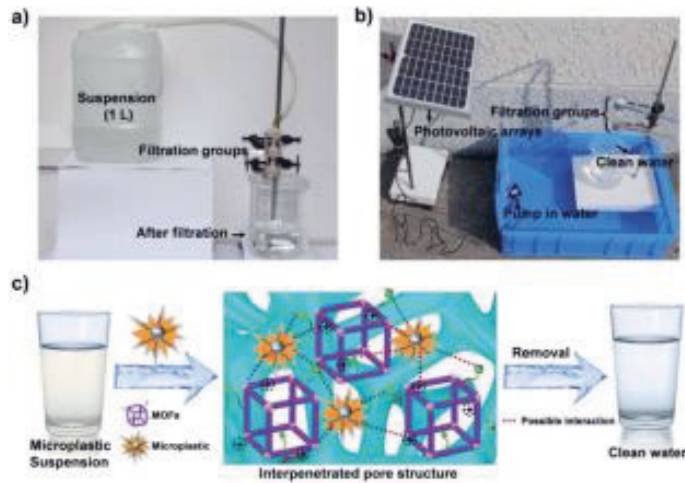
Kuva 28. Mikromuovipartikkeleiden koot biohiilisuodattimen eri tasoilla. (Liu *et al.* 2020)

3.6.3 Vaahtomaiset adsorbenttimateriaalit

Suodatinmateriaalina on käytetty huokoisia vaahtomateriaaleja, joiden pohjana on melamiinivaahto, johon on lisätty zirkoniumista valmistettuja metallo-orgaanisia runkorakenneyksikköjä (Zr-MOF). Zr-MOF:ia modifioitiin liittämällä siihen funktionaalisia ryhmiä (Zr-MOF-X, X = H, NH₂, OH, Br, NO₂). Modifioiduista vaahtoista Zr-MOF-OH-vaahto osoittautui tehokkaimmaksi mikromuovien poistossa (Kuvat 29 ja 30) synteettisestä merivesinäytteestä (Taulukko 12). Kuvassa 30a) on esitetty kokeissa käytetty laitteisto. Liittämällä peräkkäin useampia suodatinyksikköjä PVDF:n poistotehokkuutta saatiin kasvatettua (yksi yksikkö 90,1 %, kaksi 93,4 % ja kolme 95,5 % PVDF). Zr-MOF-vaahtot ovat regeneroitavissa, mutta niiden tehokkuus laskee hieman. (Chen *et al.* 2020a)



Kuva 29. Mikromuovien poisto Zr-MOF-vaahtomateriaalilla (Chen *et al.* 2020a).



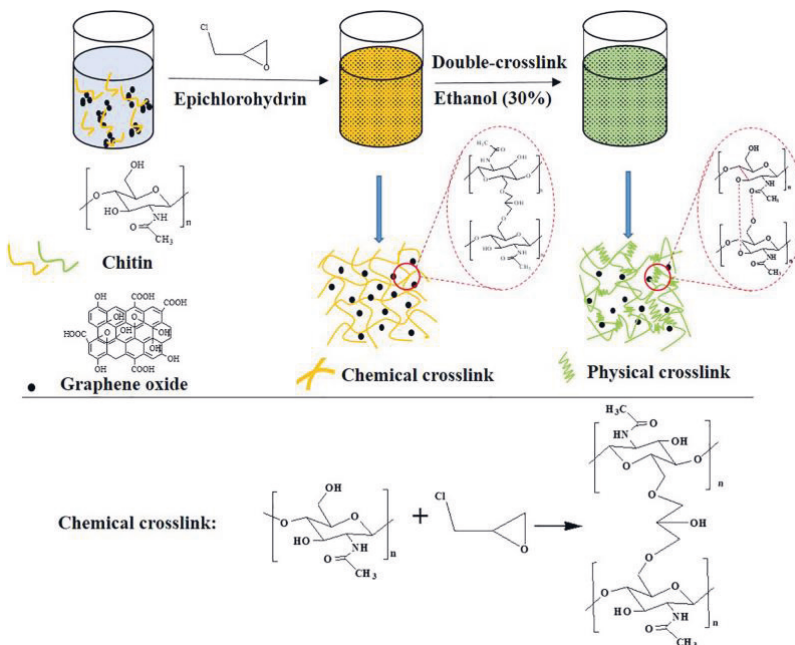
Kuva 30. a) Suodatuskokeiden laitteisto, b) automaattinen suodatussysteemi, c) mikromuovien poisto Zr-MOF-vaahdolla (Chen *et al.* 2020a).

Myös rakenteeltaan huokoisen koboltti-imidatsoli-MOF-materiaalin soveltuvuutta pienten ($1.0 \mu\text{m}$) fluoresoivien PS-mikromuovipartikkeleiden adsorboimiseen synteettisestä näytteestä on tutkittu batch-menetelmällä ja 92.1 % PS-partikkeleista saatiin kerättyä liuksesta (Taulukko 12). Zeoliittimaisessa Co-imidatsoli-MOF-rakenteessa keskusatomina on Co^{2+} -ioni ja orgaanisena ligandina toimii 2-metyyliimidatsoli. (Wan *et al.* 2022)

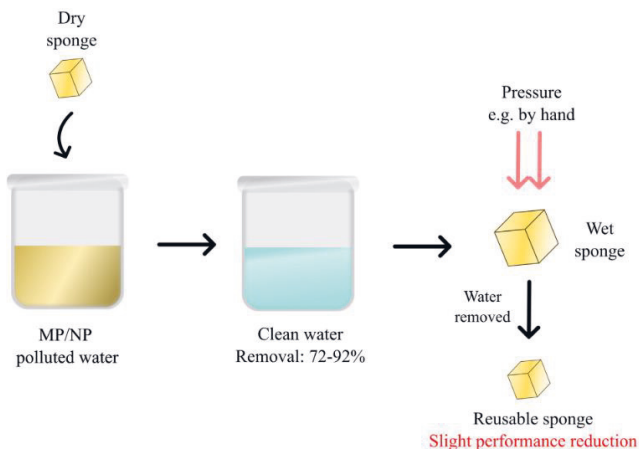
Taulukko 12. Vaahtomaiset adsorbenttimateriaalit mikromuovien poistossa.

Menetelmä	MP koko (μm)	MP muoto	Poisto-%	Matriisi	Detektointi	Viite
Zr-MOF-vaahdot	PS 183	ei tietoa	85,7	Synt. merivesi	FESEM, XPS, FTIR	Chen <i>et al.</i> 2020
	PMMA 325		88,2			
	PVDF 260-322		90,1			
Co-imidatsoli-MOF	PS 1.0	helmi	92,1	Synt. näyte	Fluoresenssimikroskooppi, FTIR, SEM	Wan <i>et al.</i> 2022
Kitiini-grafeeni-oksidi-sieni	PS 1.0	ei tietoa	89,8	Synt. näyte	Fluoresenssispektrometria	Sun <i>et al.</i> 2020a
	PS-NH ₂ 1.0		88,9			
	PS-COOH 1.0		72,4			

Adsorbenttina on käytetty myös huokoisia sienimäisiä materiaaleja. Kitiini-grafeenioksidisien valmistuksessa hienojakoinen grafeeni immobilisoidaan kitiinin avulla hydrogeeliin (Kuva 31) ja kylmäkuivataan, jolloin saavutetaan sienimäinen rakenne. Kitiini-grafeenioksidisienet adsorboivat tehokkaasti erilaisia mikromuovipartikkeleita liuoksesta: PS 89,8 %, PS-NH₂ 88,9 % ja PS-COOH 72,4 % (Taulukko 12). Adsorptiokinetiikkatutkimusten perusteella elektrostaattiset vuorovaikutukset, sekä vetysidos- ja π - π -vuorovaikutukset aiheuttivat mikromuovien adsorption. Näissä tutkimuksissa mikromuoveja sisältävään liuokseen lisättiin kuutionmuotoisia Kitiini-grafeenioksidisienipaloja (Kuva 32). (Sun *et al.* 2020a) Todennäköisesti sieniä voisi käyttää adsorbenttina suodatinratkaisuissa.



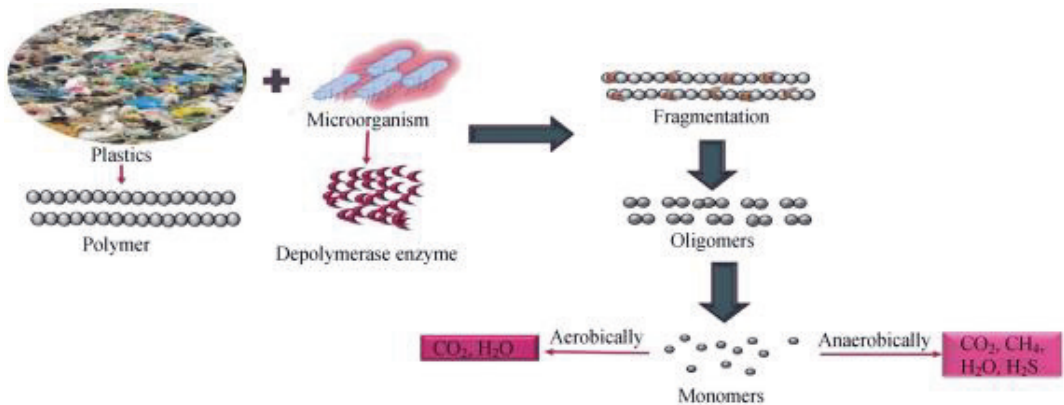
Kuva 31. Kitiini-grafeenioksidisien valmistus. (Sun *et al.* 2020a)



Kuva 32. Mikromuovien poisto sienimäisellä, regeneroitavalla materiaalilla. (Hanif *et al.* 2022)

3.7 Biologiset menetelmät

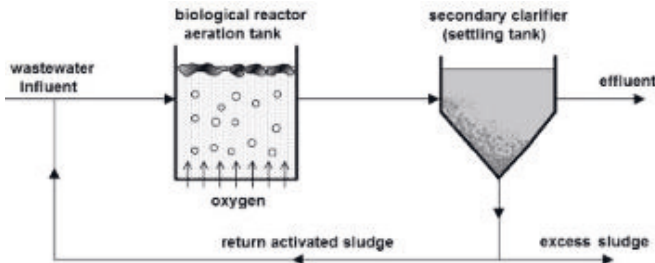
Mikro-organismit voivat periaatteessa biohajottaa mikromuovit monomeereiksi ja edelleen joko aerobisesti hiilidioksidiksi ja vedeksi tai anaerobisesti hiilidioksidiksi, vedeksi, metaaniksi ja rikkivedyksi (Kuva 33). Monien bakteerien ja sieniä käyttöä mikromuovien hajottamisessa on tutkittu, mutta niiden poistotehokkuus on toistaiseksi jäänyt matalaksi. (Badola *et al.* 2020) Paras tulos on saatu *Zalerion maritimum*-sienellä (PE: 43 %) (Paco *et al.* 2017). Mikroleviä on ehdotettu tulevaisuuden ratkaisuksi mikro- ja nanomuovien poistoon (Cuncha *et al.* 2020). Toistaiseksi käytössä olevissa biologisissa jätevedenpuhdistusprosesseissa suurin osa mikromuoveista jää lietteeseen.



Kuva 33. Mikromuovien biologinen hajottaminen. (Badola *et al.* 2020)

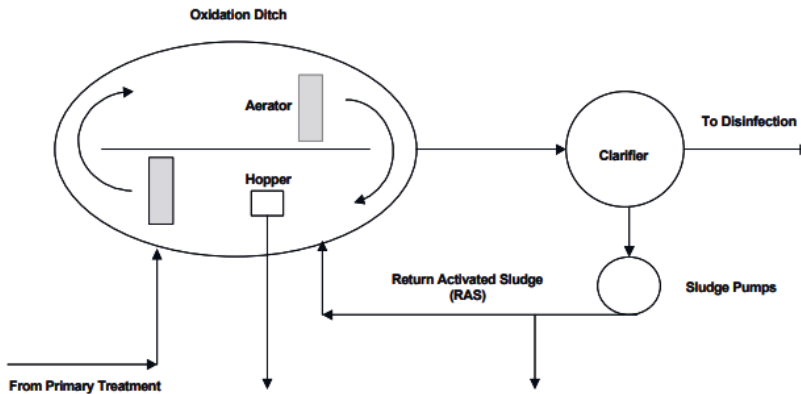
Nykyisin veden puhdistuksessa käytössä olevat biologiset menetelmät ovat: aktiivilietemenetelmä, modifioitu aktiivilietemenetelmä (*oxidation ditch*), membraanibioreaktori (MBR) ja AAO-prosessi (*Anaerobic/Anoxid/Oxid*). Menetelmiä käytetään jätevesien puhdistamiseen mikro-organismien avulla. Bakteerien ja sienien lisäksi jätevesistä löytyy seuraavia mikro-organismeja: ripsieläimiä, siimaeliöitä, alkueläimiä, sukkulamatoja, rataseläimiä, hyönteisten toukkia ja hämähäkkieläimiä. (Fracz *et al.* 2016)

Aktiivilieteprosessin laitteisto (Kuva 34) koostuu kahdesta altaasta (tai tankista), joista ensimmäistä kutsutaan bioreaktoriksi (tai ilmastusaltaaksi) ja toista selkeytysaltaaksi, sekä ilmansyöttösystemistä ja aktiivilietteen palautuspiiristä. Jätevesi johdetaan bioreaktoriin, jossa mikro-organismit syövät epäpuhtauksia. Aktivointi perustuu siihen, että mikro-organismeille tarjotaan happea, jotta niiden määrä lisääntyy, ne kasvavat, muodostavat partikkeleita ja flokkeja törmäillessään toisiinsa. Tällöin muodostuu aktiivilietettä, joka siis koostuu flokeista. Flokin tyypillinen koko vaihtelee 50-100 µm. Aktiiviliete sekoituu tulevaan jäteveteen ja muodostaa lopulta tiheämpää lietettä. Tietyn ajan kuluttua liete johdetaan bioreaktorista selkeytysaltaaseen, jossa siihen lisätään flokkulanttia helpottamaan erotusta. Aktiiviliete erotetaan vedestä ja merkittävä osa lietteestä palautetaan takaisin bioreaktoriin ja ylimääräinen liete poistetaan. Osittain puhdistettu vesi jatkaa kulkuaan seuraaviin käsittelyvaiheisiin. (Fracz *et al.* 2016)



Kuva 34. Aktiivilietemenetelmälaitteisto (Fracz *et al.* 2016).

Modifioidussa aktiivilietemenetelmässä (*oxidation ditch*) jätevesi kiertää (Kuva 35) renkaan, ovaalin tai hevosenkengän muotoisessa ilmastusaltaassa, jolloin kiinteiden aineiden retentioaika saadaan pidennettyä. Sekä konventionaalinen (Lares *et al.* 2018) että modifioitu aktiivilietemenetelmä (Lv *et al.* 2019) poistavat mikromuoveja tehokkaasti jätevedestä (Taulukko 13).



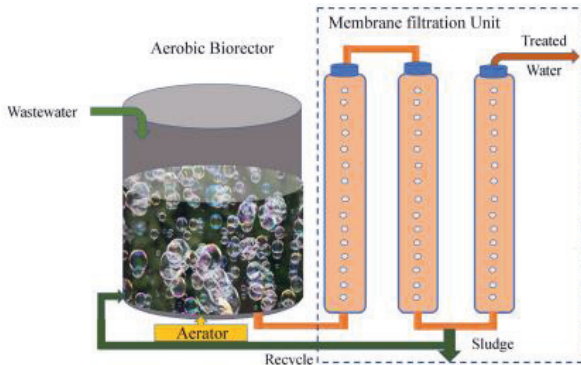
Kuva 35. Modifioitu aktiivilietemenetelmä (*oxidation ditch*) (EPA 2000).

Taulukko 13. Mikromuovien biologiset poistomenetelmät jätevesistä.

Menetelmä	MP-tyyppi	Koko (µm)	Muoto	Poisto-%	Detektointi	Viite
Aktiiviliete	PE, PP, PET, PA, muut	<250, 250-5000, >5000	fragmentit, kuidut	98,3	Mikroskopointi, FTIR, Raman	Lares <i>et al.</i> 2018
MBR	PVC	<5	ei tietoa	n. 100	SEM	Li <i>et al.</i> 2020*
MBR	PE, PP, PET, PA, muut	<250, 250-5000, >5000	fragmentit, kuidut	99,4	Mikroskopointi, FTIR, Raman	Lares <i>et al.</i> 2018
MBR	PES, PE, PAA, PVC, PS, PP, muut	>20	fragmentit, helmet, hiutaaleet, filmit	99,9	Mikroskopointi + kamera, FTIR	Talvitie <i>et al.</i> 2017
MBR	PE, PAA, PP, PS, muut	<1000, 1000-5000	kuidut, fragmentit, helmet, filmit	79,0	Mikroskopointi + kamera, FTIR	Bayo <i>et al.</i> 2020
Modifioitu aktiiviliete	PET, PS, PE, PP	>500, 62,5-125	fragmentit, kuidut, filmit, vaahdot	97	Mikroskopointi, FTIR	Lv <i>et al.</i> 2019
AAO	PE, PP, PES, akryyli, muut	25-104	fragmentit, helmet, filmit, kuidut	93,7	Mikroskopointi + kamera, FTIR	Edo <i>et al.</i> 2020
AAO-MBR	PVC	>500, 62,5-125	fragmentit, kuidut	99,5	Mikroskopointi, FTIR	Lv <i>et al.</i> 2019

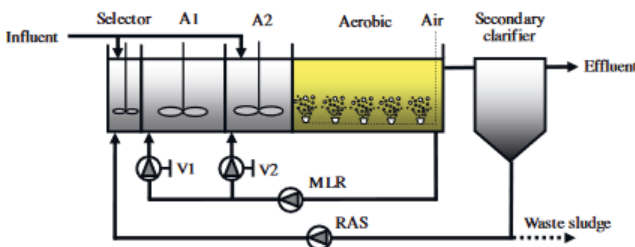
*= syntetinen pintavesinäyte

Membranibioreaktori (MBR) on jäteveden biologinen puhdistusmenetelmä, jossa bioreaktori on yhdistetty membraanisuiodatukseen (Kuva 36). Membranibioreaktori koostuu anaerobisesta säiliöstä, josta vesi johdetaan pumppujen avulla membraanisuiodatusyksikön läpi. Mikromuovit ja muut epäpuhtaudet jäävät kalvojen pinnalle. Li *et al.* 2020 tutki PVC-mikromuovipartikkeleiden poistoa MBR:lla synteettisestä pintavesinäytteestä ja havaitsi, että lähes kaikki mikromuovipartikkelit saatiin poistettua (Taulukko 13). MBR-menetelmällä voidaan käsitellä myös primääristä jätevedettä, joka sisältää kiinteitä partikkeleita sekä liuenneita orgaanisia yhdisteitä ja ravinteita. (Badola *et al.* 2022) Verrattuna konventionaaliseen ja modifioituun aktiivilietemenetelmään MBR (Lares *et al.* 2018, Lv *et al.* 2019, Talvitie *et al.* 2017) on yleensä ollut hieman niitä tehokkaampi (Taulukko 13). Bayo *et al.* 2020 tutkimuksessa MBR:n mikromuovien kokonaispoistotehokkuus oli pienempi (79,0 %), mutta partikkelimuotoisille mikromuoveille se oli korkeampi (>98,6 %) ja kuiduille matalampi (vain 57,7 %).



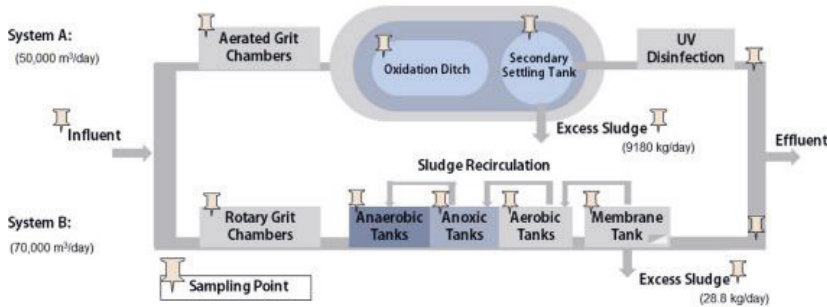
Kuva 36. Membranibioreaktori (Badola *et al.* 2022).

AAO-prosessi (*Anaerobic/Anoxid/Oxid*) yhdistää aktiivilietemenetelmään fosforin ja typen biologiset poistoprosessit. Laitteisto sisältää kolme peräkkäistä bioreaktoria: anaerobinen, hapeton ja aerobinen reaktori (Kuva 37). Mikro-organismit hoitavat epäpuhtauksien hajottamisen bioreaktoreissa. Anaerobisessa, suljetussa ja ilmatiiviissä bioreaktorissa on anaerobisia bakteereita, jotka eivät tarvitse happea soluhengitykseensä. Hapettomassa (*anoxic*) reaktorissa ei ole ulkoista happilähdettä ja siinä on bakteereita, jotka hajottavat happea sisältäviä yhdisteitä (esim. nitraatteja ja nitriittejä), jolloin samalla vapautuu happea bakteerien käyttöön. Kolmantena reaktorina on konventionaalinen aktiivilietereaktori, johon johdetaan ilmaa. Tämän reaktorin aerobiset bakteerit ja mikro-organismit tarvitsevat happea hengitykseensä. (Zhou *et al.* 2015, Sun *et al.* 2021) Edo *et al.* 2020 tutkivat mikromuovien pitoisuuksia AAO-prosessia käyttävän jätevedenpuhdistuslaitoksen vesissä ja lietteissä ja tulosten perusteella mikromuovit saatiin poistettua vedestä tehokkaasti (93,7 %) (Taulukko 13).



Kuva 37. Kaaviokuva AAO-laitteistosta: esiselkeytyksallas, anaerobinen reaktori A1, hapeton reaktori A2, aerobinen aktiivilietereaktori, sekundäärinen selkeytyksallas (Zhou *et al.* 2015).

Lv *et al.* 2019 vertasivat toisiinsa modifioitua aktiivilieteprosessia (*oxidation ditch*) ja AAO-MBR-prosessia mikromuovien poistossa jätevedestä (Kuva 38). Modifioitu aktiivilieteprosessi poisti jäteveden kaikista mikromuoveista 97 % massan perusteella laskettuna (Taulukko 13) ja lukumäärän perusteella 53.6 %. AAO-MBR-prosessi poisti PVC-mikromuovipartikkeleista massan perusteella laskettuna 99.5 % ja lukumäärän perusteella 82.1 %.



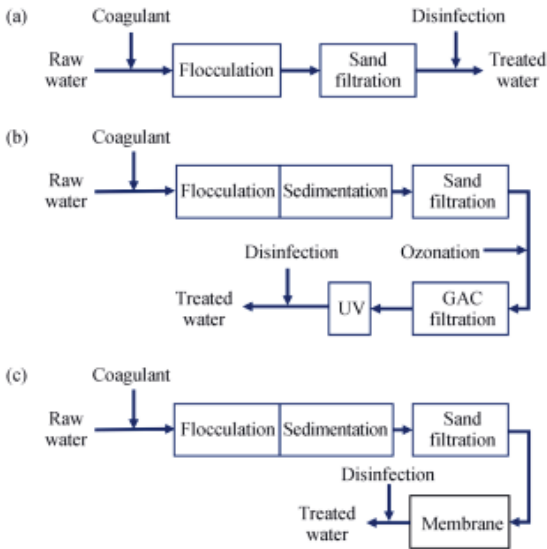
Kuva 38. Kaaviokuva kahdesta rinnakkaisesta jätevedenpuhdistussysteemistä: modifioitu aktiivilieteprosessi (*oxidation ditch*) ja AAO-MBR-prosessi. (Lv *et al.* 2019)

4. JUOMA- JA JÄTEVEDEN KÄSITTELYPROSESSIT

4.1 Juomavesi

Mikromuoveja on havaittu sekä raakavesissä että vesijohtovesissä. Raakaveden laatu ja mikromuovien tyyppi, muoto, koko ja konsentraatio voivat vaihdella huomattavasti riippuen maantieteellisestä sijainnista, siitä käytetäänkö pinta- vai pohjavettä ja saman vesilähteen (esim. joki tai järvi) eri osissa ja eri ajankohtina. Maailmanlaajuisesti yleisimmät raakavesissä tavatut mikromuovityypit ovat PE, PP, PET, PS, PVC, PES, PA ja CA. Mikromuovipartikkelit ovat yleisimmin muodoltaan fragmentteja ja seuraavaksi yleisimmin kuituja, mutta järjestys riippuu kohteesta. Mikromuovipartikkeleiden konsentraatio voi vaihdella huomattavasti kohteesta toiseen. Koon puolesta yleisimpiä ovat pienemmät mikromuovipartikkelit, joten on oletettavaa, että myös nanomuovipartikkeleita on läsnä. Nanomuovipartikkeleiden (<1µm) määrästä raaka- ja juomavesissä on toistaiseksi saatavilla hyvin vähän tietoa, koska pienien <1µm partikkeleiden havaitseminen on lähes mahdotonta nykyisillä menetelmillä: FT-IR:n herkkyys riittää 10-20 µm ja mikro-Raman spektroskopian 1 µm mikromuovipartikkeleiden havaitsemiseen. (Tang *et al.* 2021b, Xue *et al.* 2022)

Juomavettä valmistavien vesilaitosten prosessit sisältävät yleensä seuraavat vaiheet: koagulaatio-flokkulaatio, selkeytys, suodatus ja desifiointi (Kuva 39). Koagulaatiolla tarkoitetaan vedenkäsittelyn vaihetta, jossa veteen lisätään kemiakaalia (koagulanttia), joka vähentää partikkelien pintavarausta eli destabiloi partikkelit. Flokkulaatiossa destabiloidut partikkelit kasaantuvat ja saostuvat suuremmiksi partikkeleiksi eli flokeiksi. Epäpuhtaudet poistuvat flokkulaatiota seuraavissa selkeytys- ja suodatusprosesseissa. Yleisimpiä suodatusmenetelmiä ovat hiekka- ja aktiivihiihliisuodatus sekä membraanisuo-datus. Prosessi voi myös sisältää otsonointivaiheen. Otsonoinnilla ja desifioinnilla tuhotaan vedessä olevat bakteerit ja mikrobit. Lisäksi otsonointi hajottaa veden orgaanisia aineita, esim. humusta. (Tang *et al.* 2021b, Xue *et al.* 2022)



Kuva 39. Tyypillisimmät juomaveden käsittelyprosessit. a) Koagulointi-flokkulointi (CF) ja hiekkasuodatus, b) koagulointi-flokkulointi-selkeytys (CFS) ja hiekka- ja GAC-suodatus, c) CFS ja hiekka- ja membraanisuoatatus. (Xue *et al.* 2022)

Juomaveden puhdistusprosessien mikromuovien poistotehokkuudesta löytyy joitakin tutkimuksia (Taulukko 14). Pivokonsky *et al.* 2018 tutkivat mikromuovien poiston tehokkuutta kolmella eri vedenkäsittelylaitoksella, jotka käyttivät erilaisia prosesseja juomavedenpuhdistuksessa. Raakavedet poikkesivat toisistaan mm. mikromuovien tyypin ja lukumäärien suhteen ja niissä havaittiin myös $\geq 100 \mu\text{m}$ mikromuovipartikkeleita. Suurin osa (n. 95 %) mikromuovipartikkeleista oli kooltaan $< 10 \mu\text{m}$. Kahdessa paikassa fragmentit olivat yleisin mikromuovipartikkelien yleisin muoto ja yhdessä enemmistön muodostivat kuidut ja fragmentit yhdessä. Kaikki vedenkäsittelyprosessit sisälsivät koagulaatio-flokkuloinnin (CF) ja sen lisäksi joko a) hiekkasuodatuksen, b) selkeytyksen ja hiekka- ja GAC-suodatuksen tai c) flotaation. Näistä tehokkaimmat (mikromuovien poistotehokkuus $> 80 \%$) olivat kaksi viimeistä (Taulukko 14).

Pivonsky *et al.* 2020 vertailivat myös d) CF-hiekkasuodatusprosessia ja monimutkaisempaan e) CFS-prosessiin, jossa oli selkeytyksen jälkeen Mn-hapetus, hiekka- ja GAC-suodatuksset (välissä otsonointi) ja UV-absorptio. Molemmat puhdistuslaitokset käyttivät raakavetenä Uhlava-joen vettä, mutta jälkimmäisellä laitoksella raakaveden mikromuovipitoisuus oli n. 56 kertainen. Raakaveden mikromuoveista suurin osa ($> 70 \%$) oli kooltaan $< 10 \mu\text{m}$ ja pääosa oli kuituja. Ensimmäisessä menetelmässä koagulanttina käytettiin PAC:ia (PAX 18) ja jälkimmäisessä $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Näistä menetelmistä jälkimmäinen poisti mikromuoveja huomattavasti tehokkaammin kuin ensimmäinen (Taulukko 14). Kun CF:aan oli yhdistetty pelkkä hiekkasuodatus, havaittiin, että pienempiä mikromuovipartikkeleita oli hankalin saada poistettua. Sen sijaan jälkimmäinen puhdistusmenetelmä poisti kaiken kokoisia mikromuovipartikkeleita yhtä tehokkaasti.

Wang *et al.* 2020a tutkivat mikromuovien poistoa vedenkäsittelyprosessissa, jossa CFS yhdistettiin hiekka- ja GAC-suodatuksen (välissä otsonointi). Raakavetenä käytettiin Yangze-joen vettä, jossa havaittiin PET (55,4-63,1 %), PE (15,1-23,8%) ja PP (8,4-18,2%) mikromuovipartikkeleita (Taulukko 14). Vedenkäsittelyprosessissa koagulanttina toimi PAC ja flokkulanttina PAM:ia. CFS- ja hiekkasuodatusvaiheet poistivat suurimman osan mikromuovipartikkeleista, varsinkin suuremmista. GAC-suodatus nosti poistotehokkuutta ja poisti varsinkin pienempiä mikromuovipartikkeleita. Suuremmat mikromuovipartikkelit poistettiin tehokkaammin kuin pienet: $> 10 \mu\text{m}$ lähes kaikki, 5-10 μm 44,9-75,0 %, 1-10 μm 28,3-47,5 %. Partikkeleiden muodolla ja

muovityypillä ei havaittu olevan suurta merkitystä poistotehokkuuteen: PET 87 %, PE 89,5 % ja PP 85,0 %. Effluentin mikromuoveista suurin osa oli kuituja (51,6-78,9 %) ja siitä löydettiin myös kiinteää PAM:ia enemmän kuin raakavedestä. Otsonointi kasvatti hieman MP lukumäärää pilkkoutumisen kautta.

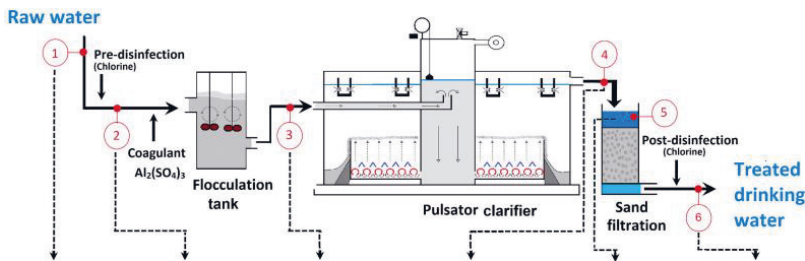
Taulukko 14. Mikromuovien poistaminen juomavedenkäsittelyprosesseissa.

Menetelmät	MP tyyppi	MP koko (µm)	Muoto	Poisto-%	Matriisi	Detektointi	Viite
a) CF + hiekkasuodatus	PET, PP, PS, PVC	1-100	fragmentti helmi	n. 70	Tekoallasvesi	SEM	Pivokonsky <i>et al.</i> 2018
b) CFS + hiekkaja GAC-suodatus	PET, PP, PVC	1-100	kuitu fragmentti helmi	n 81	Tekoallasvesi		
c) CF + flotaatio	PBA, PE, PET, PP, PMMA, PS, PTT	1-100	kuitu fragmentti helmi	n. 83	Jokivesi		
d) CF + hiekkasuodatus	CA, PET, PVC, PE, PP, muut	1-100	kuitu fragmentti helmi	n. 40	Jokivesi (Uhlava)	SEM, Raman	Pivokonsky <i>et al.</i> 2020
e) CFS + Mn-hapetus + hiekkaja GAC-suodatus + UV-abs.	CA, PET, PVC, PE, PP, muut	1-100	kuitu fragmentti	88			
CFS + hiekkaja GAC-suodatus	PET, PE, PP, PAM, PS, PVC	1-100 >100	kuitu helmi fragmentti	>85	Jokivesi (Yangtze)	Raman, SEM	Wang <i>et al.</i> 2020a
CF + hiekkajultra- ja käänteis-osmoosisuodatus	PES, PP, PS, ABS	20-5000	kuitu fragmentti	93	Jokivesi (Llobregat)	Mikroskoopi, FTIR	Dalmau-Soler <i>et al.</i> 2021
CF + pulssi-selkeytys + hiekkasuodatus	PET, PE, PP, PS, muut	<25 25-100 >100	kuitu filmi/fragmentti	84,6	Jokivesi (Ganga)	Nile Red-värjäys + fluoresenssi mikroskoopi, FTIR	Sarkar <i>et al.</i> 2021
CFS + antrasiitti/hiekkasuodatus	CA, PE, PP, PET, muut	10-45	kuitu filmi	71	Järvivesi (Ontario)	Mikroskoopi, Raman, FTIR	Cherniak <i>et al.</i> 2022
CFS + hiekkaja GAC-suodatus	PE, PP, PES, muut	63-500 >500	kuitu fragmentti pelletti helmi filmi vaahto	97	Järvivesi (Geneve)	Mikroskoopi, FTIR	Velasco <i>et al.</i> 2022
CF + antrasiitti/hiekkasuodatus + mikro- ja nanosuodatus	PE, PP, PET, muut	25-5000		99	Jokivesi (Oise)	FTIR	Barbier <i>et al.</i> 2022

Dalma-Soler *et al.* 2021 tutkivat CF-hiekkasuodatusta juomaveden käsittelyyn jokivedestä ja pohjavedestä. Raakavedessä löydettiin eniten PES ja PP mikromuovipartikkeleita ja fragmentteja ja

kuituja oli suunnilleen yhtä paljon. CF yhdistettynä hiekkasuodatuksen poisti yksistään 78 % mikromuovipartikkeleista, kun koagulanttina käytettiin alumiinisuluaa. Jatkokäsittelyistä ultrasuodatus yhdistettynä käänteisosmoosiin toimi tehokkaammin (poisti 54 %) kuin otsonointi ja GAC-suodatus (18 %). Mikromuovien kokonaispoistoprosentiksi saatiin 93 % (Taulukko 14).

Sarkar *et al.* 2021 tutkivat jokiveden puhdistusprosessia, jossa CF yhdistettiin pulssiselkeytykseen ja hiekkasuodatuksen (Kuva 40). Koagulanttina käytettiin alumiinisulfaattia. CF ja pulssiselkeytys poistivat 63 % mikromuovipartikkeleista ja hiekkasuodatuksen jälkeen poistotehokkuus nousi 85 %:iin. Raakaveden mikromuovipartikkeleista suurin osa oli kuituja ja filmejä/fragmentteja ja PET (56 %) ja PE (335) olivat yleisimmät muovityypit ja muita olivat mm. PP ja PS. Mikromuovien kokonaispoistotehokkuus oli 84,6 % (Taulukko 14). Suurin osa mikromuoveista saatiin pois pulssiselkeytysvaiheessa (61 %) ja hiekkasuodatus poisti vielä 23,7 %.



Kuva 40. Kaavakuva juomavedenpuhdistusprosessista: koagulaatio-flokkulaatio yhdistettynä pulssiselkeytykseen ja hiekkasuodatuksen näytteenottopisteineen (Sarkat *et al.* 2021).

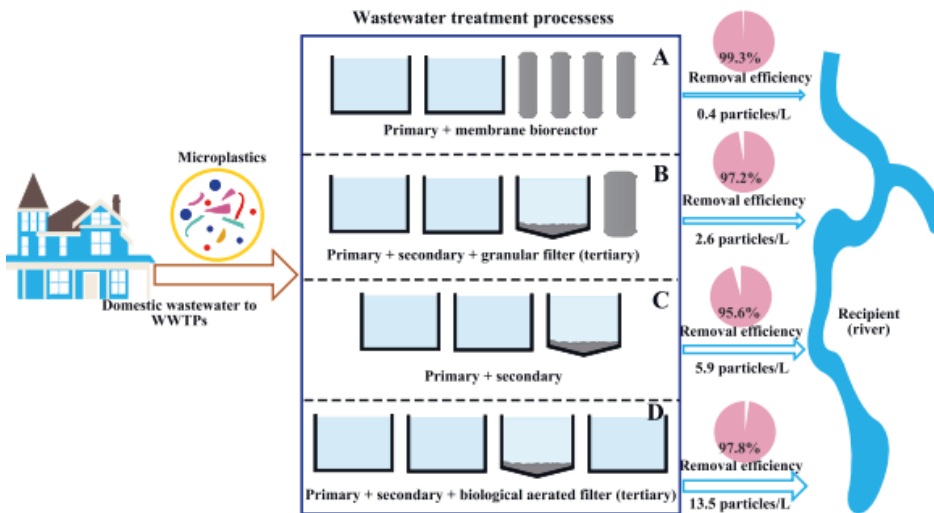
Cherniak *et al.* 2022 tutkivat mikromuovien ja muiden ihmistoiminnasta peräisin olevien partikkeleiden (> 10 µm) poistoa pintavedestä vedenkäsittelylaitoksella, jossa prosessi koostui CFS:n lisäksi antrasiitti/hiekkasuodatuksesta (50/50) ja kloorauksesta. Koagulanttina toimi Al(OH)₃. Raakaveden mikropartikkeleista >89 % oli kuituja ja >1 % filmejä, kuten myös myöhemmissä prosessin vaiheissa. Mikromuoveista yleisimmät olivat CA, PE, PP ja PET. CFS-vaihe poisti 71 % mikropartikkeleista ja hiekkasuodatus nosti poistotehokkuutta vain <1 % (Taulukko 14). Klooraus sen sijaan lisäsi partikkeleiden lukumäärää vedessä, minkä arvioitiin johtuvan ulkoisesta kontaminaatiosta. Tästä johtuen koko puhdistussysteemin poistoprosentiksi saatiin vain 52 %.

Velasco *et al.* 2022 tutkivat mikromuovien ja synteettisten kuitujen poistoa (≥63 µm) vedenkäsittelylaitoksella, joka käytti raakavetenä Geneve-järven vettä. CFS-vaiheessa koagulanttina käytettiin PAC:ia ja jatkokäsittelyinä hiekka- ja aktiivihiilisuodatusta. Mikromuovien kokonaispoistotehokkuus oli 97 % (Taulukko 14).

Barbier *et al.* 2022 vertasivat konventionaalisen ja nanosuodatuksen tehokkuutta juomavedenkäsittelyn loppuvaiheen mikromuovien poistossa. Kolmen juomavedenkäsittelylaitoksen raakavesi tuli Seine, Oise tai Marne joesta ja kaikissa kolmessa Konventionaalisisessa vesienkäsittelyssä oli seuraavat vaiheet: esiselkeytys, CFS, hiekkasuodatus, otsonointi, GAC-suodatus, UV-käsittely ja klooraus. Yhdessä laitoksessa oli rinnakkainen nanosuodatusta käyttävä linja, jossa oli CF, hiekka/antrasiittisuodatus, mikro- ja nanosuodatus. Tulosten perusteella mikro- ja nanosuodatusta käyttävä vesienkäsittelyprosessi oli tehokkaampi mikromuovien poistamisessa kuin konventionaaliset prosessit.

4.2 Jätevesi

Jätevedenkäsittelylaitokset ovat luontoon joutuvien mikromuovien merkittävä pistekuormittaja. Vaikka jätevedenkäsittelylaitoksissa (Kuva 41) mikromuovit saadaan yleensä poistettua tehokkaasti (96-99 %), niin effluenttiin jäljelle jäävä osa muodostaa merkittävä riskin. Koska jätevesien mikromuovien määrät ovat suuria, niin puhdistusprosessien jälkeenkin suuria määriä mikromuoveja vapautuu ympäristöön. (Herbort *et al.* 2018b, Shen 2020, Dey *et al.* 2021, Akarsu *et al.* 2021) Lisäksi kaikki jätevedenkäsittelylaitokset eivät yllä yhtä hyviin poistotehokkuuksiin (n. 40-70%) (Akarsu *et al.* 2021).

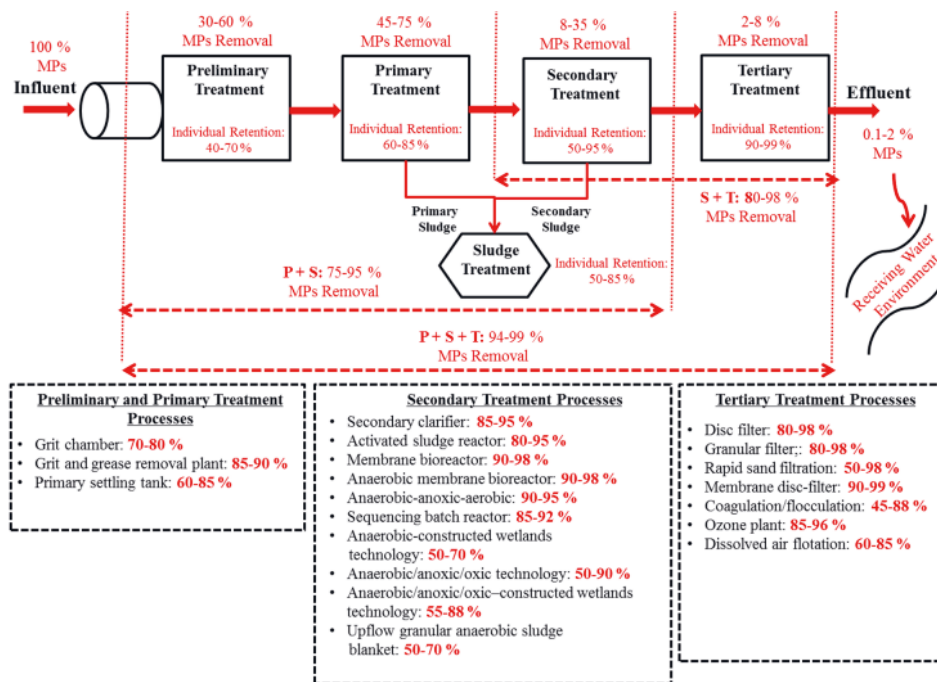


Kuva 41. Jätevesipuhdistamojen mikromuovien poistotehokkuuksia: A) Lares *et al.* 2018, B) ja C) Michielssen *et al.* 2016, D) Talvitie *et al.* 2017. (Shen *et al.* 2020)

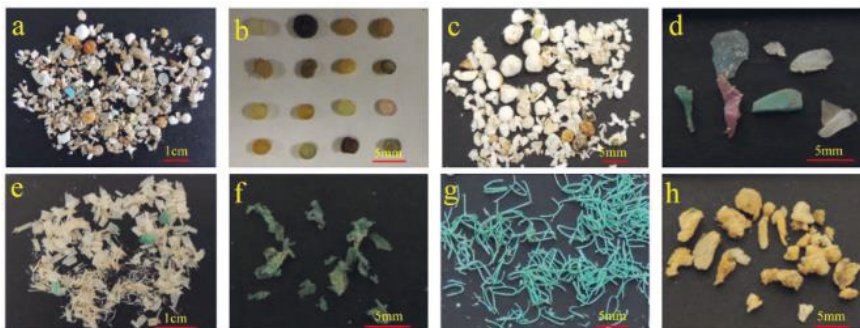
Jätevesienkäsittelylaitokset käyttävät erilaisia prosesseja jäteveden puhdistuksessa. Prosessit voidaan ryhmitellä esi- ja primääriseen, sekundääriseen ja tertiääriseen vaiheen prosesseihin (Kuva 42). Esi- ja primäärinen vaihe poistaa suurimmat ja raskaimmat muovit ja osan mikromuovipartikkeleista. Sekundäärinen vaiheena on yleensä jokin biologinen puhdistusmenetelmä (esim. aktiiviliete, MBR tai AAO), jonka on havaittu poistavan tehokkaammin fragmentteja kuin kuituja. Tertiäärinen vaiheena käytetään yleensä erilaisia suodatusmenetelmiä (esim. hiekka- ja GAC-suodatus, ultra- ja membraanisuoatus) ja CFS- ja paineflotaatio-menetelmiä. Tertiääriseen vaiheeseen tehtävänä on poistaa loput mikro- ja nanopartikkelit puhdistettavasta vedestä. (Hidayaturrahman *et al.* 2019, Liu *et al.* 2019, Shen *et al.* 2020, Akarsu *et al.* 2021, Tang *et al.* 2021b, Dey *et al.* 2021, Ali *et al.* 2021, Kwon *et al.* 2022, Robert *et al.* 2022)

Jätevesien polymeerityypit ja niiden jakauma, mikromuovien muodot, koko ja pitoisuudet vaihtelevat hyvin paljon kohteesta toiseen. Niihin vaikuttaa mm. se millaista teollisuutta lähistöllä on (esim. vaateteollisuuden kuitupäästöt) ja asutuskeskusten sijainnista ja suuruudesta. (Tang *et al.* 2021b) Muodoltaan mikromuovit (Kuva 43) voivat olla kuituja (huomattavasti pidempi kuin leveämpi), fragmentteja (pieni hajonnut pala), helmiä (pallomainen tai ovaali pelletti), hiutaleita, filmejä (hyvin ohut partikkeli), vaahtoja tai pesusienimäistä massaa (Zhou *et al.* 2018, Tang *et al.* 2021b).

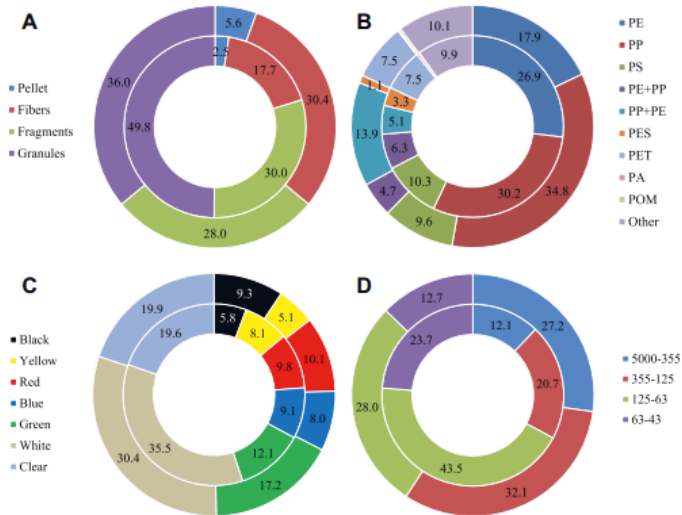
Mikromuovipartikkeleiden muotojakauma ja dominoiva muoto riippuvat siitä, mistä jätevesi on peräisin, mutta yleisimmät muodot jätevesissä ovat kuidut ja fragmentit (keskimäärin 56,7 % ja 34,4 %), Kuituja tulee jäteveten vaatteista ja pellettejä ja granuloita kosmetiikasta ja hygieniatuotteista, fragmentteja, filmejä ja vaahtoja ja sienimäisiä partikkeleita tulee muovien (esim. muovikassien), pakkausten ja rengaskumin eroosion tuloksena. (Ngo *et al.* 2019) Kuidut on vaikeimmin poistettavia mikromuoveja, koska niiden pinta on melko pehmeä ja pitkä, ohut muoto saa ne menemään läpi pienistä huokosista (Ngo *et al.* 2019, Talvitie *et al.* 2017) Fragmentit ja muut muodot on helpommin poistettavissa jäteveden sedimentaatioprosesseissa ja biokasvustosysteemeissä, koska niillä on teräväkulmaisia, haarautuvia ja vääntyneitä dimensioita, joiden johdosta ne ovat hyviä alustoja mikrobikolonisaatiolle ja kasvattaa niiden vastusta jätevesikolonneissa. (Ngo *et al.* 2019, Long *et al.* 2019). Kuvissa 44 ja 45 on esitetty esimerkkeinä kahden eri jäteveden mikromuovikoostumukset



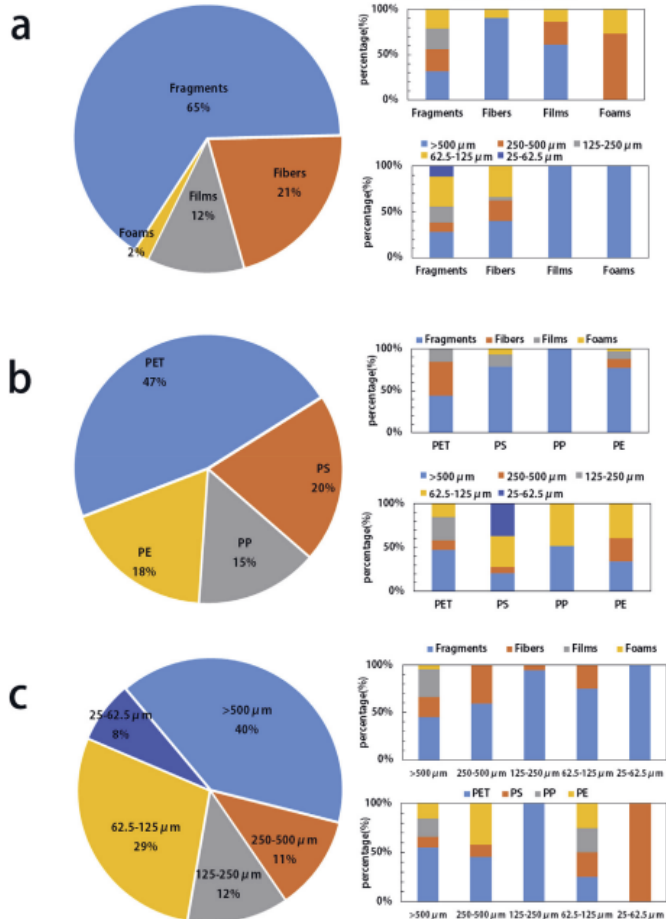
Kuva 42. Jätevedenkäsittelylaitoksen prosessit ja mikromuovien poistotehokkuudet eri vaiheissa. (Ali *et al.* 2021)



Kuva 43. Muovipartikkeleiden muotoja: MPs/NPs-seosta, b) pellettejä, c) vaahtoja, d) fragmentteja, e) hiutaleita, f) filmejä, g) kuituja, h) sienimäisiä. (Zhou *et al.* 2018)



Kuva 44. Jäteveden tyypilliset mikromuovit: A) muodot, B) polymeerityypit, C) värit, D) koko (μm). Sisempi rengas kuvaa influenttin ja ulempi rengas effluentin tilannetta. (Long *et al.* 2019)



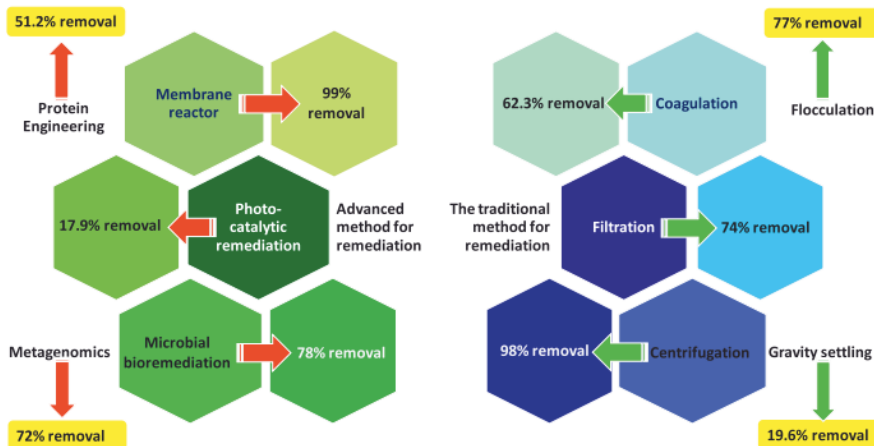
Kuva 45. Jäteveden mikromuovipartikkelit: a) muodon, b) muovityypin, c) partikkelikoon mukaan. (Lv *et al.* 2019)

5 NANOMUOVIEIN POISTO

Mikromuovien ja nanomuovien välinen rajanveto on vielä horjuvaa: nanomuoveiksi määritellään lähteestä riippuen kooltaan joko $<0.1 \mu\text{m}$ ($<100 \text{ nm}$) tai $<1 \mu\text{m}$ ($<1000 \text{ nm}$) muovipartikkelit (Ali et al. 2021, Singh et al. 2021). Määritelmistä ensimmäinen perustuu yksistään kokoon ja toinen (1000 nm) ottaa huomioon koon lisäksi esiintymisen kolloidisena liuoksessa. Kolmas määritelmä ($<20 \mu\text{m}$) perustuu nanoplaktonin kokoon. (Singh et al.2021) Nanopartikkelit voidaan jaotella primäärisiin ja sekundäärisiin niiden alkuperän perusteella. Primääriset nanopartikkelit on tuotettu tarkoituksellisesti tiettyyn sovellukseen kuten esim. kosmetiikka, 3D-tulostus, elektroniikka, lääkekuljetus, biolääketieteen ja ympäristön suojeluteknologiat. Sen sijaan sekundääriset nanomuovit ovat syntyneet mikromuovien hajoamisen tuloksena. (Ali et al. 2021)

Ympäristön nanomuovien tarkkaa määrää ei tiedetä, koska niiden havaitsemiseen tarvittavia teknologioita ei ole vielä olemassa (näytteenkäsittelyn ongelmat ja laitteiden rajallinen herkkyys) (Ali et al. 2021). Nanomuovien määrän selvittämien olisi kuitenkin hyvin tärkeää, sillä ne ovat kooltaan pieniä ja samaa suuruusluokkaa makromolekyylien ja luonnon proteiinien kanssa, joten niiden biosaataavuus on suuri. Nanomuovit ovat kohtalaisen stabiileja, joten ne kertyvät ravintoketjussa. Pienen kokonsa ansiosta ne voivat ylittää fysiologisia rajoja, minkä seurauksena ne pääsevät kudoksiin ja kykenevät aiheuttamaan oksidatiivista stressiä ja sytotoksisuutta. (Robert 2023)

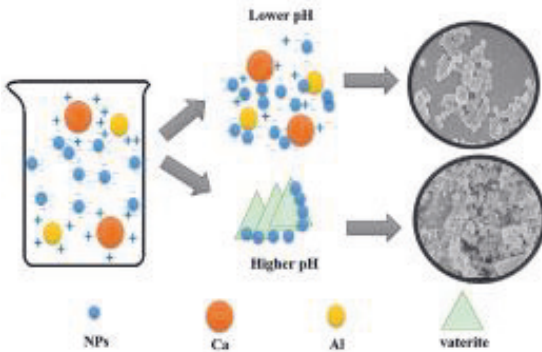
Monet edellä mikromuoveille esitellyt poistomenetelmät todennäköisesti poistavat vedestä myös nanomuoveja, mutta se ja poiston tehokkuus ovat vaikeita osoittaa. Kuvassa 46 on esitetty nanomuovien poistostrategioita (Devi et al. 2022). Nanomuovien poistotutkimuksia vaikeuttaa sopivien detektointimenetelmien puute. Menetelmien herkkyydet eivät ole riittäviä näin pienten partikkeleiden havaitsemiseen. (Ali et al. 2021) Ongelmaa on yritetty ratkaista mm. kasvattamalla nanopartikkelien kokoa modifioinnilla (Park et al. 2021) ja käyttämällä fluoresoivia nanopartikkeleita (Batoool et al. 2020 ja 2021, Xue et al. 2021, Zhao et al. 2022, Martin et al. 2022) tai metallilla leimattuja nanopartikkeleita (Pd: Mitrano et al. 2019 ja Pulido-Reyes et al. 2022 tai Gd: Monikh et al. 2022). Nanomuovien ^{14}C -leimaus voisi olla myös käyttökelpoinen tekniikka (Ali et al. 2021).



Kuva 46. Nanomuovien poistostrategioita ja teknisten metodologioiden kärki (Devi et al. 2022)

5.1. Koagulaatio-flokkulointi ja hiekka- ja GAC-suodatus

Chen et al. 2020b tutkivat PS-nanomuovien poistoa flokkuloinnilla järvivedestä. Kun käytettiin kahta eri flokkulanttia (kalsium- ja alumiinikloridia), saatiin nanomuovit poistettua tehokkaammin kuin yhdellä flokkulantilla. Ca/Al-flokkuloinnilla saatiin poistettua nanomuovit 80 %:sti. Poiston päämekanismit olivat elektrostaattiset ja molekyylien väliset vuorovaikutukset. Happamassa liuoksessa sedimentoitumista ei tapahtunut, sen sijaan korkeammissa pH:ssa (pH>5) kalsium- ja alumiinikloridi saostuvat kolmiomaisina kiteinä, joiden pinnalle nanomuovit tarttuvat ja laskeutuvat pohjalle (Kuva 47).



Kuva 47. Nanomuovien poisto Ca/Al-flokkuloinnilla. (Chen *et al.* 2020b)

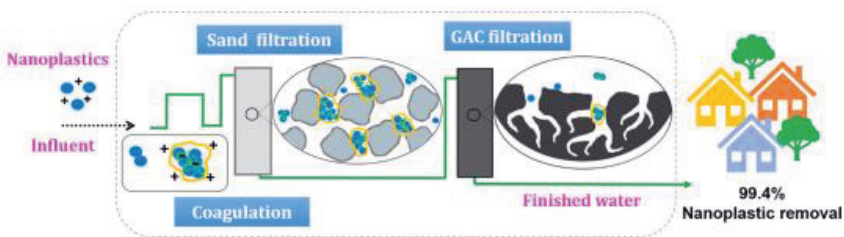
Juomavedenkäsittelyssä käytettävien menetelmien nanomuovien poistotehokkuutta ovat tutkineet useat tutkijat (Murray *et al.*, 2020, Hoffman-Caris *et al.* 2022, Arenas *et al.* 2022). Painefloataation nanomuovien poistotehokkuutta tutkittiin JAR-laitteistolla käyttäen koagulantina alumiinisulfaattia, flokkulantina PAM:ia (Floppolymer CA4800) ja painajana mikrokokoista hiekkaa. Tällöin PET-nanopartikkeleista (helmi) saatiin poistettua 88 % (Taulukko 15). Lisäksi tutkittiin suodatuksen ja sentrifugoinnin tehokkuutta nanomuovien poistossa: suodattaminen 0,22 µm suodattimen läpi poisti 92 % nanomuoveista ja sentrifugointi (10 min) 99 %. Tehokkain menetelmä oli siis sentrifugointi, seuraavaksi suodatus ja kolmantena paineflotaatio. Nanomuovien pitoisuus liuoksessa mitattiin sameusmittauksella. (Murray *et al.* 2020)

Hofman-Caris *et al.* 2022 tutkivat epäorgaanisten nanopartikkeleiden ja nanomuovien poistotehokkuuksia tyypillisissä vedenkäsittelyn prosesseissa: CFS ja hiekka- ja GAC-suodatuksessa. Nanomuovien mallipartikkelina käytettiin PS-partikkeleita (50 ja 200 nm), joiden pinta oli joko käsittelemätön tai modifioitu COOH-ryhmällä. Nanomuovien pitoisuudet mitattiin UV-Vis-spektrofotometrillä. CFS-prosessissa koagulattina käytettiin FeCl₃. Hiekkasuodatuksessa käytettiin silikahiekkaa (partikkelikoko 0,8-1,25 mm). CFS-prosessi poisti tehokkaammin suurempia nanomuovipartikkeleita: 200 nm:n PS-nanomuoveista 79-86 % ja 50 nm:n 6-47 % ja pinnan modifioinnilla ei havaittu olevan vaikutusta (Taulukko 15). Hiekkasuodatus poisti tehokkaimmin (63 %) 50 nm PS-COOH partikkeleita ja huonommin (4-22 %) muita (50 nm PS sekä 200 nm PS ja PS-COOH). GAC-suodatus poisti 60-70 % 50 nm PS ja PS-COOH sekä 200 nm PS, mutta vähemmän 200 nm PS-COOH partikkeleita.

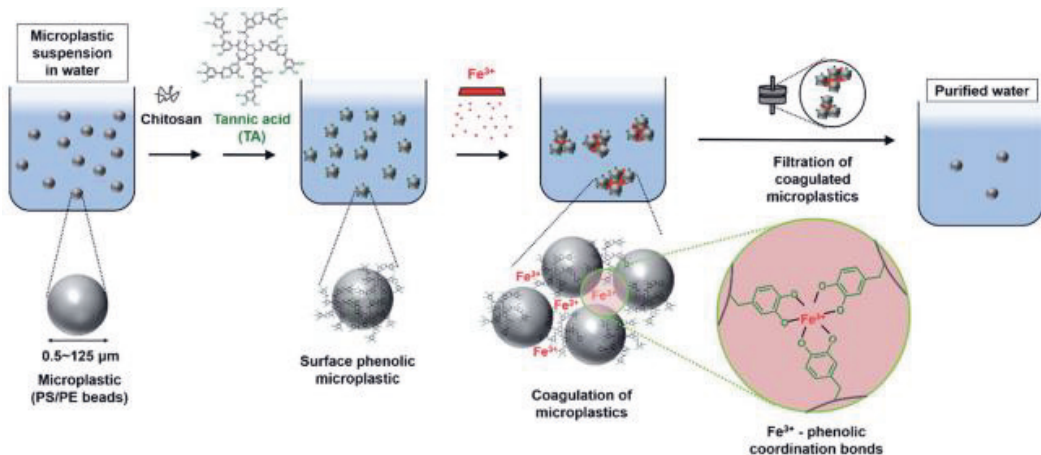
Taulukko 15. Nanomuovien poistaminen koagulaatio-flokkulointimenetelmillä.

Menetelmä	NP-tyyppi	Koko (nm)	Poisto-%	Detektointi	Viite
Al ₂ (SO ₄) ₃ + PAM + hiekka	PET	333	88	SEM, sameusmittaus	Murray <i>et al.</i> 2020
FeCl ₃ -koagulaatio-flokkulointi	PS, PS-COOH	200 50	79-86 6-47	UV-Vis-spektrofotometri	Hofman-Caris <i>et al.</i> 2022
PAC-koagulointi + hiekka- ja GAC-suodatus	PS	110, 124	99.4	SEM, sameusmittaus	Arenas <i>et al.</i> 2022
FeCl ₃ , kitosaani, tanniinihappo	PS	500	>90	SEM/EDX	Park <i>et al.</i> 2021
FeCl ₃ flokkulointi + pektiini	PS PS-COOH PS-NH ₂	110 102 62	97.3	ICP-AES, SEM/EDX, TEM	Moriwaki <i>et al.</i> 2022
Nopea hiekka-suodatus	PS/Pd-PAN	214.7, 163.5	58.2	STEM, ICP-MS	Pulido-Reyes <i>et al.</i> 2022
Hidas hiekka-suodatus			99.9		
GAC-suodatus			36.5		

Arenas *et al.* 2022 tutkivat nanomuovien poistoa juomavedenkäsittelyprosesseissa. Vesinäytteenä käytettiin PS:lla spiiikattua järvivettä (Geneve). Pelkkä hiekka- ja GAC-suodatus poisti 88.1 % nanomuovipartikkeleista. Koagulointivaiheen (PAC) lisääminen ennen suodatuksia nosti kokonaispoistotehokkuuden 99,4 %:iin (Kuva 48). Pelkkä hiekkasuodatus (silikahiekka) poisti nanopartikkeleista vain 54,3 % ja yhdistettynä koagulaatioon 99,2 %, joten suurin osa nanomuovipartikkeleista poistuu ennen GAC-suodatusta. GAC-suodatin sisälsi 75 % bitumimaista hiiltä ja 25 % kookoksen kuoresta valmistettua aktiivihiiltä. PS-nanopartikkelien pitoisuudet määritettiin sameusmäärityksellä. (Arenas *et al.* 2022)

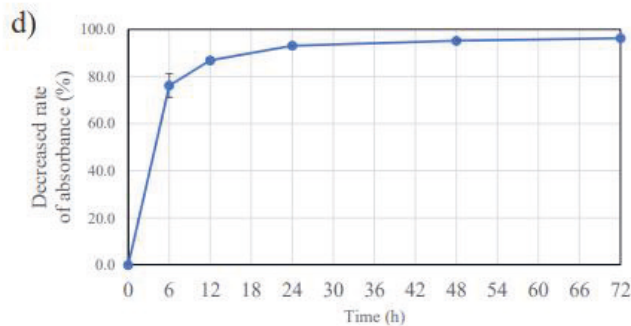
**Kuva 48.** Nanomuovien poisto pilot-mittakaavan vedenkäsittelyprosessissa. (Arenas *et al.* 2022)

Park *et al.* 2021 kehittivät menetelmän pienien (500 nm) PS-nanomuovipartikkeleiden poistamiseksi vedestä. Mallipartikkelina käytettiin erikokoisia PE (45-53 ja 106-125 µm) ja PS helmiä (0,5 ja 90 µm). Mikromuovipartikkeleiden (helmi) pinta modifioitiin kitosaanin ja tanniinihapon avulla ennen koagulantin (FeCl₃) lisäämistä (Kuva 49). Fe³⁺-ioni käynnistää koaguloitumisen muodostamalla sidoksia fenolisten ryhmien kanssa. Koaguloituneet mikromuovipartikkelit poistettiin suodattamalla. Menetelmällä saatiin poistettua tehokkaasti myös pienemmät (500 nm) PS-partikkelit (Taulukko 15). Myös suuremmat mikromuovipartikkelit saatiin poistettua tehokkaasti (>90 %). (Park *et al.* 2021)



Kuva 49. Mikromuovipartikkeleiden (0.5-125 μm) poistaminen vedestä. (Park *et al.* 2021)

Moriwaki *et al.* 2022 käytti koagulaatio-flokkuloinnissa rautakloridia ja pektiiniä. Nanopartikkeleina käytettiin PS, PS-COOH ja PS-NH₂, joista kahden ensimmäisen pintavaraus oli negatiivinen ja PS-NH₂:n positiivinen. Pektiniinlisäys sai flokit kasvamaan ja laskeutumaan pohjalle (Kuva 50 a). Kaikki erilaiset PS-nanopartikkelit saatiin saostettua >97 % (Taulukko 15) 48 tunnissa (Kuva 50 b).



Kuva 50. Vasemmalla koeputkessa PS-nanopartikkeliuos (10 mg/l) ennen FeCl₃:n ja pektiinin lisäystä ja oikealle 72 h sen jälkeen. Oikealla on esitetty PS:n poistoprosentit ajan funktiona. (Moriwaki *et al.* 2022)

Pulido-Reyes *et al.* 2022 valmistivat Pd-leimattuja nanopartikkeleita (PS/Pd-PAN), joissa oli polyakrylonotriilistä (PAN) valmistettu Pd-leimattu ydin ja päällä polystyreenikuori. Nanopartikkeleita valmistettiin kaksi erää (partikkeleiden halkaisijat: 214.7 \pm 1.4 nm, 163.5 \pm 0.3 nm). Nanopartikkelit laitettiin veteen, joka otsonoitii (Kuva X). Vesi johdettiin kolonniin (halkaisija 5 cm), jonka pituutta ja virtausnopeutta voitiin säätää. Kolonneissa käytettiin uutta ja vanhennettua hiekkaa ja aktiivihiehlää. Hiekkoille käytettiin 2, 11.5 ja 20 cm patsaista ja virtausnopeutena 5 ml/min tai 21 ml/min jäljittelemään nopeaa ja hidasta hiekkasuodatusta. Hiekan ja aktiivihiehlän vertailu suoritettiin 11.5 cm patsailla ja 5 ml/min virtausnopeudella. Palladiumin pitoisuus mitattiin ICP-MS:lla. Hidas hiekkasuodatin oli tehokkain nanomuovien poistossa, seuraavana oli nopea hiekkasuodatin ja viimeisenä GAC-suodatin (Taulukko15). Saatujen tulosten perusteella suunniteltiin simuloitu pilot-mittakaavan laitteisto (Kuva 51), jossa nopea hiekkasuodatin oli 80 cm paksu, aktiivihiehlisuodattimessa oli 40 cm hiekkaa ja 130 cm aktiivihiehlää ja hitaassa hiekkasuodattimen paksuus oli 100 cm. (Pulido-Reyes *et al.* 2022)



Kuva 51. Nanopartikkeleiden poistaminen tyyppillisessä juomivedenkäsittelyprosessissa (Pulido-Reyes *et al.* 2022)

5.2. Membraanisuoatus

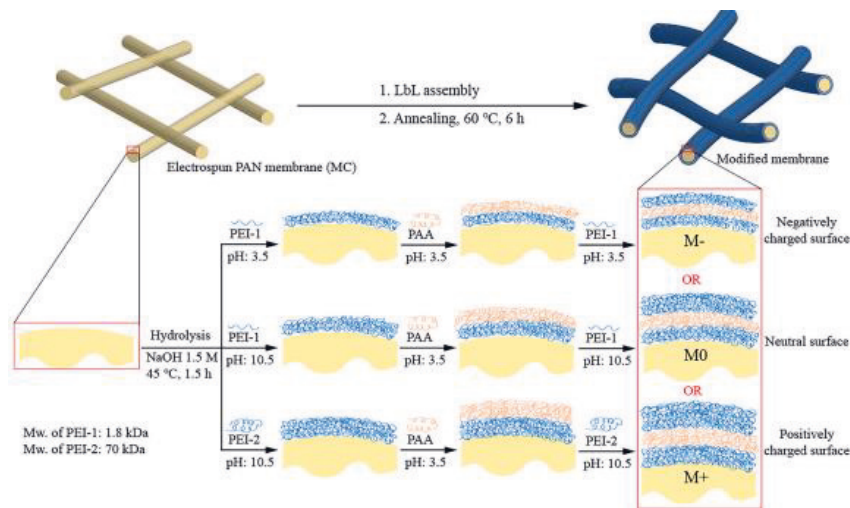
Sähkökehräyksellä valmistettujen kuitumembraanikiekkosuodattimien soveltuvuutta nanomuovien poistoon on tutkittu käyttäen mallipartikkeleina erikokoisia PS-partikkeleita (Gobal *et al.* 2007, Cooper *et al.* 2013, Zhou *et al.* 2016, Wang *et al.* 2017). Polysulfonikuidusta (PSU) valmistettujen nanomembraanisuoatimet (paksuus 137 μm) huokoskoko oli 1.2-4.6 μm . Nanomuovien (100 ja 500 nm) havaittiin kulkeutuvan PSU-membraanin sisään ja tarttuvan siellä membraanikuitujen pintaan. Pienemmät partikkelit saatiin poistettua suuria tehokkaammin (Taulukko 16). (Gobel *et al.* 2007)

Taulukko 16. PS-nanomuovien poisto membraanisuoatuksella synteettisistä näytteistä.

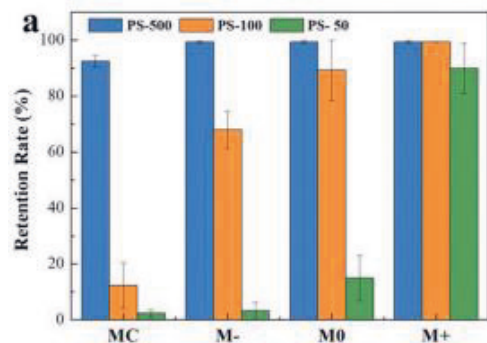
Memraani	PS koko (nm)	Poisto- %	Detektointi	Viite
PSU	500	71	TOC-analysointori	Gobal <i>et al.</i> 2007
	100	94		
Kitosaani-PCL	1000	100	SEM, TEM, UV-Vis-spektrometri	Cooper <i>et al.</i> 2013
	300	99.8		
	100	14.1		
CA	500	76.8	SEM, UV-Vis-NIR	Zhou <i>et al.</i> 2016
	100	11.8		
PAN	500	84.7	SEM, sameusmittaus	Aslan <i>et al.</i> 2016
	100	81.4		
PVDF	500	97.3		
	100	95.1		
PAN	200	n. 100	SEM, UV-Vis-spektrometri	Wang <i>et al.</i> 2017
	100	92.8		
PAN + modifiointi	100	99.3	SEM, UV-Vis-spektrometri	Wang <i>et al.</i> 2020c
	50	89.9		

Polykaprolaktonista (PCL) valmistettu kuitumembraanisuoatimien poisti täysin suuret (1000 nm) PS-helmipartikkelit, mutta alle kolmasosan keskikokoisista (300 nm) ja pienistä (100 nm) partikkeleista (Taulukko 16). Kitosaani-PLC-membraanit (25 % kitosaania) sen sijaan poistivat hyvin pieniä partikkeleilla (100 nm: 100 % ja 300 nm: 99,8 %), huonosti suuria partikkeleita (1000 nm: 14,1 %) (taulukko 16). (Cooper *et al.* 2013) Selluloosa-asetattikuiduista (CA) valmistetulla ultraohuella suodattimella saatiin mikromuovit (2-5 μm) poistettua 99,8 %:sti (Taulukko 10). Muovipartikkelien koon pienentyessä CA-membraanin poistotehokkuus laskee (Taulukko 16), joten nämä CA-membraanit soveltuivat paremmin mikro- kuin nanomuovien poistoon. (Zhou *et al.* 2016)

Polyakrylonitriilistä sähkökehräyksellä valmistetut erittäin huokoiset PAN-kuitumembraanikiekkosuodattimet poistivat tehokkaasti (Taulukko 16) pieniä (100 ja 200 nm) PS-muovihelmpartikkeleita (Wang *et al.* 2017). PAN-membraanin (MC) pinnan mekaanista kestävyyttä on parannettu lisäämällä pintakerroksia: PAN-kerroksen päällä oli kaksi PE-kerrosta, joiden välissä oli polyakryylihappokerros (PAA). Pinnan sähköisiä ominaisuuksia muunnettiin modifioinnit avulla joko positiiviseksi (M⁺), neutraaliksi (M⁰) tai negatiiviseksi (M⁻) (Kuva 52). Suodatuksessa käytettiin matalaa painetta ja PS-nanomuovien pitoisuudet influentissa ja effluentissa mitattiin UV-Vis-spektrometrillä. Kuvasta 53 on esitetty erikokoisten PS-partikkeleiden retentioasteet modifioimattomalla ja modifioituilla PAN-membraaneilla. Vaikka pienimmät nanopartikkelit (50 nm) olivat kooltaan membraanin huokosia pienempiä, niistä saatiin poistettua 89.9% positiivisesti varautuneella membraanilla. (Wang *et al.* 2020c)



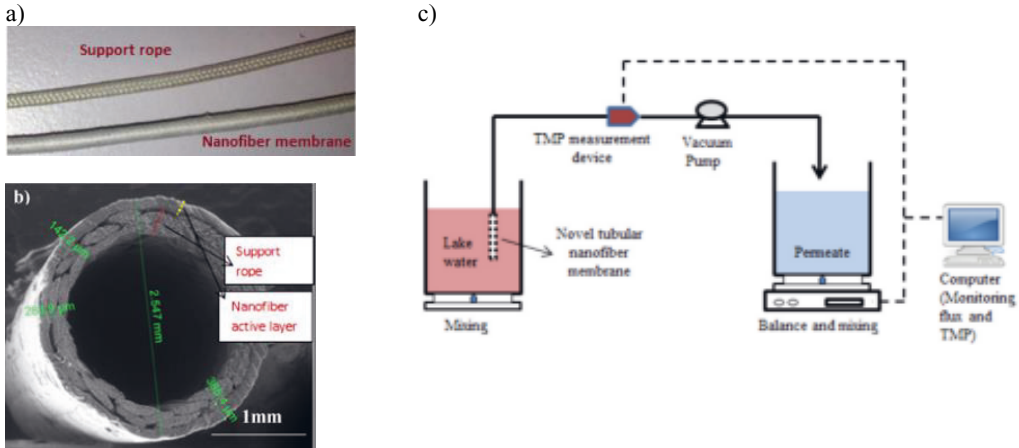
Kuva 52. Modifioitujen PAN-membraanien valmistus (Wang *et al.* 2020c)



Kuva 53. Erikokoisten PS-nanomuovien retentioasteet modifioimattomalla (MC) ja modifioituilla membraanisudattimilla (Wang *et al.* 2020c)

Sähkökehräyksellä on valmistettu myös putkimaisia PAN-kuitumembraanisudattimia. Tukimateriaalina on otto PES-putki (Kuva 54), joka pinnoitettu sähkökehräyksellä ohuella PAN-kuitukerroksella. Tämän putkimaisen PAN-kuitumembraanin nanomuovien poistotehokkuutta on verrattu vastaavanlaiseseen kaupalliseen putkimaiseen PVDF-kuitumembraanisudattimeen. Molemmilla sudattimilla suuremmat (500 nm) PS-partikkelit saatiin

poistettua tehokkaammin kuin pienemmät (100 nm) (Taulukko 16). Suodattimista kaupallinen PVDF-membraanisuodatin oli hieman tehokkaampi. (Aslan *et al.* 2016).



Kuva 54. a) Ontto PES-tukiputki ja PAN-päällystetty putki, b) PAN-päällystetyn putken poikkileikkaus, c) suodatuslaitteisto (Aslan *et al.* 2016)

5.3. Adsorptiotekniikat

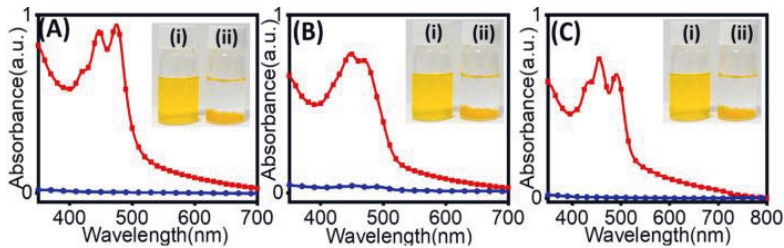
Adsorptiotekniikat soveltuvat myös nanomuovien poistamiseen synteettistä vesinäytteestä. Nanomuovien poistoon on käytetty adsorbenttina mm. kaksoishydroksidia (Tiwari *et al.* 2020), PEI-selluloosakuituja (Batool *et al.* 2020), GAC (Arenas *et al.* 2021) ja Cu-Ni-hiiltä (Zhou *et al.* 2022). Adsorbenttien nanomuovien poistotehokkuutta testattiin batch-kokeilla.

Zn/Al-kaksoishydroksidiadsorbentti valmistettiin keraaostuksella, jonka jälkeen se suodatettiin ja kuivattiin. Adsorbenttien nanomuovien poistotehokkuutta synteettisestä vesinäytteestä testattiin fluoresoivilla PS-partikkeleilla (55 nm) 2 h:n kontaktiajalla, jonka jälkeen seos sentrifugoitiin ja jäljelle liukeseen jääneen PS-partikkelien määrä mitattiin fluoresenssispektrometrillä. Happamissa olosuhteissa (pH 4) PS-nanopartikkelit saatiin poistettua täydellisesti (Taulukko 17), mutta pH 9:ssä vain 37 %. Zn/Al-kaksoishydroksidin adsorptiokapasiteetti oli 262,6 mg/g (pH 4). (Tiwari *et al.* 2020)

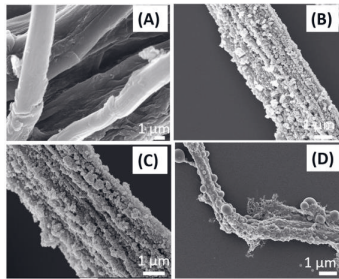
Taulukko 17. Nanomuovien poistaminen adsorbenttitekniikoilla

Adsorbentti	NP-tyyppi	Koko (nm)	Poisto-%	Detektointi	Viite
Zn/Al-hydroksidi	PS	55	100	FESEM, TEM, FTIR, fluoresenssispektrometri	Tiwari <i>et al.</i> 2020
PEI-selluloosa	PMMA PVC PVAc	50-137	PMMA 97 PVC 98 PVAc	FTIR, SEM, UV-Vis- ja fluoresenssispektrometri	Batool <i>et al.</i> 2021
GAC	PS	90	90	Sameusmittaus, SEM	Arenas <i>et al.</i> 2021
CuNi-hiili	PS	100	99,2	UV-Vis-spektrometri, SEM, FTIR	Zhou <i>et al.</i> 2022

Polytetyleeni-imiinillä (PEI) päällystetyt selluloosakuidut poistivat tehokkaasti nanomuoveja: 30 minuutissa saatiin poistettua >98 % nanomuoveista synteettisestä vesinäytteestä. Mallimuoveina käytettiin luminosioivia, fluoresoivia PMMA, PVC ja polyvinyyliasetaatti (PVAc) partikkeleita (Taulukko y). Nanopartikkeleiden määrät liuoksissa määritettiin UV-Vis-spektrometrialla (Kuva 55). PEI-modifioinnin seurauksena kuidun pinnalla on positiivisesti varautuneita aminoryhmiä, joihin pintavarukseltaan negatiiviset nanomuovit tarttuvat (Kuva 56). PEI-selluloosakuidut ovat biohajoavia, mikä voi toisaalta olla myös ongelmallisia, jos käytetty materiaali sijoitetaan esim. maaperään. (Batool *et al.* 2021)

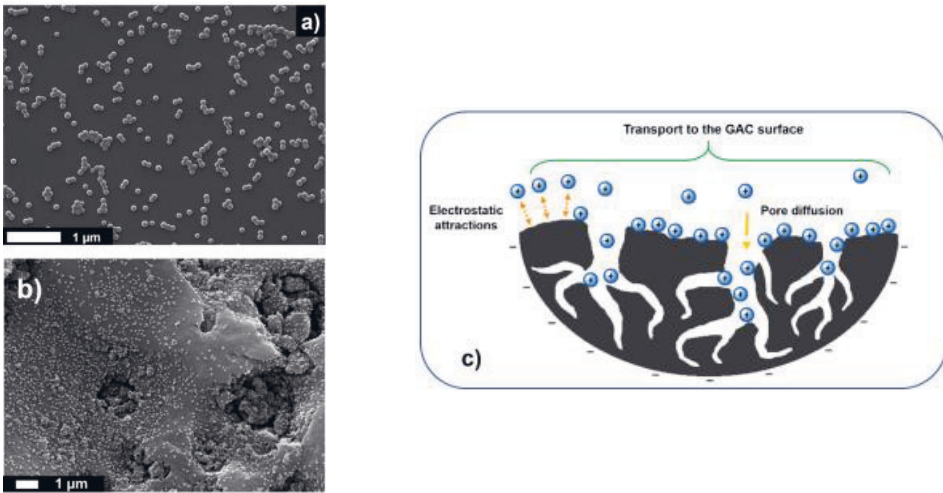


Kuva 55. Polymeeripartikkeliden absorptiospektrit ennen (punainen) ja jälkeen (sininen) adsorption sekä valokuvat liuoksista ennen (i) adsorptiota ja sen jälkeen (ii): A) PMMA, b) PVC, c) PVAc. (Batool *et al.* 2021).



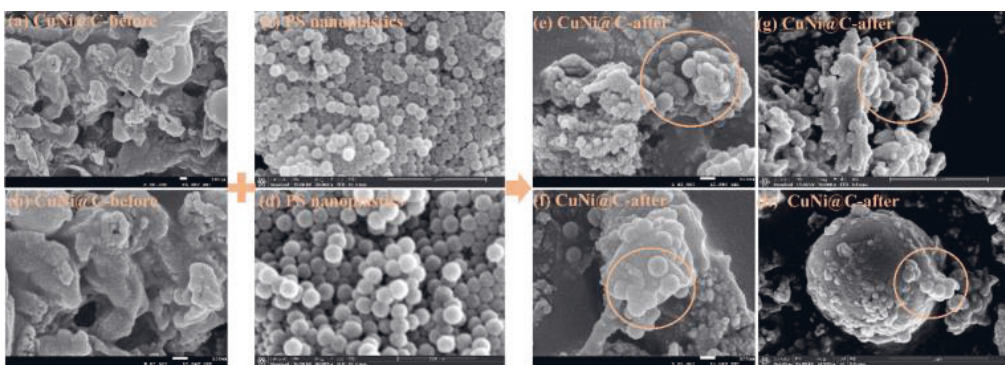
Kuva 56. SEM-kuvat PEI-selluloosakuiduista: A) ennen adsorptiota ja adsorption jälkeen: B) PMMA, C) PVC, D) PVAc) (Batool *et al.* 2021)

Juomavedenkäsittelylaitoksissa käytetään veden puhdistukseen yleisesti granuloitua aktiivihiiltä (GAC). Kookospähkinän kuoresta valmistetun GAC:n kykyä poistaa nanomuoveja synteettisistä vesinäytteistä ja spiikatusta järvivedestä (Geneve) tutkittiin PS-lateksinanopartikkeleilla (90 nm), joiden pintavaraus oli positiivinen. GAC:n pinta oli karhea ja sisälsi paljon (0.1-15 μm) huokosia (Kuva 57b)). PS-nanopartikkeliliuosta ja GAC sekoitettiin 2 h, annettiin laskeutua 30 min ja PS-partikkelien pitoisuus liuoksessa määritettiin sameusmittauksella. GAC poisti 98 % PS-nanopartikkeleista synteettisestä PS-näytteestä ja 90 % (Taulukko 17) spiikatusta järvivesinäytteestä. Spiikatusta järvivedestä GAC:n adsorptiokapasiteetti oli kolminkertainen verrattuna synteettisiin näytteisiin ja tämän pääteltiin johtuvan järvivedessä olevista orgaanisista yhdisteistä (agglomeroituminen, Kuva 57a)). Huokosiin joutumisen lisäksi mahdollisia adsorptiomekanismia (Kuva 57c)) ovat sähköstaattiset vuorovaikutukset, reaktiot pinnan funktionaalisten ryhmien kanssa ja sedimentoituminen. (Arenas *et al.* 2021)



Kuva 57. SEM-kuva a) PS-nanopartikkeleista (20 mg/l) Geneve-järven vedessä, b) PS-nanopartikkelista adsorboituneena GAC, c) mahdolliset adsorptiomekanismit. (Arenas *et al.* 2021).

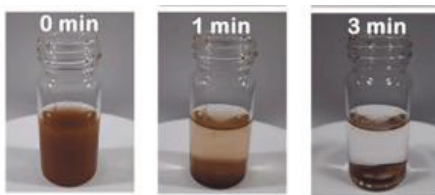
Metallo-orgaaniset runkorakenteiset (MOF) hiilimateriaalien MOF-hiili on havaittu toimivan tehokkaina adsorbentteina raskasmetalleille, joten ne mahdollisesti soveltuvat myös nanomuovien poistamiseen. Bimetallista Cu-Ni-MOF-hiiltä valmistettiin hydrotermaalaisella menetelmällä. CuNi-hiilen pinta oli karkea ja siinä oli huokosia ja onkaloita, jotka voivat toimia adsorptiopaiskoina nanomuoveille (Kuva 58a,b). Kokeissa käytettyjen PS-nanopartikkelihelmien (100 nm) pinta oli pehmeä ja sileä (Kuva 58c,d)). CuNi-hiilen havaittiin adsorboivan tehokkaasti PS-nanopartikkeleita pinnalleen (Kuva 58 e,h): synteettisestä vesinäytteestä saatiin kerättyä 99.2 % PS-partikkeleista (Taulukko 17). Käytetty CuNi-hiili on regeneroitavissa ja vielä kolmannen regenerointikerran jälkeenkin se keräsi >90 % PS-partikkeleista, vaikka sen adsorptiokapasiteetti pienienkin jonkin verran Adsorption jälkeen seos sentrifugoitiin, jolloin adsorbentti laskeutui pohjalla ja liuokseen jääneiden PS-partikkeleiden määrä mitattiin UV-Vis-spektrometrilla. (Zhou *et al.* 2022)



Kuva 58. SEM-kuvat CuNi-hiili:stä ennen adsorptiota (a-b), PS-nanopartikkeleista (c-d) ja CuNi-hiilestä adsorption jälkeen (e-h) (Zhou *et al.* 2022)

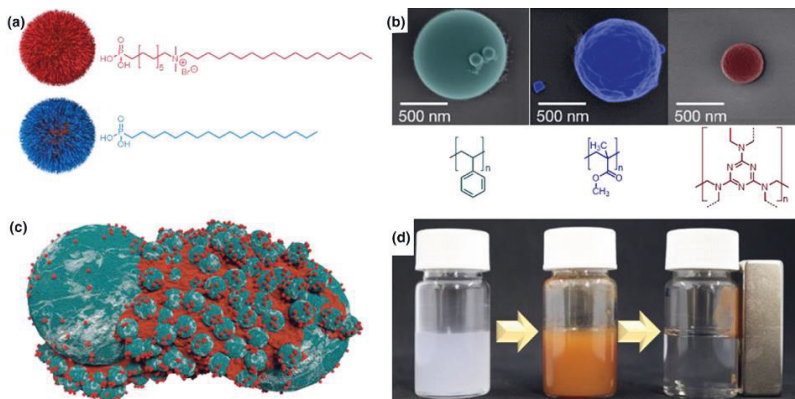
5.4. Magneettinen uutto

Biohiilen ja magneettisen Fe-biohiilen soveltuvuutta nanomuovien poiston on tutkittu käyttäen eri tavoin modifioituja nanomuovipartikkeleita (polymeerityyppiä ei julkaisussa kerrottu). Karboksyloituja nanopartikkeleita oli kahta kokoa (30 ja 1000 nm) ja aminomodifioituja oli yksi (1000 nm). Poistokokeet tehtiin batch-menetelmällä synteettisillä makea- ja pohjavesinäytteillä sekä hanavedellä. Biohiiltä oli valmistettu kahdessa eri lämpötilassa (850 ja 550 °C) ja magneettinen Fe-biohiili valmistettiin FeCl_3 -käsittelyllä siten, että biohiili sisälsi sekä Fe^{3+} - että Fe^{2+} -ioneja. Poistokokeissa nanomuovia ja biohiiltä/Fe-biohiiltä sekoitettiin 30 min ja biohiili erotettiin suodattamalla ja Fe-biohiili (Fe/biohiili 1:1) magneetilla (Kuva 59). Biohiili (ilman Fe) poisti n. 60 % isoista (1000 nm) partikkeleista ja alle 40 % pienistä (30 nm). Biohiilen Fe-käsittely paransi nanomuovien poistoa: suuret (1000 nm) nanomuovit saatiin poistettua täydellisesti (Taulukko 18) ja pienemmilläkin poistotehokkuus nousi hieman n. 50 %:iin. (Singh *et al.* 2021)



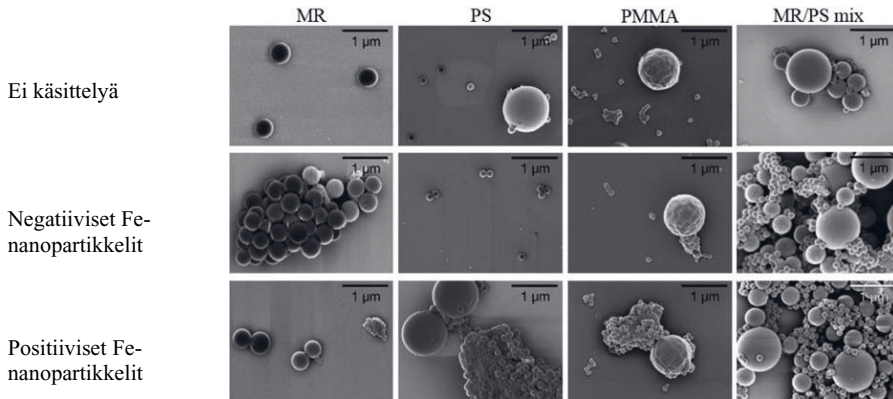
Kuva 59. Magneettisen biohiilen erottaminen liuoksesta magneettikentän avulla (Singh *et al.* 2020).

Sarcletti *et al.* 2021 valmistivat superparamagneettisia Fe-nanopartikkeleita (joko magnetiitti Fe_3O_4 (20 nm) tai hematiitti Fe_2O_3 (<45 nm)), joiden pinta oli modifioitu kerroksella pitkäketjuista fosfonihappoa (Kuva 60a). Modifiointi mahdollistaa samanaikaisen sähköstaattisen vetovoiman ja van der Waals-vuorovaikutukset, joiden vaikutuksesta nanomuovit adsorboituvat Fe-nanopartikkeleiden pinnalle (Kuva 60b) ja kerääntyvät suuremmiksi agglomeraateiksi (Kuva 60c). Agglomeraatit kerätään 10 minuutin päästä magneettisesti pois puhdistettavasta vedestä (Kuva 60d). Nanomuoveina käytettiin melamiinihartsia (MR, 465 nm), PS- (140 ja 970 nm, 1:1) ja PPMA-nanopartikkeleita (105 ja 915 nm, 1:1) (Taulukko y). (Sarcletti *et al.* 2021)



Kuva 60. a) Pintamodifioidut Fe-nanopartikkelit, b) väritetyt SEM-kuvat nanomuovipartikkeleista (vasemmalta: PS, PMMA ja MR) ja niiden kemialliset kaavat, c) PS-Fe-nanopartikkeliklusteri, d) keräyksen periaate: vasemmallä MR-kontaminoitunut vesi, keskellä Fe-nanopartikkelikäsitteily, oikealla magneettinen keräys. (Värikoodit a)-c): positiivinen (punainen) ja negatiivinen zeta-potentiaali (sininen ja sinivihreä), (Sarcletti *et al.* 2021)

Melamiinihartsipartikkeleiden pintavarus on positiivinen ja PS- ja PPMA-partikkeleiden negatiivinen. Fe-nanopartikkeleiden pintavarus oli modifioinnista riippuen joko negatiivinen tai positiivinen. Kokeissa havaittiin, että sähköstaattinen vetovoima oli pääasiallinen nanomuovien keräysmekanismi (Kuva 61). Negatiiviset Fe-nanopartikkelit keräsivät MR-nanomuovit ja positiiviset Fe-nanopartikkelit PS- ja PMMA-nanomuovit. MR-PS-seoksessa havaittiin eri pintavaruksellisten partikkelien kerääntymistä yhteen jokin verran jo ilman Fe-nanopartikkelikäsitelyä ja sekä negatiivisesti että positiivisesti varautuneet Fe-nanopartikkelit saivat aikaan agglomeroitumisen. (Sarcletti *et al.* 2021)



Kuva 61. Nanomuovipartikkeleiden agglomeroituminen (Sarcletti *et al.* 2021)

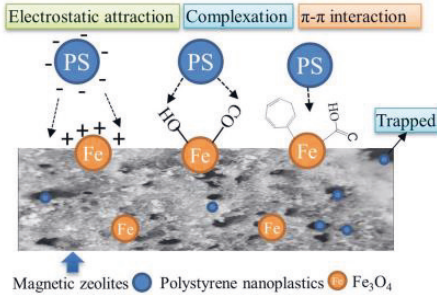
Taulukko 18. Nanomuovien poistaminen magneettisilla menetelmillä

Menetelmä	MP-tyyppi	Koko (nm)	Muoto	Poisto-%	Detektointi	Viite
Fe-biohiili	NP-COOH NP-COOH NP-NH ₂	30 1000 1000	helmi	n. 50 100 100	fluorometri, UV-Vis-spektrometri	Singh <i>et al.</i> 2021
Modifioidut Fe-nanopartikkelit	PS PMMA MR	140, 970 105, 915 465	helmi	ei tietoa	SEM, FTIR, TGA	Sarcletti <i>et al.</i> 2021
Modifioidut FeO-nanopartikkelit	PS	100-1000	lateksi helmi	n. 90	TEM, FTIR, fluoresenssispektrofotometri	Martin <i>et al.</i> 2022
Fe-zeoliitti	PS	20	-	erittäin tehokas	SEM, FTIR, fluoresenssispektrofotometri	Zhao <i>et al.</i> 2022
γ -Fe ₂ O ₃ /Pt/TiO ₂ -partikkelit	PS-COOH	50	-	>97%	SEM, NTA, EIS	Urso <i>et al.</i> 2022

Martin *et al.* 2022 valmistivat rautaoksidinapartikkeleita ja modifioivat niiden pintaa eri tavoilla (Kuva 17). Modifioidut Fe-nanopartikkelit poistivat tehokkaasti PS-mikromuovipartikkelit liuoksesta (Taulukko 8). Fluoresoivista PS-nanopartikkeleista (100-1000 nm) modifioidut rautaoksidinapartikkelit poistivat n. 90 % (Taulukko 18). Magneettisten partikkelin keräämiseen käytettiin NdFeB-magneettia. PS- partikkelin pitoisuudet liuoksessa mitattiin fluoresenssispektrofotometrillä. (Martin *et al.* 2022)

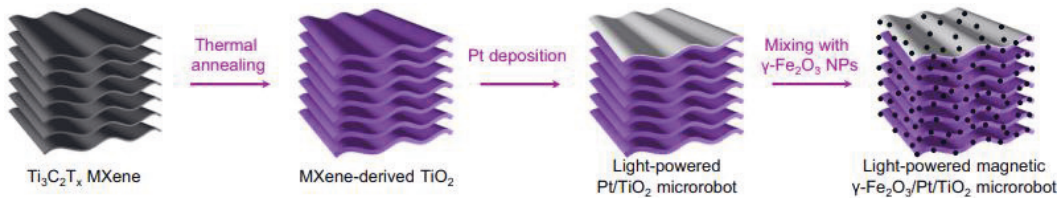
Magneettista zeoliittia on käytetty adsorbenttimateriaalina nanomuovien poistossa synteettisistä vesinäytteistä. Magneettinen zeoliitti valmistettiin zeoliitista, rautakloridista ja -nitraatista keraosustusmenetelmällä (NaOH) siten, että adsorbenttimateriaali sisälsi saman verran sekä Fe²⁺- että Fe³⁺-ioneja. Mallinanomuovina käytettiin fluoresoivia PS-nanopartikkeleita (20 nm), joiden pitoisuusmittauksiin käytettiin fluoresenssispektrofotometriä. Magneettinen zeoliitti osoittautui erinomaiseksi adsorbenttimateriaaliksi (kapasiteetti 34.2 mg/g) PS-nanopartikkeleille (Taulukko 18)

ja mahdollisia adsorptiomekanismeja (Kuva 62) huokosiin ja onkaloihin joutumisen lisäksi ovat sähköstaattiset ja π - π -vuorovaikutukset sekä kompleksoituminen. (Zhao *et al.* 2022)

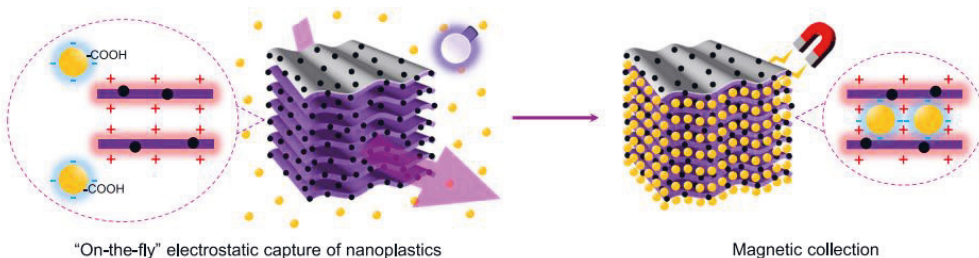


Kuva 62. PS-nanopartikkeleiden mahdolliset adsorptiomekanismit magneettiseen zeoliittiin (Zhao *et al.* 2022).

Urso *et al.* 2022 valmistivat MXene-derivoituja γ -Fe₂O₃/Pt/TiO₂-partikkeleita (Kuva 63), jotka voivat nopeasti kerätä liuoksesta nanomuovit pinnalleen ja voidaan erottaa liuoksesta magneettisesti (Kuva 64). MXenet ovat 2-dimensionaalisia epäorgaanisia yhdisteitä ja koostuvat muutaman atomin paksuisista kerroksista metallikarbideja, -niridejä tai karbonitridejä. Titaniumkarbidi, Ti₃C₂T_x, on eräs MXene-materiaaleista (T = pääteryhmä, joka voi olla -O, -OH, -F, -Cl tai -Br). (Ferrara *et al.* 2021) Valmistetut γ -Fe₂O₃/Pt/TiO₂-partikkelit muodostavat monikerroksisia pinoja (paksuus n. 20 nm). MXene-derivoituneet partikkelit voivat liikkua liuoksessa UV-valon vaikutuksesta ja passiivisen diffusion sijasta ne voivat kerätä nanomuoveja aktiivisesti, tehokkaasti (Taulukko 18) ja nopeasti: 1 minuutissa 97 %:sti. γ -Fe₂O₃/Pt/TiO₂-partikkelit ovat regeneroitavissa ja niitä voidaan käyttää useita kertoja. Nanomuovien pitoisuus määritettiin nanopartikkeliseuranta-analyysillä (NTA), jolla voidaan mitata partikkelikoko ja konsentraatio laservalon sirronnan perusteella. (Urso *et al.* 2022)



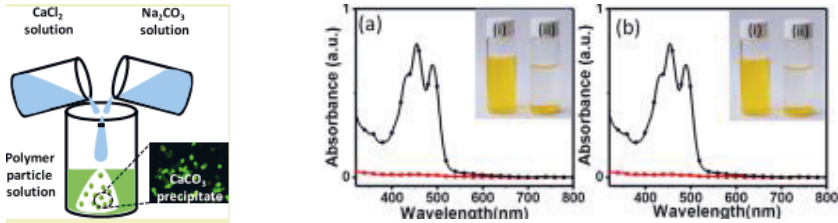
Kuva 63. MXene-derivoitujen γ -Fe₂O₃/Pt/TiO₂-partikkeleiden valmistaminen (Urso *et al.* 2022).



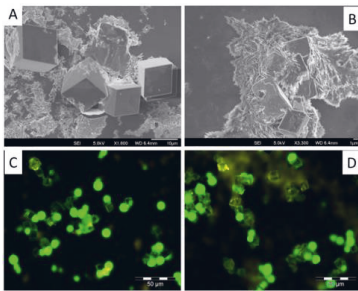
Kuva 64. Nanomuovien keräys MXene-derivoituilla γ -Fe₂O₃/Pt/TiO₂-partikkeleilla ja niiden magneettinen talteenotto (Urso, *et al.* 2022).

5.5. Muita menetelmiä

Nanomuovien poistoon vesiliuoksesta on käytetty CaCO_3 -kerasostusta (Kuva 65). Mallinanomuoveina käytettiin fluoresoivia PMMA- ja PVAc-partikkeleita. Näistä nanomuoveista saatiin poistettu 99 %:ia 30 minuutissa. Kuvan 66 SEM-kuvassa näkyvät kuutiomaiset kiteet ovat CaCO_3 -kiteitä ja niiden pinnalle ja on adsorboitunut nanomuoveja, joita on myös jäänyt kiteiden sisälle. (Batool *et al.* 2020)

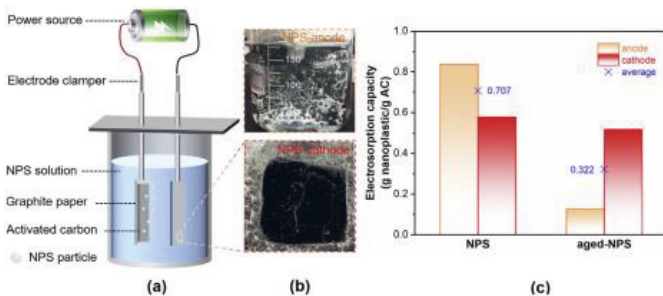


Kuva 65. Vasemmalla kaavakuva nanomuovien poistosta CaCO_3 -kerasostuksella. Oikealla: a) PVAc:n ja b) PMMA:n UV-Vis-absorptiospektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) keraostuksen. Yläkulmassa kuvat NPs-liuokista ennen (i) ja jälkeen (ii). (Batool *et al.* 2020)



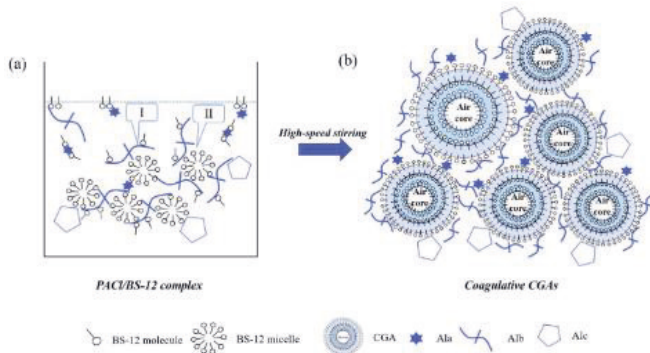
Kuva 66. SEM-kuvat (A,C) ja optisen mikroskoopin kuvat (B,D) CaCO_3 -saostumasta, kun läsnä on PMMA (A,C) tai PVAc (B,D) (Batool *et al.* 2020).

Nanopartikkeleiden poistoon on käytetty myös elektrosorptiota (Kuva 67). Elektrodeina käytettiin aktiivihiiielektrodeja (AC, paksuus $75 \mu\text{m}$, etäisyys 1 cm) ja nanomuovit kerääntyivät elektrodien pintaan. PS-nanopartikkeleita (n. 40 nm) punnittiin kuhunkin kokeeseen 80 mg ja elektrodien massat punnittiin ennen ja jälkeen kokeen analyysivaiheella. Elektrosorptio poisti PS-nanopartikkeleista $>70\%$. Nano-PS-partikkeleiden adsorptiokapasiteetti oli $0.707 \text{ g nano-PS/g}$ aktiivihiiiltä ja UV-valolla (120 h) ikäännytettyille PS-nanopartikkeleille 0.322 g/g AC . (Ali *et al.* 2021)



Kuva 67. a) Elektrosorptiolaitteisto, b) kuvat anodista ja katodista nano-PS:n poiston jälkeen, c) anodin ja katodin elektrosorptiokapasiteetit poiston jälkeen (Xiong *et al.* 2020)

Kolloidiset kaasumikrokuplat voidaan myös peittää useammalla ohuella kerroksella sopivaa ainetta. Kaasukuplat on päällystetty koaguloivat PAC-kerroksen lisäksi myös ohuella kerroksella pinta-aktiivista ainetta (Kuva 68). Pinta-aktiivisena aineena on käytetty dodekyylidimetyyli-betaainia (B-12), joka sisältää sekä anioinisen (karbonyylipääteryhmä) että kationisen (kvaternaarinen-N) funktionaalisen ryhmän kiinnittyneenä 15 hiilen hiilivetyketjun. Sovellusta on käytetty nanosilikapartikkeleiden (21 nm) poistoon aineflotaatiolla synteettisistä näytteistä (Lu *et al.* 2017) Modifioituja mikroakuplia ei toistaiseksi ole testattu muovien poistossa, mutta voisivat olla toimiva ratkaisu nanomuovien poistoon.



Kuva 68. Koaguloivien kolloidisten kaasumikrokuplien valmistus (B-12 = dodekyylidimetyyli-betaaini, PACI= polyalumiinikloridi, Ala-Alc = poly-Al-ketjuja).(Lu *et al.* 2017)

6. YHTEENVETO

Mikromuovien poistamisesta vesistä erilaisilla menetelmillä on viime aikoina ilmestynyt lukuisia tutkimuksia. Tutkimustulosten vertailua vaikeuttaa standardoitujen näytteenotto- ja analyysimenetelmien puute ja käytetyt erilaiset koeolosuhteet. Nykyiset juomaveden- ja jätevedenkäsittelyprosessit näyttäisivät poistavan melko tehokkaasti mikromuoveja vesistä. Juomaveden mikromuovipartikkeleita saattaa myöhemmässä vaiheessa irrota putkistosta. Jätevesien kohdalla on ongelmana niiden suuri mikromuovipitoisuus, joten vaikka puhdistusmenetelmät poistavat suurimman osan muoveista, niin effluenttiin jää silti runsaasti mikromuoveja ja siksi puhdistamot ovat niiden osalta suuri pistekuormituslähde. Tutkimusta tarvittaisiin hulevesien mikromuoveista ja niiden poistomenetelmistä, sillä hulevedet ovat osoittautuneet merkittäväksi mikromuovien lähteeksi (Koutnikov *et al.* 2022, Herath *et al.* 2022, Olesen *et al.* 2022, Schernewski *et al.* 2020, Webovski *et al.* 2021) varsinkin moottoriteiden läheisyydessä.

Nanomuovit ovat todennäköisesti luonnolle ja ihmisille haitallisempia kuin mikromuovit johtuen niiden pienestä koosta. Nanomuovit ovat kooltaan sellaisia, että ne voivat ylittää eliöissä fysiologia esteitä ja päätyä kaikkialle eliössä ja ihmiskehossa. Nanomuovien määrästä luonnossa ja niiden poistotehokkuuksista ei ole vielä saatavilla paljon tietoa, koska niille sopivia näytteenkäsittely- ja analyysimenetelmiä ei ole juuri olemassa. Tutkimusta ja herkempiä analyysilaitteita siis tarvitaan. Nykyiset analyysilaitteistot eivät myöskään sovellu kenttäkäyttöön tai mikro- ja nanomuovien online-monitorointiin.

7. KIRJALLISUUSVIITTEET

- Adeyemi, A., Campbell, A.J., Adeyemi, O.G., "The potential role of membrane technology in the removal of microplastics from wastewater", *AMST*, 25 (2021) 31-53. <https://doi.org/10.11113/amst.v25n2.216>
- Akarsu, C., Kumbur, H., Kideys, A.E., "Removal of microplastics from wastewater through electrocoagulation-electroflotation and membrane filtration processes", *Water Sci. Technol.*, 84 (2021) 1648. doi:10.2166/wst.2021.356
- Ali, I., Ding, T., Peng, C., Naz, I., Sun, H., Li, J., Liu, J., "Micro- and nanoplastics in wastewater treatment plants: occurrence, removal, fate, impacts and remediation technologies – a critical review", *Che., Engin. J.*, 423 (2021) 130205. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2021.130205>
- Arenas, L.R., Gentile, S.R., Zimmermann, S., Stoll, S., "Nanoplastics adsorption and removal efficiency by granular activated carbon used in drinking water treatment process", *Sci. Total Environ.*, 791 (2021) 148175. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148175>
- Arenas, L.R., Gentile, S.R., Zimmermann, S., Stoll, S., "Fate and removal efficiency of polystyrene nanoplastics in a pilot drinking water treatment plant", *Sci. Total Environ.*, 813 (2021) 152623. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152623>
- Ariza-Tarazona, M.C., Villarreal-Chiu, J.F., Barbieri, V., Siligardi, C., Cedillo-Gonzalez, E.I., "New strategy for microplastics degradation: green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO₂ semiconductor", *Ceram.*, 45 (2019) 9618-9624. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.208>
- Ariza-Tarazona, M.C., Villarreal-Chiu, J.F., Hernandez-Lopez, J.M., De la Rosa, J.R., Barbieri, V., Siligardi, C., Cedillo-Gonzalez, E.I., "Microplastics pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: effect of pH and temperature in photocatalytic degradation process", *J. Hazard. Mater.*, 395 (2010) 122632. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122632>
- Arp, H.P., Knutsen, H., "Could we spare a moment of the spotlight for persistent, water-soluble polymers?", *Environ. Sci. Technol.*, 54 (2020) 3-5. DOI: 10.1021/acs.est.9b07089
- Aslan, T., Arslan, S., Eyvaz, M., Güçlü, S., Yüksel, E., "A novel nanofiber microfiltration membrane: fabrication of tubular electrospun nanofiber (tuEN) membrane", *J. Membr. Sci.*, 520 (2016) 616-629. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.014>
- ASTM D570-98 (2018), "Standard test method for water absorption of plastics", ASTM International. <https://www.astm.org/d0570-98r18.html>
- Badola, N., Bahunga, A., Sasson, Y., Chauha, J.S., "Microplastics removal strategies: a step toward finding the solution", *Front. Environ. Sci. Eng.*, 16 (2022) 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1441-3>
- Barbier, J-S., Dris, R., Lecarpentier, C., Raymond, V., Delabre, K., Thibert, S., Tassin, B., Gasperi, J., "Microplastics occurrence after conventional and nanofiltration processes at drinking water treatment plants: preliminary results", *Front. Water*, 4 (2022) 886703. doi: 10.3389/frwa.2022.886703
- Batool, A., Valiyaveetil, S., "Coprecipitation – an efficient method for removal of polymer nanoparticles from water", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8 (2020) 13481-13487. <https://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04511>
- Batool, A., Valiyaveetil, S., "Surface functionalized cellulose fibers – a renewable adsorbent for removal of plastic nanoparticles from water", *J. Hazard. Mater.*, 43 (2021) 125301. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125301>
- Bayo, J., Lopez-Castellanos, J., Olmos, S., "Membrane bioreactor and rapid sand filtration for the removal of microplastics in an urban wastewater treatment plant", *Mar. Pollut. Bull.*, 156 (2020) 111211. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111211>
- Bokov, D., Jalil, A.T., Chupradit, S., Suksatan, W., Ansari, M.J., Shewael, I.H., Valiev, G.H., Kianfar, E., "Nanomaterials by sol-gel method: synthesis and applications", *Adv. Mater. Sci. Eng.*, (2021) 5102014. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
- Bradby, J., "Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment", 3. ed., 2016, IWA Publ., Lontoo, 330 p.
- Bruder, U., "Tietoa muovista, 1-25", *MuoviPlast* (2016) 1-25, Muoviyhdistys ry. <https://www.muoviyhdistys.fi/tietoa-muovista/>
- Chen, Y-J., Chen, Y., Miao, C., Wang, Y-R., Gao, G-K., Yang, R-X., Zhu, H-J., Wang, J-H., Li, S-L., Lan, Y-Q., "Metal-organic frame works-based foams for efficient microplastics removal", *J. Mater. Chem. A.*, 8 (2020a) 14644. DOI: 10.1039/d0ta04891g

- Chen, Z., Liu, J., Chen, C., Huang, Z., "Sedimentation of nanoplastics from water with Ca/Al dual flocculants: characterization, interface reaction, effects of pH and ion ratios", *Chemosphere*, 252 (2020b) 126450. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126450.0045>
- Cherniak, S.L., Almuhtaram, H., McKie, M.J., Hermabessiere, L., Yuan, C., Rochman, C.M., Andrews, R.C., "Conventional and biological treatment for the removal of microplastics from drinking water", *Chemosphere* 288 (2022) 132587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132587>
- Chubarenko, I., "Physical processes behind interactions of microplastic particles with natural ice", *Environ. Res. Commun.*, 4 (2022) 012001. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/ac49a8>
- Cunha, C., Silva, L., Paulo, J., Faria, M., Nogueira, N., Cordeiro, N., "Microalgal-based biopolymer for nano- and microplastics removal: a possible biosolution for wastewater treatment", *Environ. Pollut.*, 263 (2020) 114385. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114385>
- Dalmau-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., Boleda, M.R., Paraira, M., Ferrer, N., Lacorte, S., "Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, Ne Spain)", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28 (2021) 59462-59472. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1>
- Devi, M.K., Karmegan, N., Manikandan, S., Subbaiya, R., Song, H., Kwon, E.E., Sarkar, B., Bolan, N., Kim, W., Rinklebe, J., Govarthanan, M., "Removal of nanoplastics in water treatment processes: a review", *Sci. Total Environ.*, 845 (2022) 157168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157168>
- Dey, T.K., Uddin, M.E., Jamal, M., "Detection and removal of microplastics in wastewater: evolution and impact", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28 (2021) 16925-16947. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12943-5>
- Edo, C., Gonzales-Pleiter, M., Leganes, F., Fernandez-Pinas, F., Rosal, R., "Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge", *Environ. Pollut.*, 259 (2020) 113837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>
- EFSA panel on Contaminants in Food Chain (CONTAM), "Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood", *EFSA Journal*, 14 (2016) 4501. doi: 10.2903/j.efsa.2016.4501
- Elkhatib, D., Oyanedel-Craver, V., Carissimi, E., "Electrocoagulation applied for the removal of microplastics from wastewater treatment facilities", *Sep. Purif. Technol.*, 276 (2021) 118877. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118877>
- EPA, "Wastewater technology fact sheet: oxidation ditches", EPA 832-F-00-013, 2000. https://www3.epa.gov/npdes/pubs/oxidation_ditch.pdf
- Ferrara, C., Gentile, A., Marchiona, S., Quinzeni, I., Fracchia, M., Ghigna, P., Pollastri, S., Ritter, C., Vanacore, G.M., Ruffo, R., "The missing piece; the structure of the Ti3C2Tx MXene and its behavior as negative electrode in sodium ion batteries", *Nano Lett.*, 21 (2021) 8290-8297. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02809>
- Fracz, P., "Nonlinear modeling of activated sludge process using the Hammerstein-Wiener structure", *E3S Eb of Conferences*, 10 (2016) 00119. DOI: 10.1051/e3sconf/20161000119
- GESAMP, "Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment", GESAMP Reports and Studies No. 90, International Maritime Organization, London, 2015. [Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment \(Part 1\) | GESAMP](https://www.unep.org/resources/publication/sources-fate-and-effects-of-microplastics-in-the-marine-environment-part-1-gesamp)
- Geuke, B., "Dossier – microplastics", Food packaging Forum, 2020, 1-8. DOI: 10.5281/zenodo.3725591
- Global, R., Kaur, S., Feng, C.F., Chan, C., Ramakrishna, S., Tabe, S., Matsuura, T., "Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: particulate removal", *J. Membr. Sci.*, 289 (2007) 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.056>
- Grbic, J., Nguyen, B., Guo, E., You, J.B., Sinton, D., Rochman, C.M., "Magnetic extraction of microplastics from environmental samples", *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 6 (2019) 68-72. DOI: 10.1021/acs.estlett.8b00671
- Haartman, N.B., Hüffer, T., Thompson, R.C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A.E., Rist, S., Karlson, T., Brennholt, N., Cole, M., Herrling, M.P., Hess, M.C., Ivleva, N.P., Lusher, A.L., Wagner, M., "Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris", *Environ. Sci. Technol.*, 53 (2019) 1039-1047. DOI: 10.1021/acs.est.8b05297
- Hanif, M.A., Ibrahim, N., Dahalan, F.A., Md Ali, U.F., Hasan, M., Jalil, A.A., "Microplastics and nanoplastics: recent literature studies and patents on their removal from aqueous environment", *Sci. Total Environ.*, 810 (2022) 152115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152115>
- Herath, S., Hagare, D., Siddiqui, Z., Maheshwari, B., "Microplastics in urban stormwater – developing a methodology for its monitoring", *Environ. Monit. Assess.* 194 (2022) 173. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09849-1>

- Herbort, A.F., Schuhen, K., “A concept for removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 (2017) 11061-11065. DOI 10.1007/s11356-016-7216-x
- Herbort, A.F., Sturm, M.T., Fielder, S., Abkai, G., Schuhen, K., “Alkoxy-silyl induced agglomeration. a new approach for the sustainable removal of microplastics from aquatic systems”, *J. Polym. Environ.*, 26 (2018a) 4258-4270. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1287-3>
- Herbort, A.F., Sturm, M.T., Schuhen, K., “A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems – a case study”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018b) 15226-15234. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1981-7>
- Hidayaturrehman, H., Le, T-G., “A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process”, *Mar. Pollut. Bull.*, 146 (2019) 696-702. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.071>
- Hofman-Caris, C.H.M., Bäuerlein, P.S., Siegers, W.G., Mintenig, S.M., Messina, R., Dekker, S.C., Bertalkamp, C., Cornelissen, E.R., van Wezel, A.P., “Removal of nanoparticles (both inorganic nanoparticles and nanoplastics) in drinking water treatment – coagulation/flocculation /sedimentation, and sand/granular activated carbon filtration”, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 8 (2022) 1675. DOI: 10.1039/d2ew00226d
- Kemira 2013. <https://www.youtube.com/watch?v=TKAHZECfXok>
- Kim, K.T., Park, S., “Enhancing microplastics removal from wastewater using electro-coagulation and granule-activated carbon with thermal regeneration”, *Processes*, 9 (2021) 617. <https://doi.org/10.3390/pr9040617>
- King, D.J., Noss, R.R., “Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer”, *Rev. Environ. Health*, 8 (1989) 3-16. <https://doi.org/10.1515/reveh-1989-1-403>
- Koutnikov, V.S., Leonard, J., Glasman, J.B., Koydemir, H.C., Novoselov, A., Bertel, R., Tseng, D., Ozcan, A., Ravi, S., Mohanty, S.K., “Microplastics retained in stormwater control measures: Where do they come and where do they go?”, *Water Res.*, 210 (2022) 118008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.118008>
- Kwon, H.J., Hidayaturrehman, H., Peera, S.G., Lee, T.G., “Elimination of microplastics at different stages in wastewater treatment plants”, *Water*, 14 (2022) 2404. <https://doi.org/10.3390/w14152404>
- Lapointe, M., Farner, J.M., Hernandez, L.M., Tufenkij, N., “Understanding and improving microplastic removal during water treatment: impact of coagulation and flocculation”, *Environ. Sci. Technol.*, 54 (2020) 8719-8727. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c00712>
- Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, M., Sillanpää, M., “Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology”, *Water Res.*, 133 (2018) 236-246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>
- Li, L., Liu, D., Song, K., Zhou, Y., “Performance evaluation of MBR in treating microplastics polyvinylchloride contaminated polluted surface water”, *Mar. Pollut. Bull.*, 150 (2020) 110724. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110724>
- Liu, X., Yan, W., Di, M., Li, Z., Wang, J., “Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China”, *Chem. Eng. J.*, 362 (2019) 176-182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.033>
- Liu, F., Nord, N.B., Vollersten, J., “Microplastics removal from treated wastewater by a biofilter”, *Water*, 12 (2020) 1085. doi:10.3390/w12041085
- Lu, X., Zhang, M., Xie, L., Zhou, Q., “Coagulative colloidal gas aphanes generated from polyaluminum chloride (PACl/Dodecyl dimethyl betaine (B-12) solution: interfacial characteristics and flotation potential”, *Colloids Surf. A.*, 209 (2017) 209-217.
- Long, Z., Pan, Z., Wang, W., Ren, J., Yu, X., Lin, L., Lin, H., Chen, H., Jin, X., “Microplastics abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China”, *Water Res.*, 155 (2019) 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.028>
- Lv, X., Dong, Q., Zuo, Z., Liu, Y., Huang, X., Wu, W-M., “Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies”, *J. Clean. Prod.*, 225 (2019) 579-586. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.321>
- Ma, B., Xue, W., Hu, C., Ding, Y., Hu, C., Liu, H., Qu, J., “Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment”, *J. Environ. Sci. (China)*, 78 (2019a) 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.10.006>

- Ma, B., Xue, W., Hu, C., Liu, H., Qu, J., Li, L., "Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment", *Chem. Eng. J.*, 359 (2019b) 159-167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.155>
- Magnusson, K., Noren, F., "Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater plant", Report number C55, IVL Swedish Environmental Research institute, Stockholm, Sweden, 2014. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:773505/FULLTEXT01.pdf>
- Michielssen, M.R., Michielssen, E.R., Ni, J., Duhaime, M.B., "Fate of microplastics and other small antropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed", *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2 (2016) 1064. DOI: 10.1039/c6ew00207b
- Mitrano, D.M., Beltzung, A., Frehland, S., Schmiedgruber, M., Cingolani, A., Schmidt, F., "Synthesis of metal-doped nanoparticles and their utility to investigate fate and behaviour in complex environmental systems", *Nat. Nanotechnol.*, 14 (2019) 362-368. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0360-3>
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation", *J. Hazard. Mat.*, B114 (2004) 199-210. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.009
- Misra, A., Zambrzycki, C., Kloker, G., Kotyrba, A., Anjass, M.H., Castillo, I.F., Mitchell, S.G., Güttel, R., Sterb, C., "Water purification and microplastics removal using magnetic polyoxometalate-supported ionic liquid phases (magPOM-SILPs)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59 (2020) 1601-1605. DOI: 10.1002/anie.201912111
- Mohan, A.A., Farhad, S.M., Haque, N., Pramanik, B.K., "Understanding the fate of nano-plastics in waste water treatment plants and their removal using membrane processes", *Chemosphere*, 284 (2021) 131430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131430>
- Moriwaki, H., Komori, N., Akiyama, Y., "Interaction between nanoplastics and pectin, a water soluble polysaccharide, in the presence of Fe(III) ion", *J. Environ. Chem. Engin.*, 10 (2022) 108054. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108054>
- Murray, A., Örmeci, B., "Removal effectiveness of nanoplastics (<400 nm) with separation processes used for water and wastewater treatment", *Water*, 12 (2020) 635. doi:10.3390/w12030635
- Na, S-H., Kim, M-J., Kim, J-T., Jeong, S., Lee, S., Chung, J., Kim, E-J., "Microplastic removal in conventional drinking water treatment processes: performance, mechanism, and potential risk", *Water Res.*, 202 (2021) 117417. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117417>
- Ngo, P.L., Pramanik, B.K., Shah, K., Roychand, R., "Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants", *Environ. Pollut.*, 255 (2019) 11326. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113326>
- Olesen, K.B., Stephansen, D.A., van Alst, N., Vollersten, J., "Microplastics in a stormwater pond", *Water*, 11 (2021) 1466. doi:10.3390/w11071466
- Paco, A., Duarte, K., da Costa, J.P., Santos, P.S.M., Pereira, R., Pereira, M.E., Freitas, A.C., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., "Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*", *Sci. Total Environ.*, 586 (2017) 10-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.017>
- Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D., Wang, C., "Removal of microplastics from the environment. A review", *Environ. Chem. Lett.*, 18 (2020) 807-828. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00983-1>
- Park, J.W., Lee, S.J., Hwang, D.Y., Seo, S., "Removal of microplastics via tannic acid-mediated coagulation and in vitro impact assessment", *RCS Adv.*, 11 (2021) 3556-3566. DOI: 10.1039/d0ra09645h
- Perren, W., Wojtasik, A., Cai, Q., "Removal of microbeads from wastewater using electrocoagulation", *ACS Omega*, 3 (2018) 3357-3364. DOI: 10.1021/acsomega.7b02037
- Pivokonsky M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, Janda, V., "Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water", *Sci. Total Environ.*, 643 (2018) 1644-1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>
- Pivokonsky, M., Pivokonska, L., Novotna, K., Cermakova, L., Klimtova, M., "Occurrence and fate of microplastics at two different water treatment plants within a river catchment", *Sci. Total Environ.*, 741 (2020) 140236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140236>
- Pizzichetti, A.R.P., Pablos, C., Alvarez-Fernandez, C., "Evaluation of membranes performance for microplastic removal in a simple and low-cost filtration system", *CSCEE*, 3 (2021) 100075. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100075>
- Poerio, T., Piacentini, E., Mazzei, R., "Membrane processes for microplastics removal", *Molecules*, 24 (2019) 4148. doi:10.3390/molecules24224148

- Pulido-Reyes, G., Magherini, L., Bianco, C., von Gunten, U., Kaegi, R., Mitrano, D.M., “Nanoplastics removal during drinking water treatment: laboratory- and pilot scale experiments and modeling”, *J. Hazard. Mater.*, 436 (2022) 129011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129011>
- Rajala, K., Grönfors, O., Hesampour, M., Mikola, A., “Removal of microplastics from secondary wastewater treatment plant effluent by coagulation/flocculation with iron, aluminum and polyamine-based chemicals”, *Water Res.*, 183 (2020) 116045. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116045>
- Rhein, F., Scholl, F., Nirsschl, H., “Magnetic seeded filtration for the separation of fine polymer particles from dilute suspensions: microplastics”, *Chem. Eng. Sci.*, 207 (2019) 1278-1287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.052>
- Rius-Ayra, O., Llorca-Isem, N., “A robust and anticorrosion non-fluorinated superhydrophobic aluminium surface for microplastics removal”, *Sci. Total Environ.*, 760 (2021) 144090. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144090>
- Robert, D., Alle, P.H., Keller, N., Dzuila, M-A., Garzia-Munoz, P., “Challenges and opportunities for microplastics and nanoplastics removal from industrial wastewater”, in “*Current Developments in Biotechnology and bioengineering: Microplastics and Nanoplastics: Occurrence, Environmental Impacts and Treatment Processes*”, Tyagi, R.D., Pandey, A., Drogui, P., Yadav, B., Pilli, S. (Eds.), Elsevier Inc, 2023, pp. 425-446. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-00499-5>
- Sarcletti, M., Park, H., Wirth, J., Englisch, S., Eigen, A., Drobeck, D., Vivod, D., Friedlich, B., Tietze, R., Alexiou, C., Zahn, D., Zubiri, B.A.; Spiecker, E., Halik, M., “The remediation of nano/microplastics from water”, *Materials Today*, 48 (2021) 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.020>
- Sarkar, D.J., Sarkar, S.D., Das, B.K., Praharaj, J.K., Mahajan, D.K., Purokait, B., Mohanty, T.R., Mohanty, T.R., Mohanty, D., Gogoi, P., Kumra, S. Behera, B.K., Manna, R.K., Samnta, S., “Microplastics removal efficiency of drinking water treatment plant with pulse clarifier”, *J. Hazard. Mater.*, 413 (2021) 125347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125347>
- Schernewski, G., Radtke, H., Hauk, R., Baresel, C., Olshammar, M., Osinski, R., Oberbeckmann, S., “Transport and behavior of microplastics emissions from urban sources in the Baltic Sea”, *Front. Environ. Sci.*, 8 (2020) 579361. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.579361>
- Shahi, N.K., Maeng, M., Kim, D., Docklo, S.,” Removal behaviour of microplastics using alum coagulant and its enhancement using polyamine-coated sand”, *Process Saf. Environ. Prot.*, 141 (2020) 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.020>
- Shen, M., Song, B., Zhu, Y., Zeng, G., Zhang, Y., Yang, Y., Wen, X., Chen, M., Yi, H., “Removal of microplastics via drinking water treatment: current knowledge and future directions”, *Chemosphere*, 251 (2020) 126612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126612>
- Shen, M., Zhang, Y., Almatrafi, E., Hu, T., Zhou, C., Song, B., Zeng, Z., Zeng, G., “Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process”, *Chem. Eng. J.*, 428 (2022) 131161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131161>
- Siipola, V., Pflugmacher, S., Romar, H., Wendling, L., Koukari, P., “Low-cost biochar adsorbents for water purification including microplastics removal”, *Appl. Sci.*, 10 (2020) 788. doi:10.3390/app10030788
- Simon, M., Vianello, A., Vollersten, J., “Removal of >10 µm microplastic particles from treated wastewater by a disc filter”, *Water*, 11 (2019) 1935. doi:10.3390/w11091935
- Singh, N., Khandelwal, N., Ganie, Z.A., Tiwari, E., Darbha, G.K., “Eco-friendly magnetic biochar: an effective trap for nanoplastics of varying surface functionality and size in the aqueous environment”, *Chem. Engin. J.*, 418 (2021) 129405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129405>
- SoloStock, 2022. <https://www.solostocks.com.mx/venta-productos/agentes-quimicos-auxiliares/otros-agentes-quimicos-auxiliares/poliacrilamida-1642132>
- Sturm, M.T., Herbort, A.F., Horn, H., Schuhen, K., “Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene-based microplastic from water”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (2020) 10888-10898. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07712-9>
- Sturm, M.T., Horn, H., Schuhen, K., “Removal of microplastics from waters through agglomeration-fixation using organosilanes – effects of polymer types, water composition and temperature”, *Water*, 13 (2021) 675. <https://doi.org/10.3390/w13050675>
- Sun, C., Wang, Z., Chen, L., Li, F., “Fabrication of robust and compressive chitin and graphene oxide sponges for removal of microplastics with different functional groups”, *Chem. Eng. J.*, 393 (2020a) 124796. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124796>

- Sun, M., Chen, W., Fan, X., Tian, C., Sun, L., Xie, H., "Cooperative recyclable magnetic microsubmarines for oil and microplastics removal from water", *Appl. Mater. Today*, 20 (2020b) 100682. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100682>
- Sun, W., "Application and evaluation of removing nutrients in wastewater via AAO process in Tianjin, China", *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 714 (2021) 022011. doi:10.1088/1755-1315/714/2/022011
- Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O., "Solutions to microplastic pollution – removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies", *Water Res.*, 123 (2017) 401-407. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- Tang, Y., Zhang, S., Su, Y., Wu, D., Zhao, Y., Xie, B., "Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes", *Chem. Eng. J.*, 406 (2021a) 126804. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126804>
- Tang, K.H., Hadibarata, T., "Microplastics removal through water treatment plants: its feasibility, efficiency, future prospects and enhancement by proper waste management", *Environmental Challenges*, 5 (2021b) 100264. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100264>
- Tiwari, E., Singh, N., Khnadelwal, N., Monikh, F.A., Darbha, K., "Application of Zn/Al layered double hydroxides for the removal of nanoscale plastic debris from aqueous systems", *J. Hazard. Mat.*, 397 (2020) 122769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122769>
- Tofa, T.S., Kunjali, K.L., Paul, S., Dutta, J., "Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods", *Environ. Chem. Lett.*, 17 (2019) 1341-1346. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00859-z>
- Urso, M., Ussia, M., Novotny, F., Pumera, M., "Trapping and detecting nanoplastics by MXene-derived oxide microrobots", *Nat. Commun.*, 13 (2022) 3573. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31161-2>
- Velasco, A.N., Gentile, S.R., Zimmermann, S., Stoll, S., "Contamination and removal efficiency of microplastics and synthetic fibres in a conventional drinking water treatment plant", *Front. Water*, 4 (2022) 835451. doi: 10.3389/frwa.2022.835451
- Wagner, M., Schere, C., Alvarez-Munoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klammeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A.D., Winther-Nielsen, M., Reifferscheid, G., "Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know", *Environ. Sci. Eur.*, 26 (2014) 12. <http://www.enveurope.com/content/26/1/12>
- Wan, H., Wang, J., Sheng, X., Yan, J., Zhang, W., Xu, Y., "Removal of polystyrene microplastics from aqueous solution using the metal-organic framework material of ZIF-67", *Toxics*, 10 (2022) 70. <https://doi.org/10.3390/toxics10020070>
- Wang, Z., Crandall, G., Sahadevan, R., Menkhaus, T.J., Fong, H., "Microfiltration performance of electrospun nanofiber membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities and thicknesses", *Polymer*, 114 (2017) 64-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.084>
- Wang, Z., Lin, T., Chen, W., "Occurrence and removal of microplastics in advanced drinking water treatment plant (ADWTP)", *Sci. Total Environ.*, 700 (2020a) 134520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134520>
- Wang, Z., Sedighi, M., Lea-Langton, A., "Filtration of microplastic spheres by biochar: removal efficiency and immobilization mechanism", *Water Res.*, 184 (2020b) 116165. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116165>
- Wang, R., Zhang, L., Chen, R., Zhu, X., "Low-pressure driven electrospun membrane with tuned surface charge for efficient removal of polystyrene nanoplastics from water", *J. Membr. Sci.*, 614 (2020c) 118470. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118470>
- Wang, Y., Jin, X., Yang, S., Wang, G., Xu, L., Jin, P., Shi, X., Shi, Y., "interactions between flocs and bubbles in the separation zone of dissolved air flotation system", *Sci. Total Environ.*, 761 (2021a) 143222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143222>
- Wang, Y., Li, Y., Tian, L., Ju, L., Liu, Y., "The removal efficiency and mechanism of microplastic enhancement by positive modification dissolved air flotation", *Water Environ. Res.*, 93 (2021b) 693-702. DOI: 10.1002/wer.1352
- Webowski, L.M., Gilbreath, A.N., Munno, K., Zhu, X., Grbic, J., Wu, T., Sutton, R., Sedlak, M.D., Deshpande, A.D., Rochman, C.M., "Urban stormwater runoff: a major pathway for anthropogenic particles, black rubbery fragments, and other types of microplastics to urban receiving waters", *ACS EST Water*, 1 (2021) 1420-1428. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00017>
- Xia, Y., Xiang, X-M., Dong, K-Y., Gong, Y-Y., Li, Z-J., "Surfactant stealth of microplastics in traditional coagulation process observed via 3_D fluorescence imaging", *Sci. Total Environ.*, 729 (2020) 138783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138783>

- Xiong, Y., Zhao, J., Li, L., Wang, Y., Dai, X., Yu, F., Ma, J., “Interfacial interaction between micro/nanoplastics and typical PPCPs and nanoplastics removal via electrosorption from aqueous solution”, *Water Res.*, 184 (2020) 116100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116100>
- Xue, J., Samaei, S.H-A., Chen, J., Doucet, A., Ng, K.T.W., “What have we known so far about microplastics in drinking water treatment? A timely review”, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 16 (2022) 58. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1492-5>
- Zhang, M., Yang, J., Kang, Z., Wu, X., Tang, L., Qiang, Z., Zhang, D., Pan, X., “Removal of micron-scale microplastic particles from different waters with efficient tool to surface-functionalized microbubbles”, *J. Hazard. Mater.*, 404 (2021a) 124095. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124095>
- Zhang, Y., Zhou, G., Yue, J., Xing, X., Yang, Z., Wang, X., Wang, Q., Zhang, J., “Enhanced removal of polyethylene terephthalate microplastics through polyaluminum chloride coagulation with three typical coagulant aids”, *Sci. Total Environ.*, 800 (2021b) 149589. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149589>
- Zhao, H., Wu, J., Su, F., He, X., “Removal of nanoplastics from aqueous solutions by a novel magnetic zeolite adsorbent”, *Hum. Ecol. Risk Asses.*, (2022) 1-20. <https://doi.org/10.1080/10807039.2022.2071209>
- Zhou, Z., Shen, X., Jiang, L-M., Wu, Z., Wang, Z., Ren, W., Hu, D., “Modelling of multimode anaerobic/anoxic/aerobic wastewater treatment process at low temperature for process optimization”, *Chem. Eng. J.*, 281 (2015) 644-650. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.017>
- Zhou, Z., Lin, W., Wu, X-F., “Electrospinning ultrathin continuous cellulose acetate fibers for high-flux water filtration”, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 494 (2016) 21-29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.074>
- Zhou, Q., Zhang, H., Fu, C., Zhou, Y., Dai, Z., Li, Y., Tu, C., Luo, Y., “The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to Bohai Sea and the Yellow Sea”, *Geoderma*, 322 (2018) 201-208. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.015> Received
- Zhou, G., Wang, Q., Li, J., Xu, H., Ye, Q., Wang, Y., Shu, S., Zhang, J., “Removal polystyrene and polyethylene microplastics using PAC and FeCl₃ coagulation: performance and mechanism”, *Sci. Total Environ.*, 752 (2021) 141837. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141837>
- Zhou, G., Huang, X., Xu, H., Wang, Q., Wang, M., Wang, Y., Li, Q., Zhang, Y., Ye, Q., Zhang, J., “Removal of polystyrene nanoplastics from water by CuNi carbon material: the role of adsorption”, *Sci. Total Environ.*, 820 (2022) 153190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153190>
- Zovko, M., Vidakovic-Cifrek, Z., Cvetkovic, Z., Bosnir, J., Sikic, S., Assessment of acrylamide toxicity using battery of standardized bioassays, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.*, 66 (2015) 315-321. DOI: <https://doi.org/10.1515/aiht-2015-66-2715>

Sirpa Peräniemi

Mikro- ja nanomuovien haitta-aineet

MAP-hankkeen kirjallisuuskatsaus



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä



MIKRO- JA NANOMUOVIEIN HAITTA-AINEET

MAP-Projekti
Sirpa Peräniemi
2023

TIIVISTELMÄ

Muovit sisältävät peruspolymeerin lisäksi niihin tarkoituksellisesti lisättyjä kemiallisia yhdisteitä eli lisäaineita, joita tällä hetkellä on tunnistettu jo yli 10 000. Lisäaineita käytetään muovin ominaisuuksien ja kestävyuden muokkaamiseen ja ne voidaan jaotella toiminnallisiin lisäaineisiin, lujitteisiin, täyteaineisiin ja väriaineisiin. Lisäaineiden pitoisuudet muovissa voivat olla hyvin korkeita. Tarkoituksellisesti lisättyjen aineiden lisäksi muovit sisältävät reagoimatta jääneitä kemiallisia yhdisteitä, reaktioiden sivutuotteita ja kemikaalien epäpuhtauksia sekä hajoamistuotteita. Joitakin poikkeuksia lukuun ottamatta nämä muovien sisältämät yhdisteet eivät ole kemiallisesti sitoutuneena polymeerin, joten ne voivat migratoitua ja vapautua muovista ympäristöön muovin elinkaaren kaikissa eri vaiheissa. Muovien pilkkoutuminen mikro- ja nanomuoveiksi lisää näiden yhdisteiden vapautumista.

Monet muovien lisäaineista ja epäpuhtauksista on todettu ympäristölle ja ihmisen terveydelle haitallisiksi, ja ne on luokiteltu erityistä huolta aiheuttaviksi aineiksi (SVHC) ja/tai pysyviksi kaukokulkeutuviksi yhdisteiksi (POPs). Tällaiset yhdisteet voivat olla karsinogeenisia, mutageenisia, lisääntymistoksisia tai hormonitoimintaa häiritseviä aineita. Ne voivat olla ympäristössä pysyviä tai erittäin pysyviä ja biokerääntyviä tai erittäin biokerääntyviä yhdisteitä. Kaikkein haitallisimpia muovien sisältämistä yhdisteryhmistä ovat jäännösmonomeerit ja oligomeerit, alkyylifenolit, ftalaatit, orgaaniset palonestoaineet, dioksiinit, PFAS-yhdisteet ja UV-stabliisaattorit sekä raskasmetallit ja jotkin metalloidit. Monien haitallisten yhdisteiden käyttöä on lainsäädännöllä joko rajoitettu tai kielletty kokonaan.

Mikro- ja nanomuovipartikkelit voivat myös kerätä ja konsentroida ympäristöstään itseensä haitallisia kemiakaaleja ja lisäksi toimia vaarallisten mikro-organismien kasvualustoina. Mikro- ja nanomuovit voivat kulkeutua ravintoketjussa ja aiheuttaa organismeille ja ihmisille haitallisia terveysvaikutuksia. Muovien lisäaineiden, epäpuhtauksien ja mukanaan kuljettamien yhdisteiden ja mikro-organismien ihmisen terveydelle aiheuttamista haitoista tehdään paljon tutkimusta, mutta varsinkin niiden yhteisvaikutuksista on saatavilla vähän tietoa.

Mikro- ja nanomuovien haitallisuuden tutkimuksessa ongelmana on, että tiedot muovien lisäaineista on hajautettuna eri lähteisiin. Tutkittavien yhdisteiden lukumäärä kasvaa koko ajan, kun haitallisiksi todettuja kemiakaaleja korvataan uusilla kemikaaleilla, jotka voivat myöhemmin osoittautua myös haitallisiksi. Tutkimuksissa keskitytään vain joihinkin yhdisteisiin (esim. hormonitoimintaa häiritsevät aineet) ja yksittäisten yhdisteiden vaikutukseen organismien ja ihmisen terveyteen. Eri yhdisteiden yhteisvaikutuksista terveyteen on vaikeaa saada tutkimustietoa ja vaikka eri lisäaineita havaitaan runsaasti mittauksissa, niin niistä saadaan tunnistettua vain pieni osa.

LYHENTEET

ABS	Akrylonitriilibutadieenistyreeni (<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i>)
AMINOX	Asetonidifenyyliamiini (<i>Acetone diphenylamine</i>)
APFO	Ammoniumpentadekafluorioktanoaatti (<i>Ammonium PentadecaFluoroOctanoate</i>)
APEs	4-Alkyylifenolietoksylaattit (<i>4-AlkylPhenol Ethoxylates</i>)
APs	Alkyylifenolit (<i>Alkyl Phenols</i>)
ATBC	Asetyylitributyylisitraatti (<i>AcetylTriButyl Citrate</i>)
BADGE	Bisfenoli-A:n diglyseridieetteri (<i>Bisphenol A DiGlyseride Ether</i>)
BBIT	n-butyyl-1,2-bentsotiatsoli
BBP	Bentsylibutyyliftalaatti (<i>Benzyl Butyl Phthalate</i>)
BBs	Bromatut bisfenyyliit (<i>Brominated Bisphenyls</i>)
BDEs	Bromatut difenyylieetterit (<i>Brominated Diphenyl Ethers</i>)
BFRs	Bromatut palonestoaineet (<i>Brominated Flame Retardants</i>)
BHA	2- ja 3-t-butyyl-4-hydroksianisoli (<i>2- and 3-t-Butyl-4-HydroxyAnisole</i>)
BHT	Butyloituu hydroksitolueeni (<i>Butylated HydroxyToluene</i>)
BMP	2,2-Bis(bromimetyyli)-1,3-propaanidioli (<i>2,2-Bis(bromoMethyl)-1,3Propanediol</i>)
BNX 2000	N,N-dibentsyylhydroksyyliamiini (<i>N,N-dibenzyl hydroxyl amine</i>)
BPA	Bisfenoli-A (<i>BisPhenol-A</i>)
BP	Bentsofenoni (<i>BenzoPhenone</i>)
BP	Bentsofenonit (<i>BenzoPhenones</i>)
BSH	Bentseenidisulfonyylihydratsidia (<i>Bezene di-Sulphonyl Hydrazide</i>)
BTBPE	1,2-Bis-(2,4,6-tribromifenoksi)etaani (<i>1,2-Bis-(2,4,6-TriBromophenoxy) Ethane</i>)
BTRs	Bentsotiatsolit (<i>BenzoTRiazoles</i>)
BTZ	Bentsotiatsoli (<i>BenzoTriaZole</i>)
CAS	CAS-tunnistenumerojärjestelmä (<i>Chemical Abstract Service</i>)
CCD	kloorattu dibentso-p-dioksiini (<i>Chlorinated DiBezo-p-Dioxin</i>)
CDF	Kloorattu dibentsofuraani (<i>Chlorinated diBenzoFuran</i>)
CECs	Sääntelemättömät epäpuhtaudet (<i>Contaminants of emerging Concern</i>)
CLP	Kemikaalien luokitusta, merkintöjä ja pakkaamista koskeva asetusta (<i>Classification, Labelling and Packaking</i>)
CPs	Polyklooratut parafiinit (<i>PolyChlorinated Parafins</i>)
CRM	Karsinogeeniset, mutageeniset ja lisääntymistoksiset (<i>Carconogenic, Mutagenic and Reprotoxic</i>)
DBDPE	Dekabromidifenyylietaani (<i>DecaBromoDiPhenyl Ethane</i>)
DBP	Dibutyyliftalaatti (<i>DiButyl Phthalate</i>)
DBPh	Dibromifenoli (<i>DiBromoPhenol</i>)
DCHP	Disykloheksyyliiftalaatti (<i>DiCycloHexyl Phthalate</i>)
DCOIT	Dikloori-2-n-oktyyli-4-isotiatsolin-3-oni
DDE	(Diklooridifenyylidikloorietyleeni (<i>Dichloro-diphenyl-dichloro-ethylene</i>))
DEHA	Di-2-etyyliheksyyliadiapaatti (<i>Di-(2-EthylHexyl)Adiapate</i>)
DEHP	Di-2-etyyliheksyyliiftalaattia (<i>Di-2-EthylHexyl Phthatalate</i>)
DEHS	Dietyyliheksyylisukkinaatti (<i>DiEthylHexyl Succinate</i>)
DEHT	Dioktyylitereftalaatti (<i>DiOctyl terepHThalate</i>)
DEP	Dietyyliftalaattit (<i>DiEthyl Phthalates</i>)
DHA	Diheptyyliadiapaatti (<i>DiHeptyl Adiapate</i>)

DHNUP	1,2-bentseenidikarboksyylihappo, di-C7-11haarottuneet ja lineaariset alkyyliesterit (<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C7-11-branched and linear alkyl esters</i>)
DIDA	Di-isodekyliadiapaatti (<i>DiIsoDecyl Adipate</i>)
DIBP	Di-isobutyyliftalaatti (<i>DiIsoButyl Phthalate</i>)
DIDP	Di-isodekyliiftalaatti (<i>DiIsoDecyl Phthalate</i>)
DIHP	Di-isoheptyyliiftalaatti (<i>DiIsoHeptyl Phthalate</i>)
DINCH	1,2-Sykloheksaanidikarboksyylihapon di-isononyyliesteri (<i>1,2-cyclohexane dicarboxylic acid diisononyl ester</i>)
DINP	Di-isononyyliiftalaatti (<i>DiIsoNonyl Phthalate</i>)
DIPP	Di-isopentyyliiftalaatti (<i>DiIsoPentylPhthalate</i>)
DL-PCBs	Dioksiinin kaltaiset polyklooratut bisfenolit (<i>Dioxin-like polychlorinated bisphenyls</i>)
DMEP	Bis-(2-metoksietyyli)ftalaatti (<i>Bis(2-methoxyEthyl) Phthalate</i>)
DNHP	Di-n-heksyyliiftalaatti (<i>Di-n-Hexyl Phthalate</i>)
DNOP	Di-n-oktyyliiftalaattia (<i>Di-n-Octyl Phthalate</i>)
DOA	Dioctyyliadiapaatti (<i>DiOctyl Adipate</i>)
DOP	Dioctyyliiftalaatti (<i>DiOctyl Phthalate</i>)
DPP	Dipentyyliiftalaatti (<i>DiPentyl Phthalate</i>)
ECHA	Euroopan kemikaalivirasto (<i>European Chemicals Agency</i>)
EDC	Sisäeritystä häiritsevä kemikaali (<i>Endocrine disrupting chemical</i>)
EFSA	Euroopan elintarviketurvallisuusviranomainen (<i>European Food Safety Authority</i>)
EHCA	Euroopan kemiakaalivirasto (<i>European Chemical Agency</i>)
ENV	Ympäristölle vaaralliset (ENVronmental risk)
EPDM	Etyleenipropyleenidieenikumi (<i>Ethylene-Propylene Diene rubber</i>)
ESBO	Epoksidoitu soijapapuöljy (<i>Epoxidized SoyaBean Oil</i>)
EtFASA	N-Etyyli-FASA (<i>N-Ethyl FASA</i>)
EtFASE	N-Etyyli-FASE (<i>N-Ethyl FASE</i>)
FASA	Perfluorialkyyliisulfonamidit (<i>perFluoroAlkyl SulfonAmides</i>)
FASE	Perfluorialkyyliisulfonamidoetanoli (<i>perFluoroAlkane Sulfonamido Ethanol</i>)
FTOH	Fluoritelomeerialkoholit (<i>FluoroTelomer Alcohols</i>)
GHS	Kemikaalien maailmanlaajuisesti yhdenmukaistettu luokitus- ja merkintäjärjestelmä (<i>Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals</i>)
HAD	Heptyyliadiapaatti (<i>Heptyl Adipate</i>)
HALS	Steerisesti estyneet amiinivalonstabilisoiijat (<i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>)
HBB	Heksabromibentseeni (<i>HexaBromoBenzene</i>)
HBCH	Heksabromisykloheksaani (<i>HexaBromoCycloHexane</i>)
HBCD	Heksabromisyklododekaani (<i>HexaBromoCycloDodekane</i>)
HDA	Heksaanidioliadiapaatti (<i>HexaneDiol Adipate</i>)
HDPE	Korkeatiheyksinen polyetyleni (<i>High Density PolyEthylene</i>)
HFPO-DA	2,3,3,3-Tetrafluori-2-(heptafluoripropoksi)propionihappo (<i>2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(HeptaFluoroPropOxy)propione Acid</i>)
HH	Ihmisen terveydelle vaaralliset (<i>Human Health risk</i>)
HOA	Heptaoktyyliadiapaatti (<i>HeptaOctyl Adipate</i>)
IAS	Tarkoituksellisesti lisätyt yhdisteet (<i>Intentionally Added Substances</i>)
LCCP	Pitkaketjuiset klooratut parafiinit (<i>Long Chain Chlorinated Paraffins</i>)
LDPE	Matalatiheyksinen polyetyleni (<i>Low Density PolyEthylene</i>)
LLDPE	Lineaarinen matalatiheyksinen polyetyleni (<i>Linear Low Density PolyEthylene</i>)

LOD	Havaitsemisraja (<i>Limit Of Detection</i>)
MBP	Metyylibisfenoni (<i>MethylBisPhenone</i>)
MCCP	Keskipituisenketjuiset klooratut parafiinit (<i>Medium Chain Chlorinated Paraffins</i>)
MDA	4,4'-Metyleenidianiliini (4,4'-Methylene DiAnilin)
MOCA	2,2'-Dikloori-4,4'-metyleenidianiliini (2,2'-dichloro-4,4'-MethyleneAniline)
MPs	Mikromuovit (<i>Micro Plastics</i>)
MNPs	Mikro- ja nanomuovit (<i>Micro- and NanoPlastics</i>)
MTBE	Metyylitertbutyylietteri (<i>Methyl Tert-Butyl Ether</i>)
NIAS	Ei-tarkoituksellisesti lisätyt yhdisteet (<i>Non-Intentionally Added Substances</i>)
NPs	Nanomuovit (<i>Nanoplastics</i>)
NTP	Normaaliolosuhteet (<i>Normal Temperature and Pressure</i>)
OBPA	Oktyylibisfenoliarsiini
OIT	2-n-oktyyli-4-isotiatsolin-3-oni
PA	Polyamidi (<i>PolyAmide</i>)
PAEs	Ftalaattiererit (<i>Phthalate Esters</i>)
PAHs	Polyaromaattiset hiilivedyt (PolyAromatic Hydrocarbons)
PAN	Polyakrylonitriili (<i>PolyAcryloNitrile</i>)
PAP	Polyfluorialkyylifosfaattiererit (<i>PolyfluoroAlkyl Phosphate esters</i>)
PBBs	Polybromatut bifenyylit (<i>PolyBrominated Biphenyls</i>)
PBDD/Fs	Polybromatut dibentso-p-dioksiinit/furaanit (<i>PolyBrominated diBentzo-p-Dioxins/ Furans</i>)
PBDEs	Polybromatut difenyylieetterit (<i>PolyBrominated Diphenyl Ethers</i>)
PBT/vPvB	Pysyvät, biokerääntyvät ja myrkylliset/hyvin pysyvät ja hyvin biokerääntyvät (<i>Persistent, Bioaccumulative and Toxic/very Persistent and very Bioaccumulative</i>)
PBTP	Polybutyleenitereftalaatti (<i>PolyButylene Terephthalate</i>)
PC	Polykarbonaatti (<i>PolyCarbonate</i>)
PCBs	Polyklooratut bifenyylit (<i>PolyChlorinated Bisphenyls</i>)
PCDDs	Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (<i>PolyChlorinated DiBezo-p-Dioxins</i>)
PCDFs	Polyklooratut dibentsofuraanit (<i>PolyChlorinated diBentzoFurans</i>)
PE	Polyetyleni (<i>PolyEthylene</i>)
PES	Polyesteri (<i>PolyESter</i>)
PET	Polyetylenitereftalaatti (<i>PolyEthylene Terephthalate</i>)
PFAA	Perfluorialkyylihapot (<i>PerFluoroAlkyl Acids</i>)
PFAS	Perfluoratut alkyyliyhdisteet (<i>PerFluorinated Alkyl Sustances</i>)
PFBS	Perfluoributaanisulfonihappoa (<i>PerFluoroButane Sulphonic Acid</i>)
PFCA	Perfluorikarboksylihapot (<i>PerFluoroalkyl Carboxylic Acids</i>)
PFDA	Nonadekafluoridekaanihappo (<i>nonadecaFluoroDecanoic Acid</i>)
PFHpA	Perfluoriheptaanihapon (<i>PerFluoroHeptanoic Acid</i>)
PFHxS	Perfluoriheksaanisulfonihappo (<i>PerFluoroHexane Sulphonic acid</i>)
PFOA	Perfluoro-oktaanihappo (<i>PerFluoroOctanic Acid</i>)
PFOS	Perfluoro-oktaanisulfonaatti (<i>PerFluoroOctane Sulfonate</i>)
PFOSF	Perfluorioktaanisulfonyylifluoridi (<i>PerFluoroOctaneSulfonyl Fluoride</i>)
PFNA	Perfluorononaanihappo (<i>PerFluoroNonanoic Acid</i>)
PFSA	Perfluorisulfonihapot (<i>PerFluoroSulfonic Acids</i>)
PLA	Polylaktaatti (<i>PolyLactic(de)</i>)
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti (<i>Polymethyl MethAcrylate</i>)
POM	Polyoksimetylaatti (<i>PolyOxyMethylate</i>)

POPs	Pysyvät orgaaniset epäpuhtaudet (<i>Persistent Organic Pollutants</i>)
PP	Polypropyleen (<i>PolyPropylene</i>)
PS	Polystyreeni (<i>PolyStyrene</i>)
PTFE	Polytetrafluoroetyleen (<i>PolyTetraFluoroEthylene</i>)
PU	Polyuretaani (<i>PolyUrethane</i>)
PVC	Polyvinyylikloridi (<i>PolyVinyl Chloride</i>)
PVDC	Polyvinylideenikloridi (<i>PolyVinylidene Chloride</i>)
PXDD/Fs	Heterohalogenoidut dibentso-p-dioksiinit/dibentstofuraanit (<i>mixed halogenated Dibenzo-p-Dioxins/dibentsoFurans</i>)
REACH	Kemikaalien rekisteröinti, arviointi, lupamenettely ja rajoitukset -asetus (<i>Registration, Evaluation, Authorization and restrictions of CHemicals</i>)
rp	ruuminpaino
SBR	Styreenibutadieenikumi (<i>Styrene-Butadiene Rubber</i>)
SCCP	Lyhytketjuiset klooratut parafiinit (<i>Short Chain Chlorinated Praffins</i>)
SCIP	ECHA:n SVHC-aineita sisältävien tuotteiden tietokanta (<i>Substances of Concern In Articles /(Products)</i>)
SUP	SUP- eli kertakäyttömuovidirektiivi (<i>Single-Use Plastics</i>)
SVHC	Eryistä huolta aiheuttavat aineet (<i>Sustances of Very High Concern</i>)
TBP	Tribromifenoli (<i>TriBromoPhenol</i>)
TBBPA	Tetrabromibisfenoli-A (<i>TetraBromoBisphenol A</i>)
TBPP	Tris(2,3-dibromipropyli)fosfaatti (<i>Tris(2,3-diBromoPropyl)Phosphate</i>)
TBNPA	Trisbromineopentyylialkoholi (<i>TrisBromoNeoPentyl Alcohol</i>)
TCDD	2,3,7,8-Tetraklooridibentso-p-dioksiini (2,3,7,8- <i>TetraChloroDiBenz-p-Dioxin</i>)
TCEP	Tris(2-koorietyyli)fosfaatti (<i>Tris(2-ChloroEthyl)Phosphate</i>)
TCHP	2,4,4'-trikloori-2'-hydroksidifenyylietteri (triklosaani)
TCPP	Tris-(2-kloori-isopropyli)fosfaatti (<i>Tris(2-ChloroIsoPropyl)Phosphate</i>)
TDCP	Tris(1,3-dikloori-isopropyli)fosfaatti (<i>Tris(1,3-ChloroIsoPropyl)Phosphate</i>)
TEDX	Lista mahdollisesti sisäeritystä häiritsevistä aineista (<i>The Endocrine Disturbion eXchange</i>)
TEF	Toksisuusekvivalenttikerroin (<i>Toxic Equivalency Factor</i>)
TEQ	Toksisuusekvivalenttisarvo (<i>Toxic Equivalent</i>)
TGIC	1,3,5-Tris(oksiraani-2-ylmetyyli)-1,3,5-triaziinane-2,4,6-trioni (1,3,5-Tris(oxiran-2-ylmethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione)
β-TGIC	1,3,5-Tris[(2S- ja 2R-)2,3-epoksipropyyli]-1,3,5-triaziini-2,4,6-(1H,3H,5H)-trioni (1,3,5- <i>Tris[(2S- and 2R-)2,3-epoxypropyl]-1,3,5-triazinane-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione</i>)
TMA	Trimelliittianhydridi (<i>TriMellitic Anhydride</i>)
TMPP	Tris(metyylifenyyli)fosfaatti (<i>Tris(MethylPhenyl)Phosphate</i>)
TNPP	Tris-(4-nonnylifenyli)fosfaatti (<i>Tris(4-Nonyl-Phenyl)Phosphate</i>)
TPP	Trifenyylifosfaatti (<i>TriPhenyl Phosphate</i>)
UNECE	YK:n Euroopan talouskomissio (<i>UN Economic Comission for Europe</i>)
UNEP	YK:n ympäristöohjelma (<i>UN Environment Programme</i>)
UV	Ultravioletti (<i>UltraViolet</i>)
VOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (<i>Volatile Organic Compounds</i>)

SISÄLLYSLUETTELO

	s.
1. MUOVIT	8
2. MUOVIEN LISÄAINEET	10
2.1. Pehmittimet	10
2.2. Palonestoaineet	12
2.2. Stabilisaattorit	13
2.4. Pinta-aktiiviset aineet	15
2.5. Voitelu- ja liukuaineet	16
2.6. Antistaattiset aineet	17
2.7. Kovetteet ja vaahdotteet	17
2.8. Katalyytit ja väriaineet	18
2.9. Lujitteet ja täyteaineet	18
3. MUOVIJÄTE JA KIERRÄTYS	19
3.1. Muovijätettä koskeva lainsäädäntö	21
4. HAITALLISTEN AINEIDEN VAPAUTUMINEN MUOVEISTA	24
4.1. Migraatio	25
4.2. Mikro/nanomuovien muodostuminen ja haitallisten aineiden vapautuminen	27
5. MUOVIEN HAITALLISET AINEET	30
5.1. Erityistä huolta aiheuttavat aineet ja POPs-aineet	31
5.2. Haitallisia aineita koskevaa lainsäädäntöä	32
5.3. Juomavettä, elintarvikkeita, kosmetiikkaa ja leluja koskeva lainsäädäntö	34
5.4. Pakkausmuovien haitalliset aineet	36
5.5. Jäännösmonomeerit ja oligomeerit	39
5.6. Alkyyliifenolit	43
5.7. Ftalaatit	45
5.8. Orgaaniset palonestoaineet	51
5.9. Dioksiinit	61
5.10. PFAS-yhdisteet	64
5.11. UV-stabilisaattorit	70
5.12. Metalleja sisältävät lisäaineet	76
5.13. Mikro- ja nanomuovien keräämät aineet	84
6. YHTEENVETO	89
7. KIRJALLISUUSVIITTEET	91

Liitteet: 1. Pakkausmuovien vaaralliset yhdisteet

TIIVISTELMÄ

Muovit sisältävät peruspolymeerin lisäksi niihin tarkoituksellisesti lisättyjä kemiallisia yhdisteitä eli lisäaineita, joita tällä hetkellä on tunnistettu jo yli 10 000. Lisäaineita käytetään muovin ominaisuuksien ja kestävyysmuokkaamiseen ja ne voidaan jaotella toiminnallisiin lisäaineisiin, lujitteisiin, täyteaineisiin ja väriaineisiin. Lisäaineiden pitoisuudet muovissa voivat olla hyvin korkeita. Tarkoituksellisesti lisättyjen aineiden lisäksi muovit sisältävät reagoimatta jääneitä kemiallisia yhdisteitä, reaktioiden sivutuotteita ja kemikaalien epäpuhtauksia sekä hajoamistuotteita. Joitakin poikkeuksia lukuun ottamatta nämä muovien sisältämät yhdisteet eivät ole kemiallisesti sitoutuneena polymeerin, joten ne voivat migratoitua ja vapautua muovista ympäristöön muovin elinkaaren kaikissa eri vaiheissa. Muovien pilkkoutuminen mikro- ja nanomuoveiksi lisää näiden yhdisteiden vapautumista.

Monet muovien lisäaineista ja epäpuhtauksista on todettu ympäristölle ja ihmisen terveydelle haitallisiksi, ja ne on luokiteltu erityistä huolta aiheuttaviksi aineiksi (SVHC) ja/tai pysyviksi kaukokulkeutuviksi yhdisteiksi (POPs). Tällaiset yhdisteet voivat olla karsinogeenisia, mutageenisia, lisääntymistoksisia tai hormonitoimintaa häiritseviä aineita. Ne voivat olla ympäristössä pysyviä tai erittäin pysyviä ja biokerääntyviä tai erittäin biokerääntyviä yhdisteitä. Kaikkein haitallisimpia muovien sisältämistä yhdisteryhmistä ovat jäännösmonomeerit ja oligomeerit, alkyylifenolit, ftalaatit, orgaaniset palonestoaineet, dioksiinit, PFAS-yhdisteet ja UV-stabliisaattorit sekä raskasmetallit ja jotkin metalloidit. Monien haitallisten yhdisteiden käyttöä on lainsäädännöllä joko rajoitettu tai kielletty kokonaan.

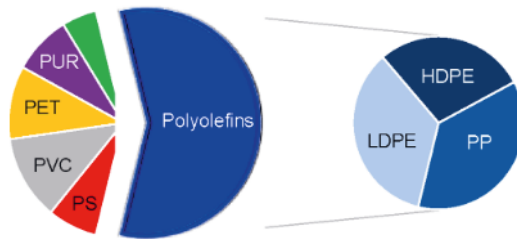
Mikro- ja nanomuovipartikkelit voivat myös kerätä ja konsentroida ympäristöstään itseensä haitallisia kemiakaaleja ja lisäksi toimia vaarallisten mikro-organismien kasvualustoina. Mikro- ja nanomuovit voivat kulkeutua ravintoketjussa ja aiheuttaa eliöille ja ihmisille haitallisia terveysvaikutuksia. Muovien lisäaineiden, epäpuhtauksien ja mukanaan kuljettamien yhdisteiden ja mikro-organismien ihmisen terveydelle aiheuttamia haittoja tutkitaan paljon, mutta varsinkin niiden yhteisvaikutuksista on saatavilla hyvin niukasti tietoa.

Mikro- ja nanomuovien haitallisuuden tutkimuksessa ongelmana on, että tiedot muovien lisäaineista on hajautettuna eri lähteisiin. Tutkittavien yhdisteiden lukumäärä kasvaa koko ajan, kun haitallisiksi todettuja kemiakaaleja korvataan uusilla kemikaaleilla, jotka voivat myöhemmin osoittautua myös haitallisiksi. Tutkimuksissa keskitytään vain joihinkin yhdisteisiin (esim. hormonitoimintaa häiritsevät aineet) ja yksittäisten yhdisteiden vaikutukseen eliöiden ja ihmisen terveyteen. Eri yhdisteiden yhteisvaikutuksista terveyteen on vaikeaa saada tutkimustietoa ja vaikka eri lisäaineita havaitaan runsaasti mittauksissa, niin niistä saadaan tunnistettua vain pieni osa.

1. MUOVIT

Muovit sopivat moniin käyttötarkoituksiin ja ne ovat halpoja, kestäviä ja kevyitä materiaaleja. Muoveilla on monia hyviä ominaisuuksia sekä ihmisille että ympäristölle. Muovipakkaukset suojaavat ruokaa ja tavaroita hävikiltä ja kontaminaatiolta ja sen vuoksi säästävät resursseja. Muovipakkausten keveys muihin materiaaleihin verrattuna säästää polttoaineita ja vähentää kuljetuksen päästöjä, kuten myös silloin, kun muovimateriaaleilla korvataan metalleja ja keramiikkaa autoissa ja lentokoneissa. Muovisten vesiputkien ja säiliöiden ansiosta on saatavilla puhdasta vettä. Muoviset suojavaatteet ja turvavarusteet (esim. tulta kestävä materiaalit, kypärät, ilmatyyny) estävät loukkaantumisia. Lääketieteellisten sovellusten muovituotteet (esim. veripussit, letkut, kertakäyttöruihkut, proteesit) edistävät parempaa terveyttä. (Hahladakis *et al.* 2018)

Muovityypit voidaan ryhmitellä esimerkiksi **valtamuoveihin** (polyeteeni (PE), polypropyleeni (PP), polyvinyylidikloridi (PVC) ja polystyreeni (PS)), **teknisiin muoveihin** (esim. polyamidi (PA), polykarbonaatti (PC), polyetyleenitereftalaatti (PET), polybutyleenitereftalaatti (PBTP), polyoksimetylaatti (POM)) ja **muihin muoveihin** (esim. akrylonitriilibutadieenistyreeni (ABS), polymetyylimetakrylaatti (PMMA)). (PlasticsEurope 2022) Tuotetuista muoveista polyolefiinit (PE ja PP) muodostavat suurimman ryhmän (Kuva 1) (Vogt *et al.* 2021).



Kuva 1. Eri muovilaatujen tuotantomäärien jakautuminen vuosina 2002-2014 (Kiina, Eurooppa, USA ja Intia) (Vogt *et al.* 2021)

Muovia tuotettiin v. 2021 maailman laajuisesti 390.7 Mt. Suurimpia tuottajamaita olivat Kiina (29 %) ja muu Aasia (17 %), Eurooppa (19 %) ja Pohjois-Amerikka (18 %). Euroopassa tuotetusta muovista (57.2 Mt) suurin osa (87.6 %) valmistettiin fossiilisista lähtöaineista, kierrätetystä muovista 10.1 % ja biopohjaisia muoveja oli 2.3 %. Muovien kokonaistarve Euroopassa oli v. 2021 50.3 Mt. Taulukossa 1 on esitetty Euroopan eri muovilaatujen tarve prosenttiosuksina muovien kokonaismäärästä ja joitakin käyttökohteita. (PlasticsEurope 2022)

Määrällisesti suurimmat muovien käyttökohteet olivat v. 2021 pakkausmuovit ja rakentaminen (Taulukko 2). (PlasticsEurope 2022). Pakkausmuovien käyttö on lisääntynyt ja kehitystä selittävät halu vähentää ruokajätettä, ihmismäärän kasvu ja markkinoiden laajentuminen. Euroopassa tuotetusta muovista n. 40 % käytetään muovipakkauksiin ja niistä n. 60 % käytetään ruoka- ja juomapakkauksiin. Loput pakkausmuovista käytetään muihin tarkoituksiin kuten terveydenhoidon, kosmetiikan, kulutus- ja kotitaloustavaroiden, vaatteiden pakkaamiseen ja kuljetuspakkauksiin. (Groh *et al.* 2019) Fossiilisista lähtöaineista valmistettujen synteettisten pakkausmuovien nopeimmin kasvava käyttökohte on ruokapakkaukset: on arvioitu, että vuoteen 2050 mennessä ruuan tuotanto kasvaa 50 % nykyisestä väestömäärän kasvaessa, mikä lisää vastaavasti pakkausmateriaalien tarvetta. (Ncube *et al.* 2020)

Taulukko 1. Muovilaatujen Euroopan tarve v. 2021 (PlasticsEurope 2022).

Muovi	Osuus (%)	Käyttökohteita
PP	19,8	Ruokapakkaukset, korkit, putket, auton osat, pankkikortit
LDPE	16,8	Kestokassit, tarjottimet ja säilytysastiat, maatalousmuovi, ruokapakkaus kelmut
HDPE	12,6	Lelut, maitopullot, sampoopullot, putket, taloustavarat
PVC	10,3	Ikkunan kehykset, profiilit, lattia- ja seinäpinnat, putket, kaapelieristeet, puutarhaletkut, muovialtaat
PU	8,2	Rakennusten erityys, tyynyt ja matot, pakastimien eristevaahdot
PET	7,9	Vesi-, virvoitusjuoma- ja mehupullot, puhdistimet
PS	6,2	Silmälasiin kehykset, muovikupit, munakennot, pakkaukset, rakennusten eristys
Muut kestumuovit	10,8	Korkit (ABS), optiset kuidut (PBTP), kattolevyt (PC), kosketusnäytöt (PMMA), telekommunikaation kaapelipäällysteet (PTFE), avaruusteknologia, lääketieteelliset implantit, leikkausvälineet, membraanit, venttiilit, sulkimet, suojavarusteet jne...
Muut	7,5	-

Taulukko 2. Muovien käyttökohteet Euroopassa v. 2021 (PlasticsEurope 2022).

Käyttökohde	Osuus (%)
Pakkaukset	39,1
Rakentaminen	21,3
Autoteollisuus	8,6
Sähkö- ja elektroniikkateollisuus	6,6
Kotitalous, vapaa-aika, liikunta	4,4
Maatalous	3,1
Muut (koneet, huonekalut, lääketiede jne)	17,0

Pakkausteollisuus käyttää pääasiassa fossiilisista raaka-aineista valmistettuja muoveja, koska ne ovat halpoja, niillä on hyvä vetolujuus ja ne estävät tehokkaasti hapen, hiilidioksidin ja vesihöyryn siirtymisen (Ncube *et al.* 2020). Muovipakkauksissa viisi kaikkein eniten käytettyä polymeeriä ovat: polyetyleni (PE), polypropyleeni (PP), polyetylenitereftalaatti (PET), polystyreeni (PS) ja polyvinyylikloridi (PVC). Monia muita polymeerejä, esimerkiksi polykarbonaattia (PC), polyamidia (PA, nylon), akryylejä, polylaktidia (PLA), polyuretaania (PU) ja erikoispolymeerejä, käytetään myös pakkaussovelluksissa. (Groh *et al.* 2019, Ncube *et al.* 2020) Tutkimusten mukaan vähemmän käytetyt polymeerit voivat muodostaa yli 10 % kierrätykseen kerätyistä muovipakkauksista. Yhteen materiaalin perustuvien muovipakkausmateriaalien lisäksi on käytössä monimateriaalisia, monikerroksia laminoituja rakenteita, joissa käytetään liima-aineita kerrosten kiinnittämiseen toisiinsa. (Groh *et al.* 2019)

2. MUOVIEEN LISÄAINEET

Muoveissa käytetään lukuisia lisäaineita parantamaan muovien ominaisuuksia, kestävyyttä ja käyttöikä. (Groh *et al.* 2019, Wilts *et al.* 2019, Gruber *et al.* 2022). Muovit sisältävät peruspolymeerin lisäksi keskimäärin 7 painoprosenttia muita aineita. (Greyer *et al.* 2017, Gruber *et al.* 2022) Lisäaineiden kokonaismäärää vaihtelee paljon muovista toiseen: esimerkiksi PET-pulloissa lisäaineita on <1 % ja PVC-muovissa tyypillisesti 50-60 %. Lisäaineiden määrään vaikuttaa tasapaino vaadittujen teknisten ominaisuuksien ja hinnan välillä, koska jotkin lisäaineet ovat huomattavasti kalliimpia kuin peruspolymeeri, kun taas toiset ovat halpoja (esim. epäorgaaniset täyteaineet kuten kalkkikivi tai talkki). (Wilts *et al.* 2019)

Lisäaineilla halutaan vaikuttaa muovien fysikaalisiin, kemiallisiin, sähköisiin ja lämmönkesto-ominaisuuksiin. Mekaanisia ominaisuuksia, joihin lisäaineilla halutaan vaikuttaa, ovat mm. jäykkyys, lujuus, pinnan kovuus, kulumisen kesto, sitkeys ja iskunkesto. Muovien jäykkyyden ja lujuuden lisäämiseksi niihin sekoitetaan erilaisia kuituja (esim. lasikuitu). Tällöin myös pinnan kovuus ja kulumisen kesto paranevat. Kulumisen kesto voidaan parantaa myös lisäämällä erilaisia kitkaan vaikuttavia aineita. Prosessoinnin apuaineet mahdollistavat tai helpottavat muovien tuotantoa ja prosessointia (esim. polymerisaatiokatalyytit, liuottimet tai voiteluaineet). Fysikaalisia ominaisuuksia, joihin lisäaineilla voidaan vaikuttaa, ovat mm. ulkonäkö, väri, kiteisyys, ulkoilman kesto, kitka ja ominaispaino. Sähköistä eristävyttä tai johtavuutta ja staattisten varausten purkamisominaisuuksia voidaan muokata lisäämällä eri lisäaineita. (Hahladakis *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020, Wiesinger *et al.* 2021, Gruber *et al.* 2022)

Lisäaineet voidaan jaotella neljään ryhmään: funktionaalisiin lisäaineisiin, väriaineisiin, lujitteisiin ja täyteaineisiin. Funktionaalisia eli toiminnallisia lisäaineita ovat pehmittimet, palonestoaineet, erilaiset stabilisaattorit, pinta-aktiiviset aineet (tensidit), voiteluaineet, liukuaineet, antistaattiset aineet, kovetteet, vaahdotteet ja katalyytit. Stabilisaattorit voidaan jaotella UV- ja lämpöstabilisaattoreihin, antioksidantteihin ja biosideihin. Jokaisella lisäaineella on oma tehtävänsä muovin haluttujen ominaisuuksien saavuttamisessa ja samalla yhdisteellä voi olla useampia eri funktiota. Lisäaineet eivät yleensä ole kemiallisesti sitoutuneina muovipolymeeriin. Vain joissakin tapauksissa palonestoaine on polymerisoitunut muovimolekyylien kanssa tullen näin osaksi polymeeriketjua. Taulukossa 3 on esitetty tavallisimpia pakkausmuoveissa käytettyjä lisäaineita ja niiden tyypillisiä käyttöpitoisuuksia. (Hansen *et al.* 2013, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Campanale *et al.* 2020)

2.1 Pehmittimet

Pehmittimiä käytetään parantamaan polymeerifilmien taipuisuutta, kestoja ja venyvyyttä, ja samalla pienentämään sulavirtaa. Pehmittinmolekyylit asettuvat polymeerin molekyyliketjujen väliin vähentäen niiden välisiä fysikaalisia vetovoimavuorovaikutuksia ja parantaen niiden liikkuvuutta. Pehmittimet pienentävät leikkautuvuutta polymeerin valmistuksen sekoitusvaiheessa ja parantavat muovikalvon iskunkestävyyttä. Niillä saadaan myös aikaan materiaalin pehmeät ja tahmeat ominaisuudet. Pehmittimet ovat yleensä kemiallisesti stabiileja orgaanisia yhdisteitä, joilla on pieni haihtuvuus. (Kwon *et al.* 2017, Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020)

Taulukko 3. Tavallisimpia pakkausmuovien lisäaineita (Hansen *et al.* 2013, Kwon *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Ageel *et al.* 2022)

Kategoria	Ryhmä	Tyypillinen määrä (w/w-%)	Esimerkkejä
Funktionaaliset lisäaineet	Pehmittimet	10-70	Ftalaatit (BBP, DBP, DCHP, DEHP, DEP, DIHP, DMEP, DPP), adipaatit (DEHA, DHA, DOA, HAD, HOA) bisfenolit, organofosfaattierit (TCEP), klooratut parafiinit (SCCPs, MCCPs, LCCPs), DHNUP
	Palonestoaineet	0,7-25	Orgaaniset: bromatut palonestoaineet (HBCD, PBDEs, TBBPA), organofosfaattiyhdisteet (TCEP, TCPP), klooratut parafiinit (SCCPs, MCCPs, LCCPs) Epäorgaaniset: boorihappo ja boraatit sekä alumiinia, fosforia ja bariumia sisältävät yhdisteet
	UV-stabilisaattorit	0,05-3	Bentsotriatsolit, bentsofenonit, orgaaniset nikkeliyhdisteet, HALS-yhdisteet
	Lämpöstabilisaattorit	0,5-3	Orgaanisten happojen kadmium-, sinkki-, barium- ja lyijysuolat, nonylfenolit ja niiden Ba- ja Pb-suolat, organotinayhdisteet, alkyyli- ja aryyliorganofosfiitit, epoksiyhdisteet, β-diketonit
	Antioksidantit	0,05-3	Akryyliamidit, amiinit (AMONOX, BNX 2000), bisfenolit (BPA, Cyanox 2246 ^a), fenolit (BHA, BHT), Irganox 1010 ^b , nonylfenolit, oktyylifenolit (TGIC, β-TGIC) ja organofosfiitit (TPP, TNPP, isodekyylidifenyylifosfiitti, Irgafos 168 ^c)
	Biosidit	0,001-1	Triklosaani, triklokarbaani, arseeniyhdisteet
	Pinta-aktiiviset aineet	0,05-3	Nonyyli- ja oktyylifenolit, amiinia ja tyyppiä sisältävät yhdisteet, PFAS-yhdisteet
	Voitelu- ja liukuaineet	0,1-3	Rasvahappoamidit ja -esterit, metallistearaatit, vahat, hiilivedyt, teollisuusbenssiini, tisleet jne.
	Antistaattiset aineet	0,1-1	Kvarternääriset ammoniumyhdisteet, alkyylisuulfonaatit, alkyylifosfaatit
	Kovetteet	0,1-2	MDA, MOCA, TGIC, β-TGIC
	Vaahdotteet	riippuu tiheydestä	Bentseenidisulfonyylihydratsidi (BSH), CO ₂ , isobutaani, atsodikarbonamidi
	Katalyytit		Elohopea-, sinkki- ja rikkiyhdisteet
Väriaineet	Liukoiset pigmentit	0,25-5	Atsoväriaineet, antrakinonit, dispersiovärit
	Orgaaniset pigmentit	0,001-2,5	Kobolttidiasetaatti, alitsariinijohdokset, bentsidit, ftalosyaniinit, hiilimusta, metalliatsokompleksit
	Epäorgaaniset pigmentit	0,01-10	Sinkki-, rauta-, mangaani-, molybdeeni-, kromi-, lyijy- ja kadmiumsuolat, titaanidioksidi
	Erikoisväriaineet		Alumiini- ja kuparijauheet, lyijykarbonaatti, vismuttikloridi, fluoresoivat väriaineet
Lujitteet	Kuidut	15-30	Hiili- ja lasikuidut, aramide, biopohjaiset kuidut
Täyteaineet		≤50	Sinkkioksidi, talkki, kaoliini, savi, kiille, kalsiumkarbonaatti ja -sulfaatti, metalli- ja puujauhe, silika, bariumsulfaatti, asbesti

^a Cyanox 2246 = 2,2'-Metyleenbis(4-metyyli-6-tert-butyylifenoli)

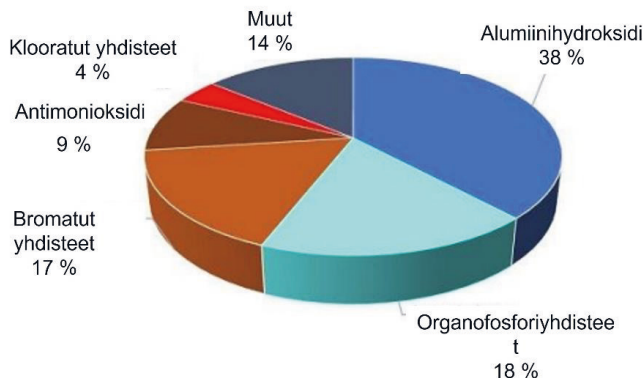
^b Irganox 1010 = Tetrakis-methyleeni-(3,5-di-tert-butyyl-4-hydroksihydrosinmetaani)metaani

^c Irgafos 168 = Tris(2,4-di-tert-butyylifenyylifosfiitti)

Yleisimpiä pehmittimiä ovat aromaattisten ja alifaattisten kahdenarvoisten happojen esterit, yhdenarvoisten happojen glykolidiesterit, lineaariset polyesterit, epoksidoidut glyseridit ja monoesterit, fosfaattiesterit, aromaattiset hiilivedyt ja alifaattiset klooratut hiilivedyt. Joitakin käytetyimpiä pehmittimiä ovat ftalaattiesterit (PAEs) kuten esim. PVC:ssä käytetty DEHP, PET:lle käytetyt DPP, DEHA, DOA, DEP, DiBP ja DBP ja PVDC-kalvoille käytetty asetyylitributyyliisitraatti (ATBC). Muita usein käytettyjä pehmittimiä ovat DEHP, DHA, BBP, HAD ja HOA. (Kwon *et al.* 2017, Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020)

2.2. Palonestoaineet

Palonestoaineita käytetään ehkäisemään muovituotteiden syttymistä ja suojella niitä tulipalon sattuessa. Palonestoaineet ovat hyvin monimuotoinen erilaisten kemikaalien joukko (Kuva 2) ja ne voidaan jakaa karkeasti kolmeen pääryhmään: reagoimattomat ja reaktiiviset orgaaniset palonestoaineet sekä epäorgaaniset palonestoaineet (metalliyhdisteet). Reaktiivinen palonestoaine on polymerisoitunut muovimolekyylien kanssa tullen näin osaksi polymeeriketjua. Sen sijaan reagoimaton palonestoaine ei ole sitoutuneena polymeeriin. Orgaanisista palonestoaineista halogenoidut yhdisteet ja organofosforiyhdisteet kattavat n. 70 %. Epöorgaanisista palonestoaineista kaikkein käytetyimpiä ovat alumiinihydroksidi ja antimonitrioksidi. (Hansen *et al.* 2013, Marturano *et al.* 2017, Campanale *et al.* 2020, ECHA 2023)



Kuva 2. Eri palonestoainetyyppien maailmanlaajuinen käyttö v. 2019 (ECHA 2023d)

Palonestoaineet aktivoituvat liekin vaikutuksesta ja toimintamekanismeja on useita. Paloestoaineen toiminta voi perustua joko kemialliseen vaikutukseen (radikaalin sammutus, hiiltymisen, turpoaminen) tai fysikaaliseen vaikutukseen (lämpösuojaus, viilentäminen, inertin kaasun tuottaminen, laimennus). Radikaalin sammutuksessa paloestoaine poistaa H- ja OH-radikaaleja liekissä ja täten estää palamisen radikaalihapetusreaktion leviämistä. Hiiltymisessä palonestoaine muodostaa hiilikerroksen polymeerin pinnalle renkaamuodostus- ja ristisisitoutumisprosessien kautta ja muodostaa näin esteen liekin ja polttoaineen välille. Paloestoaineen turpoaminen saa aikaan eristävän suojaavan kerroksen muodostumisen pintakerroksen alle, missä myös hiiltymisvaikutusta on tapahtunut. Lämpösuojaksessa palonestoaine muodostaa eristekerroksen palavan ja palamattoman osan välille. Viilennysvaikutus perustuu endotermiseen reaktioon, joka poistaa lämpöä. Inertin kaasun muodostuminen alentaa hapen osapainetta ja täten hidastaa reaktionopeutta. Paloa hillitsevä vaikutus voi perustua palavan aineen (polymeeri) laimennukseen inertillä aineella ts. täyteaineella

esim. metallihydroksidilla. Palonestoaineille voi olla myös synergeettisiä vaikutuksia, kun niitä käytetään yhdessä. (ECHA 2023d)

Yleensä palonestoaineet ryhmitellään sen mukaan sisältävätkö ne bromia, klooria, fosforia, typpeä metalleja vai booria. Halogenoituja palonestoaineita käytetään yleisesti ja lisääntyvässä määrin muoveissa. Ne toimivat kaasufaasissa radikaalien sammuttajina ts. keskeyttävät radikaaliketjureaktion, joka ylläpitää liekkiä palamisprosessissa. Halogenoidut palonestoaineet ovat kaikkein tehokkaimpia palonestoaineita ja niistä bromatut ovat tehokkaampia kuin klooratut. Halogenoidut yhdisteet voivat olla joko alifaattisia tai aromaattisia ja niistä alifaattiset ovat tehokkaampia. Fosforia sisältävät palonestoaineet sen sijaan edistävät hiilenmuodostusta ja niitä käytetään sellaisissa happea sisältävissä, hiiltyvissä polymeereissä kuten polyuretaaneissa, epoksieissa, polyamideissa, polyesterissä ja selluloosassa. Typpeä sisältävien palonestoaineiden (esim. isosyanuraatit, melamiini ja syanuurihappo) toiminta perustuu pääasissa viilennys- ja laimennusvaikutukseen, mutta myös turpoamiseen. Niitä ei yleensä käytetä yksinään, vaan yhdessä muiden paloestoaineiden kanssa. (ECHA 2023d)

Metalleja (Al, Sb, Mg, Ca, Sn tai Zn) sisältävien epäorgaanisten palonestoaineiden toiminta perustuu fysikaalisiin vaikutuksiin (lämpösuojaus, viilennys ja laimennus). Kaikkein käytetyin niistä on alumiinihydroksidi ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ja seuraavaksi käytetyin on antimonitrioksidi (SbO_3) (Kuva 2). $\text{Al}(\text{OH})_3$ alkaa hajoata 180-200 °C:ssa, jolloin endotermisessä reaktiossa muodostuu alumiinioksidia (Al_2O_3) ja vettä. Tämä reaktio käynnistää monia prosesseja paloalueella ja vaikuttaa palamisprosessiin. Endotermisen hajoamisen seurauksena polymeeri jäähtyy ja muodostuu vähemmän pyrolyysituotteita. Edelleen substraatin pinalle muodostuu Al_2O_3 :ia, joka hiiltymistuotteiden kanssa toimii suojaavana eristekerroksena. Lisäksi muodostunut vesihöyry toimii kaasufaasissa laimentimena ja suojaavana kaasuna korvaamalla hapen pinnalta. $\text{Al}(\text{OH})_3$:ia käytetään palonestoaineena mm. polyolefiineissa, PVC:ssa, polyuretaanivaahdoissa, kertakäyttömuoveissa ja kumissa, ja sen määrä on tyypillisesti 40-60 %. SbO_3 :lla ei yksin ole polymeerissä palonestominaisuuksia, mutta sillä on synergeettisiä vaikutuksia halogeeniyhdisteiden kanssa käytettynä: SbO_3 ei ole haihtuva yhdiste, mutta antimonioksidihaliidi (SbOX) ja antimonitrihalidi (SBX_3) ovat. Niitä muodostuu kondensoituneessa faasissa SbO_3 :n reagoitessa halogenoitujen palonestoaineiden kanssa ja ne ovat hyvin tehokkaita palonestoaineita. SbO_3 :ia käytetään mm. ABS-, PS-, PTFE-muoveissa ja termoplastiissa elastomeereissa. Booria sisältävät palonestoaineet muodostavat kondensoituneeseen faasiin suojaavan lasimaisen jäännöksen ja lisäävät hiiltymistuotteiden muodostumista ja hillitsevät palamisreaktiota viilentämällä ja laimentamalla. (ECHA 2023d)

2.3 Stabilisaattorit

Muovit ovat herkkiä erityisesti auringon valon, UV-säteilyn, lämmön, hapen ja mikro-organismien hajottavalle vaikutukselle. Tämän vuoksi muoveihin lisätään valo- ja lämpöstabilisaattoreita, antioksidantteja ja biosidejä. Muovin hajoaminen johtaa muutoksiin polymeerin kemiallisessa ja fysikaalisessa rakenteessa ja sen seurauksena on monien käyttökelpoisten ominaisuuksien menettämisen. Polymeerin hajoaminen voi vaikuttaa negatiivisesti molekyylipainoon (polymeeriketjujen katkeaminen), iskunkestävyyteen, murtumalujuuteen, pintakiiltoon ja väriin. (Hansen *et al.* 2013, Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018; Campanale *et al.* 2020)

UV-stabilisaattorit

Varsinkin ulkokäytössä olevissa muoveissa tarvitaan pitkäaikaista valostabilointia, koska monet muovin raaka-aineet hajoavat auringon valon UV-säteilyn vaikutuksesta. UV-säteilyltä suojaavia lisäaineita kutsutaan yleensä UV-stabilisaattoreiksi, vaikka ne voidaan jakaa kahteen eri ryhmään vaikutusmekanisminsa perusteella: absorboijiin ja stabilisaattoreihin. **UV-absorboijat** muuttavat UV-säteilyn energian vähemmän haitalliseen muotoon absorboimalla tulevan energeettisen UV-säteilyn itseensä ja emittoimalla pienempienergistä säteilyä, joka ei vahingoita muovia. **Stabilisaattorit** sen sijaan vähentävät UV-säteilyn muovissa aikaansaamien vapaiden radikaalien reaktiivisuutta. Useimmin käytettyjä UV-absorboijia ovat bentsotriatsolit, bentsofenonit ja orgaaniset nikkeliyhdisteet, ja UV-stabilisaattoreita steerisesti estyneet amiinivalostabilisaattorit (HALS, *Hindered Amine Light Stabilizers*). (Hansen *et al.* 2013, Kwon *et al.* 2017, Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020)

Lämpöstabilisaattorit

Lämpöstabilisaattorit estävät polymeerien termisen hajoamisen vaihtelevissa lämpötiloissa muovien prosessoinnin aikana (sula, korkeat työstölämpötilat) ja esimerkiksi ruuan termisessä prosessoinnissa. Joillakin polymeereillä (esim. PVC, PVDC) lämpöstabilisaattoreita tarvitaan, jotta ne säilyttävät funktionaalisuutensa. Jotkin muovit (esim. LDPE ja PA) voivat sen sijaan säilyttää stabiilisuutensa rajuissakin lämpöolosuhteissa ilman lämpöstabilisaattoria. Lämpöstabilisaattorit voidaan jaotella primäärisiin ja sekundäärisiin stabilisaattoreihin ja ne edelleen alaryhmiin. (Hansen *et al.* 2013, Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018)

Primääriset lämpöstabilisaattorit voidaan jaotella kolmeen alaryhmään: metallisuolaseoksiin, orgaanitinyhdisteisiin ja lyijy-yhdisteisiin. Metallisuolalämpöstabilisaattoreina käytetään orgaanisten happojen barium-, kalsium-, kadmium- ja sinkkisuoloja, jotka sisältävät joko yhtä tai useampaa (Ba/Zn, Ca/Zn) näistä metalleista. Orgaaniset hapot ovat tyypillisesti suoraketjuisia tai haarautuneita alifaattisia C8-C18 karboksyylihappoja. Aiemmin käytettyjä aromaattisia alkyylibensoehappoja ei enää suositeta niiden mahdollisen toksisuuden vuoksi. Myös kadmiumsuolojen käyttö on loppumassa. Kalsium- tai sinkkipohjaisia (Ca/Zn) lämpöstabilisaattoreita käytetään eniten pakkausmuoveissa ja varsinkin sellaisissa muoveissa, jotka joutuvat suoraan tai epäsuoraan kontaktiin ruuan kanssa. Ca/Zn- stabilisaattorit sisältävät yleensä kalsiumstearaattia ja pieniä määriä sinkkisaippuonia, kuten esimerkiksi sinkkioktoaattia. Nämä lämpöstabilisaattorit parantavat myös muovin väristabiilisuutta prosessoinnin ja koko käyttöajan ajan. (Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018)

Organotinastabilisaattoreiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet riippuvat tinaan liittyneiden kemiallisten ryhmien luonteesta. Organotinamerkaptideilla on erinomaiset lämmönkesto-ominaisuudet, joten ne ovat tehokkaimpia lämpöstabilisaattoreita, ja lisäksi myös erinomaisia värin stabilisoijia. Lyijysuolat ja -saippuat ovat edullisimpia PVC:n lämpöstabilisaattoreita ja tarjoavat erinomaisen lämpö- ja valostabilisaation, poikkeukselliset mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet ja laajemman prosessointialueen. Nykyisin on paineita korvata lyijystabilisaattorit muilla stabilisaattoreilla varsinkin joissakin muovien käyttökohteissa. (Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018)

Sekundääriset lämpöstabilisaattorit jaotellaan yleensä alkyyli/aryyliorganofosfiitteihin, epoksiyhdisteisiin ja β -diketoneihin. Näiden lisäksi niihin kuuluvat aminokrotonaatit, heterosykliset tyyppiyhdisteet, organorikkinyhdisteet (esim. esteridiolit), steerisesti estyneet fenolit ja polyolit (pentaerytriolit). Pienen alaryhmän muodostavat karboksyyli- tai merkaptioestereiden antimoni- (Sb),

strontium- (Sr) ja kaliumsuolat (K). Orgaanisia lämpöstabilisaattoreita tutkitaan paljon ja niiden käytön uskotaan kasvavan merkittävästi, kun niillä korvataan metalleja sisältäviä lämpöstabilisaattoreita. Muovisissa ruokapakkauksista, joissa lisäaineiden myrkyttömyys on tärkeä kriteeri, yleisimmin käytettyjä lämpöstabilisaattoreita ovat epoksoitu soijapapupöljy (ESBO), pellavansiemenöljy ja auringonkukkaöljy. (Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018)

Antioksidantit

Antioksidantteja lisätään parantamaan muovin kestoja otsonin aiheuttamaa hajoamista vastaan. Varsinkin tyydyttämättömät muovipolymeerit (esim. elastomeerit) ovat herkkiä otsonin hajottavalle vaikutukselle, koska kaksoisidokset reagoivat helposti otsonin kanssa. Otsoni reagoi myös tyydyttyneiden polymeerien kanssa, mutta huomattavasti hitaammin. Jotkin muovit (esim. polyamidi, PA) ovat herkkiä ilmassa olevalle hapelle korkeissa lämpötiloissa. Toiset muovit (esim. polyesterit, PES) ovat taas herkkiä veden ja höyryn vaikutuksille (kemiallinen hydrolyysi) korkeissa lämpötiloissa, jolloin lisäaineilla voidaan parantaa muovin hydrolyysin kestoja. Antioksidantteja käytetään useissa polymeerihartseissa estämään myös UV-säteilyn aiheuttamaa muovin hapettavaa hajoamista. Lämmön, säteilyn ja mekaanisen leikkaamisen aikaansaamat erittäin reaktiiviset vapaat radikaalit aiheuttavat polymeerin hajoamista, jota metalliepäpuhtauksien läsnäolo usein vielä lisää. (Marturano *et al.* 2017, Campanale *et al.* 2020)

Ruokapakkauksissa muovin hapettumista edistää se, jos pakkaus altistuu korkeille lämpötiloille (esim. kontaktissa kuuman ruuan kanssa), IR-säteilylle, lämpökäsittelyille (sterilointi) ja/tai mikroaaltokuumennukselle. Akryyliamidit ovat muovisissa ruokapakkauksissa yleisimmin käytettyjä antioksidantteja. (Hahladakis *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020) Myös amiineja käytetään antioksidantteina. Fenoleita ja organofosfiitteja käytetään myös antioksidantteina vähentämään alkoholiin hapettumista muodostuvia hydroperoksiedeja. Käytetty antioksidanttimäärä riippuu lisäaineen ja muovipolymeerin kemiallisesta rakenteesta. Fenolisia antioksidantteja käytetään yleensä pieninä pitoisuuksina ja fosfiitteja suurempina. (Kwon *et al.* 2017, Marturano *et al.* 2017, Hahladakis *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020)

Biosidit

Biosidit ovat antimikrobisia aineita, joita käytetään muovien lisäaineina. Niiden tehtävänä on estää mikro-organismien, bakteereiden, levien ja homeiden kasvua muovipinnoilla. Biosidit estävät mikro-organismeja hajottamasta muovia, estävät tahrojen ja hajun muodostumista ja voivat estää tauteja leviämistä. Muoveissa käytetyimpiä biosideja ovat oktyylibisfenoliarsini (OBPA), isotiasolit (DCOIT, OIT, BBIT), epäorgaaninen hopea ja muut biosidit (sinkkipyritioni, TCPP, IPBC, TBZ). Näistä OBPA:n osuus oli v. 2006 maailmalajuisesti >33 %, isotiasolien >33 %, epäorgaanisen Ag:n <10 % ja muiden biosidien osuus <25 %. (Hansen *et al.* 2013, Makarian 2006, Campanale *et al.* 2020)

2.4. Pinta-aktiiviset aineet

Muovinvalmistusprosesseissa pinta-aktiivisia aineita käytetään pintajännityksen säätelyyn. Prosessien aikana on läsnä useita eri faaseja ja niiden rajapintoja esim. polymeeri/ilma, polymeeri/liuotin (polaarinen ja/tai pooliton), polymeeri/polymeeri, polymeeri/kiinteä lisä- tai täyteaine. Muovien tapauksessa pinta-aktiiviset aineet toimivat monilla rajapinnoilla ja alentavat

pintajännitystä. Niiden tehtävänä on mm. helpottaa toisiinsa kemiallisesti yhteensopimattomien aineiden/liuottimien sekoittumista toisiinsa. Valmistusprosessien monissa vaiheissa liuoksen pitää pystyä leviämään ja kastelemaan pinta. Jotta aine leviäsi koko pinnan alueelle, niin levitettävän aineen pintajännityksen pitää olla pienempi kuin pinnan pintaenergia. Toisin sanoen levitettävän aineen molekyylien pitää kiinnittyä voimakkaammin pintaan kuin toisiinsa. Pinta-aktiivisilla aineilla voidaan kontrolloida pinnoitteiden tai liimojen pintajännitystä ja tarttumisvoimakkuutta. Niitä voidaan käyttää myös epäpuhtauksien poistamiseen pinnoilta, jolloin pinta-aktiivinen aine tekee epäpuhtauden liukoiseksi puhdistusliuokseen. (Clint 1998)

Pinta-aktiiviset aineet ovat amfiifilisiä yhdisteitä eli niiden molekyyliässä on sekä hydrofiilinen että hydrofobinen osa. Yhdisteet voivat olla varauksettomia, kationisia tai anionisia ja useimmiten emäksisiä. Pinta-aktiivinen aine pienentää pintajännitystä rajapinnoilla siten, että pinta-aktiivisen aineen hydrofobinen komponentti kiinnittyy hydrofobiseen materiaaliin, kun taas hydrofiilinen komponentti voi vuorovaikuttaa veden tai muun hydrofiilisen materiaalin kanssa. Pinta-aktiivisten aineiden valinnassa ja käytössä on otettava huomioon sen soveltuvuus valmiin tuotteen käyttökohteeseen (ei saa aiheuttaa ihmiselle tai ympäristölle riskiä) ja tarvittava pitoisuus, jolla se alentaa pintajännityksen halutulle tasolle. Pinta-aktiivinen aine ei myöskään saa häiritä myöhempiä prosessivaiheita. (Clint 1998)

2.5. Voitelu- ja liukuaineet

Voiteluaineilla on monta tehtävää muovien prosessoinnissa: Niiden päätehtävä on pienentää polymeeriketjujen välistä kitkaa sekä muovimateriaalin ja työstökoneiden välistä kitkaa ja parantaa näin muovien prosessointiominaisuuksia (mm. viskositeettia ja virtausominaisuuksia) ja muovituotteiden toiminallisuutta. Lisäksi ne voivat estää polymeerin tarttumista ja kitkan aiheuttamaa lämpenemistä, pienentää vääntömomenttia ja kuormaa sekoitus- ja kalanterointiprosessin aikana ja täten estää polymeerimateriaalin terminen hajoaminen. Ekstruusion aikana voiteluaine voi kasvattaa muovin nestemäisyyttä. (Hansen *et al.* 2013, Campanale *et al.* 2020)

Voiteluaineet voidaan jaotella kemiansa ja käyttäytymisensä perusteella sisäisiin, ulkoisiin ja kombinaatiovoiteluaineisiin. **Sisäiset voiteluaineet** vähentävät polymeeriketjujen välistä kitkaa ja vähentävät sulan viskositeettia. Ne ovat polaarisia molekyyliä (esim. steariinihappo, metallistearaatit, rasvahappoesterit ja glyseridit), jotka ovat erittäin yhteensopivia polymeerin kanssa. Ne auttavat saavuttamaan erinomaisen läpinäkyvyyden jopa suurena konsentraationa, eivätkä hikoile, mikä auttaa optimoimaan lopputuotteen hitsautumis-, liimautumis- ja printtausominaisuudet. **Ulkoiset voiteluaineet** vähentävät polymeerin ja metallipintojen välistä kitkaa. Ne ovat hydrofobisia pitkäketjuisia hiilivetyjohdannaisia (esim. parafiiniöljyt ja -vahat, pienimolekyyliipainoiset polyetyleenit). Hiilivetyketjun pituus ja haaroittuminen sekä funktionaaliset ryhmät määräävät pääosin ulkoisten voiteluaineiden voiteluominaisuudet. Suurina pitoisuuksina käytettynä ne voivat aiheuttaa muovin sameutta ja hikoilua. **Kombinaatiovoiteluaineet** sisältävät sekä polaarisia ryhmiä että pitkän hiilivetyketjun (esim. metallisaippua kalsiumstearaatti, rasvahapposaippuat ja rasvahappoamidit). Voiteluaineet toimivat myös yhteistyössä stabilisaattoreiden kanssa. (Campanale *et al.* 2020)

Liukuaineilla voidaan parantaa muovien kulumisen kestoa ja ne vaikuttavat kitkaan. Ulkoisten voiteluaineiden tapaan myös liukuaineet hakeutuvat muovin pinnalle, missä ne muodostavat kitkaa alentavan mikrokiteisen rakenteen. Muovipinnan voitelun lisäksi liukuaineet vähentävät sulan

muovin viskositeettia ja tarttumattomuutta esimerkiksi laitteistojen metalliosiin ja mahdollistavat muovikappaleen paremman irtoamisen valumuotista. Liukuaineet estävät myös esimerkiksi muovikalvoja ja –filmejä tarttumasta toisiinsa tai laitteistojen metallipintoihin ja parantavat pinnan antistaattisia ominaisuuksia. Käytetyimpiä liukuaineita ovat sekä primääriset että sekundääriset rasvahappoamidit. Liukuaineina yleisesti käytetyt erukamidi ja oleamidi ovat primäärisiä, tyydyttymättömiä rasvahappoamideja. On myös olemassa antiliukuaineita, joilla voidaan tarvittaessa kasvattaa pinnan kitkakerrointa. (Campanale *et al.* 2020)

2.6. Antistaattiset aineet

Muoveja pidetään pääsääntöisesti eristeinä, mutta niiden pinta voi myös olla varautunut. Antistaattisilla aineilla voidaan muokata muovipinnan sähköisiä ominaisuuksia: sähköneristävyys tai –johtavuus, pintavirran kesto, staattisen varauksen purku. Muovityypistä riippuen käytetään rakenteeltaan erilaisia antistaattisia aineita, joita periaatteessa on olemassa kahta eri tyyppiä: ionisia ja ionittomia lisäaineita. Ionisia antistaattisia aineita suositellaan sellaisille polymeereille, joiden polaarisuus on suuri tai joiden prosessoinnissa ei tarvita korkeita lämpötiloja. Ionisia antistaattisia aineita ovat kationiset yhdisteet (kvaternääriset ammoniumsuolat) ja anioniset yhdisteet, jotka sisältävät yleensä fosforia tai rikkiä. Ionittomia aineita suositellaan polyolefiineille. Niitä ovat amidi- (alkoksyloidut amidit) ja amiinijohdannaiset (alkoksyloidut rasva-amidiinit) sekä glyseroliesterit. (Ampacet 2022, Subramanian 2013) Useimmat antistaattiset aineet ovat hydrofiilisiä ja voivat migratoitua. (Hansen *et al.* 2013)

2.7. Kovetteet ja vaahdotteet

Kovetteet ovat yhdisteitä tai yhdisteseoksia, joita sekoitetaan polymeereihin niiden kovettamiseksi. Ne ovat tyypillisesti ko-reaktantteja, jotka osallistuvat reaktioon. Esimerkiksi epoksihartseja kovetetaan amiiniyhdisteillä, jotka reagoivat epoksihartsin oksiraanirenkaan kanssa. Kovetteet parantavat muovien prosessoitavuutta. Esimerkiksi PP:n prosessoinnissa - riippuen tuotteen tyyppistä ja ominaisuuksista - muovi usein kutistuu, vääntyy ja menettää muotoaan. Tällaisissa tapauksissa kovete auttaa muovituotetta muotoutumaan nopeasti, estää sen vääntymistä ja muodon menettämistä ja tekee tuotteesta läpinäkyvämmän. Kovete lyhentää prosessointisykliä parantaen tuotantotehokkuutta ja edelleen pienentää kuluja. Kovete nimitystä käytetään myös yhdisteistä, jotka lisäävät kovetetun filmin tai liiman kovuutta. Kovetteina käytetään mm. alifaattisia amiineja ja niiden johdoksia, sykloalifaattisia polyamiineja, aromaattisia amiineja, polyaminoamideja ja happoanhydridejä. (Björkner *et al.* 2010)

Vaahdotteet ovat lisäaineita, joilla saadaan tarvittaessa aikaan muoviin vaahtomainen rakenne, jossa kiinteän polymeerin välissä on onkaloita. Vaahtopolymeereillä on ainutlaatuisia ominaisuuksia kuten matala tiheys, ylivertainen lujuus/painosuhte, erinomaiset lämmöneritysominaisuudet, energian absorbointitehokkuus ja iskulujuus. Useat kaupallisesti tärkeät polymeerit (PP, PE, PVC, PS, PU, PC) on mahdollista vaahtottaa käyttäen joko fysikaalisia tai kemiallisia vaahtottimia. Vaahtopolymeerien valmistuksessa on kaksi vaihetta: sekoitus ja valaminen, jonka aikana vaahtomainen rakenne muodostuu. Muoviin muodostuvat onkalot pienentävät muovin tiheyttä ja tuotteen painoa. Polymeeriraaka-aineen tarve on pienempi, mikä alentaa tuotantokustannuksia. Lisäksi vaahtomuovin tiheyttä on mahdollista säädellä kuhunkin käyttötarkoitukseen sopivaksi. (Cakir *et al.* 2018)

Vaahdotteina on käytetty mm. atsodikarbonamidia, bentseenidisulfonyylihydratsidia (BSH), pentaania ja hiilidioksidia. (Hansen *et al.* 2013)

2.8. Katalyytit ja väriaineet

Katalyytit ovat yhdisteitä, jotka vaikuttavat, edistävät tai nopeuttavat kemiallisia reaktiota säilyen itse muuttumattomina. Muovien valmistuksessa katalyytteinä käytetään metalleja (esim Hg, Zn, Pb) ja rikkiä sisältäviä yhdisteitä. Katalyyttien deaktivoimiseksi voidaan lisätä katalyyttien neutralisoijia. (Hahladakis *et al.* 2018)

Väriaineet voidaan jaotella neljään ryhmään: liukoisiin väriaineisiin, orgaanisiin ja epäorgaanisiin pigmentteihin sekä erikoisväriaineisiin. Liukoiset ja liukenemattomat väriaineet ovat joko orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä, joita käytetään hienona jauheena antamaan polymeerille haluttu väri: liukoiset väriaineet säilyttävät muovin läpäisevyyden ja liukenemattomat väriaineet (pigmentit) peittävät sen tehden sen läpinäkymättömäksi. Monet epäorgaaniset pigmentit sisältävät raskasmetalleja. Orgaaniset pigmentit sisältävät sen sijaan useita erilaisia kromoforiperheitä, kuten atsoväriaineet, ftalosaanipigmentit, antrakiniokromoforit ja useat muut kromoforit. Epäorgaanisilla pigmenteillä on hyvä valon ja lämmönkestävyys, toisin kuin liukoisilla väriaineilla. Liukoiset väriaineet ovat kalliita ja niitä käytetään antamaan kirkas ja läpinäkyvä väri PS, PMMA ja CA-muoveille. (Hansen *et al.* 2013, Campanale *et al.* 2020)

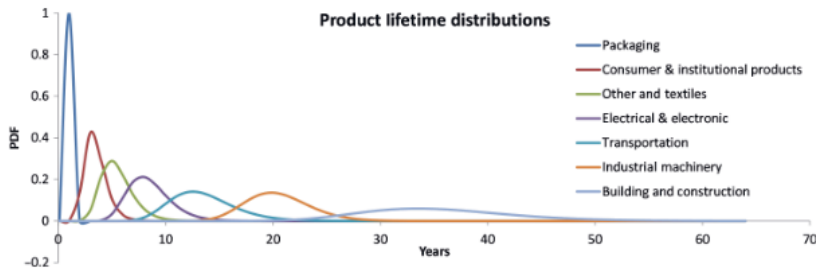
2.9. Lujitteet ja täyteaineet

Muovien jäykkyyden ja lujuuden lisäämiseksi niihin sekoitetaan erilaisia kuituja (esim. lasikuitu). **Lujitteet** ovat ASTM:n ehdottaman määritelmän (ASTM D-884) mukaan sellaisia aineita, joiden vahvuusominaisuudet ovat merkittävästi parempia verrattuna perushartsisiin. Nämä polymeeriin sekoitetut lujitteet, kuten esim. hiilimusta kumissa, muodostavat rajapinta/liittymä tilavuuden, joka muodostuu lujite-hartsikontaktipintaan. Tämän rajapintakerroksen merkittävästi paremmat ominaisuudet aikaan saavat komposiittimateriaalin paremmat kimmoiset ja mekaaniset ominaisuudet kuten iskunkestävyyden ja vetolujuuden. Koska kyseessä on pintaeffekti, niin mitä pienempi lujitteen partikkelikoko on, sitä suurempi on vahvistusvaikutus. Lujitteina käytetään mm. lasista, hiilestä, aramidista ja biopohjaisista materiaaleista (hamppu, juutti, pellava, selluloosa) valmistettuja kuituja (leikattuna), asbestia ja metallikuituja. (Hansen *et al.* 2013, Campanale *et al.* 2020)

Täyteaineet ovat inerttejä materiaaleja, joita käytetään modifoimaan muovien vahvuutta, työskentely- ja virtausominaisuuksia sekä kutistuvuutta (ASTM). Täyteaineita käytetään myös pienentämään valmistuskustannuksia ja tekemään muovista läpinäkymättömää. Täyteaineina on käytetty mineraaleja mm. kalkkia (CaCO_3), kaoliinia ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kiillettä ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), silikaa (SiO_2), talkkia ($\text{MgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), rutiilia (TiO_2), bariumsulfaattia (BaSO_4) biopohjaisia ja muita kuituja ja sähköä johtavia materiaaleja, kuten hiilimustaa, grafeenia, metallikuituja ja hiilinanoputkia. (Hansen *et al.* 2013, Campanale *et al.* 2020)

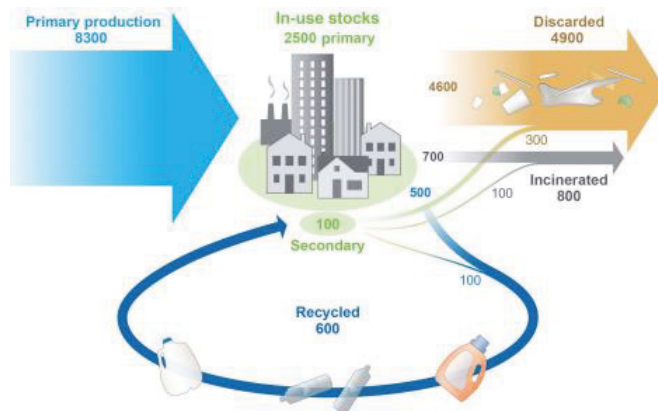
3. MUOVIJÄTE JA KIERRÄTYS

Muovien soveltuvuus monenlaisiin käyttökohteisiin ja käytön volyyymi ovat johtaneet siihen, että myös muovijätettä syntyy paljon. Tämä johtuu osaltaan myös siitä, että useiden muovituotteiden käyttöikä on lyhyt (Kuva 3). Esimerkiksi pakkausmuoveista noin 40 %:lla käyttöikä on alle yksi kuukausi ja keskiarvo 0.5 vuotta. (Hahladakis *et al.* 2018, Vogt *et al.* 2021)



Kuva 3. Tuotteen käyttöikäjakauma kahdeksalla teollisuuden käyttösektorilla (Geyer *et al.* 2017)

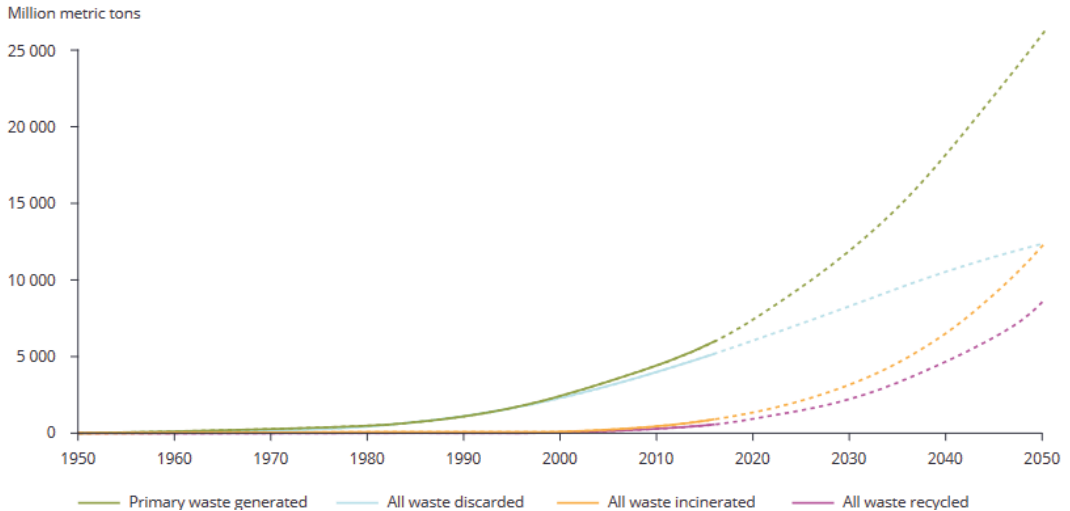
Muoveja on tuotettu viimeisinä 70 vuotena paljon ja suuri osa niistä on päätyntä jätteenä kaatopaikoille ja ympäristöön (Campanale *et al.* 2020, Vogt *et al.* 2021). Geyer *et al.* 2017 arvioivat, että maailmassa vuosina 1950–2015 tuotetusta muovista (8300 Mt) 30 %:ia (2500 Mt) on edelleen käytössä (Kuva 4). Primääristä ja sekundääristä muovijätettä on syntynyt 6300 Mt, josta 12 %:ia (800 Mt) on poltettu ja 9 %:ia (600 Mt) on kierrätetty, ja kierrätetystä muovista vain 10 % on kierrätetty useamman kerran. Noin 60 % (4900 Mt) koskaan tuotetusta muovista on heitetty pois joko kaatopaikoille tai luontoon. (Geyer *et al.* 2017).



Kuva 4. Vuosina 1950–2015 maailmanlaajuisesti tuotettu, käytetty ja hävitetty muovi (Mt) (Geyer *et al.* 2017).

Muovijätteen määrän kehitys vuosina 1950–2015 on esitetty kuvassa 5, kuten myös arvio (pilkkuviivat) tulevasta kehityksestä. Arvion mukaan vuonna 2050 muovijätteen kokonaismäärä olisi 26 000 Mt, josta 9 000 Mt olisi kierrätetty, 12 000 Mt poltettu ja 12 000 Mt heitetty kaatopaikoille tai

luontoon. Arvio tulevasta kehityksestä osoittaa selkeästi sen, että muovijätteen syntymisen rajoittamiseksi tarvitaan toimenpiteitä (Wilts *et al.* 2019). Huolta ovat lisänneet muoveista ihmisille ja ympäristölle aiheutuvat haitat: muovijätteen käsittely, kaatopaikkajäte ja hajoamattomien muovien kerääntyminen luontoon, sekundääristen mikro- ja nanomuovien muodostuminen, vaarallisten kemikaalien vapautuminen muovien tuotannon, käytön, kierrätyksen ja hävittämisen aikana ja muovin epäsiällinen hävittäminen, josta on seurauksena ympäristöongelmia. (Groh *et al.* 2019)



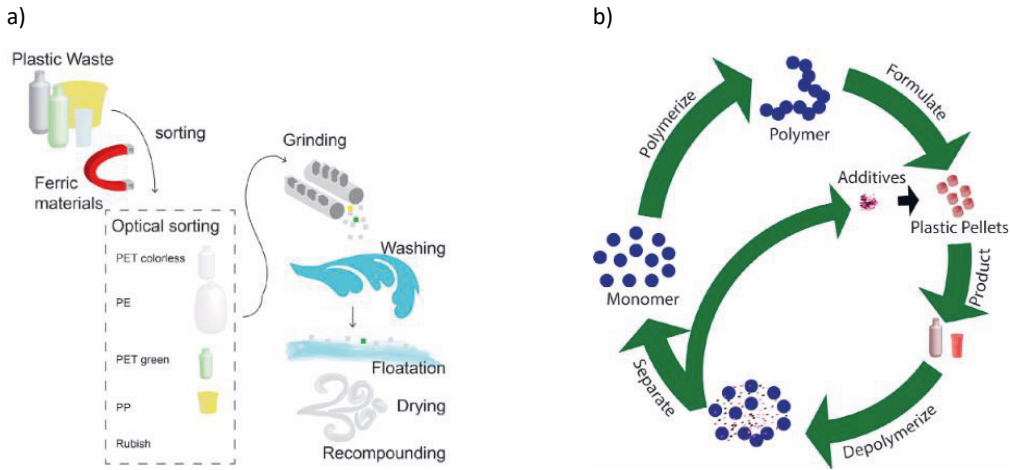
Kuva 5. Muovijätteen maailmanlaajuinen kumulatiivinen kertyminen: primäärinen muovijäte (vihreä), pois heitetty (sininen), poltettu (oranssi) ja kierrätetty (punainen) muovijäte (Geyer *et al.* 2017, Wilts *et al.* 2019).

Muoveja ja mikromuoveja on löytynyt kaikkialta maapallolta: maaperästä, ilmasta, meristä ja muista luonnonvesistä sekä myös sedimenteistä ja jäätiköiltä. Tutkijat ovatkin spekuloineet tullaanko nykyinen aikakausi nimeämään tulevaisuuden historiassa muovikaudeksi. (Campanale *et al.* 2020) On arvioitu, että 75 % merissä olevista roskista on muovia. Näistä muoviroskista n. 50 % on peräisin ruokapakkauksista ja ne ovat 10 yleisimmin vesiympäristöstä löydetyn jätteen joukossa. Tuotetuista muoveista 40 % käytetään muoviruokapakkauksien valmistamiseen ja ne selittävät valtaosan ympäristöä saatuttavasta muoviroskasta. Pakkausteollisuus on siis muoviroskan päälähte ja tuottaa muovijätettä ympäristöön kasvavalla nopeudella. (Ncube *et al.* 2020, Akoueson *et al.* 2023)

Nykyisellään muovin arvoketjuun sisältyy monia haasteita ja ongelmia: Muovit valmistetaan pääasiassa fossilisista polttoaineista ja kierrätetyn muovin osuus uusissa muovituotteissa on erittäin vähäinen. Useimmat muovit suunnitellaan kertakäyttöisiksi, mikä rajoittaa niiden kierrätettävyyttä, sillä sitä ei ole otettu huomioon esim. lisäaineiden käytössä ja valinnassa. Muoveja käytetään merkittävässä määrin sellaisiin tuotteisiin, joiden käyttöikä on lyhyt (esim. pakkausmuovit). Muoveja joutuu edelleen ympäristöön ja niiden mukana sinne joutuvat myös muovien erittäin pysyvät ja/tai vaaralliset kemikaalit. Muovien valmistamisen ja muovijätteenpolton aiheuttamat hiilidioksidipäästöt ovat suuria (esim. v. 2012 400 miljoonaa tonnia), joten muovijätteen synnyn ehkäiseminen vähentää myös hiilidioksidiemissiota. (Wilts *et al.* 2019)

Ympäristövaikutusten pienentämiseksi pakkausmuovien kierrätystä on merkittävästi lisätty. (Groh *et al.* 2019) Nykyinen muovipakkausten kierrätys on ns. mekaanista kierrätystä (Kuva 6a), jossa muovin

koostumus ei muutu. Muovit tunnistetaan, lajitellaan, murskataan, pestään ja granuloidaan uusiomuoviksi. Viime aikoina on tutkittu myös kerättyjen muovien ns. kemiallista kierrätystä (Kuva 6b), jossa muovi esilajitellaan, murskataan ja sulatetaan pyrolyysiöljyksi. Pyrolyysiöljy voidaan syöttää krakkeriin ja käyttää muoviraaka-aineen valmistukseen. Kummallakin menetelmällä on etunsa ja rajoituksensa. (Davidson *et al.* 2021, Vogt *et al.* 2021) Muovipakkausten kierrätys voi myös johtaa vaarallisten kemikaalien kertymiseen sekundäärisiin materiaaleihin ja vaikuttaa negatiivisesti niiden markkina-arvoon ja rajoittaa niiden käyttökohteita. (Groh *et al.* 2019, Wiesinger *et al.* 2021) Nykyään muovipakkausten kierrätettävyys pyritään ottamaan huomioon jo pakkauksen suunnitteluvaiheessa (Suomen Uusiomuovi 2018)



Kuva 6. Muovin kierrätysmenetelmiä: a) mekaaninen kierrätys ja b) kemiallinen kierrätys (Vogt *et al.* 2021).

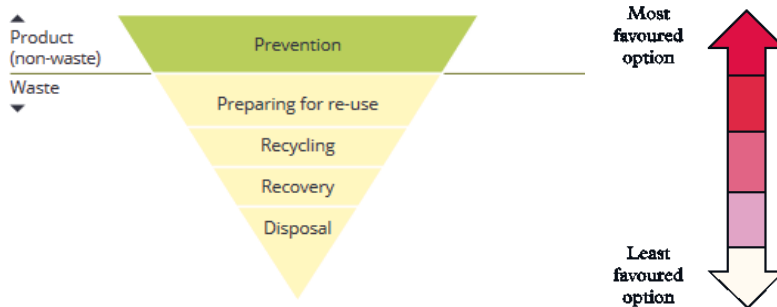
3.1 Muovijätettä koskeva lainsäädäntö

Muovien aiheuttamat haasteet johtuvat siitä, että niiden tuotanto- ja kulutusjärjestelmät eivät ole kestäviä. Edelleen vain pieni osa tuotetusta pakkausmuovijätteestä kierrätetään ja kestävä kehityksen ja kierrätyksen edistämiseksi tarvitaan hallinnollisia toimenpiteitä. (Vogt *et al.* 2021)

EU:ssa jätehuollosta ja jätteistä säädetään jätedirektiivillä (2008/98/EY) (Taulukko 4), jossa vahvistettiin viisiportainen jätehierarchy (Kuva 7). EU-maiden jätepolitiikassa on noudatettava mahdollisuuksien mukaan seuraavaa jätehierarkian mukaista tärkeysjärjestystä: jätteen määrän ja haitallisuuden vähentäminen (*prevention*), uudelleenkäyttö (*preparing for reuse*), kierrätys (*recycling*), muu hyödyntäminen (*other recovery*) ja loppusijoitus (*disposal*). Uudelleenkäyttö tarkoittaa sitä, että muovituote ei ole kertakäyttöinen ja kierrätys eli uusiokäyttö sitä, että siitä valmistetaan jokin uusi tuote. Muu hyödyntäminen voi olla esimerkiksi energiakäyttö sähköksi ja lämmöksi. Loppusijoitus tarkoittaa muovijätteen sijoittamista kaatopaikalle. Kierrätystavoitteita tiukennettiin jätedirektiivin muutoksella (2018/851/EU). Molemissa direktiiveissä ensisijainen ja tärkein tavoite on jätteen syntymisen ehkäiseminen, koska se on kaikkein tehokkainta jätteiden ympäristövaikutusten vähentämiseksi.

Taulukko 4. Muovia ja muovijätettä koskevia EU-direktiivejä.

Direktiivi	Nettiosoite
Jätedirektiivi (2008/98/EY, Jätteistä ja tiettyjen direktiivien kumoamisesta)	http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj
Jätedirektiivin muutos (2018/851/EU)	http://data.europa.eu/eli/dir/2018/851/oj
Pakkaujätedirektiivi (94/62/EY, Pakkauksista ja pakkausjätteestä)	http://data.europa.eu/eli/dir/1994/62/oj
Pakkausjätedirektiivin muutos (2018/852/EU)	http://data.europa.eu/eli/dir/2018/852/oj
SUP-direktiivi (2019/904/EU, Tiettyjen muovituotteiden ympäristövaikutusten vähentämisestä)	https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj?locale=fi
Vaaralliset aineet ajoneuvoissa –direktiivi (2000/53/EC)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32000L0053

**Kuva 7.** EU:n jätehierurgia (Wilts *et al.* 2019).

Viime vuosina EU:ssa on kiinnitetty erityistä huomiota muovijätteen syntyyn ja kierrätykseen. Pakkauksia ja pakkausjätettä säädellään pakkausjätedirektiivillä (94/62/EY), jonka muutosdirektiivissä (2018/852/EU) asetettiin muovipakkauksille kierrätystavoitteeksi 50 % vuoteen 2015 mennessä ja 55 % vuoteen 2030 mennessä. Vuonna 2020 muovipakkausjätteestä kierrätettiin 38 % (Kuva 8) (Eurostat 2022).

**Kuva 8.** Muovipakkausjätteen kierrätys EU:ssa ja jäsenmaittain v. 2020 (Eurostat 2022).

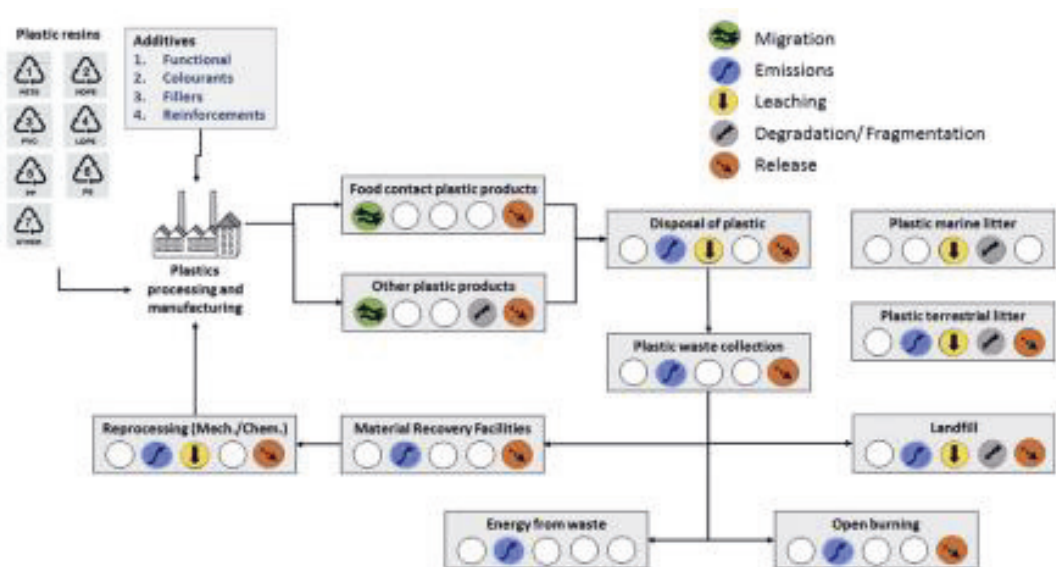
Muovien aiheuttamaa roskaantumista pyritään ehkäisemään sääntelyn keinoin. **SUP-direktiivin** (*Single-Use Plastics*) (2019/904/EU) päätavoitteena on vähentää muoviroskan määrää ympäristössä, etenkin merenrannoilla sekä edistää kiertotaloutta. (Laamanen *et al.* 2021a) SUP-direktiiviä kutsutaan myös kertakäyttömuovidirektiiviksi, mutta se koskee myös muita muovituotteita, esimerkiksi kalastus- ja vesiviljelyvälineitä ja ns. oxo-hajoavia muoveja. Direktiivissä selkeytetään muovin ja kertakäyttöisen muovin määritelmiä. SUP-direktiivillä pyritään ehkäisemään ja vähentämään muovien vaikutusta ympäristöön ja ihmisten terveyteen vähentämällä muovien myrkyllisten haitta-aineiden joutumista mereen. (Wilts *et al.* 2019, Laamanen *et al.* 2021b). SUP-direktiivissä asetettiin vaatimus, että PET-muovipulloissa on oltava vähintään 25 % kierrätysmuovia vuodesta 2025 alkaen ja kaikissa muovipulloissa vähintään 30 % vuodesta 2030 alkaen. Direktiivi kielsi oxo-hajoavasta muovista valmistetujen muovituotteiden saattamisen markkinoille. Oxo-hajoavalla muovilla tarkoitetaan muovimateriaalia, jonka sisältämät lisäaineet aiheuttavat hapettumisen kautta materiaalin pilkkoutumisen mikrorakeiseksi tai sen kemiallisen hajoamisen. Koska oxo-muovi ei ole aidosti biohajoavaa, sen on katsottu lisäävän osaltaan mikromuovien aiheuttamaa ympäristön pilaantumista. Lisäksi ongelmana on, että ne eivät sovellu kompostoitaviksi, eivätkä tavallisiin muovin kierrätysmenetelmiin, niissä olevien lisäaineiden vuoksi. (Wiesinger *et al.* 2020)

EU:n jätedirektiivissä on säädetty jätteeksi luokittelun päättymisen kriteerit (*end-of-waste*). Jos kriteerit täyttyvät, aine tai esine lakkaa olemasta jätettä (Kuva 7) läpikäytyään hyödyntämistoimen (esim. kierrätys). Tämä on tärkeää myös muovijätteen kierrätyksen osalta, mikäli kierrätettyä muovia halutaan käyttää uudestaan muovin raaka-aineena, eli milloin muovia pidetään jätteenä ja milloin siitä tulee tuote. EU:n tasolla ei vielä ole säädetty *end-of-waste*-kriteerejä kierrätetyille muoville, mutta kriteerien valmistelutyö on aloitettu vuonna 2022. (Orveillon *et al.* 2022)

4. HAITALLISTEN AINEIDEN VAPAUTUMINEN MUOVEISTA

Muovien valmistuksessa käytetään polymeerien raaka-aineina käytettyjen monomeerien lisäksi lukuisia lisäaineita, joiden pitoisuudet voivat olla hyvinkin suuria (Taulukko 3). Näiden tarkoituksella lisättyjen yhdisteiden (IAS, *Intentionally Added Substances*), monomeerien ja lisäaineiden, lisäksi muoveissa voi olla läsnä ns. ilman tarkoitusta lisättyjä aineita (NIAS, *Not Intentionally Added Substances*), joita voivat olla mm. sivutuotteet, hajoamistuotteet ja reagenssien epäpuhtaudet. Nämä molemmat (IAS ja NIAS) saattavat olla ympäristölle ja ihmiselle vaarallisia. (Hansen *et al.* 2013, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Campanale *et al.* 2020, Wiesinger *et al.* 2021)

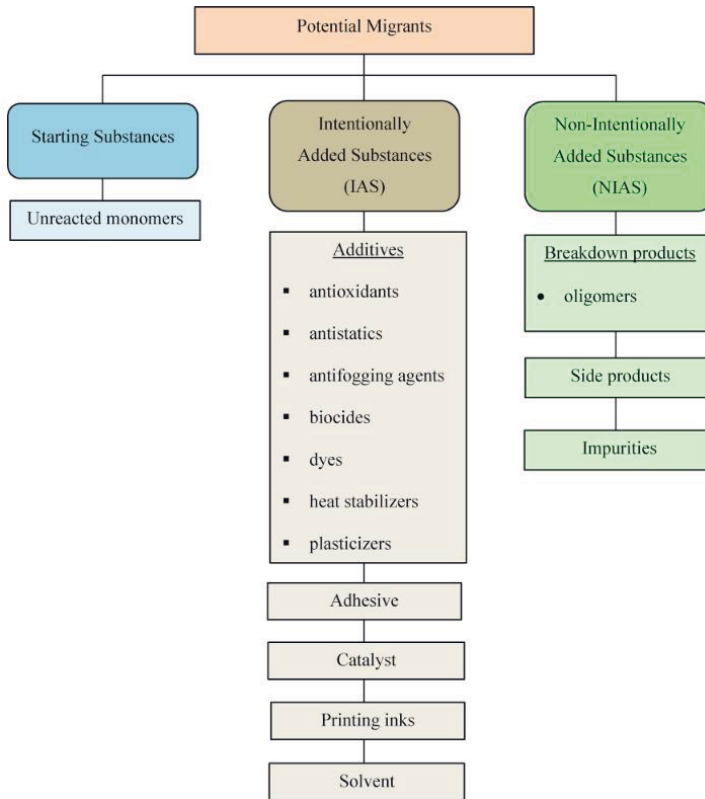
Muovit voivat sisältää myös reagoimattomia monomeerejä, oligomeerejä, liuotinjäämiä ym. Näitä yhdisteitä voi vapautua kaikissa muovin elinkaaren vaiheissa (Kuva 9) ja aiheuttaa ihmisten ja ympäristön altistumista. Potentiaalisesti vaarallisia yhdisteitä voi vapautua muovin valmistuksen lisäksi muovituotteiden käytön, kierrätyksen ja hävittämisen aikana sekä luontoon joutuneen muovin hajotessa. Muovin elinkaaren eri vaiheissa kemikaaleille voivat altistua työntekijät ja tuotteiden käyttäjät (kuluttajat) sekä ympäristön (maaperä, vesi, ilma) kautta kasvit, eliöt ja ihmiset. (Hansen *et al.* 2013, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Campanale *et al.* 2020, Wiesinger *et al.* 2021) Varsinkin käyttötarkoitukseen sopimattomien muovien käyttö ja muovien epäasiallinen hävittäminen ja kierrätys voivat aiheuttaa altistumista (Hahladakis *et al.* 2018). Haitallisia terveysvaikutuksia on havaittu kuluttajilla, muovituotannon ja -kierrätyksen työntekijöillä sekä niiden läheisillä yhteisöillä ja ekosysteemeillä (Wiesinger *et al.* 2021).



Kuva 9. Muovien potentiaalisesti myrkyllisten aineiden päästö (emissio), migraatio, uuttuminen ja vapautuminen elinkaaren eri vaiheissa (Hahladakis *et al.* 2018).

Muovien lisäaineet parantavat polymeerituotteiden ominaisuuksia, mutta monet niistä ovat potentiaalisesti myrkyllisiä. Lisäaineet eivät yleensä ole kemiallisesti sitoutuneina muovipolymeeriin. Vain joissakin tapauksissa palonestoaine on polymerisoitunut muovimolekyylin kanssa tullen näin

osaksi polymeeriketjua. Koska useimmat lisäaineet eivät ole sitoutuneina, niin ne voivat migratoitua ja uuttua muoveista ympäristöönsä. Muovien kemikaalit voivat siirtyä ilmaan, maaperään, veteen ja tuotteisiin, kuten pakkausmuoveista ruokaan (Kuva 10) ja kosmetiikkaan. (Hansen *et al.* 2013, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Campanale *et al.* 2020, Ong *et al.* 2021)



Kuva 10. Muovipakkauksen potentiaaliset migrantit ruokaan (Ong *et al.* 2022)

4.1. Migraatio

Migraatio on ilmiö, joka tapahtuu, kun muovin kemialliset yhdisteet migratoituvat eli kulkeutuvat joko muovin pinnalle tai muovista sen kanssa kontaktissa olevaan aineeseen. Migraatio voi olla toivottu ilmiö, mutta useimmissa tapauksissa se ei sitä ole. Toivotusta migraatiosta esimerkkinä on migraatio muovisulassa, jolloin se vapauttaa aineita pinnalle parantamaan muovisulan liukuominaisuuksia tai antamaan pinnalle antistaattisia ominaisuuksia. Toinen esimerkki toivotusta migraatiotapahtumasta on lääkeaineiden kontrolloitu vapautuminen muovimatriisista, mikä mahdollistaa lääkkeen tarkan annostuksen potilaalle. Epätoivottua migraatiota on esimerkiksi pehmittimien migraatio muovin pinnalle tai palonestoaineiden migraatio ja haihtuminen esim. sähkölaitteista. Muita esimerkkejä epätoivotusta migraatiosta ovat kemiallisten yhdisteiden migraatio muovipakkauksista ruokaan tai lääkkeisiin, koska monet migratoituvista yhdisteistä voivat olla toksisia tai antaa epätoivottua makua. Migratoituneet yhdisteet voivat myös tuhota lääkkeen tai sen aktiiviset yhdisteet. (Hansen *et al.* 2013)

Muovien lisäaineet eivät ole kemiallisesti sitoutuneet polymeeriin (poikkeus: jotkin palonestoaineet), joten niiden migraation on mahdollista. Orgaanisten kemiallisten yhdisteiden migraationopeus riippuu niiden koosta. Pienet molekyylit, tyypillisesti monomeerit ja liuotinjäämät, migratoituvat nopeasti, koska niillä on matala kiehumispiste. Myös jotkin organometalliyhdisteet migratoituvat, koska niiden kiehumispiste on melko matala (esim. organotinayhdisteet). Kaasumaisilla monomeereillä, esim. formaldehydi, vinyylidikloridi, etyleeni ja butadieeni, on korkea kaasunpaine ja niillä on korkea taipumus migratoitua nopeasti jopa matalissa lämpötiloissa ja varsinkin 100 °C:ssa. (Hansen *et al.* 2013)

Kemiallisilla yhdisteillä, joiden molekyylipaino on yli 600 g/mol, on matala migraatiotaipumus. Tyypillisesti muovien lisäaineiden molekyylipainot vaihtelevat 200–2000 g/mol. Jos migraatiota ei haluta tapahtuvan, niin lisäaineena kannattaa käyttää yhdisteitä, joiden molekyylipaino on suuri. Tämä keino on käytössä antioksidantien, palonestoaineiden ja pehmittimien valinnassa, mutta kahden viimeisen tapauksessa vain pienessä määrin, koska korkeamman molekyylipainon yhdisteet ovat yleensä kalliimpia. (Hansen *et al.* 2013)

Molekyylit, joiden liukoisuus muoviin on matala, migratoituvat nopeammin kuin sellaiset, joiden liukoisuus on suuri. Käytetyn lisäaineen liukoisuus muoviin tulisi olla korkea ja toisaalta matala muovin kanssa kosketuksissa olevaan nesteeseen tai ruokaan. Migraationopeus kasvaa, jos migratoituvien yhdisteiden liukoisuus kontaktiväliaineeseen on suuri (esim. ftalaattipehmittimet kasviöljyyn). (Hansen *et al.* 2013)

Migraationopeus riippuu lämpötilasta ja kasvaa lämpötilan kasvaessa. Muovin altistumislämpötila on merkittävä tekijä, koska migratoituvan yhdisteen liukoisuus ja mobiliteetti riippuvat lämpötilasta. Kemiallisen yhdisteen alkupitoisuus muovissa, muovikappaleen paksuus, muovin kiteisyys ja muovin pintarakenne vaikuttavat myös kaikki migraationopeuteen melko monimutkaisella tavalla. Migraatio tapahtuu nopeammin semikiteisen muovin amorfisilta alueilta, koska muovipolymeerien välissä on enemmän tilaa amorfisilla alueilla. Amorfisten muovien migraatio hidastuu, kun lasisiirtymälämpötila kasvaa muovipolymeeriketjujen liikkuvuuden pienetessä. Myös kontaktimediumin tyyppi (kaasu, neste, kiinteä) on tärkeä tekijä. Lopulta kontaktaika määrää sen miten paljon yhdistettä migratoituu mediumiin. (Hansen *et al.* 2013)

Migraatioituminen on riippuvainen ajan neliöjuuresta Fickin lain mukaisesti:

$$M = C_0 \cdot \sqrt{t} \cdot K \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

missä M = migraatio, C_0 = migrantin konsentraatio polymeerissä, t = aika, K = vakio, E = aktivoitumisenergia, R = kaasuvakio, T = lämpötila. (Hansen *et al.* 2013)

Fickin yhtälöstä voi päätellä, että migraatio pienenee ajan kuluessa, koska migratoituvan yhdisteen pitoisuus muovissa laskee. Käytännössä yhdisteiden migraatiota muoveista tutkitaan kontaktikoikeissa, joiden olosuhteet kuvaavat pahinta mahdollista tilannetta. Joitakin menetelmiä on standardisoitu esim. ruuan kanssa kosketuksissa olevat materiaalit ja lääkeaineet. (Hansen *et al.* 2013)

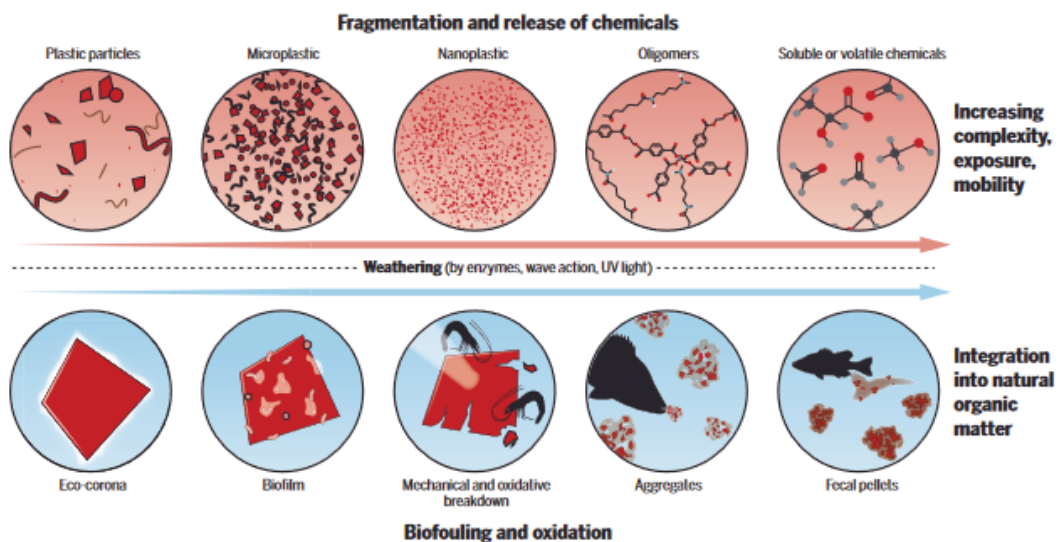
Väriaineista orgaaniset pigmentit ovat liukenemattomia, eivätkä migratoitu helposti. Epäorgaanisilla pigmenteillä ei ole migraatiotaipumusta. Epäorgaaniset pigmentit, hiilimusta, täyte- ja lujiteaineet eivät migratoitu, jos muovimateriaali ei hajoa ikääntymisen tai kemikaalien vaikutuksesta. Halogeeneja sisältävät orgaaniset palonestoaineet voivat migratoitua muovista, kuten myös fosforihappoesterit. Epäorgaaniset palonestoaineet eivät migratoitu, mutta voivat vapautua

muovipolymeerin ikääntyessä ja hajotessa. Kopolymeerit eivät migratoidu, mutta jäännösmonomeerit voivat migratoitua. (Hansen *et al.* 2013)

4.2. Mikro/nanomuovien muodostuminen ja haitallisten aineiden vapautuminen

Muovimateriaalit alkavat hajota hitaasti jo käytön aikana. Se miten nopeasti hajoaminen tapahtuu, riippuu muovin kemiallisesta rakenteesta, stabilisaattoreiden määrästä ja ulkoisista olosuhteista (mekaaninen kulutus, ilmasto-olosuhteet, altistuminen kemikaaleille). Jotkin muovit kuten esim. polyuretaani ja polyamidi voivat hydrolysoitua joutuessaan kontaktiin veden kanssa varsinkin, jos vesi on joko hapanta tai emäksistä ja lämpötila on korkea. Muovien elinikävaatimus on esimerkiksi rakennustarkoituksissa 25-50 vuotta pidempi kuin muovipakkausten. (Hansen *et al.* 2013, Amelia *et al.* 2021)

Luontoon joutuneita muoveja pidetään hyvin pysyvinä saasteina. Useimmat muovit ovat kemiallisesti reagoimattomia polymeereja ja ne kestävät luonnossa pitkään, vähitellen haurastuen ja pilkkoutuen pienemmäksi silmille näkymättömäksi mikro- ja nanomuoviksi (Kuva 11). Muovien hajoamismekanismit voidaan jaotella fysikaaliseen, kemialliseen ja biologiseen hajoamiseen (MacLeod *et al.* 2021, Laamanen *et al.* 2021a, Amelia *et al.* 2021). Muovien hidas rapautumisprosessi alkaa välittömästi muovin jouduttua ympäristöön. Prosessi kulkee kahta toisiinsa kytkeytyvää ja usein synergeettistä tietä: 1) fragmentoituminen ja liukoisten tai haihtuvien yhdisteiden vapautuminen, 2) biofimin muodostuminen (bakteerit, sienet, alkueläimet, levät, selkärangattomat) ja oksidatiivinen hajoaminen. (MacLeod *et al.* 2021)



Kuva 11. Muovien hajoaminen ympäristössä: 1) fragmentoituminen ja kemikaalien vapautuminen, 2) biofilmin muodostuminen ja mekaaninen ja oksidatiivinen hajoaminen (MacLeod *et al.* 2021).

Muovien puoliintumisajat ympäristössä ovat hyvin pitkiä ja riippuvat voimakkaasti sekä muovin ominaisuuksista että ympäristöolosuhteista, joten ne ovat yleensä vain arvioita. Polymeerityyppejä on laitettu järjestykseen sen mukaan, miten ne pyrkivät rapautumaan ympäristössä, kuten esimerkiksi

biohajoavuusnopeus laskevassa järjestyksessä: polyesterit > polyamidit (nylon) > polyolefiinit (esim. PE) ja valohajoavuusnopeus laskevassa järjestyksessä: PTFE > polyesterit > polyamidit. Polymeerityypin lisäksi hajoamisnopeus riippuu muista muovimateriaalin ominaisuuksista kuten pinta-ala/tilavuus -suhteesta ja siitä käytettiinkö muovien valmistuksessa antioksidantteja tai muita stabilisaattoreita parantamaan muovin kestoja. Muovien hajoamiseen vaikuttavia ympäristöolosuhteita ovat UV-säteilyn määrä, lämpötila, biologinen aktiivisuus ja mekaaninen stressi. (MacLeod *et al.* 2021)

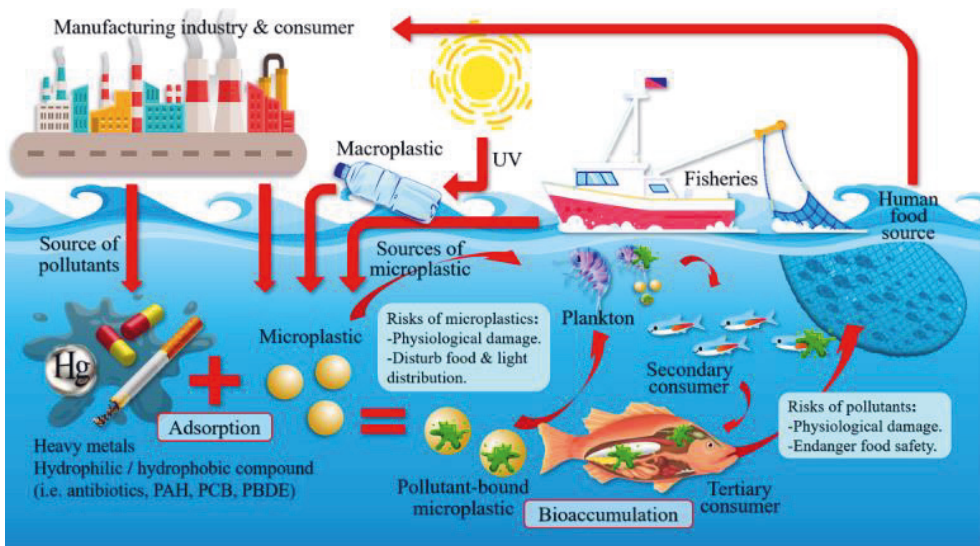
Pääosa muoveista on biohajoamattomia eli mikro-organismit eivät hajota niitä. Biohajoamattomat polymeerit voivat hajota useilla eri mekanismeilla: fysikaalista fragmentoitumista voivat aiheuttaa esim. lämpö ja valo, ja kemiallista fragmentoitumista esim. ioninen säteily ja hydrolyysi. Tietyt ilman saasteet, kuten hiilimonoksidi (CO), rikkidioksidi (SO₂), typpimonoksidi (NO) ja otsoni (O₃), voivat nopeuttaa polymeerien hajoamista. Molekyylitasolla esiintyy useita hajoamismekanismeja ja dominoiva mekanismi riippuu usein polymeerityypistä. Esimerkiksi ketjun katkeaminen (*chain scission*) on seurausta polymeerimolekyylin kemiallisen sidoksen katkeamisesta. Vaikka katkeaminen on usein satunnaista, joillekin molekyyleille se tapahtuu ketjun päästä, jolloin alkuperäinen monomeeri lohkeaa pois. Tätä prosessia kutsutaan depolymerisaatioksi. Toinen hajoamismekanismi on ketjun riisuminen (*chain stripping*), jossa polymeeriketjun sivuatomit-/ryhmät vapautuvat, usein haihtuvina molekyyleinä. Kuitenkin muovimateriaalin täydellinen konversio pääkomponenteikseen (CO₂, vesi ja epäorgaaniset molekyylit) valo- ja/tai biohajoamisen vaikutuksesta on erittäin epätodennäköinen tapahtuma. Merivesiympäristössä esimerkiksi auringon valon ja hitaan termisen hapettumisen aiheuttama mahdollinen hajoaminen on hyvin hidasta ja täydellinen hajoaminen voi kestää vuosikymmeniä ja jopa vuosisatoja. (Hahladakis *et al.* 2018)

Muovioskien hajotessa luonnossa mikro- ja nanomuoveiksi muovien sisältämät lisäaineet ja epäpuhtaudet vapautuvat luontoon, koska ne eivät ole sitoutuneena muovipolymeeriin (poikkeuksena jotkin palonestoaineet). Fragmentoituminen saa aikaan sen, että tavallisesti muovin sisällä olevat lisäaineet ja epäpuhtaudet vapautuvat ja pääsevät kontaktiin esim. vesiympäristön kanssa. Kun muovipartikkeleiden koko pienenee, niin ympäristön kanssa kontaktissa olevan muovin pinta-ala kasvaa, minkä vuoksi yhdisteet uuttuvat muovista mediumiin helpommin. (Campanale *et al.* 2020, Amelia *et al.* 2021)

Mikromuovien hajoamisprosessien seurauksena ei ole pelkästään mekaanista hajoamista sekundäärisiksi mikromuoveiksi ja lisäaineiden vapautumista, vaan myös molekulaarista fragmentoitumista, jolloin muodostuu molekyylipainoltaan pienempiä yhdisteitä. Nämä yhdisteet joko uuttuvat ympäröivään veteen tai vapautuvat haihtuvina hajoamistuotteina. Riippuen polymeerityypistä nämä spesiekit ovat tyypillisesti hapettumistuotteita, kuten esim. mono- ja multifunktionaalisia karboksyylihappeja, karbonyyli- (aldehydejä, ketoneja) ja hydroksiderivaatteja, alkeeneja, heterosyklisiä ja aromaattisia yhdisteitä. (Biale *et al.* 2022) Sen lisäksi, että mikromuovit sisältävät suuren joukon potentiaalisesti haitallisia monomeerejä, lisäaineita, epäpuhtauksia ja hajoamistuotteita (mahdolliset yhteisvaikutukset), ne voivat toimia myrkyllisten kemikaalien ja mikrobiologisten yhdyskuntien kantajina ekosysteemeissä ("Troijan hevonen" -efekti) (Kuva 12) (Campanale *et al.* 2020, Amelia *et al.* 2021).

Mikro- ja nanomuovisaasteen avainkysymys on se, aiheuttavatko ne riskin ekosysteemille ja ihmisen terveydelle. Mikromuovien eliöille aiheuttamat haitalliset vaikutukset voidaan erotella kahteen kategoriaan: fysikaalisiin ja kemiallisiin vaikutuksiin. Ensimmäinen liittyy mikromuovien partikkelikokoon, muotoon ja konsentraatioon, jälkimmäinen liittyy mikromuovien vaarallisiin

kemikaaleihin. (Herbort *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020) Muoveja pidettiin kauan inertteinä materiaaleina kovalenttisesti sitoutuneen polymeerirakenteen vuoksi, jonka seurauksena niiden molekyylipaino ja koko ovat suuria. Polymeerit ovat hydrofobisia ja sen vuoksi niiden ajateltiin olevan absorboitumattomia ja erittyvän muuttumattomina esim. ulosteen mukana. Kuitenkin viimeaikaiset tutkimukset ovat paljastaneet, että mikromuovit voivat aiheuttaa eliöissä haitallisia terveysvaikutuksia tukkimalla ja/tai tulehduttamalla ruuansulastuelimistöä sekä estämällä ravintoaineiden imeytymistä. Varsinkin pienimmät partikkelit voivat myös läpäistä ruuansulastuselimien epiteelin ja kertyä muihin elimiin vaikuttaen niiden toimintaan ja/tai aiheuttaen tulehdusta. Fysikaalisten vaikutusten lisäksi muovien haitallisten lisäaineiden mahdollinen vapautuminen suurentaa haitallisten terveysvaikutusten riskiä. (Ageel *et al.* 2022)



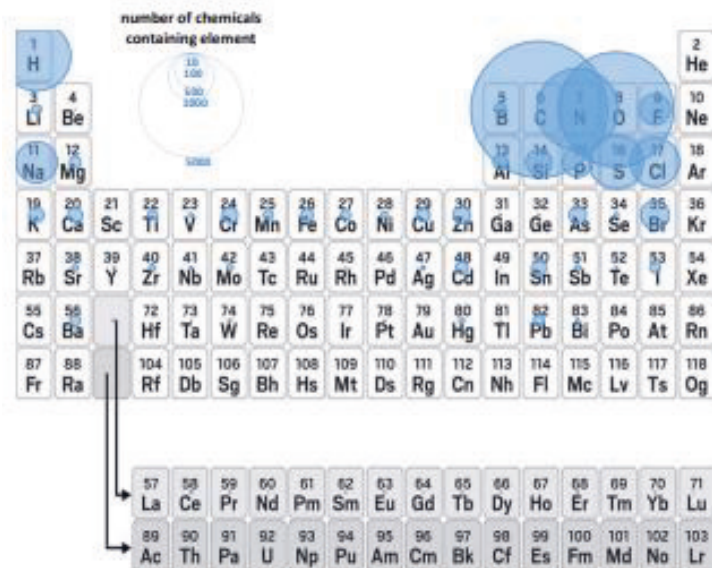
Kuva 12. Mikromuovin kulkeutumisreitit ja mahdolliset vaikutukset ekosysteemiin (Amelia *et al.* 2021)

Mikro- ja nanomuovien seurauksia eliöille ja ympäristölle ei vielä täydellisesti ymmärretä. Sen vuoksi tarvitaan lisää tietoa altistus- ja vaikutustasoista mikro- ja nanomuovien ympäristölle ja ihmiselle aiheutuvan haittariskin arvioimiseksi. Nykyisin on myös merkittävää puutetta tiedosta koskien muoviteollisuudessa käytettäviä lisäaineita ja niiden kohtalosta sen jälkeen, kun ne ovat joutuneet ympäristöön muoviroskan mukana ja edelleen niiden vaikutuksesta ihmiseen, kun hän altistuu mikro- ja nanomuoveille. (Campanale *et al.* 2020, Amelia *et al.* 2021)

5. MUOVIEIN HAITALLISET AINEET

Muovien valmistuksessa käytetyistä lukuisista kemiakaaleista monet voivat muovin elinkaaren aikana vapautuessaan aiheuttaa riskin ihmisten terveydelle, ympäristölle ja kierrätysyhteisöille. Vain pientä osaa niistä on tutkittu laajasti. Jotta kemikaaliriskejä voitaisiin riittävällä tavalla hallita, on eri tuotteiden sisältämistä kemiallisista aineista pystyttävä saamaan riittävästi tietoa. Vuonna 2021 julkaistussa tutkimuksessa (Wiesinger *et al.* 2021) kerättiin ja analysoitiin systemaattisesti ja mahdollisimman kattavasti julkisesti saatavilla olevaa tietoa eri teollisuussektorien muoveissa tarkoituksellisesti käyttämistä yhdisteistä (IAS, *Intentionally Added Substances*), mm. monomeereista, lisäaineista ja apuaineista. Tietolähteinä käytettiin tieteellisiä julkaisuja, nettihakuja (*Web of Science, Scopus, Google Scholar*) ja muovien ja kemiakaalien tuottajien ja jakelijoiden sekä lainsäätäjien nettisivuja ja tietokantoja. Tässä tutkimuksessa aineiston ulkopuolelle jätettiin sellaiset muoveissa esiintyvät kemialliset yhdisteet, joita ei ollut tarkoituksellisesti lisätty muoveihin (NIAS, *Not Intentionally Added Substances*). (Wiesinger *et al.* 2021)

Tietojen perusteella identifiointiin yli 10 000 relevanttia kemiallista yhdistettä, jotka kategorisoitiin yhdistetyypin, käyttökohteen ja vaarallisuusluokituksen mukaan, jos sellainen oli olemassa. Suurin osa IAS-aineista oli orgaanisia yhdisteitä eli ne sisälsivät hiiltä (C), happea (O), typpeä (N) ja vetyä (H) (Kuva 13). Näistä yli 10 000:sta yhdisteestä yli 2 400 identifiointiin erityistä huolta aiheuttaviksi aineiksi joko yhden tai useamman EU:n kriteerin perusteella (pysyvyys, biokerääntyminen ja myrkyllisyys). Monia näistä yhdisteistä (266 yhdistettä) ei *SciFinderin* perusteella ole juurikaan tutkittu, niiden käyttöä ei ole asianmukaisesti säännelty (1327 yhdistettä) monissa maailman osissa tai hyväksytty (901 yhdistettä) käytettäväksi ruuan kanssa kosketuksissa olevissa muovimateriaaleissa. (Wiesinger *et al.* 2021)



Kuva 13. Eri alkuaineiden esiintyminen muovien kemiallisissa IAS-yhdisteissä. (Wiesinger *et al.* 2021)

5.1. Erityistä huolta aiheuttavat aineet ja POPs-yhdisteet

Erityistä huolta aiheuttavia aineita eli SVHC-aineita (*Substances of Very High Concern*) ovat kemialliset yhdisteet, joilla on havaittu olevan peruuttamattomalla tavalla vaikutuksia ympäristöön ja ihmisen terveyteen. Tällaisia yhdisteitä (Taulukko 5) ovat mm. syöpää aiheuttavat, perimää vaurioittavat ja lisääntymismyrkylliset aineet (CMR-aineet) sekä hitaasti hajoavat, biokertyvät ja myrkylliset aineet (PBT-aineet) sekä erittäin hitaasti hajoavat ja erittäin biokertyvät aineet (vPvB-aineet). SVHC-aineiksi luokitellaan edellisten lisäksi myös ns. samantasoista huolta aiheuttavat aineet. Tähän ryhmään kuuluvat ne yhdisteet, joilla on todistetusti todennäköisiä vakavia haittavaikutuksia ihmisten terveyteen tai ympäristöön ja aiheuttavat samantasoista huolta kuin CMR- ja PBT-aineet. Tällaisia yhdisteitä ovat hormonitoimintaa häiritsevät aineet (ECD-aineet) ja hengitystieherkistäjät. Kun yhdiste on tunnistettu SVHC-aineeksi, se lisätään EU:n ehdokasluetteloon, jota päivitetään kahdesti vuodessa. Ehdokasluettelon aineita voidaan siirtää luvanvaraisten aineiden luetteloon. Luvan yhtenä päätavoitena on luopua vähitellen SVHC-aineiden käytöstä. (ECHA 2017)

Taulukko 5. Haitallisten aineiden ryhmien kuvauksia.

Ryhmä	Kuvaus
SVHC-aineet	Aineet, joilla on havaittu olevan ympäristön ja ihmisen terveyden kannalta haitallisia ominaisuuksia (CRM-, PBT/vPvB- ja ECD-aineet).
CRM-aineet	Aineet, jotka aiheuttavat syöpäsairauksien vaaraa, vaurioittavat perimää ja ovat lisääntymiselle vaarallisia.
PBT/vPvB-aineet	Hitaasti hajoavat, biokertyvät ja myrkylliset aineet.
vPvB	Erittäin hitaasti hajoavat, erittäin biokertyvät aineet.
Samantasoista huolta aiheuttavat aineet	Yhdisteet, jotka aiheuttavat samantasoista huolta kuin CRM- ja PBT-aineet, esim. EDC-aineet ja hengitystieherkistäjät.
ECD-aineet	Sisäeritystä häiritsevät aineet.
POPs-aineet	Kaukokulkeutuvia yhdisteitä, jotka ovat erittäin pysyviä, myrkyllisiä ja kertyvät eliöihin.

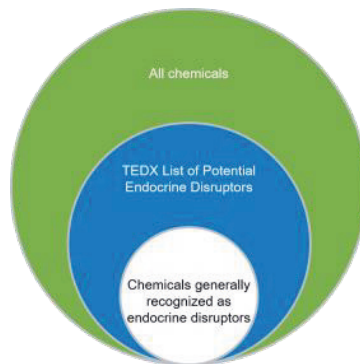
CRM-aineet (*Carcinogenic, Mutagenic and Reprotoxic*) on yhteisnimitys karsinogeenisille, mutageenisille ja lisääntymistoksisille kemikaaleille. Nämä kemikaalit voivat aiheuttaa hallitsematonta solujen kasvua (syöpää), vaurioittaa perimää muuttamalla DNA:ta ja olla lisääntymiselle vaarallisia esim. häirtsemällä sukupuolista kehitystä. Yhdisteellä voi olla yksi tai useampi vaaraluokitus (C, R, M, CR, CM, RM tai CRM) ja kussakin näistä yhdiste voi kuulua vielä kolmeen alakategoriaan (1 A, 1B tai 2) riippuen siitä, onko näytöt saatu ihmisistä (1A), eläinkokeista (1B) vai oletettu rakenteen perusteella (2). (ECHA 2017)

Hitaasti hajoavia, eläviin organismeihin kertyviä (ns. biokertyvät aineet) ja myrkyllisiä aineita kutsutaan PBT-aineiksi (*Persistent, Bioaccumulative and Toxic*). Jotkin aineet voidaan myös tunnistaa erittäin hitaasti hajoaviksi ja erittäin biokertyviksi vPvB-aineiksi (*very Persistent and very Bioaccumulative*). PBT- ja vPvB-aineiden vaikutuksia pitkällä aikavälillä on vaikeaa ennustaa. Kun näitä aineita leviää ympäristöön, niille altistumista on hyvin vaikeaa estää. Niitä kertyy kasveihin, eläimiin ja lopulta ihmisiin. Ne voivat saastuttaa myös päästölähteestä kaukana olevia alueita eli ovat kaukokulkeutuvia aineita. (ECHA 2017)

Hormonitoimintaa häiritseviä yhdisteitä kutsutaan ECD-aineiksi (*Endocrine Disturbing Compounds*). Kyseiset yhdisteet ovat hormonaalisesti aktiivisia ja häiritsevät sisäeritystä ja lisääntymistä. EDC-aineet ovat ihmiselle erityisen vaarallisia sikiö-, varhaislapsuus- ja puberteetti-

iässä ja vaikutukset terveyteen saattavat kestää koko loppuelämän ajan. EDC-häiriköiden vaikutukset voivat olla seurausta niiden kyvystä a) matkia luonnollisia hormoneja, b) antagonistisesta toiminnasta, c) niiden synteesi- ja metaboliomallien muuttamisesta ja /tai d) tiettyjen reseptorien ilmaisun muuttamisesta. EDC:t on yhdistetty lukuisiin sairaustiloihin, kuten hormonaaliseen syöpiin (rinta, eturauhanen, kives), lisääntymisen ongelmiin (hedelmättömyys, lisääntymiselinten epämuodostumat), metaboliset häiriöt (diabetes, lihavuus), astma, neurologiset kehitystilat (oppimisvaikeudet, autismikirjon häiriöt). (Campanale *et al.* 2020)

TEDX (*The Endocrine Disruptor Exchange*) oli vuosina 2003-2019 toiminut voittoa tavoittelematon organisaatio, joka tavoitteena oli rajoittaa EDC-aineiden tuotantoa ja käyttöä keräämällä ja jakamalla tietoa. TEDX:n nettisivut ovat edelleen käytettävissä ja sieltä löytyy linkki tietokantaan, johon on kerätty tietoa kemikaaleista, jotka TEDX:n arvion mukaan ovat joko todistetuksi tai mahdollisesti sisäeritystä häiritseviä aineita (Kuva 14), eli ns TEDX-lista. (TEDX 2023)



Kuva 14. Kaikki kemikaalit, TEDX-listan yhdisteet ja ECD-aineet. (TEDX 2023)

POPs-yhdisteillä (*Persistent Organic Pollutant*) tarkoitetaan kaukokulkeutuvia yhdisteitä, jotka ovat erittäin pysyviä, myrkyllisiä ja kertyvät eliöihin. POPs-yhdisteet säilyvät ympäristössä pitkään ja voivat aiheuttaa pieninä pitoisuuksina haittaa ihmiselle ja ympäristölle. Useimmat POP-yhdisteet ovat rasvaliukoisia ja ne rikastuvat ravintoketjussa. POPs-aineiden pitkäaikais- tai yhteisvaikutuksia ei vielä tunneta. Joidenkin POPs-yhdisteiden on havaittu olevan yhteydessä eläimissä havaittuihin kehitys- ja lisääntymishäiriöihin. (SYKE 2023)

5.2. Haitallisia aineita koskevaa lainsäädäntöä

Muovien mahdollisesti haitallisten aineiden hallintaa koskevat useat sopimukset, asetukset ja direktiivit (Taulukko 6). **UNEP** on YK:n ympäristöohjelma (*UN Environment Programme*), jonka tehtävänä on edistää ympäristöllisesti kestävästä kehityksestä. YK:n ympäristökokouksessa tehdään aloitteita, jotka liittyvät kansainväliseen ympäristölainsäädäntöön ja ympäristöpolitiittisiin prosesseihin. Usein nämä aloitteet heijastuvat ajan myötä EU- sekä kansalliselle tasolle. (Ympäristöministeriö 2023)

POPs-yhdisteiden aiheuttamia ympäristö- ja terveysongelmia ei mikään valtio tai alue voi yksinään ratkaista, vaan niiden rajoittamiseksi tarvitaan kansainvälisiä toimia. POPs-yhdisteitä rajoitetaan

Tukholman yleissopimuksella, YK:n Euroopan talouskomission (UNECE, *UN Economic Commission for Europe*) kaukokulkeutuvien ilmansaasteiden rajoittamista koskevalla sopimuksella (**UNECE POP-pöytäkirja**) sekä EU:n alueellisella POP-asetuksella. (Ympäristöministeriö 2018)

Tukholman sopimus on maailmanlaajuinen POP-yhdisteiden tuotantoa, kauppaa, käyttöä ja päästöjä rajoittava yleissopimus. Sopimus solmittiin v. 2001, tuli voimaan v. 2004 ja sen on ratifioinut 186 maata vähintään alkuperäisten 12 aineen osalta. Tällä hetkellä yleissopimuksella on rajoitettu 31 aineen tai aineryhmän käyttöä. Kaikki osapuolet eivät ole sitoutuneet kaikkien sopimukseen myöhemmin lisättyjen aineiden päästöjen vähentämiseen. (SYKE 2023)

UNECE:n **POPs-pöytäkirja** on vuonna 1998 Århusissa YK:n kaukokulkeutumissopimukseen lisätty POP-yhdisteitä koskeva asiakirja. POP-yhdisteiden käyttöä ja päästöjä rajoittava alueellinen pöytäkirja astui voimaan v. 2003, uudistettiin v. 2012 ja tällä hetkellä osapuolia on 29. (SYKE 2023)

Taulukko 6. Haitallisten aineiden hallintaa koskevia sopimuksia ja EU-asetuksia.

Sopimus/asetus	Nettiosoite
UNEP – YK:n ympäristöohjelma	https://www.unep.org/
Tukholman sopimus (34/2004, Pysyviä orgaanisia yhdisteitä koskeva yleissopimus)	https://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/2004/20040034/20040034_2
UNECE-sopimus (kaukokulkeutuvien ilmansaasteiden rajoittaminen)	https://unece.org/protocols
UNECE:n POPs-pöytäkirja	https://unece.org/protocol-pops
POPs-asetus (2019/1021/EU, Pysyvistä orgaanisista yhdisteistä)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:02019R1021-20210315
POPs-luettelo	https://echa.europa.eu/fi/list-of-substances-subject-to-pops-regulation
REACH-asetus (N:o 1907/2006/EY, Kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=CELEX%3A32006R1907
CLP-asetus (1272/2008/EY, Aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=celex%3A32008R1272
RoHS-direktiivi (2011/65/EU, Tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32011L0065
Kierrätysmuoviasetus (1616/2022/EU, Elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista kierrätysmuovimateriaaleista ja -tarvikkeista)	https://eur-lex.europa.eu/search.html?lang=en&text=2022%2F1616&qid=1678185137372&type=quick&scope=EURLEX&locale=fi
TEDX-lista	https://endocrinedisruption.org/interactive-tools/tedx-list-of-potential-endocrine-disruptors/search-the-tedx-list
ECHA:n tietokannat (mm. REACH, CLP, POPs, CMR)	https://echa.europa.eu/fi/information-on-chemicals
SVHC-ehdokaslista	https://echa.europa.eu/fi/candidate-list-table

POPs-asetus (2019/1021/EU) on EY:n pysyvien orgaanisten yhdisteiden rajoittamista koskeva asetus, johon on sisällytetty Tukholman yleissopimuksen ja POPs-pöytäkirjan käyttöä ja päästöjä koskevat velvoitteet. Siinä asetetaan pitoisuusrajat tuotteiden sisältämille POPs-yhdisteiden jäämillle,

joita sovelletaan myös kierrätysmateriaaleista valmistetuille tuotteille. Asetuksessa säädetään mm. POPs-yhdisteitä sisältävien jätteiden jätehuoltoa koskevista velvoitteista, jotka riippuvat pitkälti jätteen sisältämien POPs-yhdisteiden pitoisuuksista. (SYKE 2023)

EU:n kemikaalien rekisteröintiä, arviointia, lupamenettelyitä sekä rajoituksia koskeva asetus on **REACH-asetus** (1907/2006/EY) (REACH, *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Regulation*). Asetuksen mukaan erityistä huolta aiheuttaviksi aineiksi eli ns. SVHC-aineiksi tunnistetut yhdisteet lisätään ECHA:n kandidaattilistalle, josta ne voivat puolestaan päätyä edelleen ns. luvanvaraisten yhdisteiden listalle. Tämän jälkeen kyseisiä aineita ei saa käyttää ilman Euroopan komission myöntämää lupaa ja luvan saaminen edellyttää riittävää riskinhallintaa ja perusteluita käytön tarpeellisuudesta. Tavoitteena on edistää luvanvaraisten aineiden korvaamista turvallisemmilla aineilla tai menetelmillä. Luvanvaraiset aineet ja SVHC-aineille tarkemmin yksilöidyt rajoitukset löytyvät ECHA:n tietokannoista (Taulukko 6). (ECHA 2023)

CLP-asetus (1272/2008/EY) (*Classification Labelling and Packaging*) on EU:n kemikaalien luokitusta, merkintöjä ja pakkaamista koskeva asetus, jolla yhdenmukaistettiin siihen astinen EU:n lainsäädäntö ja kemikaalien maailmanlaajuisesti yhdenmukaistettu luokitus- ja merkintäjärjestelmä **GHS** (*Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals*). Kemikaalit tulee aina asetuksen vaatimusten mukaan merkitä EU:n alueelle tuotaessa tai ennen myymistä tai markkinoille luovuttamista. Merkinnöistä vastaa asetuksen mukaan kemikaalin valmistaja, maahantuojat, jatkokäyttäjät tai myyjä. GHS on otettu käyttöön monissa maissa eri puolilla maailmaa, ja sitä käytetään nykyään myös vaarallisten aineiden kansainvälisen ja kansallisen sääntelyn perustana. (Aalto yliopisto 2022, ECHA 2023)

RoHS-direktiivin (2011/65/EU) (*Restriction of Hazardous Substances*) avulla on pyritty rajoittamaan tiettyjen haitallisten yhdisteiden pitoisuuksia sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. RoHS:n piiriin kuuluvat tietyt metallit, eräät muovien pehmentiminä käytetyt ftalaatit sekä tietyt palonestoaineena käytetyt bromatut yhdisteet. Kyseisen lainsäädännön tarkoituksena on suojella ihmisten terveyttä ja ympäristöä sekä vähentää jätteiden haitallisuutta. (ECHA 2023)

EU:ssa on asetettu rajoituksia kierrätysmuovien käyttämiselle tietyissä käyttötarkoituksissa. **Kierrätysmuoviasetuksessa** (1616/2022/EU) säädetään kokonaan tai osittain kierrätetystä muovista tehdyistä materiaaleista ja esineistä, jotka ovat kosketuksissa elintarvikkeiden kanssa. Asetus koskee kaikenlaisia kierrätysmuovimateriaaleja ja kierrätystekniikoita. EU hyväksyy soveltuvat kierrätysmuovitekniikat ja vain hyväksytyistä kierrätysmateriaalitekniikoista saatua kierrätysmuovia voidaan pitää markkinoilla kontaktimateriaalikäyttöön. Asetuksen tavoitteena on lisätä kierrätysmuovimateriaalin käyttöä kontaktimateriaaleissa ja toisaalta varmistaa kierrätysmuovin turvallisuus. Jatkossa uusien tekniikoiden täytyy täyttää tiukat turvallisuusvaatimukset ja mm. on seurattava kierrätysmuovin vierasainetasoja. (Ruokavirasto 2023)

5.3. Juomavettä, elintarvikkeita, kosmetiikkaa ja leluja koskeva lainsäädäntö

Talous- ja juomaveden terveydellinen laatu ja turvallisuus pyritään EU:ssa varmistamaan juomavesidirektiivillä (2020/2184/EU), joka tuli voimaan 12.1.2021 alkuperäisen 1998 annetun juomavesidirektiivin tarkistamisen jälkeen, ja se oli saatettava kansallisesti voimaan viimeistään 12.1.2023. Tarkistetussa direktiivissä (Taulukko 7) otetaan huomioon veden laatuvaatimuksien lisäksi koko vedentuotanto- ja -jakelujärjestelmä raakavedestä kuluttajan hanaan asti eli se ulottuu

myös kiinteistöjen vesijärjestelmiin. Veden laatuvaatimusten lisäksi direktiivillä otetaan käyttöön kaikkialla EU:ssa sovellettavat vähimmäisvaatimukset materiaaleille, jotka ovat kosketuksissa ihmisten käyttöön tarkoitetun veden kanssa. Kun sallittujen aineiden luettelot (lähtöaineet, koostumukset ainesosat) on julkaistu, kemikaalivirasto pitää luettelot ajan tasalla lisäämällä uusia nimikkeitä ja tarkistamalla luetteloissa jo olevia nimikkeitä tai poistamalla niitä. Veden kanssa kosketuksissa oleville tuotteille tulee myös merkintä, jolla osoitetaan tuotteiden olevan talousvesikäyttöön soveltuvia. Materiaaleja, jotka joutuvat kosketuksiin veden kanssa sen hanasta laskemisen jälkeen, hallinnoidaan elintarviketurvallisuutta koskevien säännösten (1935/2004/EY) mukaisesti (Taulukko 7). (ECHA 2023a) Elintarvikkeiden turvallisuutta säädellään EU:ssa mm. elintarvikkeiden kansa koskeutuksiin jotuvien materiaalien ja tarvikkeiden osalta asetuksilla (1934(2004/EY ja 10/2011/EU) ja materiaalien vierasaineasetuksilla (1881/2006/EY, 2022/2388/EU) (Taulukko 7).

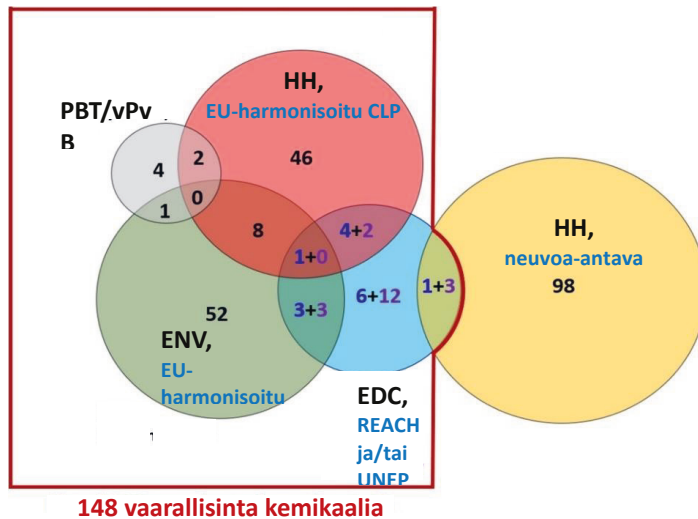
Taulukko 7. Juomavettä, elintarvikkeita, kosmetiikkaa ja leluja koskevia EU-direktiivejä.

Direktiivi	Nettiosoite
Juomavesidirektiivi (2020/2184/EU, Ihmisten käyttöön tarkoitetun veden laadusta, uudelleenlaadittu)	https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj?locale=fi
Vesipuitedirektiivi (2000/60/EY, Yhteisön vesipolitiikan puitteet)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000L0060-20141120
Elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvista materiaaleista ja tarvikkeista (1935/2004/EY)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=CELEX:32004R1935
Muoviasetus (10/2011/EU, Elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvista materiaaleista ja tarvikkeista)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=FR
Elintarvikkeiden vierasaineet asetus (1881/2006/EY, Tiettyjen elintarvikkeiden vierasaineiden enimmäismäärien vahvistamisesta)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=celex%3A32006R1881
Arseniiasetus (2015/1006/EU, Asetuksen 1881/2006/EY muutos koskien elintarvikkeissa olevan epäorgaanisen arseenin enimmäismääristä)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015R1006
Bisfeoli A-asetus (2018/213/EU, Bisfenoli A:n käytöstä elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvissa lakiossa ja pinnoitteissa sekä elintarvikepakkausmateriaaleissa)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?qid=1519818281828&uri=CELEX:32018R0213
Muutosasetus (2022/2388/EU, Asetuksen (EY) N:o 1881/2006 muuttamisesta siltä osin kuin on kyse PFAS-yhdisteiden enimmäismääristä tietyissä elintarvikkeissa)	https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2022/2388/oj
Kosmetiikka-asetus (1223/2009, EY)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=PT
Kosmetiikka-asetuksen liitteen VI muutos (238/2017/EU)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R0238
Leludirektiivi (2009/48/EY, lelujen turvallisuudesta)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0048&from=RO

5.4. Pakkausmuovien haitalliset aineet

Pakkausteollisuus on suurin muovien käyttäjä ja muovijätteestä suurin osa on pakkausjätettä, joten pakkausmuovilla on suuri merkitys sekä ihmispopulaation että ympäristön kemikaalialtistukseen. Muovipakkauksia on tehty monista eri polymeeristä ja ne voivat sisältää polymeerien lisäksi myös jäämiä muovin valmistuksessa käytetyistä kemikaaleista, kuten monomeerejä ja lisäaineita (IAS) sekä ei-tarkoituksellisesti lisättyjä aineita (NIAS), kuten epäpuhtauksia, oligomeerejä, väli- tai hajoamistuotteita. Pakkausmuoveissa esiintyvistä kemiallisista yhdisteistä on vuonna 2019 julkaistu kattava tutkimus (Groh *et al.* 2019), jossa identifioitiin 906 hyvin todennäköisesti muovipakkauksissa esiintyvää kemikaalia ja 3377 sellaista yhdistettä, joita mahdollisesti löytyy muovipakkauksista. Kuvassa 15 on esitetty yhteenveto sellaisten yhdisteiden lukumääristä, jotka ovat ihmisen terveydelle vaarallisia tai mahdollisesti vaarallisia, sekä ympäristölle vaaralliset yhdisteet vaarakategorioiden mukaan. (Groh *et al.* 2019)

Muovipakkauksissa hyvin todennäköisesti esiintyvistä 906:sta yhdisteestä (Kuva 15) 63 luokiteltiin ihmisten terveydelle vaaraa aiheuttaviksi (punainen ympyrä) ja 68 ympäristölle vaaralliseksi (vihreä ja harmaa ympyrä) Euroopan kemikaaliviraston CLP-asetuksen ja maailmanlaajuisesti yhdenmukaistetun eli harmonisoidun YK:n GHS-järjestelmän perusteella. Edelleen 7 yhdistettä luokiteltiin joko pysyviksi, biokerääntyviksi ja myrkyllisiksi (PBT) tai erittäin pysyviksi ja erittäin biokerääntyviksi (vPvB) ja 35 sisäeritystä häiritseviksi kemikaaleiksi (EDC). Lisäksi 102 yhdistettä (keltainen ympyrä) luokiteltiin ihmisen terveydelle mahdollisesti vaaralliseksi (neuvoa-antava CLP). (Groh *et al.* 2019)



Kuva 15. Vaarallisimmat pakkausmuovien kemikaalit (Groh *et al.* 2019).

ENV = Ympäristölle vaaralliset yhdisteet (vihreä, 68 kpl)

HH, harmonisoitu = Ihmisen terveydelle vaaralliset yhdisteet (punainen, 63 kpl)

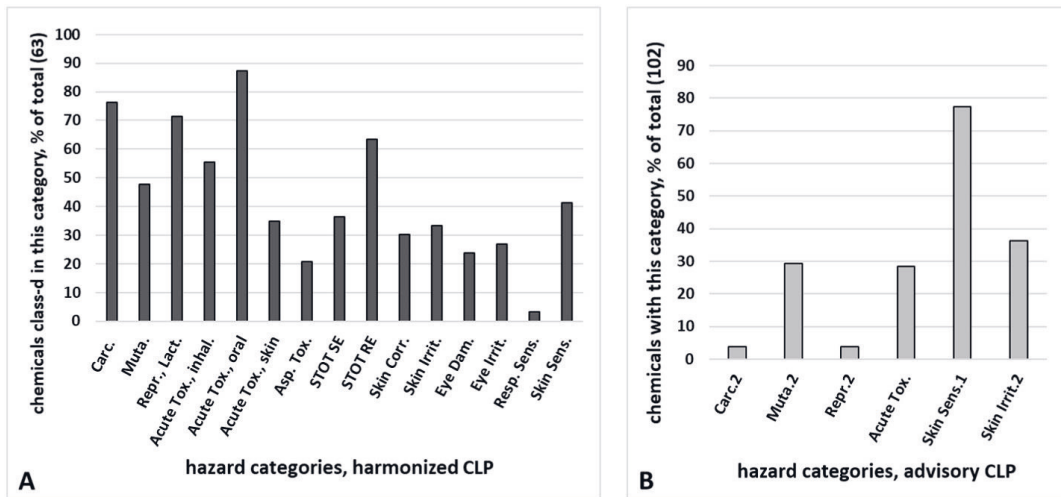
PBT/vPvB = Pysyvät, biokerääntyvät ja myrkylliset/erittäin pysyvät, erittäin biokerääntyvät yhdisteet (harmaa, 7 kpl)

EDC = Sisäeritystä häiritsevät yhdisteet (sininen, 35 kpl)

HH, neuvoa-antava = Ihmisen terveydelle mahdollisesti vaaralliset yhdisteet (keltainen, 102 kpl)

Monia EU-säännösten mukaan vaarallisiksi luokiteltuja yhdisteitä käytetään muovien valmistuksessa mm. monomeereinä, väliuotteina, liuottimina, pinta-aktiivisina aineina, pehmittiminä, stabilisaattoreina, biosideina, palonestoaineina, katalyyteinä ja väriaineina. Osa vaarallisista yhdisteistä on epäpuhtauksia ja väli- tai hajoamistuotteita. (Campanale *et al.* 2020)

Liitteessä 1 olevassa taulukossa on esitetty pakkausmuovien 148 vaarallisinta yhdistettä, jotka oli kuvassa 15 rajattu punaiseen nelikulmioon. Yhdisteet on ryhmitelty pääkäyttötarkoituksen mukaan, mutta samalla yhdisteellä voi muovissa olla useampia funktiota. Yhdisteille on annettu vaarapistesumma sekä ihmisen terveysvaaralle että ympäristövaaralle ja merkitty yhdisteet, joiden migraatio on mahdollista. Kuvassa 16 on esitetty ihmisten terveydelle haitalliset (EU harmonisoitu CLP) ja mahdollisesti haitalliset (neuvoa-antava CLP) yhdisteet jaoteltuna tarkempiin vaarakategorioihin. Vaarakategorioita ovat karsinogeenisuus, mutageenisuus, lisääntymis- ja imetystoksisuus, akuutti toksisuus (hengitettynä, suun tai ihon kautta, aspiraatio), toksisuus kohde-elimelle (kerta-altistus ja toistuva), syövyttävyys (iho, silmä), ärsyttävyyys (silmä, iho) ja herkistävyyys (hengityselimet, iho). (Groh *et al.* 2019)



Kuva 16. Ihmisen terveydelle A) vaarallisten ja B) mahdollisesti vaarallisten yhdisteet jakaantuminen vaarakategorioihin (Groh *et al.* 2019).

Carc. = karsinogeeninen

Muta = mutageeninen

Repr., Lact. = Lisääntymis- ja imetystoksinen

Acute Tox = akuutti toksisuus

Acute tox, ihal. = akuutti toksisuus hengitettynä

Acute tox., oral = akuutti toksisuus, suun kautta

Acute tox., skin = akuutti toksisuus, iho

STOT SE = Toksisuus tietyille kohde-elimelle kerta-altistuksella

STT RE = Toksisuus tietyille kohde-elimelle toistuvalla altistuksella

Asp. tox. = aspiraatio toksisuus

Skin Corr. = ihosyövyttävyys

Skin Irrit. = ihoärsytys

Eye Dam. = silmävaurio

Eye Irrit. = silmiä ärsyttävä

Resp Sens. = Hengityselimiä herkistävä

Skin Sens. = ihoa herkistävä

Yhdisteen myrkyllisyys on sen kyky aiheuttaa haitallisia vaikutuksia. Nämä vaikutukset voivat koskea yksittäistä solua, soluryhmiä, elinsysteemiä tai koko kehoa. Kaikkein haitallisimmiksi kemikaaleiksi on punnittu ne, jotka aiheuttavat syöpää, DNA-mutaatioita, joilla on toksisia vaikutuksia lisääntymiseen, ovat luonnossa vaikeasti hajoavia, kerääntyvät ruokaketjussa tai elimistössä ja joilla on muita vahingollisia ominaisuuksia kuten hormonitoiminnan häiritseminen. Sisäelimiä, joihin ne useimmin vaikuttavat, ovat maksa, munuaiset, sydän, hermostosysteemit (myös aivot) ja lisääntymiselimistö. (Campanale *et al.* 2020, Ageel *et al.* 2022)

Monet muovien lisäaineista (pehmittimet, stabilisaattorit, pigmentit ja palonestoaineet) on havaittu myrkyllisiksi, karsinogeenisiksi tai endokrinologisesti aktiivisiksi aineiksi. Lisäksi tuhannet muoveissa käytetyt kemiakaalit yhteisvaikutuksineen nostavat mahdollisia terveysriskejä. (Yuan *et al.* 2022) Monet yhdisteet, joita käytetään kulutustavaroiden ja pakkausmuovien valmistukseen, kuten bisfenoli-A (BPA), ftalaatit, kuten myös jotkin bromatut palonestoaineet, on todettu hengitettynä tai nieltynä sisäeritystä häiritseviksi aineiksi (EDC), jotka voivat vahingoittaa ihmisen tai eliöiden elimiä. Nämä EDC-yhdisteet ovat hormonaalisesti aktiivisia ja muuttavat sisäerityssysteemin homeostaattista mekanismia. Nämä yhdisteet häiritsevät sisäerityssysteemin kehittymistä ja vaikuttavat niiden elimien toimintaa, joihin hormonitoiminnalla on vaikutusta. EDC-aineet on yhdistetty lukuisiin sairaustiloihin, kuten hormonaaliseen syöpiin (rinta, eturauhanen, kives), lisääntymisen ongelmiin (hedelmättömyys, lisääntymiselinten epämuodostumat), metaboliset häiriöt (diabetes, lihavuus), astma, neurologiset kehitystilat (oppimisvaikeudet, autismikirjon häiriöt). Tieteellisen näytön lisäksi huolta aiheuttaa monien sairauksien yleistyminen Euroopassa ja koko maailmassa. Lisäksi ihmiset altistuvat näille kemikaaleille useampien lähteiden kautta. (Campanale *et al.* 2020)

Muovien valmistuksessa tuotteeseen jää pieniä määriä reagoimatta jääneitä monomeereja, mahdollisia sivutuotteita ja lisäaineiden epäpuhtauksia (esim. dioksiinit ja furaanit) (Yuan *et al.* 2022). Muovien lisäaineet ja epäpuhtaudet ja/tai mikromuoveihin sitoutuneet kemialliset epäpuhtaudet (esim. hydrofobiset orgaaniset epäpuhtaudet ja raskasmetallit) voivat aiheuttaa moninaisia toksisia vaikutuksia mm. mahdollisia karsinogeenisia ja epigenotoksia vaikutuksia. (Gruber *et al.* 2022) Mikromuovien lisäaineiden biosaatavuutta ja tätä kautta toksisuutta kasvattavat mikromuovien pieni partikkelikoko ja suuri pinta-ala, koska tällöin lisäainekemiakaalit uuttuvat tehokkaasti muovipolymeereistä ihmiskehon nesteisiin esim. hiekeen, ruuansulatus-, suolisto- ja keuhkonesteisiin.[2] (Ageel *et al.* 2022) Haitallisten kemikaalien uuttumispotentiaalista erilaisista polymeereistä tiedetään hyvin vähän ja siitä johtuen niiden potentiaalisista toksisista vaikutuksista ihmiselle.(Ageel *et al.* 2022)

Huolimatta tieteellisen todistusaineiston kasvamisesta ihmisille haitallisista yhdisteistä ja julkisuudessa esillä olleista huolista, nykyinen tutkimus ja sääntelytoimenpiteet ovat keskittyneet vain rajoitettuun joukkoon yhdisteitä. Näiden yhdisteiden tiedetään olevan haitallisia ihmisille tai sellaisiin, joita tiedetään tavallisesti olevan muoveissa. Tämä johtuu osittain siitä, että tietoa muovin monomeereistä, lisäaineista ja prosessien apuaineita on rajoitetusti ja se on hajautettuna julkisiin asiakirjoihin. Tutkimustietoa muidenkin yhdisteiden mahdollisista haittavaikutuksista ja yhdisteiden yhteisvaikutuksista tarvitaan. (Wiesinger *et al.* 2021)

5.5. Jäännösmonomeerit ja oligomeerit

Muovipolymeerit valmistetaan monomeereista polymerointireaktiolla, mutta reaktiot tapahtuvat harvoin täydellisesti. Tällöin pieni osa monomeereista voi jäädä reagoimatta ja tyypillisesti jäännöspitoisuudet ovat vaihdelleet 0-2 %. Reaktiossa saattaa myös muodostua oligomeerejä, joissa on yleensä muutamia monomeerejä liittyneenä toisiinsa. Polymeerissä monomeereja voi olla tuhansia. (Hansen *et al.* 2013, Schreier *et al.* 2022, ECHA 2023e)

Monomeerien ominaisuudet ja käyttö

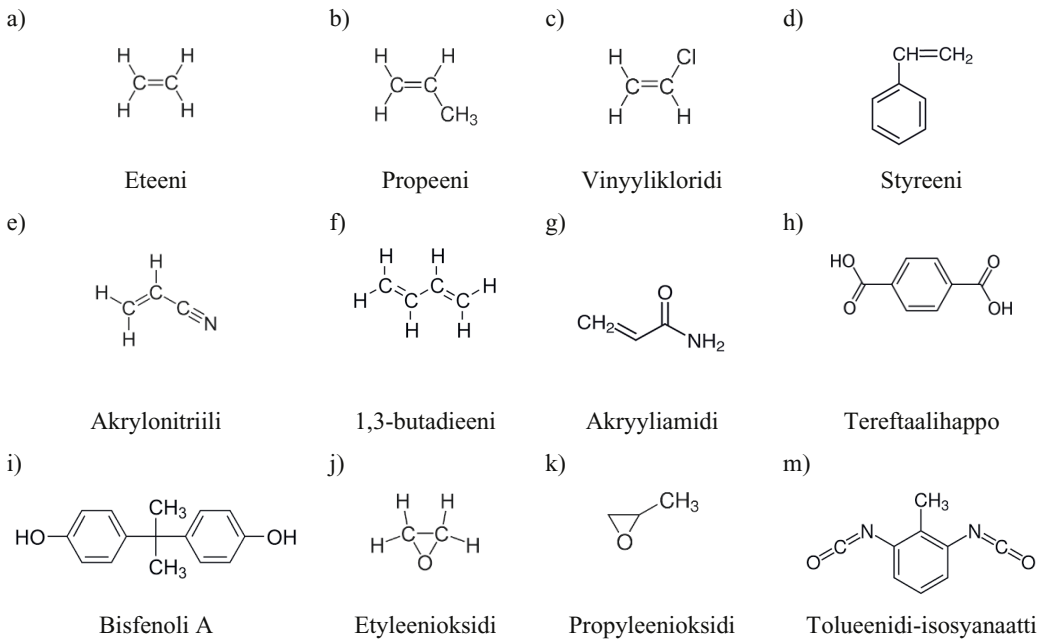
Eri muovipolymeerien raaka-aineina käytetään erilaisia monomeereja (Taulukko 8, kuva 17), joiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet vaihtelevat. Esimerkiksi eteeni, propeenii, vinyylidikloridi, 1,3-butadieeni ja etyleenioksidi ovat normaaliolosuhteissa kaasumaisia. Styreeni, akrylonitriili ja propyleenioksidi ovat helposti haihtuvia nesteitä. Akryyliamidi, tereftaalihappo ja bisfenoli A ovat kiinteitä aineita. Yhdisteiden liukoisuus veteen vaihtelee paljon ja myös niiden haitallisuus (Taulukko 8). (Poulsen 2019)

Taulukko 8. Esimerkkejä muovien haitallisista monomeereistä (Poulsen 2019)

Monomeeri	CAS	Muovi	Vesiliu- koisuus (g/l)	Vaarallisuus (ECHA Substance infocard)
Vinyylidikloridi	75-01-4	PVC	9,15	Karsinogeeninen (1A)
Styreeni	100-42-5	PS, ABS, SBR	0,32	Karsinogeeninen (1B), mahd. lisääntymistoksinen (2)
Akrylonitriili	107-13-1	PAN, ABS	73	Karsinogeeninen (1B), ihoa herkistävä, aiheuttaa elinvaurioita
1,3-Butadieeni	106-99-0	ABS	0,735	Karsinogeeninen (1A), mutageeninen (1B), ihoa herkistävä
Akryyliamidi	79-06-1	PAM	2155	SVHC, karsinogeeninen (1B), mutageeninen (1B), mahd. ihoa herkistävä, lisääntymistoksinen (2), luvanvaraisten ehdokaslistalla
Bisfenoli-A	80-05-7	PC, epoksi-hartsit	<1	SVHC, ECD, lisääntymistoksinen (1 B), ihoa herkistävä, luvanvaraisten ehdokaslistalla, vesielistöille pitkäaikaisvaikutuksia
Etyleenioksidi	75-21-8	PU	1000	Karsinogeeninen (1A), mutageeninen (1B), lisääntymistoksinen (CRM), ECD-arvioinnissa
Propyleenioksidi	75-56-9	PU	400	SVHC, karsinogeeninen (1A), mutageeninen (1B), luvanvaraisten ehdokaslistalla
Tolueenidi-isosyanaatti	26471-62-5	PU	0,124	Mahd. karsinogeeninen, ihoa ja hengityselimiä herkistävä

Eteeniä (CAS 74-85-1) käytetään lähtöainemonomeerina PE:n valmistuksessa, propeenii (CAS 115-07-1) PP:n ja vinyylidikloridia PVC:n valmistuksessa (Kuva 17). Styreeniä käytetään sekä PS:n, ABS:n että SBR:n valmistuksessa. ABS valmistetaan styreenistä ja akrylonitriilistä 1,3-butadieenin läsnäollessa. Akrylonitriiliä käytetään myös PAN:n valmistukseen. Akryyliamidia käytetään PAM:n valmistuksessa. PET voidaan valmistaa kondensaatiopolymereinalla tereftaalihaposta (CAS 100-21-0) ja etyleeniglykolista (CAS 107-21-1). Bisfenoleita, kuten bisfenoli A, käytetään monomeerina PC:n ja epoksihartsien valmistuksessa. Polyuretaaneja voidaan valmistaa di-isosyanaatin (esim.

tolueenidi-isosyanaatti) ja diolin välisellä reaktiolla. Etyleeni- ja propyleenioksidgeja (Kuva 17) käytetään vaahdotaisten PU:n valmistuksessa. (Poulsen 2019)



Kuva 17. Esimerkkejä muovien valmistuksessa käytetyistä monomeereistä.

Bisfenoleita, kuten bisfenoli-A (BPA, Kuva 17i), käytetään monomeereina polykarbonaattimuovien ja epoksihartsiin valmistuksessa suurina pitoisuuksina. BPA:ta sisältäviä epoksihartseja käytetään vesijohtojen ja juoma- ja säilyketoikkien sisäpuolen pinnoitteissa, jotta niiden säilyvyys pitenee ja metallinen maku ei siirry ruokaan tai juomaan. BPA:ta löytyy monista kulutustavaroista kuten uudelleen käytettävissä astioista ja vesipulloissa, lääketieteellisissä välineissä, urheiluvälineissä, silmälasien linssissä ja lämpöpaperikuiteissa. (Flaws *et al.* 2020, ECHA 2023f)

Jäännösmonomeerit ja oligomeerit ympäristössä

Monomeerit ja oligomeerit eivät ole sitoutuneena muovipolymeeriin, joten ne voivat migratoitua tai uuttua muovista. (Hansen *et al.* 2013). Haitalliset monomeerit, kuten esim. vinyylkloridi ja propyleenioksidi, vapautuvat muoveista viimeistään siinä vaiheessa, kun muovit pilkkoutuvat ympäristössä mikro- ja nanomuoveiksi (Gruber *et al.* 2022). Muovien jäännösmonomeerien ja oligomeerien määrä vaikuttaa muovien hajoamisnopeuteen ympäristössä. (Klaeger *et al.* 2019).

Muovien haitallisuutta ympäristössä on pyritty arvioimaan niiden valmistuksessa käytettyjen monomeerien ja lisäaineiden myrkyllisyyden ja muovien luonnossa esiintymismäärän kannalta ja muovityyppiä on asetettu haitallisuusjärjestykseen (laskeva järjestys): PU, PVC, PAN, ABS, PMMA, PET, PS ja HDPE. (Lithner *et al.* 2011, Yuan *et al.* 2022a,b)

Esimerkiksi PC-muoveissa ja epoksihartseissa käytettyä bisfenoli A:ta (BPA) uuttuu muovijätteestä kaatopaikoilta ja BPA kontaminoi jäteveden, pohjaveden ja luonnonvedet ja sitä on löydetty kaikkialta maailmasta rantahiekasta, johon se on päätynyt muovijätteistä. (Flaws *et al.* 2020) Sitä löytyy Suomesta yleisesti mm. pinta- ja hulevesistä, puhdistetusta jätevedestä ja puhdistamolietteestä sekä kaatopaikkojen suotovesistä. BPA on erittäin myrkyllistä vesieliöille, mutta ei kerry niihin. BPA hajoaa suhteellisen nopeasti hapellisissa olosuhteissa, mutta hitaammin hapettomissa olosuhteissa ja maaperässä. (THL 2023e)

Jäännösmonomeerien ja oligomeerien vaikutus ihmisten terveyteen

Jäännösmonomeerien mahdollinen haitallisuus ihmisen terveydelle on seurausta pääasiassa niiden karsinogeenisuudesta, mutageenisuudesta ja kyvystä häiritä hormonitoimintaa (esimerkkejä taulukossa 8). Jotkin monomeeristä on havaittu lisääntymistoksiksi ja ne saattavat olla ihoa ja hengityselimiä ärsyttäviä. Muoveja on asetettu vaarallisuusjärjestykseen ihmisen terveydelle monomeerien myrkyllisyyden (mutageenisuus ja/tai karsinogeenisuus) perusteella. Näissä tutkimuksissa PU, PAN, PVC, epoksihartsit ja ABS on luokiteltu ihmisten terveydelle haitallisimmiksi polymeereiksi. (Lithner *et al.* 2011, Yuan *et al.* 2022a)

Muovien sisältämät oligomeerit saattavat myös olla haitallisia ihmisen terveydelle. Niiden haitallisuudesta on olemassa vain vähän tietoa, mutta niiden arvioidaan olevan haitallisempia kuin polymeerit pienemmän kokonsa vuoksi. Oligomeerien tiedetään voivan migratoitua elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa olevista muoveista ruokaan. Esimerkiksi PET-muovi sisältää pieniä pitoisuuksia oligomeerejä (dimeereista pentameereihin) ja niiden pitoisuuksien on raportoitu vaihtelevan 0.06-1 % PET-tyypistä riippuen. Oligomeerien haitallisuuteen on otettu ensimmäisen kerran kantaa, kun EFSA:n arvioi v. 2014, että PET:sta migratoituvat oligomeerit eivät aiheuta huolta, jos niiden pitoisuus on alle 0.05 mg/kg ruokaa. Tämä arvo oli ylittynyt tutkimusten mukaan joissakin kahvikapseleissa. Oligomeerien tapauksessa ongelmana on se, että oligomeerejä on kussakin muovipolymeerissa lukuisia joukko, niiden rakenteet ovat monimutkaisia, eikä niitä kaikkia ole identifioitu, niiden määrittämiseen ei ole saatavilla standardiaineita, eikä niiden määrittämiseen ole olemassa standardoituja menetelmiä. (Hahladakis *et al.* 2018, Yuan *et al.* 2022a, Schreier *et al.* 2022)

Myös monomeereillä on taipumus migratoitua muovisista pakkausmateriaaleista elintarvikkeisiin, mikä voi aiheuttaa mahdollisen terveysriskin, kun niiden konsentraatio ruuassa saavuttaa sellaisen tason, joka voi potentiaalisesti adsorboitua ihmiskehoon. Esimerkiksi PS-pakkausmateriaalin jäännösstyreeni voi migratoitua ruokaan ja aiheuttaa terveysongelmia, koska styreeni on karsinogeeninen ja lisääntymistoksinen. Myös PVC:n vinyylidikloridimonomeeri (akuutisti toksinen, karsinogeeninen) voi migratoitua ruokaan ja sen vuoksi elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa olevat materiaalit eivät saa sisältää vinyylidikloridimonomeerejä yli 1 mg/kg (Muoviasetus 10/2011/EU, Taulukko 7). (Hahladakis *et al.* 2018)

Bisfenoli A:ta (BPA) (Kuva 17i) käytetään laajasti eri muovilaatujen valmistuksessa ja sitä löytyy monista kuluttajatuotteista, mm. juomapulloista. BPA:n haittavaikutuksista on olemassa runsaasti tutkimustietoa. EU on listannut BPA:n erityistä huolta aiheuttavaksi aineeksi (SVHC) ja monet tutkimukset ovat osoittaneet sen olevan ihmiselle haitallista (karsinogeeninen, mutageeninen, lisääntymistoksinen, Taulukko 8). BPA aiheuttaa kehossa laajan kirjon häiriövaikutuksia, osittain siksi, että se häiritsee jo pieninä annoksina useiden hormonien toimintaa. (Flaws *et al.* 2020, Gruber *et al.* 2022) Herkin kohde BPA:lle on immuunijärjestelmä, mutta suurilla BPA-annoksilla myös

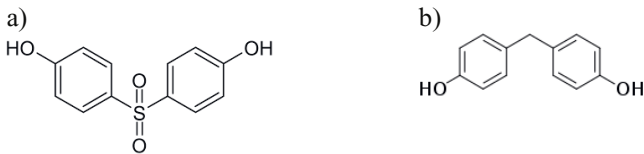
maksa ja munuaiset eläinkokeiden perusteella (THL 2023e). BPA:ta on toistuvasti raportoitu löytyvän ihmisten virtsa-, veri-, äidinmaito- ja kudosnäytteistä. (Yuan *et al.* 2022a) Tutkimustieto on osoittanut, että BPA voi vaikuttaa aivojen kehittymiseen ja toimintaan. Altistuminen voi lisätä ahdistuneisuutta, masentuneisuutta, hyperaktiivisuutta, tarkkaamattomuutta, käytösongelmia ja liittyvän lisääntymisongelmiin vaikuttamalla munasolujen jakaantumiseen. BPA on liitetty munasarjojen monirakkuloireyhtymään, johon liittyy epäsäännöllinen kuukautiskierto, alentunut hedelmällisyys ja kohonnut diabetesriski. Miehillä BPA vaikuttaa hedelmällisyyteen ja on liitetty seksuaalielämän häiriöihin niillä miehillä, jotka ovat altistuneet korkeille työperäisille pitoisuuksille. BPA on liitetty rinta-, eturauhas-, munasarja- ja kohdunrungonsyöpiin. (Flaws *et al.* 2020)

Ihmiset altistuvat jatkuvasti pienille määrille BPA:ta pääasiassa ruuan ja juomien kautta (Flaws *et al.* 2020, THL 2023e). Elintarvikkeisiin BPA:ta voi vapautua niiden kanssa kosketuksissa olevista muoveista ja säilyketölkeistä. BPA:n vapautumista niistä lisää lämpö (esim. mikroaaltokuuminen), UV-säteily (suora auringon valo), happojen tai emästen vaikutus (esim. happamat juomat). BPA:lle voi myös altistua huonepölyn kautta ja ihon kautta kosmetiikkapakkauksista ja pikkulapset laittamalla suuhun vanhoja BPA:ta sisältäviä leluja. EU:n ja ECHA:n arviot eivät ota kantaa siihen, miten pienellä annoksella haittoja esiintyy tai ovatko nämä haitat mahdollisia ihmisen nykyisellä altistumistasolla. (THL 2023e) EFSA:n arvio BPA:n siedettävästä päiväsaannista (TDI) on painokiloa kohden 4 µg/kg vrk ja arvion mukaan nykyisillä altistumäärillä BPA ei aiheuttaisi riskiä ihmisten terveydelle (EFSA 2015a). EFSA aloitti riskinarvioinnin uudelleen v. 2018 ja on ehdottanut uudeksi tiukemmaksi TDI-arvoksi 0.2 ng/kg vrk. Tämän TDI-arvon eurooppalaisten keskimääräinen ravinnon kautta tuleva altistus ylittää kaikissa ikäryhmissä moninkertaisesti. (EFSA 2023a).

Monomeerien käytön rajoittaminen

Bisfenoli A:n (BPA) käyttöä rajoitetaan EU:ssa mm. REACH-asetuksella (Taulukko 6), joka määrittelee BPA:n erityistä huolta aiheuttavaksi aineeksi, eikä sitä sen vuoksi saa olla kuluttajatuotteissa enempää kuin 0,1 painoprosenttia. BPA:ta säädellään myös Juomavesiasetuksella (Taulukko 7), jonka mukaan BPA:n enimmäispitoisuus ihmisen käyttöön tarkoitettussa talousvedessä on 2.5 µg/l. BPA:n käyttöä säädellään myös asetuksilla Elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvista materiaaleista sekä BPA-asetuksella (Taulukko 7). Niiden perusteella BPA:n käyttö on kielletty tuttipulloissa ja myös muovipulloissa ja pakkauksissa, jotka sisältävät vauvoille ja alle kolmivuotiaalle tarkoitettuja elintarvikkeita. Muissa elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvissa materiaaleissa BPA:n käyttö on sallittu, mutta BPA:ta saa vapautua vain 0.05 mg/kg. Lisäksi jotkut jäsenvaltiot ovat määränneet lisärajoituksia, esim. Ranska on kieltänyt BPA:n käytön kaikissa elintarvikepakkauksissa, astioissa ja keittiövälineissä. Leludirektiivin (Taulukko 7) mukaan enintään kolmevuotiaalle tarkoitetuista leluista ja kaikista lapsen suuhun tarkoitetuista leluista saa vapautua BPA:ta enintään 0.04 mg/l. BPA:n käyttökielto lämpöpapereissa tuli voimaan vuonna 2020. (ECHA 2023f, THL 2023e)

BPA:n korvaaminen muilla vastaavanlaisilla yhdisteillä, jotka saattaisivat aiheuttaa samanlaisia ongelmia, halutaan välttää ja sen vuoksi viranomaiset arvioivat parhaillaan BPA:m kanssa rakenteeltaan vastaavanlaisten yhdisteiden, kuten Bisfenoli S:n (CAS 80-09-1) ja F:n (CAS 620-92-8) (Kuva 18), ominaisuuksia ja käyttötapoja. Mikäli ne osoittautuvat yhtä haitallisiksi, niin myös niiden käyttöä saatetaan tulevaisuudessa valvoa ja rajoittaa. Näistä yhdisteistä Bisfenoli S:n on jo havaittu olevan hormonitoimintaa häiritsevä aine (ECD) ja lisääntymistoksinen. (ECHA 2023f)

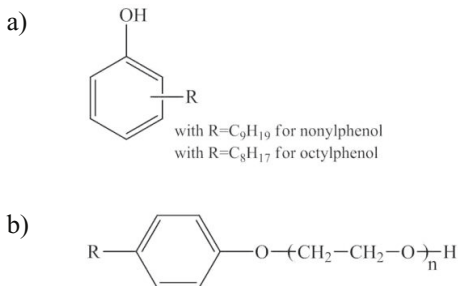


Kuva 18. a) Bisfenoli S, b) Bisfenoli F

Vinyylikloridin ja 1,3-butadieenin määrät on EU:n Muoviasetuksella (10/2011/EU) rajoitettu 1 mg/kg:ssa elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa olevissa materiaaleissa. Migraatiota ei saa tapahtua havaittavissa olevia määriä (>LOD) seuraavilla monomeereillä: vinyylikloridi, 1,3-butadieeni, akrylonitriili, akryyliamidi ja styreeni. Leludirektiivin (48/2009/EU) mukaan kolmen ensimmäisen em. yhdisteen pitoisuudet on rajoitettu leluissa 1000 mg/kg ja styreenin 30 000 mg/kg, ja migraatiolle on asetettu raja-arvoksi akryyliamidille 0.02 mg/l ja styreenille 0.75 mg/l (EN 71-0 – EN 71-11 standardien (ei harmonisoitu) perusteella). (Poulsen 2019)

5.6. Alkyylifenolit

Alkyylifenolit (APs) on synteettisten orgaanisten kemikaalien ryhmä, jossa fenolirenkaaseen on liitetty alkyyliryhmä (Kuva 19a). Hiiliketjun pituus voi vaihdella ja alkyyliryhmä voi olla suoraketjuinen tai haarautunut ja se voi olla *orto*-, *meta*- tai *para*-asemassa. Kaupallisesti tärkeitä alkyylifenoleita ovat ne, joiden hiiliketjun pituus on C1-C12. Alkyylifenolietokylaattieja (APES, Kuva 19b) valmistetaan alkyylifenoleista. (Lorenc *et al.* 2003)



Kuva 19. a) Alkyylifenolien (APs) rakenne, b) 4-alkyylifenolietoksyalaattien (APES) rakenne.

Alkyylifenolien ominaisuudet ja käyttö

Alkyylifenolien ominaisuuksiin vaikuttaa voimakkaasti alkyylisubstituentin tyyppi (hiiliketjun pituus ja haaroittuneisuus) ja paikka fenolirenkaassa. Niiden vesiliukoisuus pienenee hiiliketjun pituuden kasvaessa ja ne ovat liukoisia tavallisiin orgaanisiin liuottimiin. Jotkin niistä ovat hieman haihtuvia, joten niitä voi vapautua ilmaan. Alkyylifenolien toksisuus vaihtelee kohtalaisen myrkyllisistä käytännössä myrkyttömiin ja useimmat niistä ärsyttävät tai syövyttävät ihoa. (Lorenc *et al.* 2003)

Muoveissa käytetään pääasiassa nonyyli- (NPs) ja oktyylifenoleita (OPs) (Kuva 19a). Nämä alkyylifenolit ovat kohtalaisen pysyviä, lipofiilisiä (sitoutuvat rasvakudokseen), veteen käytännössä liukenemattomia ja biokerääntyviä. (EA 2005) Niitä käytetään muoveissa ja hartseissa pinta-aktiivisina aineina, UV-stabilisaattoreina ja antioksidanteina (Taulukko 3). Niitä käytetään myös joidenkin muovien ja hartsiain valmistuksessa raaka-aineena. Esimerkiksi 4-tert-oktyylifenolin pääkäyttökohde (98 %) on fenolihartsiain valmistus. Alkyylifenoleja käytetään myös alkyylifenolietoksyalaattien (APEs, Kuva 19b) valmistukseen. APEs:ja käytetään laajasti teollisina pinta-aktiivisina aineina. (EA 2005, Lassen *et al.* 2013) Taulukossa 9 on esitetty joidenkin nonyyli- ja oktyylifenoleiden isomeerien sekä –etoksyalaattien ECHA:n mukaiset vaarallisuusluokitukset.

Taulukko 9. Esimerkkejä APs- ja APEs-yhdisteitä

Yhdiste	CAS	Vaarallisuus (ECHA Substance Infocards)
Nonyylifenoli	25154-52-3	SVHC, ECD, luvanvaraisten ehdokaslistalla, epäillään lisääntymistoksisiksi, REACH-rajoitettu (Annex XVII)
Nonyylifenolietoksyalaatti	500-024-6	SVHC, ECD, todennäköisesti PBT, luvanvaraisten ehdokaslistalla, REACH-säädely (Annex XIV, XVII)
Oktyylifenoli	1806-26-4	REACH-säädely (Annex III)
Oktyylifenolietoksyalaatti	9002-93-1 618-541-1	REACH-säädely (Annex XV) SVHC, ECD, luvanvaraisten ehdokaslistalla, REACH-säädely (Annex XIV)

Alkyylifenoleita käytetään yleisesti myös liimoissa, maaleissa, torjunta-aineissa, teollisuuspuhdistus-aineissa, kotitalouksien pesuaineissa, rasvanpoistoaineissa, emulgaattoreissa, kosmetiikassa, henkilökohtaisissa hygieniatuotteissa ja pölynsitoja-aineissa. Joitakin alkyylifenoleita on hyväksytty käytettäväksi epäsuorasti elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa olevissa materiaaleissa ja toisia käytetään lämpöstabilisaattoreina PVC:ssä mm. vesiputkissa ja lattiapinnoitteissa. (Lassen *et al.* 2013, Flaws *et al.* 2020)

Alkyylifenolit ympäristössä

Alkyylifenoleita (APs) ja alkyylifenolietoksyalaatteja (APEs) pidetään pysyvinä kontaminanteina vesiympäristössä, koska ne eivät hajoa helposti. Niitä on löydetty luonnonvesistä, pohjavedestä, jätevedestä ja kodeista. Niiden tiedetään kertyvän vesiympäristössä erityisesti kaloihin ja selkärangattomiin (esim. ravut, hummerit, simpukat, osterit ja kotilot), jotka ovat eläneet kontaminoituneessa vedessä. Alkyylifenolit voivat rikastua ravintoketjussa. (ECB 2002, AE 2005, Lassen *et al.* 2013)

Pinta-aktiivisten aineiden laajan käytön seurauksena varsinkin alkyylifenolietoksyalaatteja päätyy luontoon. Niitä löydetään yleisesti jätevesipäästöistä ja jätevedenpuhdistamojen effluenteista. Nonyyli- ja oktyylifenolit voivat olla myös vastaavien etoksyalaattien hajoamistuotteita ja seurauksena etoksyalaattiketjun katkeamisesta. (ECB 2002, AE 2005, Lassen *et al.* 2013)

Sekä nonyyli- että oktyylifenolit ovat akuutisti myrkyllisiä vesielioille (ECB, 2002, EA, 2005). Molemmat hajoavat biologisesti erittäin hitaasti. Nonyylifenolien on todettu sitoutuvan kiintoainekseen ja sedimenttiin, ja vaikuttavan nisäkkäillä ja kaloilla hormonien tavoin aiheuttaen

mm. feminisaatiota. Nonyylifenoleita on ehdotettu korvattavaksi tietyissä sovelluksissa oktyyli-fenoleilla, joista on saatavilla vähemmän tutkimustietoa. (ECB 2002, AE 2005, Lassen *et al.* 2013)

Alkyylifenolien terveysvaikutukset

Aklyylifenolit ovat hormonihäiriköitä: ne voivat jäljitellä estrogeenihormoneja ja häiritä lisääntymissysteemejä. Nonyylifenolit on yhdistetty miesten hedelmättömyyteen, matalaan siittiötiheyteen ja eturauhasen kehityshäiriöihin. Sellaiset biologiset prosessit, joita estrogeenit kontrolloivat, kuten solukommunikointi ja proteiinin muodostuminen, voivat muuttua alkyylifenolialtistuksen vuoksi. Tutkimukset ovat osoittaneet työperäisen altistuksen liittyvän kohonneeseen rintasyöpäriskiä sekä miehillä että naisilla. Kaikkein haavoittuvimpia ovat raskaana olevat naiset, sikiöt ja nuoret lapset, koska näissä elämänvaiheissa rintakudos on kaikkein altteimmillaan. Ihmisillä 4-nonyylifenoleita on havaittu virtsasta, verestä, seerumista, napanuoraverinäytteistä ja äidinmaidosta, ts. ne voivat kulkeutua sikiöön ja rintaruokittuihin vauvoihin. (Flaws *et al.* 2020)

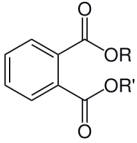
Ihmiset voivat altistua alkyylifenoleille kontaminoituneen ruuan ja juomaveden kautta. Sisäilma ja pienemmässä määrin ulkoilma saattaa sisältää oktyylifenoleita. Joitakin alkyylifenoleita, kuten nonyyli-fenoleita, käytetään tuholaistorjunta-aineiden lisäaineena ja ne voivat sitä kautta kulkeutua joihinkin ruuan raaka-aineisiin. Esimerkiksi Ruotsissa nonyyli-fenoleita on löydetty hedelmistä, kasviksista ja muroista, kun taas Taiwanissa niitä on löydetty enemmän lihasta ja kalasta. Nonyylifenoleita voi myös migratoitua ruokaan elintarvikkeiden pakkausmateriaaleista. (ECB 2002)

Alkyylifenolien rajoittaminen

Nonyylifenoleiden käyttöä on alettu rajoittaa ja asteittain lopettaa (direktiivi 2003/53/EY, *tietyjen aineiden ja valmistaiden (nonyylifenoli, nonyyli-fenolietoksyalaatti ja sementti) markkinoille saattaminen ja rajoitukset*), kun niiden haitat ihmisten terveydelle ja ympäristölle on tunnustettu. Ne on todettu vesielioille myrkyllisiksi ja ihmisillä hormonitoimintaa häiritseviksi EDC-aineiksi. Nonyylifenolien ja -toksyalaattien käyttö on kielletty direktiivillä tietyjä poikkeuksia lukuun ottamatta. Nonyylifenolit on luokiteltu Vesipuidedirektiivissä (2000/60/EY, taulukko 7) vaaralliseksi aineeksi, joiden päästöt on asteittain lopetettava vuoteen 2021 mennessä. Nonyylifenolien ympäristölaatu normiksi on ehdotettu 0.3 µg/l. (Lassen *et al.* 2013)

5.7. Ftalaatit

Ftalaatit on suuri synteettisten kemikaalien ryhmä. Ftalaatit ovat *orto*-ftaalihapon estereitä, joissa aromaattiseen ftaalihappoon on kiinnittynyt kaksi hiilivetyryhmää (Kuva 20). Jos hiilivetyryhmät ovat keskenään samanlaisia alkyyli-rymiä, niin yhdisteitä kutsutaan dialkyyli-ftalaateiksi. Hiilivetyryhmä voi olla myös syklinen tai aromaattinen, ja hiilivetyryhmät voivat olla keskenään erilaisia. Ftalaati voidaan jaotella matalan molekyyli-painon ($n = 1-6$) ja korkean molekyyli-painon ($n = 7-13$) ftalaateiksi. (Algarra *et al.* 2021)



Kuva 20. Ftalaattien rakenne, missä R ja R' = alkyyli- (C_nH_{2n+1} , $n=1-13$) tai aryyli-ryhmä.

Ftalaattien ominaisuudet ja käyttö

Eri ftalaattien ominaisuudet voivat vaihdella paljon ja niihin vaikuttavat sivuryhmien (R ja R') hiiliketjun pituus ja haroittuneisuus sekä mahdollinen syklisyys tai aromaattisuus. Polaarinen karboksyyliryhmä ei juurikaan vaikuta ftalaatin fysikaalisiin ominaisuuksiin, paitsi jos R ja R' ovat hyvin pieniä, kuten metyyli- tai etyyli-ryhmiä. Ftalaatit ovat yleensä värittömiä, tuoksuttomia, puolihaihtuvia, siirappimaisia nesteitä, jotka eivät liukene veteen, mutta liukenevat hyvin öljyihin. Matalan molekyylipainon ftalaatteja käytetään enemmän liuottimina ja korkean molekyylipainon muovien pehmittiminä. Ftalaatteja käytetään muoveissa (esim. PVC) lisäämään muovin taipuisuutta, läpinäkyvyyttä ja kestoja vähentämällä muovin haurautta. Ftalaattien helposti muokattavat fysikaaliset ominaisuudet, värittömyys, edullinen hinta, syövyttämättömyys, biohajoavuus ja myrkyttömyys (akuutissa mielessä) tekevät niistä lähes ideaalisia pehmittimiä. Muovissa ftalaatit toimivat myös voiteluaineina mahdollistaen polymeeriketjujen liukumisen toisiaan vasten. Ne myös helpottavat toisiinsa kemiallisesti yhteensopimattomien aineiden/liuottimien sekoittumista toisiinsa. (Flaws *et al.* 2020)

Ftalaatteja löytyy yleisesti kulutus- ja rakennustuotteissa sekä lääketieteellisissä laitteissa ja tuotteissa (esim. DEHP käytetään muoviletkuissa). Ftalaatteja käytetään henkilökohtaisten hygieniatuotteiden matriisina ja liuottimina, lääkkeiden ja ravintolisien täyteaineina, ruoka- ja juomapakkauksissa ja lasten leluissa. (Flaws *et al.* 2020) Ftalaatteja käytetään myös lääketablettien päällystämiseen, ravintolisien viskositeetin hallintaan, geelien ja filmien muodostusaineina, stabilisaattoreina ja voiteluaineina. (THL 2023a) Kaupallisesti tärkeitä ftalaatteja on n. 30 kappaletta ja muoviteollisuus käyttää n. 65 %; ia kaikista tuotetuista ftalaateista. (Keriene *et al.* 2022)

Ftalaatit ympäristössä

Muovissa pehmittiminä käytetyt ftalaatit eivät ole kemiallisesti sitoutuneena, joten ne voivat kohtalaisen helposti emittoitua ympäristöön migraation, uuttumisen tai haihtumisen kautta (Keriene *et al.* 2022, ECHA 2023c). Lisäksi muoveissa käytetyt ftalaattipitoisuudet ovat suuria (1-70 %), joten niitä vapautuu ympäristöönsä määrällisesti paljon. Tämä on herättänyt huolta niiden mahdollisista vaikutuksista luonnon ekosysteemeihin ja ihmisiin. (Keriene *et al.* 2022)

Ympäristössä ftalaatit hajoavat melko nopeasti, joten ne eivät yleensä rikastu maaperään ja eliöihin. Ftalaatteja on kuitenkin löydetty pintavesistä, jätevesistä, adsorboi-tuneena ilman pienhiukkasiin, maaperästä, kasveista, eliöistä, elintarvikkeista ja juomavedestä. Muoveissa käytetyin ftalaatti on DEHP ja sitä löydetään myös ympäristönäytteistä yleisimmin. (Keriene *et al.* 2022, THL 2023a). DEHP:n puoliintumisaika ilmassa on 1 vrk, pintavedessä 50 vrk ja sedimentissä 300 vrk. Anaerobiset olosuhteet ja matala lämpötila pidentävät DEHP:n puoliintumisaikoja. DEHP adsorboituu voimakkaasti orgaaniseen ainekseen ja sen on havaittu biokertyvän vesieliöihin, mutta ei ole havaittu rikastuvan ravintoketjussa (ECHA 2008). Muita yleisesti käytettyjä ja ympäristölle ja mahdollisesti

ihmiten terveydelle haitallisia ftalaatteja ovat DBP, BBP, DINP ja DIDP (Taulukko 10) (THL 2023a). Näistä DBP, BBP ja DIDP on luokiteltu vesiympäristölle akuutisti erittäin myrkylliseksi ja lisäksi BBP myös kroonisesti erittäin myrkylliseksi eli se aiheuttaa pitkäaikaisia vaikutuksia (ECHA 2023c).

Taulukko 10. Tavallisimpia muoveissa käytettyjä ftalaatteja.

Lyhenne	Nimi	R:n C-lkm (n)	M (g/mol)	CAS No.	Vaarallisuus (ECHA Substance Infocards)
DBP	Di-n-butyyliftalaatti	4	278,34	84-74-2	EDC, lisääntymistoksinen, PBT-arvioinnissa, erittäin myrkyllinen vesiympäristölle
DIBP	Di-isobutyyliftalaatti	4	278,35	84-69-5	EDC, lisääntymistoksinen, PBT-ehdokas, erittäin myrkyllinen vesiympäristölle
BBP	Bentsylibutyyliftalaatti	4-7	312,36	85-68-7	EDC, lisääntymistoksinen, erittäin myrkyllinen vesiympäristölle
DEHP	Bis(2-etyyliheksyyli)ftalaatti	8	390,56	117-81-7	EDC, lisääntymistoksinen
DNOP	Di-n-oktyyliftalaatti	8	390,56	117-84-0	Ei luokiteltu, mutta REACH-rajoitettu joissakin käyttökohteissa
DINP	Di-isononyyliftalaatti	9	418,61	28553-12-0	Ei luokiteltu, mutta REACH-rajoitettu joissakin käyttökohteissa
DIDP	Di-isodekyyli-ftalaatti	10	446,66	26761-40-0	erittäin myrkyllinen vesiympäristölle, REACH-rajoitettu joissakin käyttökohteissa
DCHP	Disykloheksyyli-ftalaatti	6	330,42	84-61-7	SVHC, lisääntymistoksinen, ihoherkistys, luvanvaraisten ehdokaslistalla
DPP	Di-pentyyli-ftalaatti	5	306,42	131-18-0	SVHC, lisääntymistoksinen, luvanvaraisten ehdokaslistalla
DIPP	Di-isopentyyli-ftalaatti	5	306,42	605-50-5	SVHC, lisääntymistoksinen, luvanvaraisten ehdokaslistalla
DIHP	Di-isoheptyyli-ftalaatti	7	362,50	71888-89-6	SVHC, lisääntymistoksinen, luvanvaraisten ehdokaslistalla
DMEP	Bis(2-metoksietyyli)ftalaatti	2	282,29	117-82-8	SVHC, lisääntymistoksinen, luvanvaraisten ehdokaslistalla
DEHT	Dioktyylitereftalaattia	8	390,56	4654-26-6	Ei luokiteltu
DINCH	1,2-Sykloheksaanidikarbonsyylihapon diisononyyliesteri	9	424,67	166412-78-8	Ei luokiteltu

Ftalaattien vaikutus ihmisten terveyteen

Ihmiset altistuvat ftalaateille päivittäin hengityksen, ihon (kosmetiikka) ja suun kautta (Flaws *et al.* 2020, ECHA 2023c). Ftalaatteja on läsnä sekä huoneilmassa että ulkoilmassa. Pitoisuudet sisäilmassa ovat yleensä suurempia kuin ulkoilmassa, ja kaupunkialueiden ilmasta niitä löytyy enemmän kuin harvaan asutuilla alueilla. Ihmisten pääasiallinen altistumislähde ftalaateille on kuitenkin ravinto ja juomavesi. Elintarvikkeisiin ftalaatteja voi päätyä raaka-aineista, joihin ne ovat päätyneet ympäristöstä, elintarvikkeen prosessoinnin yhteydessä tai uuttuneet niihin ruokapakkauksista. Erityisesti rasvaiset elintarvikkeet, kuten maitotuotteet ja rasvat, ovat ftalaattien lähteitä. (Flaws *et al.*

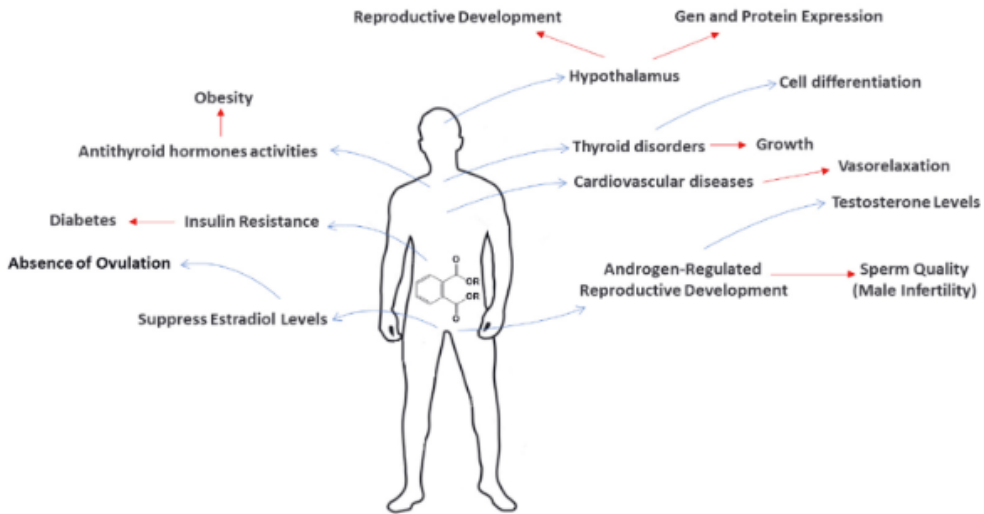
2020, THL 2023a) Ftalaatit hajoavat nopeasti elimistössä, sillä niiden puoliintumisaika on joistakin tunneista vuorokausiin. Ftalaatit eivät siis varastoidu elimistöön. (THL 2023a) Ftalaatteja on löydetty yleisesti virtsa- ja verinäytteistä (DEHP, DNOP) (Yuan *et al.* 2022) ja lähes jokaisesta lapsivesinäytteestä, vastasyntyneiden napanuoraverinäytteissä, imettävien äitien äidinmaidossa ja munarakkulanesteessä. (Flaws *et al.* 2020)

Eurooppalaisten ravinnosta keskimäärin saamat viiden ftalaatin (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP) määrät ja neljän ftalaatin yhteismäärä on esitetty taulukossa 11. Euroopan elintarviketurvallisuusvirasto EFSA arvioi v. 2005 siedettävät päiväannokset (TDI-arvot, taulukko 11), joille ihminen voi altistua koko elämän ajan ilman merkittäviä terveysriskejä. (EFSA 2005a-e, THL 2023a) Vuonna 2019 EFSA arvioi ftalaattien riskejä uudelleen ja asetti neljän ftalaatin (DEHP, DBP, BBP, DINP) summalle uuden väliaikaisen raja-arvon 50 µg/kg vrk, joka perustui yhdisteiden aiheuttamiin samankaltaisiin lisääntymishaittoihin. Kriteerinä käytettiin heikentynyttä sikiöaikaista testosteronin tuotantoa (rotta). DIDP:lla ei vaikutusta havaittu, joten sen siedettäväksi päiväannokseksi jäi aiempi arvo 150 µg/kg vrk rp. (EFSA 2019, THL 2023a) Eurooppalaisten keskimääräiset ravinnosta saamat ftalaattimäärät eivät ylitä siedettäviä päiväannoksia (THL 2023a). EFSA on EU:n vaatimuksesta parhaillaan arvioimassa elintarvikemuoveissa käytettyjen ftalaattien, rakenteellisesti samankaltaisten aineiden ja korvaavien aineiden terveysriskejä (EFSA 2022, ECHA 2023c).

Taulukko 11. Eurooppalaisten ftalaattien saanti ravinnosta, siedettävä päiväannos (TDI) (THL2023a).

Ftalaatti	Saanti ravinnosta (µg/kg vrk)	TDI (µg/kg vrk rp)
DBP	0,042-0,77	10
BBP	0,009-0,21	500
DEHP	0,45-3,5	50
DINP	0,23-4,3	150
DIDP	0,001–0,057	150
Σ(DBP+BBP+DEHP+DINP)	0,9-7,2	50

Ftalaattien terveysvaikutuksista ihmiselle on olemassa runsaasti tutkimustietoa, mutta syy-yhteydestä altistumisen ja haittavaikutusten välillä ei ole varmaa tietoa (THL 2023a). Useiden ftalaattien epäillään häiritsevän hormonitoimintaa (Kuva 21). Ftalaattien on havaittu alentavan testosteroni- ja estrogeenitasoja ja estävän kilpirauhashormonin toimintaa. Ftalaattialtistus voi muuttaa sikiökehitystä epigeneettisellä tasolla, joka voi siirtyä seuraaviin sukupolviin. Erityisesti ne voivat vaikuttaa poikien murrosiän kehitykseen ja johtaa hedelmättömyyteen aikuisena. Poikien lisäksi, kaikkien haavoittuvimpia ftalaattien haittavaikutuksille ovat pienet lapset, jotka altistuvat lattialla olevalle huonepölylle ja ftalatteja sisältäville matto- ja lattiamateriaaleille ja pureskelevat muovi- ja kumileluja. Näiden ryhmien lisäksi raskaana oleviat naiset ovat haavoittuvia, sillä ftalaattialtistus on yhdistetty alentuneeseen hedelmällisyyteen, keskenmenojen lisääntymiseen, anemiaan, toksemiaan, raskausmyrkytykseen ja aikaistuneeseen menopausiin. Ftalaattialtistus on yhdistetty myös kohonneeseen keskivartalolihavuuteen, rintasyöpäriskiä, insuliiniresistenssiin, astmaan, autismiin ja joihinkin allergioihin sekä käyttäytymishäiriöihin. (Flaws *et al.* 2020, Algarra *et al.* 2021, Gruber *et al.* 2022, Yuan *et al.* 2022, THL 2023a, ECHA 2023c)



Kuva 21. Ftalaattien ihmiselle aiheuttamat hormonaaliset vaikutukset (Algarra *et al.* 2021).

Ftalaattien käytön rajoittaminen

EU on rajoittanut useiden ftalaattien käyttöä ja luokitellut ne erityistä huolta aiheuttavaksi aineiksi eli SVHC-aineiksi (Flaws *et al.* 2020). Kaiken kaikkiaan 14 ftalaattia on REACH:n luvanvaraisten aineiden listalla (ECHA 2023c). Useita *orto*-ftalaatteja on luokiteltu lisääntymistoksisiksi (1B, eläinkokeet) ja joitakin myös EDC-häiriköiksi (DEHP, DIBP, DBP, BBP, DCHP) (Taulukko 10). Useat ftalaatit kuuluvat REACH-asetuksen rajoitettujen aineiden luetteloon (1907/2006/EY) ja käyttöä on rajoitettu RoHS-direktiivissä (2011/65/EU) (Taulukko 6). (ECHA 2023c, THL 2023a) RoHS-direktiivi on kieltänyt BBP, DBP, DEHP ja DIBP käytön sähkö- ja elektroniikkalaitteissa v. 2019 lähtien. Tuotteita, jotka sisältävät näitä aineita, ei ole sallittua myydä EU:n alueella. Kuitenkaan kieltö ei koske sellaisia tuotteita kuten lääkinnälliset välineet ja kontrollilaitteet, jotka on tuotu markkinoille ennen 22.8.2021. (ECHA 2023c)

Ftalaateista DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP, DIBP ja DNOP on kielletty leludirektiivillä (2009/48/EY, Taulukko 7) leluissa ja lastehoitotarvikkeissa ja niiden enimmäispitoisuudeksi on asetettu 0.1 painoprosenttia. Vuodesta 2011 lähtien kaikki ftalaatit, jotka on luokiteltu lisääntymistoksisiksi, ovat käytännössä kiellettyjä lasten leluissa ja lelujen osissa. Ftalaattien käyttöä on lisäksi rajoitettu tai kielletty EU:n Kosmetiikka-asetuksella (1223/2009) ja Elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa olevien materiaaleja ja tarvikkeita koskevalla direktiivillä (10/2011/EU) (Taulukko 7). (ECHA 2023c, THL 2023a)

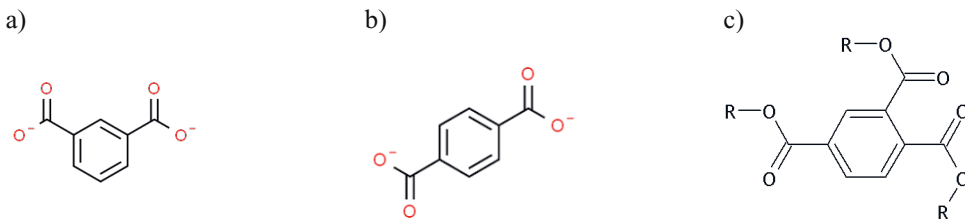
Lisääntymistoksisuuden perusteella vuodesta 2020 lähtien DEHP, DBP, DIBP ja BBP käyttöä on rajoitettu monissa kulutustuotteita esimerkiksi lasten uimakellukkeissa, lattioissa, päällystetyissä kankaissa ja papereissa, harrastusvälineissä, patjoissa, jalkineissa ja toimistotarvikkeissa. Useiden ftalaattien (DEHP, DBP, DIBP, BBP, DIPP, DIHP, DMEP, DPP ja DNHP) käyttöä on rajoitettu vaatteissa, asusteissa ja myös muissa tekstiileissä, jotka päätyvät suoraan ihokontaktiin. Rajoitus koskee myös näiden tuotteiden vientiä. (ECHA 2023c)

Vanhat muoviesineet aiheuttavat haasteita muovien kierrätykselle, sillä ne saattavat edelleen sisältää sellaisia ftalaatteja, jotka eivät ole enää sallittuja. Tällöin ftalaatit pitää ensin havaita ja poistaa ennen

kuin materiaalia voi turvallisesti uudelleenkäyttää tai kierrättää. Jätedirektiivi (2008/98/EY, Taulukko 4) on vuodesta 2021 lähtien vaatinut SVHC-aineita sisältävien tuotteiden tuottajia, maahantuojia ja jakelijoita ilmoittamaan tuotteet ECHA:n SCIP-tietokantaan (*Substances of Concern In Articles/(Products)*). Kuka tahansa voi etsiä SCIP-tietokannasta tuotteita, jotka sisältävät tiettyjä ftalaatteja. Tämän uskotaan helpottavan esim. jätteenkäsittelijöitä päivittäisessä työssään ja tämä vaikuttaa vuorostaan positiivisesti kiertotalouteen. Myös kuluttajat voivat tehdä tietoisempia valintoja tuotteita ostaessaan, kun tietoa vaarallisista kemikaaleista on enemmän saatavilla. Yrityksiä myös rohkaistaan käyttämään SCIP-tietokantaa, kun ne harkitsevat vaarallaisten kemikaalien korvaamista muilla kemikaaleilla. (ECHA 2023c)

Vaihtoehtoisina DEHP:n ja DINP:n korvaajina on käytetty mm. dioktyylitereftalaattia (DEHT) ja 1,2-sykloheksaanidikarboxyylihapon di-isononyyliesteriä (DINCH) (Taulukko 10). DEHT on DEHP:n tereftalaatti-isomeeri, ja DINCH on DINP:n hydrogenoitu versio. Molempia korvaajia on käytetty pehmentiminä tuotteissa, jotka päätyvät kontaktiin ihmisten kanssa kuten esimerkiksi lääkinnällisissä välineissä, leluissa ja ruokapakkauksissa. (Bui *et al.* 2016)

ECHA on tunnistanut *orto*-ftalaattien lisäksi kolme ryhmää ftalaatteja muistuttavia aineita: isoftalaatit, tereftalaatit ja trimellitaatit (Kuva 22). Isoftalaatit ja tereftalaatit ovat ftalihapon rakenneisomeerejä (Kuva 22a,b, ryhmät R, R' *meta*- tai *para*-asemassa). (ECHA 2023c) Trimellitaateissa esteriryhmiä on kolme (Kuva 22c) ja niitä valmistetaan C7-C10-alkoholien esteröitymisreaktiolla trimelliittianhydridistä (TMA). Trimellitaatteja käytetään muovien pehmittiminä ja alhaisen haihtuvuutensa vuoksi (matala migraatio ja uuttuminen) varsinkin autoteollisuudessa esim. kojelaudan PVC-päällysteissä, eristeissä ja korkeaan lämpötilaan joutuvien sähkökaapeleiden pinnoitteissa. (Arkema 2013, Plasticisers 2018) Rakenteeltaan samankaltaisten yhdisteiden ryhmittely nopeuttaa sellaisten yhdisteiden arviointia, joita voidaan joutua säätelemään tulevaisuudessa. Se myös helpottaa yrityksiä välttämään vaarallisten kemikaalien korvaamisen toisilla vastaavaa haittaa aiheuttavilla aineilla. Kaikille ftalaateille ei tarvita nykyisellään sääntelyä. Osalle tarvitaan enemmän tietoa varmistamaan niiden turvallisuus tai mahdollinen haitallisuus. Arviointien perusteella monien *orto*-ftalaattien käyttöä saatetaan vielä joutua rajoittamaan, koska ne mahdollisesti tullaan luokittelemaan SVHC-aineiksi. (ECHA 2023c)



Kuva 22. a) *meta*-ftalaatti-ioni, b) tereftalaatti-ioni, c) trimellitaattien rakenne.

5.8. Orgaaniset palonestoaineet

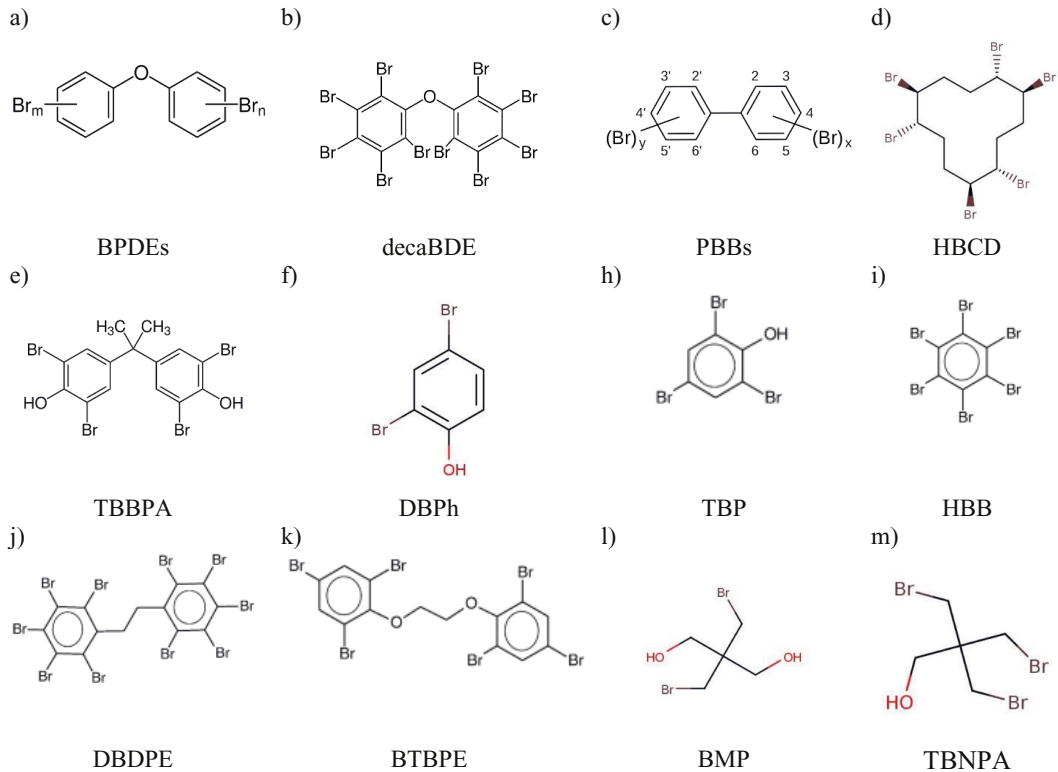
Orgaanisista palonestoaineista käytetyimpiä ovat bromatut palonestoaineet ja organofosforipalonestoaineet (Kuva 2). Myös kloorattuja palonestoaineita käytetään jonkin verran. Useat organofosforipalonestoaineet sisältävät fosforin lisäksi klooria tai bromia. Useimmiten palonestoaineet ovat reagoimattomia eli ne on vain sekoitettu polymeerimassan joukkoon. Reaktiivinen palonestoaine sen sijaan on sidottu muovipolymeeriin kovalenttisen kemiallisen sidoksen kautta, mikä rajoittaa sen mobiliteettia. Reaktiivisten palonestoaineiden markkinaosuus on pieni, esimerkiksi organofosforipalonestoaineilla alle 10 %; ia (ECHA 2023d).

Bromatut palonestoaineet (BFRs) on suuri ja monimuotoinen kemikaalien joukko ja ne voidaan jaotella aromaattisiin ja alifaattisiin BFRs-yhdisteisiin (Taulukko 12, Kuva 23). Aiemmin käytetyimpiä aromaattisia bromattuja palonestoaineita olivat polybromatut difenyylietterit (PBDEs, Kuva 23a,b) ja polybromatut bifenylyyhdisteet (PBBs, Kuva 23c) sekä heksabromisyklododekaani (HBCD, Kuva 23d). (RCS 2022, ECHA 2023d, THL 2023b)

Taulukko 12. Esimerkkejä tavallisimmin muoveissa käytetyistä bromatuista palonestoaineista.

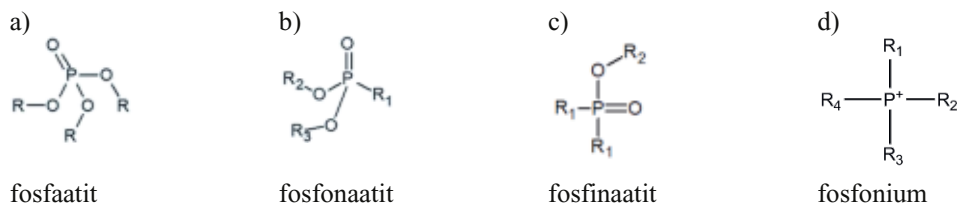
Lyhenne	Nimi	Kaava	M (g/mol)	CAS No.	Vaarallisuus (ECHA Substance Infocards)
PBDEs	Polybromatut difenyylietterit (209 kpl)	$C_{12}H_{10-x}Br_xO$, $x = 1, 2, \dots, 10 = m+n$	248,9-959,0	-	Useat kiellettyjä (PBT, POPs), pitkäaikaisia vaikutuksia vesieläimille, RoHS, EFSA 2011b
decaBDE	Bis(pentabromifenyyli)etteri	$C_{12}Br_{10}O$	959,2	1163-19-5	PBT, POPs, EFSA 2011b
PBBs	Polybromatut bifenyylit (209 kpl)	$C_{12}H_{10-x}Br_x$, $x = 1, 2, \dots, 10 = m+n$	234,9-943,0	-	RoHS, EFSA 2010
HBCD	Heksabromisyklododekaani	$C_{10}H_{14}Br_6$	613,6	25495-98-1	SVHC, PBT, POPs, mahdoll. lisääntymistoksinen, EFSA 2011d
TBBPA	Tetrabromibisfenoli A	$C_{15}H_{12}Br_4O_2$	543,9	74-94-7	Karsinogeeninen, PBT- ja EDC-arvioinnissa, SVHC-ehdokaslistalla, hyvin myrkyllinen vesieläimille ja pitkäaikaisvaikutuksia, EFSA2011c
DBPh	Dibromifenoli	$C_6H_4Br_2O$	251,9	615-58-7	EFSA 2012
TBP	Tribromifenoli	$C_6H_3Br_3O$	330,8	118-79-6	EFSA 2012
HBB	Heksabromibentseeni	C_6Br_6	551,8	87-82-1	EFSA 2011a
DBDPE	Dekabromidifenyylietaani	$C_{14}H_4Br_{10}$	971,2	84852-53-9	EFSA 2011a
BTBPE	1,2-Bis-(2,4,6-tribromifenoksi)etaani	$C_{14}H_8Br_6O_2$	687,6	37853-59-1	PBT-arvioinnissa, SVHC-ehdokaslistalla, EFSA 2011a
BMP	2,2-Bis(bromimetyyli)-1,3-propaanidioli	$C_5H_{10}Br_2O_2$	261,94	3296-90-0	Karsinogeeninen, mutageeninen
TBNPA	Trisbromineopentyylialkoholi	$C_5H_9Br_3O$	324,84	36483-57-5	Karsinogeeninen, todennäk. mutageeninen

Kiellettyjä palonestoaineita on korvattu muilla polybromatuilla palonestoaineilla. Korvaavina aineina on käytetty mm. tetrabromibisfenoli A:ta (TBBPA, Kuva 23e) sekä monia bromattuja bentsoe- ja ftaalihappestereitä, sykloheksaaneja ja bromattuja alkoholeja ja bentseeneitä (Taulukko 12, Kuva 23). (Cruz *et al.* 2015, Covaci *et al.* 2011, THL 2023b)



Kuva 23. Esimerkkejä bromatuista palonestoaineista.

Fosforia sisältävät orgaaniset palonestoaineet (n. 130 yhdistettä) ovat rakenteeltaan heterogeeninen yhdisteryhmä ja ne voidaan jaotella neljään pääryhmään: fosfaatit, fosfonaatit, fosfinaatit ja fosfoniumsuolat (Kuva 24). Organofosforipalonestoaineisiin voidaan lukea kuuluviksi fosforin lisäksi myös tyypeä sisältävät yhdisteet, kuten polyfosforaanit ja fosforiamiinit. (ECHA 2023d)



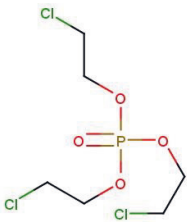
Kuva 24. Organofosforipalonestoaineiden luokittelu.

Organofosforipalonestoaineista käytetyimpiä on organofosfaatit, joista esimerkkejä on esitetty taulukossa 13. Niissä fosforihappoon on liittynyt kolme aryyli-, alkyyli- tai halogenoitua alkyyliryhmää (Kuva 25). (Kung *et al.* 2022, THL 2023b)

Taulukko 13. Esimerkkejä tavallisimmin muoveissa käytetyistä organofosfaattipalonestoaineista.

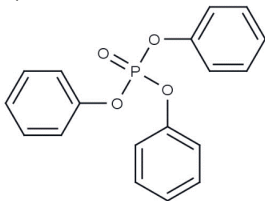
Lyhenne	Nimi	Kaava	M (g/mol)	CAS No.	Vaarallisuus (ECHA Substance Infocards)
TCEP	Tris(2-kloorietyyli)fosfaatti	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	285,49	115-96-8	SVHC, lisääntymistoksinen, mahd. karsinogeeninen, luvanvaraisten kandidaattilistalla, vesieliöille myrkyllinen ja pitkäaikaisvaikutuksia
TCPP	Tris(1-klooripropani-2-yyli)fosfaatti	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	327,57	13674-84-5	Ei luokittelua, mahdollisesti karsinogeenien
TDCP	Tris(1,3-dikloorisopropyli)fosfaatti	$C_9H_{15}O_4Cl_6P$	430,76	13674-87-8	Mahdollisesti karsinogeeninen
TPP	Trifenyylifosfaatti	$C_{18}H_{15}O_4P$	326,29	115-86-6	Ei luokittelua
TMPP	Tris(metyylifenyli)fosfaatti	$C_{21}H_{21}O_4P$	368,36	563-04-2	Erittäin toksinen vesieliöstölle ja pitkäaikaisvaikutuksia
TBPP	Tris(2,3-dibromipropyli)fosfaatti	$C_9H_{15}Br_6O_4P$	697,61	126-72-7	Karsinogeeninen, erittäin toksinen vesieliöstölle, REACH-rajoitettu

a)



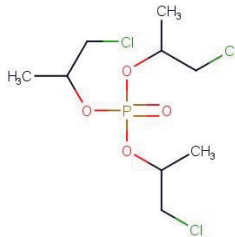
TCEP

d)



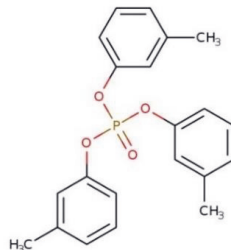
TPP

b)



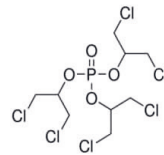
TCPP

e)



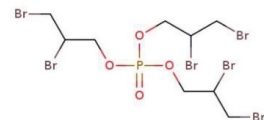
TMPP

c)



TDCI

f)



TBPP

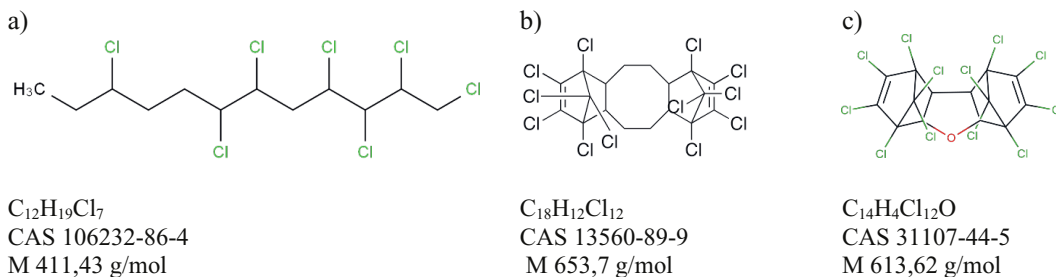
Kuva 25. Esimerkkejä organofosfaattipalonestoaineista.

Polykloorattuja parafiineja (CPs) (parafiinivahoja) on käytetty muoveissa sekä pehmentiminä että palonestoaineina. CPs-yhdisteissä *n*-alkaanikejuun on liitetty vaihteleva määrä klooriatomeja (30-70 p-%) ja ne voidaan jaotella hiiliketjun pituuden perusteella: lyhytketjuiset C10-13, (SCCPs), keskipitkäketjuiset C14-17 (MCCPs) ja pitkäketjuiset C>17 (LCCPs) CPs-yhdisteet (Taulukko 14). Ketjun pituus vaikuttaa parafiinien ominaisuuksiin: lyhytketjuiset ovat nesteitä ja pitkäketjuiset kiinteitä. Kuvassa 26a) on esitetty esimerkki lyhytketjuisesta polyklooratusta *n*-parafiinista (C₁₂H₁₉Cl₇). (ECHA 2023d)

Taulukko 14. Polykloorattujen *n*-parafiinipalonestoaineiden ryhmittely (ECHA 2023d).

Lyhenne	Kuvaus	Vaarallisuus
SCCPs	Lyhytketjuiset <i>n</i> -parafiinit (C10-13)	PBT, vPvB, SVHC-kandidaatilistalla, kielletty POPs-asetuksella v. 2018, karsinogeenisia (eläinkokeet), toksisia vesieliöille
MCCPs	Keskipitkäketjuiset <i>n</i> -parafiinit (C14-17)	Vastaavia ominaisuuksia kuin SCCPs:lla, SVHC-kandidaatilistalle v. 2021
LCCPs	Pitkäketjuiset <i>n</i> -parafiinit (C>17)	Ei luokittelua

Dekloraaneiksi kutsutaan korkeasti kloorattuja norborneeniyhdisteitä, jotka on syntetisoitu Diels-Alder-reaktiolla heksakloorisyklopentadienistä, joka sisältää erilaisia substituentteja. Palonestoaineina käytettäviä dekloraaniyhdisteitä ovat esim. Dechlorane Plus (Kuva 26b) ja Dechlorane-602 (Kuva 26c). (ECHA 2023d)



Kuva 26. Kloorattuja palonestoaineita: a) SCCPs-parafiini, b) Dechlorane Plus, c) Dechlorane-602.

Orgaanisten palonestoaineiden ominaisuudet ja käyttö

Orgaaniset palonestoaineet on hyvin heterogeeninen joukko kemikaaleja ja niiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet vaihtelevat paljon (RCS 2022, Kung *et al.* 2022). Yleisesti ottaen ne ovat pysyviä yhdisteitä ja kestävät hajoamatta lämpöä. Yleensä palonestoaineet ovat hydrofobisia ja lipofiilisiä ja viihtyvät poolittomien liuottimien ja orgaanisen aineksen (esim. rasvat) kanssa. Toisaalta jotkin lyhytketjuisia orgaanisia substituenteja sisältävät palonestoaineet liukenevat myös veteen, kuten esim. bromatut aloholit ja trietyylifosfaatti. (Cruz *et al.* 2015, Kung *et al.* 2022, ECHA 2023d)

Monet seikat vaikuttavat palonestoaineiden vapautumis- ja migraatiopotentiaaliin muovista, kuten se onko kyseessä reaktiivinen vai reagoimaton palonestoaine, palonestoaineen fysikaaliskemialliset

ominaisuudet, molekyylipaino, haihtuvuus, konsentraatio, polymeerimatriisin diffusiivisuus, tuotteen käyttö- ja hävitysolosuhteet. Reaktiivisilla palonestoaineilla, jotka ovat kovalenttisesti sitoutuneena polymeerin, vapautumis- ja migraatiopotentiaali on matalampi verrattuna reagoimattomiin palonestoaineisiin, varsinkin jos jälkimmäisiä käytetään diffuuseissa muovimateriaaleissa tai tekstiileissä, jotka joutuvat kontaktiin esim. veden tai ihon kanssa. Polymeerimatriisin diffusiivisuus voi rajoittaa palonestoaineen mobiliteettia ja se vaihtelee eri muoveilla merkittävästi, mutta laajasti ne voidaan jakaa matalan diffuusion matriiseihin (esim. jäykkä-PVC, PA, PET, PS, ABS, PMMA, PC) ja korkean diffuusion matriiseihin (esim. polyolefiinit, pehmeä-PVC, PU-vaahdot). Kuitenkin myös reagoivat palonestoaineet voivat vapautua muovista viimeistään siinä vaiheessa, kun muovi hajoaa mikro- ja nanomuoveiksi tai se hävitetään polttamalla. (Kung *et al.* 2022, ECHA 2023d)

Molekyylin koko vaikuttaa palonestoaineiden liikkuvuuteen: mitä suurempi molekyyli ja molekyylipaino on kysessä, sitä pienempi on molekyylin mobiliteetti ja epätodennäköisempää on yhdisteen migraatio. Molekyylin koko vaikuttaa myös yhdisteen vesiliukoisuuteen eli mitä isompi molekyyli, sitä vähemmän se liukenee veteen. Varsinkaan polybromatuilla palonestoaineilla korkea molekyylipaino ei välttämättä takaa matalaa vapautumis- ja migraatiopotentiaalia, sillä bromi on raskas alkuaine (79.9 g/mol). Esimerkiksi dekabromidifenyylietteriä (decaBDE) ja -etaan (DBDPE) (molempien M välillä 900-1000 g/mol), löytyy laajalti jätevedenpuhdistamolietteestä, sedimenteistä, maaperästä, huonepölystä ja eliöistä (esim. linnunmunista). (ECHA 2023d)

Palonestoaine, myös polymeerin sitoutunut, voi hajota pienemmiksi molekyyleiksi hydrolyysin seurauksena, UV-sätelyn vaikutuksesta tai korkeassa lämpötilassa. Varsinkin kierrätysprosessit ja uusiokäyttö voivat johtaa olosuhteisiin, jotka käynnistävät palonestoainemolekyylin hajoamisen pienemmiksi, mahdollisesti haitallisiksi hajoamistuotteiksi, joilla on korkeampi vapautumis- ja migraatiopotentiaali. Toisaalta voi olla vaikeampaa tai mahdotonta poistaa reagoivaa palonestoainetta polymeerimateriaaleista kierrätyksessä (jos tarpeen). (ECHA 2023d)

Palonestoaineita käytetään suurina pitoisuuksina (Taulukko 3) muoveissa (esim. muovituotteet, tekstiilit) tekemään niistä paloturvallisempia eli vähemmän syttyviä ja palavia ja hidastamaan tulen leviämistä. Niitä käytetään vaahdoissa, polystyreeneissä ja epoksihartseissa, joita käytetään sähkö- ja elektroniikkalaitteiden koteloiden (TV, tietokoneet, kodinkoneet) ja kaapeleiden päällysteiden valmistukseen, leluissa, tekstiileissä, huonekaluvaahdoissa, kodintekstiileissä, patjoissa ja rakennusmateriaaleissa. (Flaws *et al.* 2020, Tuomisto 2020, RCS 2022, THL 2023b, ECHA 2023d) Viime vuosikymmenien aikana palonestoaineiden käyttö on lisääntynyt huomattavasti, mikä johtuu osaltaan kiristyneistä paloturvallisuusvaatimuksista. Palonestoaineet vähentävät materiaalien syttymistä ja hidastavat tulen leviämistä, mikä säästää ihmishenkiä. Toisaalta tulipaloissa liekkejä vaarallisempia ovat palokaasut. (RCS 2022)

Jotkin palonestoaineet ovat osoittautuneet terveydelle haitallisiksi, ja niiden käyttöä onkin pyritty korvaamaan turvallisemmilla yhdisteillä (THL 2023b). Kiellettyjen ja rajoitettujen palonestoaineiden joukossa on ollut viime vuosina eniten polybromattuja yhdisteitä. Sen sijaan turvallisempina pidettyjen fosforoitujen palonestoaineiden käyttö on lisääntynyt, joskin viime aikoina myös niiden mahdollisesta haitallisuudesta on saatu viiteitä (Kung *et al.* 2022). Polykloorattujen palonestoaineiden markkinaosuus on pieni ja käytössä on vain rajallinen määrä yhdisteitä. Haitallisten klooriyhdisteiden käyttöä on rajoitettu jo aiemmin. (THL 2023b, ECHA 2023d)

Orgaaniset palonestoaineet ympäristössä

Palonestoaineita käytetään laajasti eri käyttökohteissa ja suurina pitoisuuksina, joten niitä myös vapautuu ympäristöön emission kautta, koska useimpia palonestoaineita ei ole kemiallisesti sidottu polymeerimatriisiin. Palonestoaineita joutuu ympäristöön myös tuotantopaikoilta sekä muovijätteen, sähkö- ja elektroniikkaromun ja huonekalujen ja vaahtomuovien sopimattoman hävityksen kautta sekä muovijätteen polton seurauksena. Palonestoaineita löytyy kaikkialta ilmasta, maasta, sedimenteistä ja eliöistä. Eri puolilla maailmaa niiden pitoisuudet ja eri yhdisteiden jakauma vaihtelee, ja riippuu palonestoaineiden käytön määrästä ja siitä millaisia seoksia käytetään. (Tuomisto 2020, RCS 2022, THL 2023b)

Palonestoaineiden korkea stabiilisuus varmistaa sen, että ne toimivat tuotteessa palonestoaineina vuosikausia, mutta stabiilisuutensa seurauksena ne voivat aiheuttaa ympäristössä ongelmia. Kun palonestoaineita on päätyttyä ympäristöön, ne voivat säilyä siellä pitkiä aikoja hajoamatta ja kertyä ravintoketjuun. Lisääntynyt tieto näiden kemikaalien vaikutuksista on aiheuttanut huolta, kun jotkin niistä ovat osoittautuneet pysyviksi, biokerääntyviksi, myrkyllisiksi ja kaukokulkeutuviksi yhdisteiksi (Taulukot 12-14). Palonestoaineiden hyötyjä ja riskejä ihmisen terveydelle ja ympäristölle pitääkin punnita tarkaan. (RCS 2022)

Aiemmin palonestoaineina yleisesti käytetyt polybromatut difenyylietterit (PBDEs) ovat osoittautuneet ympäristöön kertyviksi ja terveydelle haitallisiksi. Rakenteeltaan PBDEs-yhdisteet muistuttavat PCB-yhdisteitä, joilla aromaattisiin renkasiin on bromin sijasta kiinnittynyt klooriatomeja. Niillä onkin havaittu samankaltaisia haittavaikutuksia. PBDEs:t hajoavat hitaasti ympäristössä ja rasvaliukoisina yhdisteinä ne rikastuvat ravintoketjussa ja varastoituvat elimistön rasvakudokseen. (Covaci *et al.* 2011, Cruz *et al.* 2015, Tuomisto 2020, THL 2023b) Lisäksi PBDEs palonestoaineet sisältävät epäpuhtauksina dioksiinia ja furaania ja myös toimivat muoveja pollettaessa prekursorina bromattujen dioksiinien ja furaanien muodostumiselle (Kung *et al.* 2022).

PBDEs-yhdisteiden käyttö ja maahantuonti on nykyään suurimmaksi osaksi kielletty (ns. kaupalliset okta-, penta- ja deka-PBDE-seokset). Käyttökielloista huolimatta kiellettyjäkin yhdisteitä on edelleen monissa kuluttajatuotteissa, jotka on valmistettu ennen kieltojen voimaantuloa. Näistä yhdisteet voivat vapautua käytön ja hävittämisen aikana ympäristöön, josta ne kulkeutuvat esim. kaloihin ja muihin ravinnoksi käytettäviin eläimiin. Kaikilla Suomen merialueella PBDEs-pitoisuudet ylittävät ympäristölaatuunormit, vaikka niiden pitoisuudet ovatkin laskeneet. (Laamanen *et al.* 2021b, RCS 2022, THL 2023b) Eurooppaan verrattuna Pohjois-Amerikassa PBDEs:a on käytetty huomattavasti enemmän, minkä seurauksena niiden pitoisuudet ympäristössä ovat n. 10 kertaisia. Kiellettyjä PBDEs- ja HBCD-palonestoaineita on korvattu muilla bromatuilla palonestoaineilla, kuten esim. Tetrabromibisfenoli A:lla (TBBPA). Nykytiedon mukaan useimmat uusista bromatuista palonestoaineista eivät kerry ravintoketjussa samalla tavoin kuin PBDE, mutta jotkut uudet bromatut palonestoaineet muistuttavat rakenteellisesti PBDEs-yhdisteitä. (Feteiro *et al.* 2021, THL 2023b) Näitä korvaavia palonestoaineita on havaittu olevan merivedessä ja niiden vaikutuksia ei vielä tunneta riittävästi (Tuomisto 2020).

Kieltojen jälkeen fosforoitujen palonestoaineiden käyttö on lisääntynyt. Fosforoidut palonestoaineet eivät ole ympäristössä yhtä pysyviä kuin bromatut palonestoaineet, mutta niitä on huonepölyssä ja sisäilmassa selvästi enemmän. Ruotsalaisten tutkimusten mukaan fosforoitujen palonestoaineiden pitoisuudet vesiympäristössä ja äidinmaidossa ovat korkeampia kuin bromattujen palonestoaineiden pitoisuudet. Korkeita fosforoitujen palonestoaineiden pitoisuuksia on tavattu esimerkiksi Japanissa. (Kung *et al.* 2022, THL 2023b)

Dechlorane Plus on myös laajasti käytetty polykloorattu palonestoaine ja sitä on havaittu maailmanlaajuisesti ihmisissä, luonnossa ja ympäristönäytteissä ja myös kaukaisista kohteista (Arktis, Anarktis, Tiibet). Korkeita pitoisuuksia on havaittu ihmisillä, jotka asuvat lähellä sähkö- ja elektroniikkajätteen kierrätyspaikkoja ja tuotantolaitoksia. Se on luokiteltu SVHC-aineeksi pysyvyyden ja biokertyvyyden perusteella ja on v. 2021 ehdotettu POPs-aineeksi. (ECHA 2020, 2023d).

Orgaanisten palonestoaineiden vaikutus ihmisten terveyteen

Orgaanisten palonestoaineiden terveysvaikutuksia ei täysin tunneta, mutta jotkin niistä on luokiteltu karsinogeenisiksi, mutageenisiksi ja mahdollisiksi hormonihäiriköiksi. Niiden terveysvaikutuksista tarvitaan lisää tutkimustietoa. (Melymuk *et al.* 2020, THL 2023b, ECHA 2023d) Altistuminen tiettyjen bromattujen palonestoaineiden (BFRs) (Taulukko 12, Kuva 23) korkeille pitoisuuksille voi olla haitallista. Niiden yksi vaikutusmekanismi on hormonisäätelyn muuttaminen. Niiden tiedetään vaikuttavan kilpirauhashormonien tasapainoon, aiheuttavan niissä pitoisuusmuutoksia ja tyroidihormonin tuhoutumista. (Flaws *et al.* 2020, Tuomisto 2020, RCS 2022, Yuan *et al.* 2022, THL 2023b) BFRs-altistus voi aiheuttaa lisääntymisongelmia (mm. sperman määrän väheneminen) ja aikaistunutta pubertiteettia. Se voi myös aiheuttaa neurologisia käyttäytymis- ja kehityshäiriöitä (esim. autismi ja tarkaavuushäiriöt). BFRs:t voivat vaikuttaa hermoston kehitykseen ja maksan ja immunijärjestelmän toimintaan ja ne on yhdistetty mm. painonnousuun. (EFSA 2010, EFSA 2011a-d, EFSA 2012, Cruz *et al.* 2015, Rantakokko *et al.* 2016, Flaws *et al.* 2020, Feteriro *et al.* 2021, RCS 2022, Yuan *et al.* 2022, THL 2023b) Joidenkin yhdisteiden tiedetään olevan karsinogeenisia ja ne on yhdistetty tiettyihin syöpätyyppeihin (Gruber *et al.* 2020, THL 2023b).

Organofosforipalonestoaineista (Taulukko 13, Kuva 25) haitallisimpia ovat ne yhdisteet, jotka sisältävät fosforin lisäksi myös klooria (TCEP, TCPP ja TDCP), sekä aromaattiset yhdisteet (TPP ja TMPP). Klooria sisältävien organofoaforyyhdisteiden mahdolliset haittavaikutukset liittyvät niiden mahdolliseen karsinogeenisuuteen ja neurotoksisuuteen. Aromaattisista yhdisteistä TMPP on luokiteltu karsinogeeniseksi. TPP ja TDCP saattavat aiheuttaa hormonitason muutoksia ja lisääntymishäiriöitä. Myös TCEP voi aiheuttaa lisääntymishäiriöitä. TCEP:n ja TPP:n tiedetään olevan erittäin vaarallisia vesieliöstölle. (Rantakokko *et al.* 2016, Melymuk *et al.* 2020, Plichta *et al.* 2022, THL 2023b, ECHA 2023d)

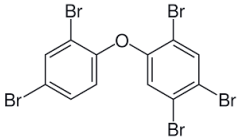
Klooratuista *n*-parafiineista (Taulukko 14, kuva 26) EFSA julkaisi v. 2020 riskiarvion. Eläinkokeissa SCCPs- ja MCCPs-yhdisteiden kohde-elimiksi osoittautuivat maksa, munuaiset ja kilpirauhanen ja LCCPs-yhdisteille maksa. Suurilla annoksilla SCCPs:lla havaittiin teratogeenisiä vaikutuksia. Sen sijaan MCCPs:lla ja LCCPs:lla ei havaittu olevan vaikutusta kehitykseen. Eläinkoetulosten perusteella klooratut *n*-parafiinit eivät olleet genotoksisia. SCCPs:lla ja LCCPs:lla havaittiin eläinkokeissa olevan vaikutusta kasvainten esiintymiseen toisin kuin MCCPs:lla. Johtopäätöksenä oli, että tutkimustietoa kloorattujen *n*-parfiinien terveysvaikutuksista ei ole olemassa riittävästi riskien arvioimiseksi. (EFSA 2020a)

Ihmiset altistuvat orgaanisille palonestoaineille ravinnon, sisäilman ja huonepölyn kautta. Pääaltistureitti bromatuille palonestoaineille on ravinto ja pienillä lapsilla merkittäviä altistuslähteitä ovat myös huonepöly ja kierrätettyä muovia sisältävät lelut. Organofosforipalonestoaineilla pääaltistuksen aiheuttaa huoneilma ja -pöly ja niiden pitoisuudet huonepölyssä on suuremmat kuin bromattujen palonestoaineiden. Niitä löytyykin erityisen paljon esim. toimistotiloista, joissa on paljon

elektroniikkaa. Suomessa altistuminen fosforoiduille palonestoaineille on selvästi suurempaa kuin bromatuille palonestoaineille. (Rantakokko 2016, RCS 2022, THL 2023b, ECHA 2023d)

BFRs-yhdisteet voivat päätyä ravintoketjun kautta ihmiseen ja niitä on löydetty ihmiskudoksista ja äidinmaidosta. BFRs-yhdisteitä on löydetty pieninä pitoisuuksina eläinperäisestä ruuasta, kuten rasvat, liha, kala, kanamunat ja maito ja maitotuotteet. EFSA on arvioinut BFRs-yhdisteillä kontaminoituneen ruuan mahdollisia terveysvaikutuksia vuosina 2010-2012 julkaistujen tutkimus-artikkeleiden perusteella ja päätyi siihen tulokseen, että terveyshaitat ovat epätodennäköisiä. Sen jälkeen tutkimustietoa on tullut lisää ja v. 2021 ESFA päivitti arvoitaan ja arvioi, että HBCDD ei EU:n alueella aiheuta huolta muille kuin joillekin rintaruokituille lapsille, joilla äidinmaitomäärät ovat suuria. (EFSA 2010, EFSA 2011a-d, EFSA 2012, EFSA 2021, RCS 2022, THL 2023b)

Suomalaisille kala on merkittävä BRFs-yhdisteiden lähde. PBDEs-aineiden yhteismäärä silakassa on noin neljäskymmenesosa PCB-aineiden yhteismäärästä. Pitoisuudet äidinmaidossa, johon rasvaliukoiset PBDEs-aineet erittyvät, ovat Pohjoismaissa jo vähenemässä. Yhdysvalloissa pitoisuudet ovat yli kymmenkertaisia ja lisääntyvät edelleen. Syyt tähän eroon eivät ole aivan selviä, mutta hengitysilman pöly näyttäisi olevan paljon tärkeämpi reitti elimistöön näiden aineiden osalta kuin se on dioksiinien ja PDB-yhdisteiden osalta. (Tuomisto 2020) Kun koko ruokavalio otetaan huomioon, niin keskimääräiseksi PBDEs-yhdisteiden saanniksi Pohjoismaissa on arvioitu 0.2–0.7 µg/kg vrk rp. Riittävän tutkimustiedon puuttumisen vuoksi PBDEs-yhdisteille ei ole voitu asettaa turvallista saantirajaa. Kuitenkaan EFSA:n mukaan altistuminen ei nykytasolla todennäköisesti aiheuta terveyshaittoja, lukuun ottamatta yhtä PBDEs-yhdistettä BDE-99 (Kuva 27, Taulukko 12), jonka pitoisuus voi joissakin tapauksissa olla suurempi. (THL 2023b)



Kuva 27. BDE-99:n rakenne (2,2',4,4',5-pentabromidifenyylieetteri, CAS 60348-60-9).

Organofosforipalonestoaineiden keskimääräiseksi päivittäiseksi saanniksi ravinnosta painokiloa kohden on arvioitu TDCP:lle 0.005-0.09 µg/kg vrk rp, TCPP:lle 0.037-0.2 µg/kg vrk rp ja TCEP:lle 0.007-0.018 µg/kg vrk rp. (Plichta *et al.* 2022) Kloorattujen *n*-parafiinien ravinnosta saatavaksi päivittäiseksi määräksi painokiloa kohden on eräässä tutkimuksessa laskettu SCCP:lle 35-420 ng/kg vrk rp ja MCCP:lle 22-840 ng/kg vrk rp, mikä ylittää 10-20 kertaisesti PBC-yhdisteiden nykyisen saannin Euroopassa. (Krätschmer *et al.* 2021) EFSA:n riskinarvioinnissa kloorattuja *n*-parafiineja havaittiin ihmisen veressä ja äidinmaidossa, minkä perusteella niitä voi joutua ravinnosta ihmisen elimistöön ja napanuoraverinäytteiden perusteella ne voivat kulkeutua sikiöön. (EFSA 2020a) Dechlorane Plus palonestoainetta on havaittu ihmisissä maailmanlaajuisesti (ECHA 2023d) ja Ghelli *et al.* 2021 ovat julkaiseet yhteenvedon Dechlorane Plus:n ja muiden sitä rakenteeltaan muistuttavien yhdisteiden (Kuva 26b,c) pitoisuuksista eri elintarvikkeissa.

Orgaanisten palonestoaineiden käytön rajoittaminen

Aiemmin palonestoaineina käytettiin pääasiassa polybromattuja difenyylieetteritä (PBDEs) ja heksabromiayklododekaania (HBCDD) (Taulukko 12 ja 15). Myös polybromattuja bifenyylejä

(PBBs) käytettiin (Taulukko 12 ja 16). Näiden palonestoaineiden käyttöä on myöhemmin rajoitettu ja osan käyttö on kielletty kokonaan niiden PBT- ja POPs-ominaisuuksien ja muiden haittavaikutusten perusteella. Kaikkien polybromattujen bifenyyliden käyttöä rajoitettiin v. 1983 sellaisissa teksteissä, jotka päätyvät ihokosketukseen. Vuonna 2003 rajoitettiin PBDEs-yhdisteisiin kuuluvien pentaBDEs ja oktaBDEs ja hieman myöhemmin decaBDEn käyttöä (Taulukko 15). Vuonna 2010 tetra- penta- heksa- ja heptaBDEs-yhdisteet (Taulukko 15) kiellettiin POPs-säädännöllä ja hieman myöhemmin myös decaBDE. Myös kaupalliset oktaBDEs tullaan käytännössä kieltämään POPs-säädännöllä rakenteellisen samankaltaisuuden perusteella. Bromattu sykloaani HBCDD ja sen päädiastereomeerit on myös kielletty POPs-säätelyllä. (ECHA 2023d) Tukholman POPs-asiakirjan seurauksena joidenkin kaikkein ympäristössä pysyvimpien ja biokertyvien BFRs-yhdisteiden valmistus on loppunut monissa maissa mm. EU:ssa. (RCS 2022)

Taulukko 15. PBDEs-yhdisteiden homologiset ryhmät, rakennekaavat, rakenneisomeerien lukumäärät ja tunnisteet (EFSA 2011b).

Lyhenne	Rakennekaava	M (g/mol)	Rakenneisomeerit lkm	Tunniste
monoBDEs	C ₁₂ H ₉ Br ₁ O	249,1	3	BDE-1 - BDE-3
diBDEs	C ₁₂ H ₈ Br ₂ O	328,0	12	BDE-4 - BDE-15
triBDEs	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	406,9	24	BDE-16 - BDE-39
tetraBDEs	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485,8	42	BDE-40 - BDE-81
pentaBDEs	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,7	46	BDE-82 - BDE-127
hexaBDEs	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,6	42	BDE-128 - BDE-169
heptaBDEs	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	722,5	24	BDE-170 - BDE-193
octaBDEs	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	801,4	12	BDE-194 - BDE-205
nonaBDEs	C ₁₂ H ₁ Br ₉ O	880,3	3	BDE-206 - BDE-208
decaBDE	C ₁₂ Br ₁₀ O	959,2	1	BDE-209

Vuonna 2011 ROHS-direktiivissä esitettiin rajoituksia polybromattujen difenyyliettereiden (PBDEs) ja polybromattujen bifenyyleiden (PBBs) käytölle sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. Samassa yhteydessä näiden BFRs-yhdisteiden yhdisteiden raja-arvoksi kierrätysmuovissa asetettiin <0.1 p-%. EU:n kiello halogenoitujen palonestoaineiden käyttökiellosta sähköisissä näytöissä ja niiden telineissä tuli voimaan v. 2021. Tämän toivotaan parantavan niiden kierrätettävyyttä. (EFSA 2021, RCS 2022).

Taulukko 16. PBBs-yhdisteiden homologiset ryhmät, rakennekaavat, rakenneisomeerien lukumäärät ja tunnisteet (EFSA 2010).

Lyhenne	Rakennekaava	M (g/mol)	Rakenneisomeerit lkm	Tunniste
monoBBs	C ₁₂ H ₉ Br ₁	233,1	3	BB-1 - BB-3
diBBs	C ₁₂ H ₈ Br ₂	312,0	12	BB-4 - BB-15
triBBs	C ₁₂ H ₇ Br ₃	390,9	24	BB-16 - BB-39
tetraBBs	C ₁₂ H ₆ Br ₄	469,8	42	BB-40 - BB-81
pentaBBs	C ₁₂ H ₅ Br ₅	548,7	46	BB-82 - BB-127
hexaBBs	C ₁₂ H ₄ Br ₆	627,6	42	BB-128 - BB-169
heptaBBs	C ₁₂ H ₃ Br ₇	706,5	24	BB-170 - BB-193
octaBBs	C ₁₂ H ₂ Br ₈	785,4	12	BB-194 - BB-205
nonaBBs	C ₁₂ H ₁ Br ₉	864,3	3	BB-206 - BB-208
decaBB	C ₁₂ Br ₁₀	943,2	1	BB-209

Kielletyt haitalliset palonestoaineet voidaan korvata muilla palonestoaineilla, mutta korvaajia ei aina ole saatavilla kaikkiin käyttökohteisiin. Niitä on korvattu muilla halogenoiduilla ja fosforia

sisältävillä palonestoaineilla. Kuitenkin myös näillä korvaavilla aineilla voi olla terveyshaittoja. Esimerkiksi korvaavina palonestoaineena käytetyt Tetrabromibisfenoli A (TBBPA) ja BTBPE (Taulukko 12, Kuva 23e,f) on ehdotettu identifioitavaksi SVHC-aineiksi karsonogeenisuuden ja mahdollisesti vPvB-ominaisuuksien vuoksi. Nykyisen tutkimustiedon perusteella myös TBPP (Taulukko 13, Kuva 25d) on todennäköisesti karsinogeeninen ja erittäin toksinen vesieliöstölle ja se on REACH-rajoitettu aine. Kloorattu organofosforipaloestoaine TCEP (Taulukko 13, Kuva 25a) on sisällytetty luvanvaraisten aineiden listalle mm. lisääntymitoksisuutensa vuoksi. TCEP korvasi aiemmin käytetyn pentaBDE, mutta sitä ei käytetä enää EU:n alueella. TCEP on korvattu TCPP:lla ja jossakin määrin TDCP:lla. (Tuomisto 2020, RSC 2022, ECHA 2023d)

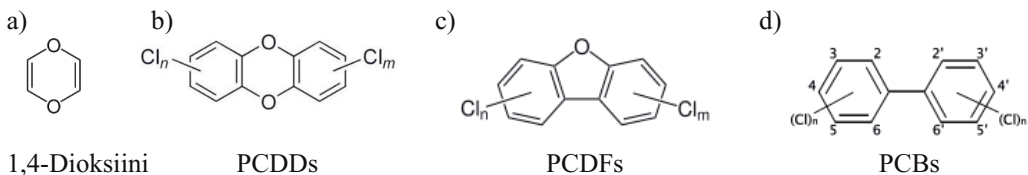
Vaikka bromatut palonestoaineet ovat olleet erityisen huomion kohteena, myös monien kloorattujen palonestoaineiden käyttöä säädelään. Klooratut *n*-parafiinit (sekä SCCPs että MCCPs, Taulukko 14) ovat SVHC-aineita, joilla on PBT- ja VPvB-ominaisuuksia. SCCPs:t listatiin Tukholman sopimuksessa POPs-yhdisteiksi v. 2012 ja ovat siis olleet kiellettyjä v. 2018 lähtien. MCCPs-yhdisteet lisätiin v. 2021 POPs-listalle. Dekloraani Plus (Kuva 25b) on SVHC-aine vPvB-ominaisuuksiensa perusteella ja sen *syn*- ja *anti*-isomeerejä on ehdotettu POPs-listalle. (ECHA 2023d)

Tähän saakka palonestoaineiden kiellot ja rajoitukset on käsitelty yhdiste kerrallaan, mikä on ollut erittäin työlästä ja aikaavievää. ECHA julkaisi 15.3.2023 palonestoaineiden sääntelystrategian, joka kattaa kaikki orgaaniset palonestoaineet. Strategia identifioi palonestoaineet, niiden potentiaaliset vaarat ja tiedon puutteet. Se välttää päällekkäisen työn ryhmittelemälä yhdisteet ja antaa yrityksille enemmän ennustettavuutta parantamalla sääntelyn läpinäkyvyyttä. Strategia identifioi aromaattiset polybromatut palonestoaineet EU:n laajuisten rajoitusten kohteeksi. Aromaattiset bromatut palonestoaineet, kuten polybromatut difenyylietterit, ovat yleisesti pysyviä ympäristössä. Monien, kuten dekabromidifenyylietteri, myös tiedetään tai epäillään olevan myrkyllisiä ja biokerääntyviä ihmisiin ja eläimiin. Rajoituksella minimoitaisiin yhdisteiden vapautumista ympäristöön ja ihmisten ja ympäristön altistuminen näille aineille. Rajoitus voisi kattaa kaikki aromaattiset bromatut palonestoaineet, jotka on varmistettu tai tulevat varmistetuiksi pysyviksi, biokerääntyviksi ja toksisiksi (PBT) tai erittäin pysyviksi ja erittäin biokertyviksi (vPvB) harmonisoidun luokittelun tai SVHC-aineeksi tunnistamisen kautta. Nämä ja muut tarvittavat tiedot yhdisteistä ja korvaavista yhdisteistä on suunniteltu saatavaksi vuoden 2024 aikana ja rajoitusten valmistelu on suunniteltu alkavaksi vuoden 2024 puolivälin tienoilla ja valmistuvan seuraavana vuonna, jolloin myös strategia tarkentuu. (ECHA 2023d)

Monista alifaattisista bromatuista ja joistakin organofosforipohjaisista palonestoaineista tarvitaan vielä enemmän tietoa, jotta voidaan päättää onko niiden rajoittaminen tarpeellista. Tämän tiedon odotetaan olevan saatavilla vuodesta 2024 eteenpäin ja ECHA edottaa tilanteen uudelleenarviointia niiden osalta v. 2025. Strategiassa ei suositella sääntelytoimia useille ei-halogenoiduille palonestoaineryhmille, kuten tietyille organofosforipohjaisille palonestoaineille, koska niistä ei tällä hetkellä ole havaittu olevan vaaraa tai vain matala vaara. Klooratuille palonestoaineille (esim. Dechlorane Plus) sääntelytoimia on jo voimassa tai käynnissä. (ECHA 2023d)

5.9. Dioksiinit

Dioksiinit on epätäsmällinen yhteisnimitys ryhmälle polykloorattuja aineita ja niihin kuuluvat polyklooratut dibentso-*p*-dioksiinit (PCDDs), polyklooratut dibentsofuraanit (PCDFs) ja eräitä ns. dioksiinin kaltaisia polykloorattuja bifenyylejä (PCBs) (Kuva 28b-d). PCDDs- (75 mahdollista johdannaista) ja PCDFs-yhdisteet (135 mahdollista johdannaista) ovat tasomaisia kolmirenkaisia yhdisteitä, joiden bentseenirenkasiin on kiinnittynyt 1–8 klooriatomia. PCBs-yhdisteillä (209 mahdollista johdannaista) kahteen toisiinsa kytkeytyneeseen bentseenirenkaaseen on kiinnittynyt 1–10 klooriatomia. Kemiallisesti ainoa oikea dioksiini on 1,4-dioksiini eli *p*-dioksiini (Kuva 28a). Se on yksinkertainen, orgaaninen yhdiste ja helposti syttyvä neste, jolla ei ole PCDDs:ien ominaisuuksia eikä toksisuutta. (Tuomisto *et al.* 2011, THL 2023d)



Kuva 28. a) 1,4-Dioksiini ja b)-d) dioksiinit.

Dioksiinien ominaisuudet ja käyttö

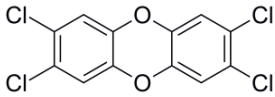
Dioksiinit ovat kemiallisesti erittäin pysyviä, huonosti veteen liukenevia ja hitaasti hajoavia. Ne ovat öljymäisiä, rasvaliukoisia, eristäviä ja huonosti syttyviä nesteitä. Niitä esiintyy palonsuoja-aineita sisältävien muovituotteiden valmistuksessa ja kun palonestoaineita sisältäviä muoveja poltetaan tai kuumennetaan kierrätysprosesseissa sulatettaessa uusiksi tuotteiksi. (Tuomisto *et al.* 2011, Flaws *et al.* 2020, THL 2023d)

PCDDs- ja PCDFs-yhdisteitä ei ole koskaan valmistettu tarkoituksella, vaan niitä on syntynyt tahattomasti teollisuusprosessien (klooraus) ja palamisprosessien sivutuotteina. Aiemmin niiden suurimpia lähteitä ovat olleet esimerkiksi jätteenpoltto, metalliteollisuus, paperin ja sellun tuotanto sekä sinistymisen estoon käytettyjen kloorifenolien valmistus ja käyttö sahoilla. (Tuomisto *et al.* 2011, Flaws *et al.* 2020, THL 2023d)

PCBs-yhdisteitä on valmistettu teollisesti vuodesta 1929 lähtien eri maissa (esim. USA: Aroclor, Saksa: Clopen, Japani: Kanechlor). Kaupalliset PCBs-valmisteet ovat seoksia, joiden kloorausaste on 30-60 paino-%. Ne sisältävät epäpuhtautena pieniä määriä PCDDs- ja erityisesti PCDFs-yhdisteitä, joista jotkut ovat huomattavasti myrkyllisempiä kuin itse pääkemikaalit. PCBs-yhdisteitä on aiemmin käytetty lämmönsiirtonesteinä ja sähköeristeinä esimerkiksi muuntajissa ja kondensaattoreissa sekä elastisissa saumaus- ja tiivisteaineissa, mutta niiden käyttö Suomessa on nykyään kielletty. (Tuomisto *et al.* 2011, THL 2023d)

Dioksiinit ympäristössä

Dioksiinit ovat kaikkialla esiintyviä ympäristösaasteita ja äärimmäisen pysyviä, sillä ne ovat erittäin kestäviä sekä kemiallista että mikrobiologista hajoamista vastaan. Ne sitoutuvat maaperään ja rasvaliukoisina ne bioakkuluoituvat rasvakudokseen ja kertyvät ravintoketjussa ylöspäin siirryttäessä suuremmiksi pitoisuuksiksi. Jotkut niistä (esim. TCDD, kuva 29) ovat kaikkein myrkyllisimpiä tunnettuja synteettisiä yhdisteitä. Nämä ominaisuudet lisäävät niiden mahdollista haittaa ihmisille ja eläimille. (Tuomisto *et al.* 2011, Flaws *et al.* 2020, THL 2023d)



Kuva 29. TCDD:n (2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiini) rakenne.

Ympäristön dioksiinipitoisuudet olivat suurimmillaan 1960-luvun lopulla, mutta ovat laskeneet valmistuksen ja käytön rajoitusten seurauksena sekä sedimentissä että eliöissä. Myös teollisuuslaitosten savukaasujen puhdistuksen kehittyminen on vaikuttanut pitoisuuksiin, sillä polttoprosesseista ilmaan ja sitä kautta ympäristöön tapahtuva leviäminen on havaittu dioksiinien merkittäväksi kulkeutumisreitiksi. Dioksiinit ovat ilmassa kaukokulkeutuvia yhdisteitä ja niitä on havaittu myös arktisten alueiden eliöstöissä. (Tuomisto *et al.* 2011, THL 2023d) Dioksiinikontaminaatioita on dokumentoitu paikallisista ruokaketjuista yhteisöissä, jonne elektroniikkajätettä on kuljetettu hävitettäväksi ja poltettavaksi. Pistekuormituslähteitä ovat kaatopaikat, jonne muovijäte kerääntyy, ja polttolaitokset, joissa muovijätettä käytetään polttoaineena. (Flaws *et al.* 2020)

Dioksiinien terveysvaikutukset

Dioksiinit ovat maailman myrkyllisimpiä aineita ja dioksiinialtistukselle ei ole olemassa turvallista raja-arvoa. (Flaws *et al.* 2020) Rasvaliukoisina ja kemiallisesti hyvin pysyvinä yhdisteinä ne kertyvät elimistöön iän myötä. Dioksiiniyhdisteiden puoliintumisaikat vaihtelevat, mutta keskimääräinen puoliintumisaika on 5–10 vuotta. Ne eivät erity virtsaan, eikä elimistö pysty metaboloimaan niitä tehokkaasti. Jatkuva altistuminen esim. kontaminoituneelle ruoalle saattaa pitkällä aikavälillä johtaa suureen elimistön dioksiinikuormaan. (Tuomisto *et al.* 2011, Flaws *et al.* 2020, THL 2023d)

Ihmisen altistuminen suurille dioksiinipitoisuuksille (esim. kemikaalionnettomuus) on yhdistetty monenlaisiin terveysvaikutuksiin. Näitä ovat vaikutukset aivojen kehitykseen, hormonitoiminnan häiritseminen, immuunusysteemin häiritseminen ja vauroittaminen, lisääntymistoksisuus ja todennäköinen syöpävaarallisuus. Dioksiinialtistukseen on yhdistetty myös mielialan vaihtelu, kognitiivisen suorituskyvyn aleneminen, diabetes, valkosoluuutokset, hammasvauriot, endometriosisi, syntyvien lasten sukupuolijakauman naisvoittoisuus. (Tuomisto *et al.* 2011, Flaws *et al.* 2020, THL 2023d)

Kaikilla dioksiineilla on samanlaisia terveysvaikutuksia, jotka tosin voivat olla voimakkuudeltaan hyvin erilaisia. Erityisen myrkyllisiä on PCDDs:ien 75:stä mahdollisesta johdoksesta 7 kpl ja PCDFs:ien 135:stä johdoksesta 10 kpl (7+10=17) sekä PCBs-yhdisteiden 209:stä johdoksesta 12 kpl (Taulukko 17). Yleensä puhuttaessa dioksiineista, puhutaan näiden 17+12 yhdisteen summasta. Yhdisteiden pitoisuuksia ei voida suoraan laskea yhteen, vaan yksittäisten yhdisteiden pitoisuudet

vakioidaan kansainvälisesti hyväksytyillä **TEF**-vertailukertoimilla (*Toxic Equivalency Factor*). Tällöin erilaisten seosten terveyshaitat ovat keskenään vertailukelpoisia ja yhdisteiden pitoisuuksille voidaan asettaa yleispäteviä raja-arvoja. TEF-kertoimien laskeminen tapahtuu seuraavasti: myrkyllisimmän dioksiinin TCDD:n (Kuva 28) TEF-kertoimeksi on asetettu 1 ja muita yhdisteitä verrataan siihen (Taulukko 17). Summapitoisuus ilmoitetaan usein yhtenä lukuna, joka saadaan kertomalla ensin kunkin yksittäisen yhdisteen pitoisuus sitä vastaavalla TEF-kertoimella ja laskemalla näin saadut vakioidut pitoisuudet yhteen. Näin laskettua summaa kutsutaan **TEQ**- eli toksisuusekvivalenttiummaksi. (THL 2023d)

Taulukko 17. Myrkyllisimmät dioksiinit ja niiden WHO:n v. 2005 vahvistamat TEF.kertoimet (THL 2023d).

Ryhmä	Yhdiste	Rakennekaava	M (g/mol)	CAS	TEF	
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	322,0	1746-01-6	1	
	1,2,3,7,8-PeCDD	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	356,4	40321-76-4	1	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	390,9	39227-28-6	0,1	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	390,9	57653-85-7	0,1	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	390,9	19408-74-3	0,1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	425,3	35822-46-9	0,01	
	OCDD	C ₁₂ Cl ₈ O	459,8	3268-87-9	0,0003	
	PCDFs	2,3,7,8-TCDF	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	306,0	51207-31-9	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF		C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	340,4	57117-41-6	0,03	
2,3,4,7,8-PeCDF		C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	340,4	57117-31-4	0,3	
1,2,3,4,7,8-HxCDF		C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	374,9	70648-26-9	0,1	
1,2,3,6,7,8-HxCDF		C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	374,9	57117-44-9	0,1	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	374,9	72918-21-9	0,1	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	374,9	60851-34-5	0,1	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		C ₁₂ HCl ₇ O	409,3	67562-39-4	0,01	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		C ₁₂ HCl ₇ O	409,3	55673-89-7	0,01	
OCDF		C ₁₂ Cl ₈ O	443,7	39001-02-0	0,0003	
PCBs		PCB 77	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	292,0	32598-13-3	0,0001
		PCB 81	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	292,0	70362-50-4	0,0003
	PCB 126	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	57465-28-8	0,1	
	PCB 169	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	32774-16-6	0,03	
	PCB 105	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	32598-14-4	0,00003	
	PCB 114	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	74472-37-0	0,00003	
	PCB 118	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	31508-00-6	0,00003	
	PCB 123	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	65510-44-3	0,00003	
	PCB 156	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	38380-08-4	0,00003	
	PCB 157	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	69782-90-7	0,00003	
	PCB 167	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	52663-72-6	0,00003	
	PCB 189	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395,3	39635-31-9	0,00003	

Dioksiinialtistus voi tapahtua suun, ihon tai hengityselinten kautta. Ihmiset altistuvat dioksiineille pääasiassa eläinperäisen ruuan kautta: maitotuotteet, liha, kananmunat ja erityisesti kala. Suomessa merkittävin lähde on Itämerestä pyydytyt rasvaiset kalalajit kuten silakka ja lohi. Sen sijaan liha- ja maitotuotteet sekä kananmunat ovat niin puhtaita, että niiden osuus altistuksesta on melko pieni. (Tuomisto *et al.* 2011, THL 2023d)

EU on asettanut (1881/2006/EY, Taulukko 7) enimmäispitoisuudet dioksiineille kalassa ja kalatuotteissa tuorepainoa kohti: PCCDs- ja PCDFs-yhdisteet 3,5 pg TEQ/g ja PCBs-yhdisteet mukaan lukien summa 6,5 pg TEQ/g sekä indikaattori-PCBs-yhdisteille (PCB-28, 52, 101, 138, 153 ja 180

summa) 75 ng/g ja sisävesillä 125 ng/g. Suomalaisen aikuisten PCCDs- ja PCDFs-yhdisteiden keskimääräinen saanti on ollut noin 54 pg/vrk 2000-luvun alussa ja summa PCBs:n kanssa 114 pg/vrk ja on nykyään huomattavasti pienempää. (THL 2023d)

EFSA:n arvion mukaan ihminen voi altistua dioksiineille painokiloa kohden 2 pg/viikko rp koko elämänsä ajan ilman merkittäviä terveysriskejä, mikä vastaa 70-kiloiselle ihmiselle 20 pg/vrk. Osalla suomalaisista aikuisista (runsaasti kalaa syövät) tämä raja saattaa ylittyä. Rajan ylittäminen ei tarkoita sitä, että haittaa välttämättä syntyy, vaan että sen mahdollisuus suurenee. (EFSA 2018, THL 2023d)

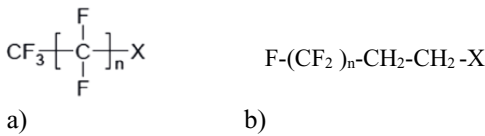
Dioksiineja löytyy äidinmaidosta, jonka kautta vauvat voivat altistua niille. Äidinmaidon dioksiinipitoisuuksien seuraaminen on tärkeää, sillä pieni vauva altistuu kokoonsa nähden myrkyille selkeästi enemmän, jopa kaksikymmentäkertaisesti aikuiseen verrattuna. EFSA määritteli riskinarvionissa äidinmaidon raja-arvoksi (PCCDs- + PCDFs) 5.9 pg/g rasvaa. Äidinmaidon dioksiinipitoisuudet ovat vuosien myötä laskeneet päästöjen vähenemisen myötä ja v. 2010 jo 90 % suomalaisista ensisynnyttäjäistä alitti tämän arvon. Osasyynä muutokseen voi olla ruokavalionmuutoksillakin, sillä Itämeren kalaa syödään nykyään vähemmän. (THL 2023d) Pienille lapsille kierrätetystä muovista valmistetut lelut saattavat olla altistuslähteitä, jos kierrätysmuoviin on päätyntä elektroniikkamuovia. (Flaws *et al.* 2020)

PCBs-yhdisteiden rajoittaminen

Useimmat maat ovat sitoutuneet lopettamaan PCBs-yhdisteiden tuotannon ja käytön v. 2001 Tukholman sopimuksella. Kuitenkin sähkölaitteissa, muovituotteissa, rakennuksissa (esim. muovimatot, saumausaineet) sekä ympäristössä on edelleen runsaasti näitä yhdisteitä. Nykyään PCB-yhdisteitä sisältävien sähkölaitteiden valmistus ja maahantuonti on kiellettyä sekä Suomessa että useissa muissa maissa. (THL 2023d)

5.10. PFAS-yhdisteet

PFAS-yhdisteet eli per- ja polyfluoratut alkylyyhdisteet ovat orgaanisia yhdisteitä, joiden hiilivetyketjun vedyt on korvattu joko kokonaan (perfluoratut) tai osittain (polyfluoratut) fluorilla. PFAS-yhdisteet ovat suuri syntetttisten kemikaalien joukko, joita ECHA:n sivuilla on listattu noin 10 000. (ECHA 2023b) PFAS-yhdisteet koostuvat eripituisesta (tyypillisesti C4-C16) hydrofobisesta alkylyketjusta ja hydrofiilisestä pääteryhmästä X (Kuva 30). Telomeeri-PFAS-yhdisteiksi kutsutaan niitä osittain (poly)fluorattuja PFAS-yhdisteitä, jotka sisältävät -CH₂-CH₂- -ryhmän hydrofiilisen pääteryhmän ja hydrofobisen fluoratun hiilivetyketjun välissä (Kuva 30b). Hydrofiilinen pääteryhmä voi olla neutraali tai joko positiivisesti tai negatiivisesti varautunut (Taulukko 18). Neutraaleihin PFAS-yhdisteisiin kuuluvat fluoritelomeerialkoholit (FTOH) ja perfluorialkyylisulfonamidit (FASA). Anionisia PFAS-yhdisteitä ovat perfluorialkyylisulfonihapot (PFSA) ja -sulfonihapot (PFSA). Kationisissa PFAS-yhdisteissä fluorattu hydrofobinen osa on liittynyt esim. kvaternääriseen ammoniumryhmään. (Reinikainen *et al.* 2019, EFSA 2020b, Brunn *et al.* 2023)



Kuva 30. a) Perfluoraturun PFAS:n rakenne, b) polyfluoraturun telomeeri-PFAS:n rakenne. (EFSA 2020b)

Taulukko 18. PFAS-yhdisteiden ja -yhdisteryhmien lyhenteitä (Mehtonen *et al.* 2016)

Lyhenne	Yhdisteryhmä	Pääteryhmän tyyppi
PFAS	Per- ja polyfluoraturut alkyylilyhdisteet, joissa kaikki hiileen siteutuneet vedyt on korvattu fluorilla (perfluoriaalkyyliyhdisteet) tai sellaiset osittain (poly-)fluoraturut yhdisteet, jotka sisältävät vähintään yhden perfluoraturun hiilen.	
PFAA	Perfluoriaalkyylihapot. Ryhmään kuuluu perfluorikarboksylihapot (PFCA) ja perfluorisulfonihapot (PFSA) sekä perfluorisulfiinihapot, perfluorifosonihapot ja perfluorifosfiinihapot.	
PFCA	Perfluoriaalkyylikarboksylihapot, esim. perfluoriooktaanihappo (PFOA).	anioninen
PFSA	Perfluoriaalkyyli-sulfonihapot, esim. perfluoriooktaanisulfonihappo (PFOS), perfluoriheksaanisulfonihappo (PFHxS).	anioninen
FTOH	Fluoritelomeerialkoholit. Helposti haihtuvia PFAS-yhdisteitä, jotka hajoavat muodostaen PFCA-yhdisteitä.	neutraali
FASA	Perfluoriaalkyyli-sulfonamidit. PFAS-yhdisteitä, jotka muodostavat hajotessaan PFSA-yhdisteitä.	neutraali

PFAS-yhdisteiden ominaisuudet ja käyttö

PFAS-yhdisteiden joukko on laaja ja niillä on myös laaja erilaisten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien kirjo. Ne voivat olla kaasuja, nesteitä tai kiinteitä polymeerejä, joilla on korkea molekyylipaino. Alkyyliliiketun pituus ja rakenne (suoraketjuinen/haaroittunut) sekä funktionaaliset pääteryhmät määrittävät pitkälti yhdisteen ominaisuudet. Osittain fluoratuilla yhdisteillä fluoriatomien paikka ja lukumäärä ovat niiden ominaisuuksien kannalta tärkeitä. Kaikki PFAS-yhdisteet sisältävät hiili-fluorisisidoksen, joka on kestävimpiä kemiallisia sidoksia orgaanisessa kemiassa. Sen vuoksi useimmat PFAS-yhdisteet hajoavat erittäin hitaasti niin käytössä kuin ympäristössä. (ECHA 2023b) PFAS-yhdisteet ovat luonteeltaan amfifilisiä, koska niiden molekyyliässä on sekä hydrofiilinen (veteen liukeneva) että hydrofobinen (polaarittomiin liuottimiin, kuten rasvaan, liukeneva) pää, mikä tekee niistä hyviä pinta-aktiivisia aineita. PFAS-yhdisteet ovat kemiallisesti ja fysikaalisesti hyvin kestäviä, hylkivät likaa, vettä ja rasvaa. Niillä on kyky muodostaa pysyviä vaahtoja. (EFSA 2020b, ECHA 2023b, Brunn *et al.* 2023)

Perfluoraturuja kemikaaleja käytetään fluoropolymeerimuovien valmistukseen, pinta-aktiivisina lisäaineina ja palonestoaineina (Flaws *et al.* 2020). Suurta joukkoa PFAS-yhdisteitä on käytetty niiden ainutlaatuisten ominaisuuksien vuoksi lukuisissa teollisissa sovelluksissa (mm. metsä-, metalli-, elektroniikka-, lento-, avaruus-, auto-, puolustus-, rakennus-, lääke- kaivos- ja öljynporausteollisuus) ja kulutustuotteissa (goretex, urheilu- ja sisustustekstiilit, nahka, suksivoiteet, lattiovahat, kosmetiikka, hyönteismyrkyt, paistinpannut ym.). PFAS-yhdisteitä käytetään myös voiteluaineissa ja maaleissa sekä sammutusvaahdoissa varsinkin lentokentillä ja paloharjoitusalueilla.

Rasvaa hylkivien ominaisuuksiensa vuoksi PFAS-yhdisteitä on käytetty elintarvikkeiden pakkauskemikaaleissa. (EEA 2019, Flaws *et al.* 2020, EFSA 2020b, Uhl *et al.* 2020, ECHA 2023b, Goodrich *et al.* 2023, Brunn *et al.* 2023)

PFAS-yhdisteet ympäristössä

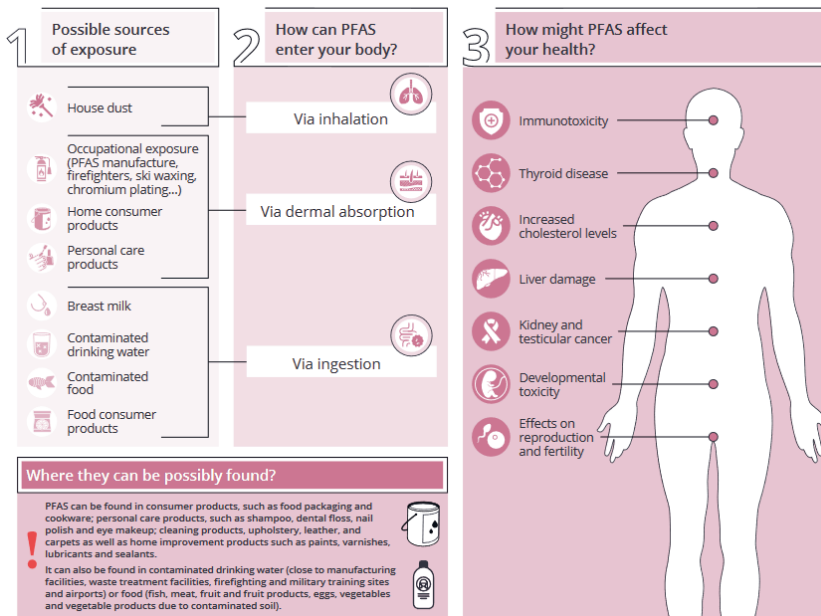
Suurin osa PFAS-yhdisteistä on pysyviä ympäristössä ja joidenkin (esim. PFCA- ja PFSA-yhdisteet) tiedetään olevan äärimmäisen pysyviä (EFSA 2020) ja niitä kutsutaakin ”ikuisiksi kemikaaleiksi” (The Forever Pollution Project, 2023, Brunn *et al.* 2023). Lisäksi monet helpommin hajoavat PFAS-yhdisteet hajoavat pysyviksi PFAS-yhdisteiksi eli toimivat niiden prekursoreina. Esimerkiksi polyfluorialkaalifosfaati-esterit (PAP), FTOH-yhdisteet, N-etyyliperfluorisulfonamido-alkoholit (EtFASE) ja N-Etyyli-FASA-yhdisteet (EtFASA) hajoavat eittäin pysyviksi PFAS-yhdisteiksi, kuten esim. PFCA- ja PFSA-yhdisteiksi. (EFSA 2020b, Uhl *et al.* 2020, Brunn *et al.* 2023)

PFAS-yhdisteet ovat laajan käytön vuoksi levinneet maailmanlaajuisesti kaikkialle ympäristöön ja kertyneet eliöihin. Yhdisteet voivat joutua ympäristöön niitä sisältävien tuotteiden valmistuksen, varastoinnin, käytön ja hävittämisen aikana ja kulkeutua kauas päästölähteestään, sillä PFAS-yhdisteiden mobiliteetti eli kulkeutuvuus on suuri. (EFSA 2020b, EEA 2022, ECHA 2023b) PFAS-yhdisteitä on löydetty sade-, pohja- ja juomavedestä sekä maaperästä kaikkialta (Cousins *et al.* 2022) ja varsinkin teollisuuslaitosten, lentokenttien, sotilastutkikohtien ja jätevedenpuhdistamoiden läheisyydestä. (Gebbinck *et al.* 2020, Peters *et al.* 2022) Jätevedenpuhdistamot ovat PFAS-yhdisteiden kannalta riskikohteita, koska niiden nykyisiä poistomenetelmiä ei ole suunniteltu poistamaan PFAS-yhdisteitä jätevedestä. PFAS-yhdisteitä on löydetty suuria määriä myös jätevesilietteestä ja kaatopaikkojen suotovesistä, joten yhdyskuntavedet ja kaatopaikkajäte ovat merkittäviä päästölähteitä. (Flaws *et al.* 2020, EEA 2022, ECHA 2023b, Brunn *et al.* 2023) Saastuneiden kohteiden (pohja- ja pintavesi, maaperä) puhdistus on teknisesti vaikeaa ja kallista (ECHA 2023b).

Luonnonvesien, jätevesien ja maaperän lisäksi PFAS-yhdisteitä on löydetty tutkimuksissa toistuvasti kasveista, linnuista, kaloista ja nisäkkäistä ja yleisimmät löydetyistä PFAS-yhdisteistä ovat PFOS ja PFOA. PFAS-yhdisteet rikastuvat ravintoketjussa ja joidenkin yhdisteiden on havaittu kertyvän kasveihin, eläimiin ja ihmisiin ja aiheuttavan toksisia vaikutuksia. (Uhl *et al.* 2020, EEA 2022, ECHA 2023b, Brunn *et al.* 2023)

PFAS-yhdisteiden vaikutus ihmisten terveyteen

Ihmisillä PFAS-yhdisteet kertyvät elimistössä veren proteiineihin, munuaisiin ja maksaan ja niiden puoliintumisaikaksi on arvioitu 25 vuotta. Yhdisteiden kertyminen elimistöön johtuu siitä, että ne eivät helposti erity virtsan tai ulosteiden mukana. Kaikkia PFAS-yhdisteiden terveysvaikutuksia ei vielä täysin tunneta. (ECHA 2023b) PFAS-yhdisteet ovat metaboliaa häiritseviä kemikaaleja, jotka vaikuttavat immuunisysteemiin, maksaan ja kilpirauhasen toimintaan. PFAS-yhdisteet on yhdistetty mm. kohonneeseen kolesteroliin ja tulehdusalttiuteen (Kuva 31). Useat PFAS-yhdisteet voivat aiheuttaa syöpää ihmisille: niiden on havaittu nostavan rintasyövän riskiä ja ne on liitetty munuais-, kives-, eturauhas- ja munasarjasyöpiin ja non-Hodgkingin lymfoomiin. (EEA 2019, Flaws *et al.* 2020, HBM4EU 2022, ECHA 2023b, Goodrich *et al.* 2023, Brunn *et al.* 2023) Jotkin PFAS-yhdisteet ovat lisääntymistoksisia ja voivat vahingoittaa sikiön kehitystä. Lasten heikentyneen immuunivasteen ja rokotusvasteen lisäksi PFAS-Altistus saattaa vaikuttaa myös alhaiseen syntymäpainoon ja muuttaa pubertiteetin alkamista. (EEA 2019, Uhl *et al.* 2020, ECHA 2023b, Goodrich *et al.* 2023).



Kuva 31. PFAS-yhdisteiden altistuslähteet ja -reitit sekä mahdolliset vaikutukset terveyteen (HBM4EU 2022)

Useimmat ihmiset altistuvat päivittäin PFAS-yhdisteille kotona, työpaikalla ja ympäristössä pääasiassa juomaveden ja ravinnon kautta, mutta myös kulutustuotteiden, huonepölyn ja hengitysilman kautta. (Flaws *et al.* 2020, Uhl *et al.* 2020, HBM4EU 2022, ECHA 2023b, Brunn *et al.* 2023) Ihmisten kannalta merkittävimmät lähteet näistä ovat juomavesi ja ravinto. Juomaveden PFSA-yhdisteiden kokonaismäärälle on EU:ssa asetettu raja-arvoksi 0,5 µg/l EU:n Juomavesidirektiivissä (2020/2184/EU, taulukko 7), joka astui voimaan 12.1.2021 (ECHA 2023b).

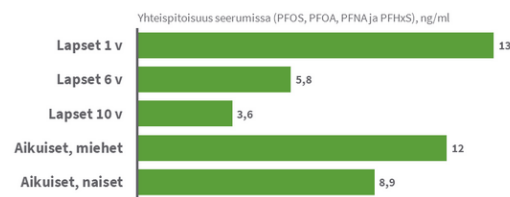
Tietyille elintarvikkeille on asetettu raja-arvot suurimmille sallituille PFAS-yhdisteiden pitoisuuksille EU:n muutosasetuksessa (2022/2388/EU, taulukko 7), joka astui voimaan 1.1.2023. Raja-arvot on asetettu kananmunille, kalalle, äyriäisille ja simpukoille, sekä tuotanto- ja riistaeläinten lihalle ja sisäelimille (Taulukko 19). Raja-arvon ylittyessä elintarvikkeet eivät saa olla markkinoilla, eikä niitä saa käyttää elintarvikkeiden ainesosina. (ECHA 2023b).

Taulukko 19. Elintarvikkeiden PFAS-yhdisteiden raja-arvoja (EU:n muutosasetus 2022/2388/EU).

Elintarvike	Enimmäismäärät µg/kg tuorepainoa				
	PFOS	PFAO	PFNA	PFHxS	Summa
Munat	1,0	0,30	0,70	0,30	1,7
Kalanliha (poislukien erikseen mainitut kalalajit)	2,0	0,20	0,50	0,20	2,0
Kalanliha (esim. hauki, made, muikku, silakka)	7,0	1,0	2,5	0,20	8,0
Kalanliha (esim. ahven, särki, kuha, lahna, siika)	35	8,0	8,0	1,5	45
Äyriäset ja simpukat	3,0	0,70	1,0	1,5	5,0
Naudan, sian ja siipikarjan liha	0,30	0,80	0,20	0,20	1,3
Lampaan liha	1,0	0,20	0,20	0,20	1,6
Muut syötävät osat (nauta, lammas, sika, siipikarja)	6,0	0,70	0,40	0,50	8,0
Riistaeläimen liha (ei karhu)	5,0	3,5	1,5	0,60	9,0
Muut syötävät osat (riistaeläin, ei karhu)	50	25	45	3,0	50

Suomessa PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia on säännöllisesti tutkittu Itämeren kaloista ja järvikaloista, ja pitoisuudet ovat olleet pääosin selvästi alle raja-arvojen. (Valtioneuvosto 2023) Kotimainen kala sisältää keskimäärin 1,2–3,3 ng/g PFAS-yhdisteitä. Jos esimerkiksi 70-kiloinen ihminen syö viikossa 150 g kotimaista kalaa, altistuu hän PFAS-yhdisteille tätä kautta 2,6–7,1 ng painokiloa kohti viikossa. (THL 2023) EFSA:n mukaan ihminen voi altistua PFAS-yhdisteille (neljän summa) 4,4 ng painokiloa kohti viikossa koko elämänsä ajan ilman merkittäviä terveysriskejä. EFSA:n arvion mukaan osalla eurooppalaisista PFAS-yhdisteiden saanti ylittää tämän siedettävän viikkosaannin rajan. (EFSA 2020b)

Lähes kaikkien ihmisten verestä on tutkimuksissa löytynyt PFAS-yhdisteitä (Goodrich *et al.* 2023) THL on mitannut PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia seerumista suomalaisilla lapsilla ja aikuisilla (Kuva 32). Pitoisuudet olivat kaikilla alle kohonneen riskin rajan (17,5 ng/ml), joten tästä pääteltiin, että PFAS-yhdisteet eivät todennäköisesti aiheuta merkittävää terveyshaittaa. (THL 2023c). Kohonneen riskin raja määriteltiin siten, että PFSA-yhdisteiden vaste kasvatti 10 %:ia 1-vuotiaan lapsen heikentyneen immuunivasteen riskiä (EFSA 2020b).



thl

Lähde: THL (CEEP- ja Finisiditutkimukset), 2021

Kuva 32. PFAS-yhdisteiden pitoisuus suomalaisten seerumissa (THL 2023c).

PFAS-yhdisteitä voi päätyä elintarvikkeisiin maaperästä, vedestä, eläinten rehusta ja elintarvikkeiden valmistukseen sekä kuljetukseen käytetyistä laitteistoista ja pakkausmateriaaleista. EU:ssa on keskusteltu raja-arvojen asettamisesta myös eläinten rehulle ja tällä hetkellä kerätään rehujen PFAS-pitoisuustietoja. Elintarvikkeiden raaka-aineiden sisältämien PFAS-yhdisteiden lisäksi niitä kulkeutuu ruokaan ruokakääreistä ja keittoastioista. (Flaws *et al.* 2020, ECHA 2023b)

PFAS-yhdisteiden käytön rajoittaminen

PFSA-yhdisteiden laajasta käytöstä, yhdisteiden pysyvyydestä ja äärimmäisen hitaasta hajoamisesta ympäristössä on seurauksena se, että ne kertyvät ympäristöön, eliöihin, juomaveteen ja ravintoon. Tästä taas on seurauksena se, että niin kauan kuin PFSA-yhdisteitä joutuu ympäristöön, niin ihmiset ja muut lajit altistuvat yhä suuremmille PFAS-pitoisuuksille. Vaikka PFAS-päästöt loppuisivat kokonaan tänään, niin PFAS-yhdisteet ovat läsnä ympäristössä ja ihmisissä monien sukupolvien ajan. Monien PFAS-yhdisteiden on havaittu olevan myrkyllisiä hyvin alhaisilla altistustasoilla. (EFSA 2020b, ECHA 2023b, Brunn *et al.* 2023)

PFAS-yhdisteiden käyttöä on sittemmin rajoitettu laajasti (Taulukko 20). (Valtioneuvosto 2023) Käyttörajoitusten tultua voimaan valmistajat ovat korvanneet rajoitettuja PFAS-yhdisteitä toisilla turvallisemmiksi ajatelluilla PFAS-yhdisteillä tai fluorittomilla yhdisteillä. Myöhemmin on havaittu, että myös näillä korvaavilla kemikaaleilla on haitallisia vaikutuksia ympäristölle ja eliöille. (ECHA

2023b, THL 2023) Esimerkiksi PFOS-yhdisteitä korvaamaan on käytetty perfluoributaanisulfonihappoa (PFBS) ja lyhytketjuista 2,3,3,3-tetrafluori-2-(heptafluoripropoksi)propionihappoa (HFPO-DA), jonka ammo-niumsuola tunnetaan kaupanimellä GenX (Gebbink *et al.* 2020, ECHA 2023b). Nämä yhdisteet ovat päätyneet SVHC-ehdokaslistalle (Taulukko 20) johtuen niiden pysyvyydestä, mobiliteetista ja toksisuudesta. Ne ovat karsinogeenisia, mutageenisia ja lisääntymistoksisia sekä PBT/vPvB- kemikaaleja. (ECHA 2023b)

Taulukko 20. PFAS-yhdisteiden käytön rajoittaminen (EU ja koko maailma) (ECHA 2023b).

Yhdiste(ryhmä)	Asetus
PFOS ja sen johdannaiset	Tukholman sopimus 2009, POPs-asetus yli 10 vuotta
PFOSF*	Tukholman sopimus 2009
PFAO ja sen suolat ja kaltaiset yhdisteet	Tukholman sopimus 2019, POPs-asetus 4.7.2020, CLP-asetus: harmonisoitu, SVHC-kandidaattilistalla
PFHxS ja sen suolat ja kaltaiset yhdisteet	REACH-asetus 2020, Tukholman sopimus 2022, SVHC-kandidaattilistalla
C9-21 PFCA-yhdisteet ja niiden suolat ja prekursorit	SVHC-kandidaattilistalla, harkitaan sisällytettäväksi Tukholman sopimukseen, käyttöä rajoitetaan EU:ssa REACH-asetuksella helmikuusta 2023 lähtien
PFHpA ja sen suolat	CLP-asetus, lisätty SVHC-kandidaattilistalle 17.1.2023
PFHxA ja sen suolat ja kaltaiset yhdisteet	Harkitaan REACH-asetukseen, ehdotus annettu joulukuussa 2021
HFPO-DA ja sen suolat ja asyylialidit	Lisätty SVHC-kandidaattilistalle kesäkuu 2019
PFBS ja sen suolat	Lisätty SVHC-kandidaattilistalle tammikuu 2020
APFO	CLP-asetus: harmonisoitu
PFNA ja sen natrium- ja ammoniumsuolat	CLP-asetus: harmonisoitu
PFDA ja sen natrium- ja ammoniumsuolat	CLP-asetus: harmonisoitu
6:2 FTOH	CLP-harkinnassa

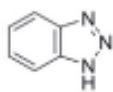
*PFOSF Perfluorioktaanisulfonyylifluoridi

Useiden EU-maiden epävirallinen koordinaatioryhmä, ECHA ja Euroopan komissio ovat vuodesta 2014 saakka seuloneet ECHA:n rekisteröintitietokannan PFAS-dataa ja koordinoineet ryhmien lainsäädäntötyötä. Koska ECHA:n tietokannassa on paljon PFAS-yhdisteitä (n. 10 000), on osoittautunut, että yhdiste tai PFAS-alaryhmä kerrallaan tapahtuva arviointi-, riskienhallinta- ja lainsäädäntötyö vie liian kauan aikaa. Tämän vuoksi onkin päädytty holistisempaan lähestymistapaan. Tammikuun alussa 2023 useat maat esittivät, että Euroopan unioni kieltäisi PFAS-yhdisteiden käytön vaiheittain koko EU:n alueella ja sallisi niiden käytön vain, jos niitä todistettavasti ei voida korvata muilla kemikaaleilla ja ne ovat yhteiskunnan kannalta välttämättömiä. Helmikuussa 2023 ECHA julkaisi ehdotuksen (ECHA/NR/23/04) koskien kaikkien PFAS-yhdisteiden rajoittamisesta. Maaliskuussa 2023 ECHAN tieteellinen komitea aloitti ehdotuksen arvioimisen ihmisille aiheutuvan terveystariskin, ympäristöriskin ja yhteiskunnallisten vaikutusten kannalta. (ECHA 2023b) Ehdotus (ECHA/NR/23/04) löytyy nettiositteesta: <https://echa.europa.eu/fi/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>.

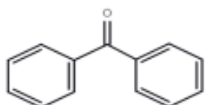
5.11. UV-stabilisaattorit

Bentsotriatsolit (BTRs) ja bentsofenonit (BPs) ovat yleisimmin käytettyjä UV-stabilisaattoreita. Bentsotriatsoli (BTZ) on bisyklinen heterosyklinen yhdiste, jossa bentseenirenkaaseen on liittyneenä kolme typpiatomia muodostaen 5-renkaan (Kuva 33a). Bentsotriatsolit (Taulukko 21) ovat BTZ:n johdannaisia, joissa triatsolirenkaan 2-typpeen on liittyneenä jokin orgaaninen substituentti (Kuva 34). Joissakin stabilisaattoreissa myös bentseenirenkaassa on substituentti, esim. UV-326:ssa ja UV-327:ssa kloori. (Aloitaibi *et al.* 2015, Sakuragi *et al.* 2021) Bisfenonimolekyylit (BP) (Kuva 33b) koostuu kahdesta fenyyliryhmästä, joita yhdistää karbonyyliryhmä eli Ph_2CO . Bisfenonit (Taulukko 22) ovat BP:n johdannaisia, joissa fenyyliryhmiin on liittynyt erilaisia substituentteja (Kuva 35). Bisfenonit ovat siis aromaattisia ketoneja. (Gavrila *et al.* 2023)

a) BTZ



b) BP



Kuva 33. a) Bentsotriatsoli BTZ, b) bentsofenoni BP.

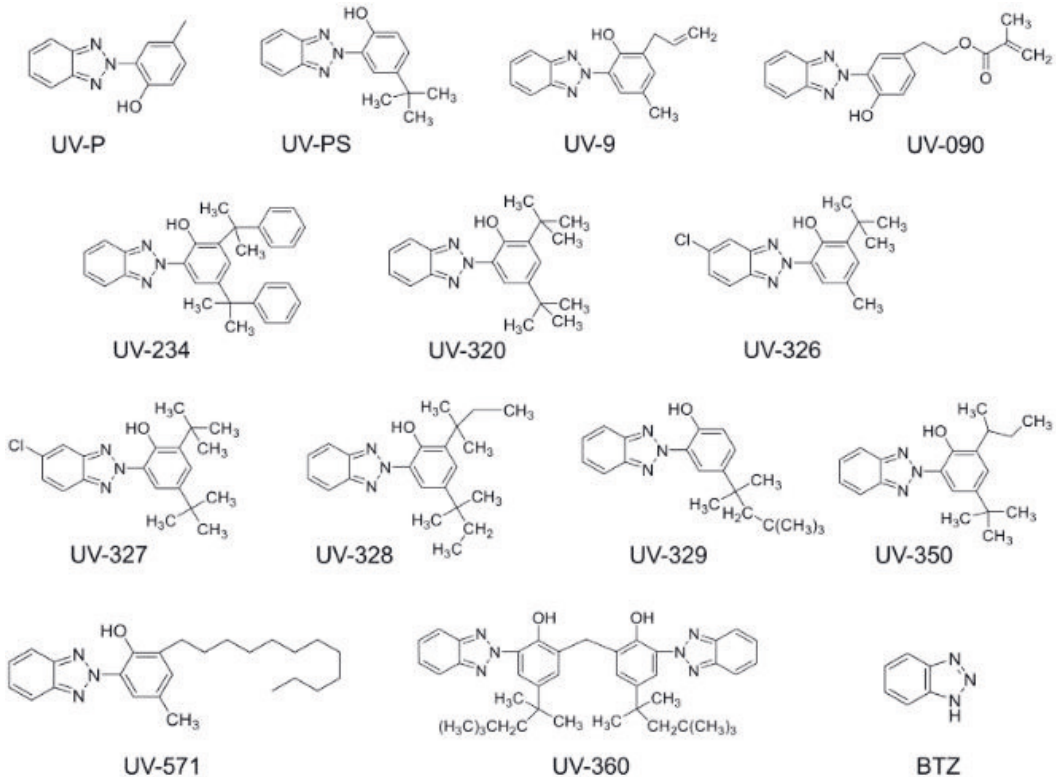
UV-stabilisaattoreiden ominaisuudet ja käyttö

Bentsotriatsolit (BTRs, Taulukko 21, Kuva 34) ovat kiinteitä valkoisia tai vaaleankeltaisia aineita, jotka eivät liukene veteen tai ovat äärimmäisen niukkaliukoisia. Poikkeuksen tähän muodostaa BTZ, jonka liukoisuus veteen on suurempi (n. 20 g/l, NTP). BTRs:t liukenevat orgaanisiin liuottimiin, mutta liukoisuus vaihtelee paljon yhdisteestä toiseen. BTRs:t ovat lipofiilisiä eli rasvaliukoisia. (Sakuragi *et al.* 2021, Kubota *et al.* 2022) BTRs:t eivät ole helposti haihtuvia (Alotaibi *et al.* 2015).

BTRs-UV-stabilisaattoreita käytetään laajasti muovien valonkestävyyden parantamiseen estämään muovin haurastumista ja muuttumista keltaiseksi. Muovien lisäksi niitä käytetään monissa muissa käyttökohteissa ja myös henkilökohtaisissa hygieniatuotteissa mm. vartalo- ja aurinkovoiteissa. (Sakuragi *et al.* 2021, Kubota *et al.* 2022) UV-stabilisaattorina toimimisen lisäksi BTRs:ja käytetään teollisuudessa myös muissa tarkoituksissa kuten esim. korroosionestäjinä, huurteenestäjinä ja jäänestoaineina (Alotaibi *et al.* 2015).

Taulukko 21. Esimerkkejä bentsotriatsoli-UV-stabilisaattoreista (Sakuragi *et al.* 2021)

Tunniste	Kaava	CAS	Vaarallisuus (ECHA Substance Infocard, ECHA 2022)
BTZ	C ₆ H ₅ N ₃	95-14-7	Ei luokiteltu, vesieliöstölle myrkyllinen ja pitkäaikaisvaikutuksia. PBT- ja ECD-arvioinnissa
UV-P	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O	2440-22-4	Ei luokiteltu, PBT-arvioinnissa, mahd. ihoa herkistävä, vesieliöstölle erittäin myrkyllistä ja pitkäaikaisvaikutuksia
UV-PS	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	3147-76-0	Ei luokiteltu, CLP: ärsyttää silmiä ja ihoa
UV-9	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O	2170-39-0	Ei luokiteltu, ei tietoja
UV-090	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₃	96478-09-0	Ei luokiteltu, voi aiheuttaa pitkäaikaisvaikutuksia vesieliöstölle
UV-234	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O	70321-86-7	Ei luokiteltu, PBT-arvioinnissa
UV-320	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	3846-71-7	SVHC, PBT, vPvB, luvanvaraisten ehdokaslistalla, vesieliöstölle haitallista ja pitkäaikaisvaikutuksia, epäillään aiheuttavan syöpää, toistuva ja pitkäaikainen altistus voi aihe. elinvaurioita
UV-326	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O	3896-11-5	Ei luokiteltu, PBT-arvioinnissa
UV-327	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O	3864-99-1	SVHC, PBT-arvioinnissa, luvanvaraisten ehdokaslistalla, vesieliöstölle haitallista ja pitkäaikaisvaikutuksia, voi aiheuttaa elinvaurioita
UV-328	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O	25973-55-1	SVHC, PBT, POPs-arvioinnissa, luvanvaraisten ehdokaslistalla, voi aiheuttaa pitkäaikaisvaikutuksia vesieliöstölle
UV-329	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	3147-75-9	Ei luokiteltu, PBT-arvioinnissa
UV-350	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	36437-37-3	SVHC, PBT-arvioinnissa, luvanvaraisten ehdokaslistalla, voi aiheuttaa pitkäaikaisvaikutuksia vesieliöstölle
UV-360	C ₄₁ H ₅₀ N ₆ O ₂	103597-45-1	Ei luokiteltu, voi aiheuttaa vesieliöstölle pitkäaikaisvaikutuksia
UV-571	C ₂₅ H ₃₅ N ₃ O	125304-04-3	Ei luokiteltu, voi aiheuttaa vesieliöstölle pitkäaikaisvaikutuksia

**Kuva 34.** Bentsotriatsoli UV-stabilisaattoreita (Sakuragi *et al.* 2021).

Bisfenonit (BPs, Taulukko 22, Kuva 35) ovat aromaattisia ketoneja, jotka pystyvät absorboimaan valoa laajalla alueella. Fenyyliryhmien substituutit vaikuttavat jonkin verran niiden stabilisaattoriominaisuuksiin. BPs:t ovat kiinteitä aineita, joiden väri vaihtelee valkoisesta keltaiseen. Niiden liukoisuus veteen vaihtelee lähestulkoon liukenemattomista (BP-12, 4-OH-BP) niukkaliukoisiin (BP-2, BP-3, BP-9 <10 mg/l, BP-6, BP-7, BP-10 <60 mg/l, BP, BP-1, BP-8 <175 mg/l) ja sulfonyliryhmän sisältävät yhdisteet (BP-4, BP-5, BP-9) ovat erittäin vesiliukoisia. BPs:t liukenevat erittäin hyvin orgaanisiin liuottimiin. (Gavrila *et al.* 2023)

Bisfenoneita on käytetty laajasti niiden UV-säteilyä absorboivien ominaisuuksien vuoksi UV-stabilisaattoreina teollisissa sovelluksissa, kuten esim. muoveissa, elintarvikepakkausissa, tekstiileissä ja maaleissa. BP:ta on käytetty laajasti myös kuluttajatuotteissa, esim. aurinkovoiteissa, kosmetiikassa ja henkilökohtaisissa hygieniatuotteissa. BP-1, 4-OH-BP ja 4-MBP ovat UV-stabilisaattoreita ja myös BP-3:n hajoamistuotteita. (Berman *et al.* 2021, Gavrila *et al.* 2023)

Taulukko 22. Esimerkkejä bentsofenoni-UV-stabilisaattoreista.

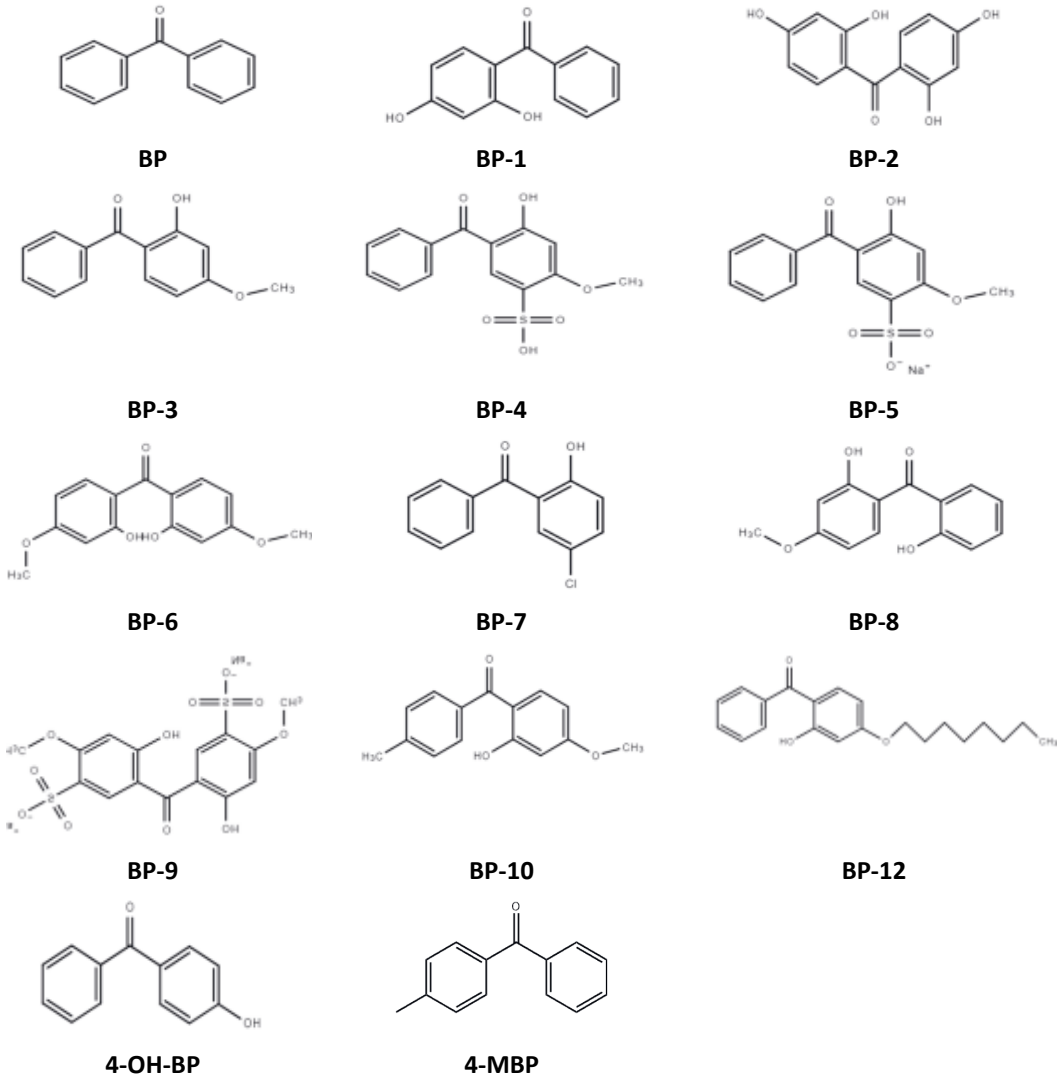
Tunniste	Kaava	CAS	Vaarallisuus (ECHA Substance Infocard)
BP	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	Ei luokiteltu, vesieliöstölle haitallista ja pitkäaik.vaiikutuksia, toistuva ja pitkäaikainen altistus voi aih. elinvaurioita
BP-1	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	131-56-6	Ei luokiteltu, CLP: ärsyttää silmiä, ihoa ja hengityselimiä
BP-2	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	131-55-5	Joidenkin mukaan saattaa olla ihoa herkistävä, CLP: vesieliöstölle haitallista ja pitkäaikaisvaikutuksia
BP-3	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	131-57-7	ECD-arvioinnissa, vesieliöstölle erittäin myrkyllistä ja pitkäaikaisvaikutuksia
BP-4	C ₁₄ H ₁₂ O ₆ S	4065-45-6	Ei luokiteltu, suurimman osan mukaan ihoa herkistävä
BP-5	C ₁₄ H ₁₁ NaO ₆ S	6628-37-1	Ei luokiteltu, suurimman osan mukaan ihoa herkistävä
BP-6	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	131-54-4	Ei luokiteltu, vesieliöstölle haitallinen ja pitkäaik.vaiikutuksia
BP-7	C ₁₃ H ₉ ClO ₂	85-19-8	Ei luokiteltu, REACH: ärsyttää silmiä, ihoa ja hengityselimiä
BP-8	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	131-53-3	Ei luokiteltu, suurimman osan mukaan ihoa herkistävä, vesieliöstölle myrkyllistä ja pitkäaikaisvaikutuksia
BP-9	C ₁₅ H ₁₂ Na ₂ O ₁₁ S ₂	76656-36-5	Ei luokiteltu, CLP: ei havaittuja haittoja
BP-10	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	1641-17-4	Ei luokiteltu, suurimman osan mukaan ihoa herkistävä
BP-12	C ₂₁ H ₂₅ O ₃	1843-05-6	Ei luokiteltu, suurimman osan mukaan ihoa herkistävä
4-OH-BP	C ₁₃ H ₁₀ O ₂	1137-42-4	Ei luokiteltu, vesieliöstölle haitallista ja pitkäaik.vaiikutuksia, toistuva ja pitkäaikainen altistus voi aih. elinvaurioita
4-MBP	C ₁₄ H ₁₂ O	134-84-9	Ei luokiteltu, vesieliöstölle haitallista ja pitkäaik.vaiikutuksia, toistuva ja pitkäaikainen altistus voi aih. elinvaurioita

UV-stabilisaattorit ympäristössä

Sekä bentsotriatsoli- että bentsofenoli-UV-stabilisaattoreiden uuttuminen muoveista ympäristöön ja niiden kohtalo ympäristössä riippuu niiden fysikaaliskemiallisista ominaisuuksista, kuten vesiliukoisuudesta, diffuusiokertoimesta ja partitiokertoimista mediumien välillä (esim. muovipolymeeri vs. vesi). Molemmat em. UV-stabilisaattoriryhmät ovat erittäin hydrofobisia ja tutkimusten mukaan mahdollisia hormonihäiriköitä. (Do *et al.* 2022)

Bentsotriatsolit ovat erittäin lipofiilisiä, biokerääntyviä ja pysyviä ympäristössä. Ne ovat erittäin pysyviä vesiympäristössä, eivät hajoa valon tai hapen vaikutuksesta ja eivät ole nopeasti biohajoavia. Nämä ominaisuudet tekevät niistä erittäin hankalasti poistettavia konventionaalisilla jätevedenkäsittelylaitoksilla. Jätevesissä BTRs-pitoisuudet ovat yleensä µg/l-tasolla ja maaperässä mg/kg-tasolla. (Alotaibi *et al.* 2015) Koska BTRs:ja käytetään paljon, niitä myös löytyy laajasti

ympäristönäytteistä ympäri maailman esim. vesistä, sedimenteistä, kaloista, merien muoviroskasta, huonepölystä ja jätelietteilistä. Niitä päätyy luonnosta myös ihmiseen. (Apel *et al.* 2018, Sakuragi *et al.* 2021, Kubota *et al.* 2022)



Kuva 35. Bensofenoni-UV-stabilisaattoreita.

Useat BTRs-UV-stabilisaattorit on havaittu vesieliöstölle haitallisiksi ja ne voivat aiheuttaa niille pitkäaikaisia haittavaikutuksia (Taulukko 21). Bentsotriatsoleista UV-320, UV-327, UV-328 ja UV-350 on luokiteltu erityistä huolta aiheuttaviksi SVHC-aineiksi, johtuen niiden pysyvyydestä ja toksisuudesta ympäristössä ja biokerääntyvyydestä. Lisäksi monia muita (esim. BTZ, UV-P, UV-234, UV-236 ja UV-239) on parhaillaan PBT-arvioinnissa. (ECHA 2022)

Myös bentsofenoiit (BPs) ovat pysyviä yhdisteitä ympäristössä. Niitä joutuu ympäristöön pääasiassa jätevedenkäsittelylaitoksilta, sillä nykyiset menetelmät eivät poista niitä tehokkaasti. Tämän lisäksi

niitä joutuu ympäristöön myös suoraan ihmisen aktiviteettien seurauksena esim. uiminen varsinkin kesäaikaan. Bentsofenonit ovat vesilevitteisiä saasteita ja niiden pitoisuudet vesiympäristöissä vaihtelevat ng/l- μ g/l paikasta ja vuodenajasta riippuen. BP:tä on löydetty myös sedimenteistä ng/g-tasolla. BP-johdoksista eniten huomiota on saanut BP-3, koska sitä havaitaan useimmin, mikä johtuu siitä, että BP-3 on käytetty jo vuosikymmeniä monissa tuotteissa. Muita yleisesti ympäristönäytteissä havaittuja BP-stabilisaattoreita ovat BP, BP-1, BP-4, BP-8 ja 4-OH-BP. (Gavrila *et al.* 2023)

Bentsofenonit ovat ympäristössä pysyviä yhdisteitä ja ne eivät hajoa helposti valon vaikutuksesta. Esimerkiksi pintavesissä BP-3:n puoliintumisaika on n. 2.4 vuotta. BPs:t ovat lipofiilisiä yhdisteitä ja ne pyrkivät kerääntymään ympäristöön ja eliöihin. BPs:t ovat haitallisia kasviplanktonille ja vaikuttavat sitä kautta koko ravintoketjuun ja lopulta myös sen yläpähän ja ihmisiin. Myös vesieliöstöllä BPs:illä on havaittu olevan haitallisia ja toksisia vaikutuksia. (Gavrila *et al.* 2023) Joidenkin BPs:ien (BP-2, BP-3) on todettu olevan lisääntymistoksisia. Esimerkiksi kaloilla ja nisäkkäillä BP-2 indusoi monia lisääntymishäiriöitä, mm. uroskalojen feminisaatiota vähentämällä testosteronin eritystä ja estämällä sukusolujen kehittymistä. BP-2:sta on löydetty sellaisten rottien aivoista, jotka oli altistettu BP-2:lle ihon kautta. Tämä osoittaa, että BP-2 kykenee ylittämään aivoesteen. BP-3:n on havaittu muuttavan solujen lipidimetaboliala. (Berman *et al.* 2021)

UV-stabilisaattoreiden vaikutus ihmisen terveyteen

Bentsotriatsolien tiedetään olevan biologisesti aktiivisia aineita ja niillä on ollut lääketieteellistä käyttöä mm. niiden antimikrobisten ja –viraalisten ominaisuuksien vuoksi. Niiden tiedetään vaikuttavan mm. kasvien kasvunsäätelyyn. (Briguglio *et al.* 2015) Bentsotriatsolin ja sen johdannaisen myrkyllisyyden katsotaan olevan seurausta niiden aiheuttamista solusyklin häiriöistä. BTRs:t on osoitettu olevan mutageenisia bakteerisolusysteemeille. (Aloitabi *et al.* 2015, Struk-Sokolowska *et al.* 2022) Eläinkokeissa BTRs:t ovat osoittautuneet haitallisiksi: UV-320-altistus on rotilla vaikuttanut maksan toimintaan ja aiheuttanut maksasolujen liikakasvua ja nekroosia. BTRs:ien on myös havaittu olevan potentiaalisia hormonihäiriköitä, sillä niiden on havaittu vaikuttavan nisäkkäiden estrogeeni- ja androgeenireseptorien toimintaan. (Sakuragi *et al.* 2021) Joidenkin BTRs:ien on myös havaittu heikentävän immuunivastetta (Kubota *et al.* 2022). Bentsotriatsolit kertyvät luonnossa ja voivat päätyä myös ihmiseen. Niitä on havaittu ihmisen äidinmaidosta, verestä, virtsasta ja rasvakudoksesta. (Sakuragi *et al.* 2021, Kubota *et al.* 2022, Struk-Sokolowska *et al.* 2022) Genotoksisuudesta ja karsinogeenisuudesta johtuen BTRs:t saattavat olla myös ihmisille karsinogeenisia. Kuitenkin se, onko ympäristön BTRs:lla vaikutusta ihmisten terveyteen, on epävarmaa. (Aloitabi *et al.* 2015, Struk-Sokolowska *et al.* 2022, Mao *et al.* 2022a)

Ihmiset voivat altistua BTRs:lle ravinnon ja juomaveden kautta, mutta myös ihon kautta (aurinkovoiteet, kosmetiikka) (Flaws *et al.* 2020). Juomavedessä niitä on havaittu eri puolilla maailmaa, esim. Alankomaissa 10-200 ng/l. Koska BTRs:t ovat ympäristössä hyvin pysyviä, niiden keskimääräinen puoliintumisaika vaihtelee 1 kk:sta vähintään vuoteen, ne kulkeutuvat ja saastuttavat pintaveden ja vesitekoaltaat. BTRs:ien sallitulle määrälle juomavedessä ei juurikaan ole ohjearvoja, mutta esim. Tanskassa v. 2013 ohjearvo oli 20 000 ng/l ja Australiassa 7.0 ng/l. (Aloitabi *et al.* 2015, Struk-Sokolowska *et al.* 2022) Ihmiset voivat altistua BTRs:lle myös mm. syömällä kontaminoituneessa vedessä eläinaita kaloja ja äyriäisiä. BTRs:ia voi myös siirtyä elintarvikepakkauksista juomaan ja ruokaan. Elintarvikepakkauksista on löytynyt mm. UV-320, UV-P ja UV326 μ g/kg-pitoisuustasolla. (Sakuragi *et al.* 2021)

Bentsofenonit (BPs) eivät ole akuutisti toksisia, mutta niillä on havaittu olevan haitallisia vaikutuksia eliöihin ja ekosysteemeihin. Joidenkin niistä on havaittu häiritsevän eliöiden hormonitoimintaa (BP, BP-1, BP-2, BP-3 ja 4-OH-BP), vaikuttavan lisääntymiseen (BP-1, BP-2, BP-3), olevan kehitys- ja neurotoksisia (BP-3). Eläinkokeissa joillakin BPs:illa (BP, BP-3, 4-OH-BP ja 4-MBP) on havaittu olevan karsinogeenisiä ominaisuuksia, joten niiden epäillä voidaan aiheuttaa syöpää myös ihmisille. (Berman *et al.* 2021, Gavrilu *et al.* 2023)

Ihmiset voivat altistua bentsofenoneille juomaveden ja ravinnon kautta. BPs:t ovat vesilevitteisiä saasteita ja niitä on havaittu toistuvasti pinta-, pohja- ja juomavesistä. Niille voi altistua myös syömällä kontaminoituneessa vedessä kasvaneita kaloja ja äyriäisiä, mutta myös muun ruuan kautta. (Gavrilu *et al.* 2023) BPs:ia käytetään UV-stabilisaattoreina elintarvikepakkauksissa suojaamaan sekä pakkausta että ruokaa UV-valon haitallisista vaikutuksilta (Berman *et al.* 2021). Elintarvikepakkauksista niitä voi migratoitua ruokaan. Useita eri BPs:ia on havaittu muroista, maidosta ja pakatuista hedelmämehueista kuten esim. BP, 2-OH-BP, 4-OH-BP, 4-MBP, metyyli-2-bentsoylibentsoaattia ja 4-fenyylibentsofenonia. (Chen *et al.* 2022) Bentsofenonia (BP) käytetään myös ruuan makuaineena ja EFSA:n mukaan siedettävä päiväannos (TDI) painokiloa kohden on 0,03 mg/vrk. EFSA:n mukaan BP:n ja sen hajoamistuotteen 4-OH-BP:n hormonitoimintaa häiritsevä vaikutus on niin heikko, ettei siitä ole vaaraa ihmiselle ko. annostasoilla. (EFSA 2017)

UV-stabilisaattoreiden käytön rajoittaminen

Bentsortiasolit (BTRs) on luokiteltu sääntelemättömiksi epäpuhtauksiksi eli CECs-aineiksi (*Contaminants of Emerging Concern*). Tähän luokkaan kuuluvat aineet päätyvät todennäköisesti sääntelytoimien piiriin tulevaisuudessa. (Flaws *et al.* 2020, Struk-Sokolowska *et al.* 2022) ECHA on luokitellut neljä BTRs:aa erityistä huolta aiheuttaviksi aineiksi (Taulukko 21) ja lisäksi useita yhdisteitä on parhaillaan arvioitavana niiden pysyvyyden, biokertyvyyden ja toksisuuden vuoksi (ECHA 2020). Näitä BTRs-UV-stabilisaattoreita kuitenkin käytetään laajasti (Sakuragi *et al.* 2021). UV-328 todettiin v. 2021 täyttävän kaikki POPs-yhdisteen kriteerit, sitä on ehdotettu POPs-yhdisteeksi ja se on parhaillaan POPs-arvioinnissa (ECHA 2022).

Bentsofenoneiden (BPs) mahdollisista toksisuudesta ja haittavaikutuksista on saatavilla huomattavasti niukemmin tutkimustietoa (Taulukko 22) ja tietoa tarvitaan lisää mm. altistusreiteistä ja vaikutuksista ihmisille. Rakenteensa ja biokeräytyvyytensä puolesta BPs:t ovat samankaltaisia kuin useat POPs-yhdisteet. Vaikka ne tiedetään haitallisiksi ympäristölle, niiden käytölle ei ole juurikaan olemassa sääntelyä. (Gavrilu *et al.* 2023) EU on rajoittanut kosmetiikka-asetuksen muutoksella (238/2017/EU, taulukko 7) BP-3:n käyttöä aurinkovoiteissa 6 %:iin ja muissa kosmetiikkatuotteissa 0,5 %:iin ja aloitti v. 2020 selvityksen BP-3:n ECD-ominaisuuksista. BP-4:n ja BP-5:n käyttö kosmetiikassa on sallittua Kosmetiikka-asetuksen (1223/2009/EU, taulukko 7) perusteella ja 4-MBP:n raja-arvoksi kosmetiikassa on asetettu 4 %.(Berman *et al.* 2021)

Bentsofenonien käyttö elintarvikepakkauksissa on sallittua, jos migraatio ei ylitä 0.6 mg/kg (direktiivi 2002/72/EC, korvattu Muoviasetuksella (10/2011/EU, taulukko 7)). (Chen *et al.* 2022) USA kielsi v. 2020 BP:n käytön elintarvikkeiden makuaineena ja ruuan kanssa kosketuksissa olevissa kumituotteissa, koska BP:n oli todettu aiheuttavan syöpä koe-eläimillä (Berman *et al.* 2021). Sen sijaan EFSA:n v. 2017 arvion mukaan BP:n käyttöön elintarvikkeiden makuaineena ei tarvita sääntelyä (EFSA 2017).

5.12. Metalleja sisältävät lisäaineet

Metalleja sisältävät lisäaineet ja niiden käyttö

Muovien valmistuksessa käytetään metalleja sisältäviä lisäaineita ja kyseiset metalliyhdisteet voivat sisältää myös ympäristölle ja ihmisille haitallisia raskasmetalleja ja metalleja (Taulukko 23). Metallipohjaiset lisäaineet voivat olla joko liukenemattomia epäorgaanisia yhdisteitä, osittain liukenevia orgaanisia yhdisteitä tai organometalliliukoja tai -suoloja. Epäorgaanisiin yhdisteisiin kuuluvat mm. PE:n valmistuksessa käytetty kromi(VI)trioksidi (CrO_3), PVC:n stabilointiin käytetyt useat lyijyn (Pb) emäkset suolat sekä kadmium- (Cd), elohopea- (Hg) ja lyijypohjaiset pigmentit. Organometalliyhdisteisiin kuuluvat mm. PET:n värjäämiseen käytetty sininen pigmentti koboltti(II)asettaatti ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$) ja monet Cd-saippuat, joita käytetään PVC:n lämpö- ja valostabilointiin. (Hahladakis *et al.* 2018, Turner *et al.* 2021)

Lopputuotteen metallipitoisuus riippuu polymeerityypistä, lisäaineen luonteesta ja toivotusta vaikutuksesta, esim. läpikuultavuus, värisävyyn syvyys, tuotteen paksuus tai käyttöolosuhteet. Metallipitoisuus voi nousta useisiin painoprosentteihin ja joissakin tapauksissa epäorgaanista yhdistettä voi olla jopa puolet lopputuotteen massasta. (Hahladakis *et al.* 2018, Turner *et al.* 2021)

Taulukko 23. Vaarallisiksi määriteltyjä muovien metalliyhdisteitä ja niiden tiheyksiä ja pitoisuuksia lopputuotteessa. (Turner *et al.* 2021)

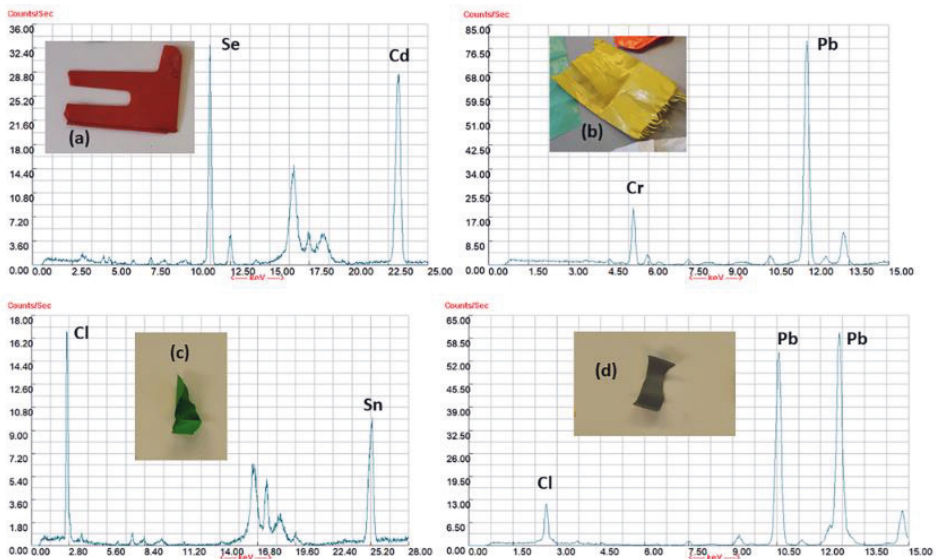
M	Yhdiste	Kaava	Tiheys (g/ml)	Muovi	Tehtävä	c(M) (g/kg)
As	10,10'-Oksibisfenoksi-arsiini	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{O}_3$	1,40-1,42	PVC	bakterosidi/fungisidi	0,3-0,5
Cd	Kadmiumsulfidi	CdS	4,83	kaikki	pigmentti (keltainen)	0,1-25
	Kadmiumselenide	CdSe	5,82	kaikki	pigmentti (punainen)	0,1-25
	Kadmiumstearaatti	$\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{CdO}_4$	1,28	PVC	stabilisaattori	1
	Kadmiumdodekanoaatti	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{CdO}_4$	-	PVC	stabilisaattori	1
Co	Koboltti(II)diasetaatti	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$	1,71	PET	pigmentti (sininen)	<10
Cr	Kromi(VI)oksidi	CrO_3	2,70	PE	katalyytti	<0,005
Hg	Fenyylielohopeayhdisteet	$\text{C}_x\text{H}_y\text{Hg}_2\text{O}_4$ tai $\text{C}_x\text{H}_y\text{HgO}_2$	-	PU	katalyytti	1-3
	Elohopeasulfidi	HgS	8,10	PE, PP	pigmentti (punainen)	<1
Pb	Lyijykromaatti	PbCrO_4	6,12	kaikki	pigmentti (keltainen)	<50
	Lyijysulfaatti	PbSO_4	6,29	kaikki	pigmentti (punainen)	<50
	Lyijymolybdaatti	PbMoO_4	6,92	kaikki	pigmentti (punainen)	<50
	Tetralyijytrioksidisulfaatti	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	6,40	PVC	stabilisaattori	25
	Trilyijybiskarbonaatti-dihydroksidi	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	6,14	PVC	stabilisaattori	25
	Trilyijydioksidifosfonaatti	$\text{PbHPO}_3 \cdot 2(\text{PbO})$	6,90	PVC	stabilisaattori	25
Sn	Dibutyylitinadilaureaatti	$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Sn}$	1,07	PVC, PU	stabilisaattori, katalyytti	0,5-3
	Dibutyylitinamaleaatti	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Sn}$	1,32	PVC	stabilisaattori	0,01-10

Metallipohjaisilla lisäaineilla voi olla muovissa laaja kirjo tehtäviä: ne voivat toimia esim. katalyyteinä, biosideina, antimikrobisina aineina, voiteluaineina, stabilisaattoreina ja palonestoaineina. Esimerkkejä monifunktionaalisista metalliyhdisteistä ovat sinkki- ja antimonioksidit (ZnO ja Sb_2O_3), jotka molemmat toimivat sekä valkoisena pigmenttinä, mutta myös fungisideina ja

palonestoaineina. Arseniyhdiste 10,10'-oksibisfenoksiarsiini toimii sekä laajan kirjon fungisidina, että antimikrobisena aineena. Lyijysoolat toimivat stabilisaattoreina, mutta myös voiteluaineina. (Hansen *et al.* 2013, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Turner *et al.* 2021, ECHA 2023d)

Metallipohjaisten lisäaineiden pääasialliset tehtävät ovat kuitenkin toimiminen inerteinä täyteaineina, lämpöstabilisaattoreina ja väripigmenteinä. Niitä käytetään täyteaineina, koska ne ovat halvempia kuin peruspolymeeri ja laskevat tuotteen hintaa. Teollisiin mineraalitäyteaineisiin kuuluvat bariumsulfaatti (baryytit, BaSO₄), kalsiumkarbonaatti (kalsiitti, CaCO₃) ja hydratoitunut magnesiumsilikaatti (talkki, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂). Lämpöstabilisaattoreina käytetään metallisäppöitä, kuten Ba-, Cd-, Pb- ja Zn-dikarboksylaateja ja monia organotinayhdisteitä. Dibutyyliinoja käytetään ja katalyyttinä PU:n valmistuksessa ja PVC:n stabilisaattoreina tapauksissa, joissa Pb-yhdisteet eivät ole sopivia. (Hansen *et al.* 2013, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Turner *et al.* 2021)

Synteettisiin orgaanisiin pigmentteihin kuuluvat ftalosyaanit ja kuparin koordinaatioyhdisteet, jotka muistuttavat rakenteeltaan porfyriinejä. Epäorgaanisiin pigmentteihin kuuluu laaja joukko yhdisteitä, mutta pääasiassa ne ovat oksideja ja sulfideja. Epäorgaanisista pigmenteistä käytetyimpiä ovat intensiivisen väriset kalsinoidut CdS- ja PbCrO₄-yhdisteet (Kuva 36). (Hansen *et al.* 2013, Hahladakis *et al.* 2018, Groh *et al.* 2019, Turner *et al.* 2021) CdS on kirkkaan keltaista ja sillä on erinomainen lämmön valon, sään ja kemiallinen kestävyys. Muoveissa keltainen väri yleensä saadaan aikaan kiinteillä CdS/ZnS-seoksilla, kun taas oranssin ja punaisen värin aikaan saamiseksi käytetään CdS/CdSe-seosta. Vaikka CdS/HgS-seoksilla voidaan saada aikaan vastaavia värejä kuin aiemmin mainituilla seoksilla, niin niiden käyttöä on vähentänyt HgS:n melko huono valonkesto ja lämpöstabiilisuus. Lyijykromaatti on myös kirkkaan keltaista ja erittäin kestävä ja lämpöstabiilia ja sitä voidaan sekoittaa PbSO₄:n, PbMoO₄:n ja joskus PbO:n kanssa, jolloin päästään vastaavaan värikirjoon kuin Cd-pohjaisilla seoksilla. Cd- ja Pb-pigmenttejä voidaan myös sekoittaa muihin pigmentteihin, jolloin väriskaala laajenee vihreisiin ja ruskeisiin väreihin. (Turner *et al.* 2021)

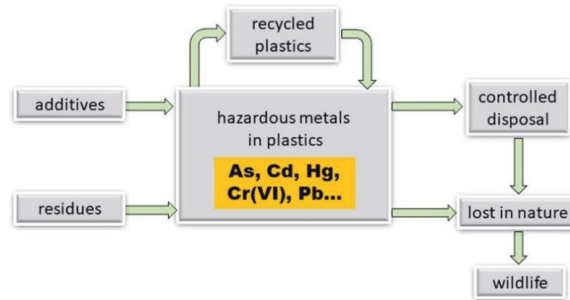


Kuva 36. Ympäristön värillisten muovinäytteiden EDXRF-spektrejä (Turner *et al.* 2021).

Metalleja sisältävät muovit ympäristössä

Metalleja päätyy pintavesiin ja ilmaan sekä luonnon omien prosessien että ihmisen toiminnan kautta. Kallio- ja maaperä sekä kasvit ja eliöt sisältävät luonnostaan metalleja. Vesistöihin metalleja päätyy kaivostoiminnasta, paperiteollisuudesta, eräiltä kemian teollisuuden laitoksilta ja yhdyskuntapäästöistä sekä kaukokulkeutena ilmakehän kautta mm. fossiilisia polttoaineita käyttävistä polttolaitoksista. (Hahaladakis *et al.* 2018, Campanale *et al.* 2020, Turner *et al.* 2021)

Muoveissa pääasiällisin metallien lähde on toiminnalliset lisäaineet, mutta metalleja voi jäädä muoviin myös epätäydellisten reaktioiden seurauksena esim. katalyyttijääminä (Kuva 37). Normaalisti metallilisäaineet sekoitetaan polymeerisulaan nesteinä tai kiinteinä jauheina. Jauheiden partikkelikoko vaihtelee muutamasta sadasta nanometristä muutaman mikrometrin. Tätä suuremmat partikkelit voivat vaikuttaa lopputuotteen vahvuuteen ja ulkomuotoon negatiivisesti, kun taas pienemmät partikkelit voivat agglomeroitua. (Hansen *et al.* 2013, Turner *et al.* 2021) Teoriassa metalliyhdisteet eivät migratoidu matriisista ja sen vuoksi aiheuttavat kuluttajille ja oikein hävitettyinä ympäristölle vain vähän haittoja. Kuitenkin metallipitoisten muovien perinteinen hävittäminen (kaatopaikka) ja energiakäyttö on johtanut metallien vuotamiseen maaperään ja lento- ja pohjatuhkan kontaminoitumiseen metalleilla, mikä rajoittaa niiden turvallista hävittämistä ja jatkokäyttöä. On arvioitu, että jätevirran kokonais-Cd:sta melkein 50 % ja kokonais-Pb:stä 17 % on peräisin muovijätteistä. (Turner *et al.* 2021)



Kuva 37. Metallien vapautuminen luontoon muoveista (Turner *et al.* 2021).

Ympäristön ja ihmisen kannalta haitallisimpia ovat raskasmetallit ja niistä erityisesti Pb, Hg, Cd ja Cr(VI) (Groh *et al.* 2019, Feng *et al.* 2022). Myös joillakin metalleilla (mm. As, Se, Sb, Sn) on havaittu haitallaisia vaikutuksia. (Turner *et al.* 2021) Esimerkiksi organo-Sn-yhdisteet ovat erittäin haitallisia vesieliöstölle ja biokerääntyviä (EFSA 2004, THL 2023g) ja ECHA on lisännyt niistä useita SVHCs-ehdokaslistalle niiden lisääntymistoksisuuden vuoksi (Srebny 2021).

Metallilisäaineita on käytetty stabilisaattoreina, koska ne ovat termisesti kestäviä ja valolta suojaavia, mutta tämän vuoksi ne myös säilyvät luonnossa pidempään. Vanhat muovit ovat ympäristön kannalta merkittäviä pistekuormituslähteitä verrattuna uudempiin muoveihin. (Maturano *et al.* 2017, Hahaladakis *et al.* 2018, Turner *et al.* 2021) Värillisistä muoveista löytyy raskasmetalleja, yleensä Pb, Cr ja Cd (Kuva 36), ja joskus näiden lisäksi Hg, Se tai Sn. Lyijy- ja kadmiumpitoisuudet voivat olla muutamia tuhansia mg/kg ja yleensä Pb/Cr \approx 4/1 kuten PbCrO₄:ssa (Kuva 36b). Mustista muovipartikkeleista voi löytyä merkittäviä määriä Pb:tä (Kuva 36d) ja harvemmin Cd:ia. Nykyisillä IR-teknologioilla tummien muovien identifiointi ei onnistu ja sen seurauksena laittomasti kierrätettyä mustaa elektroniikkamuovia voi päätyä kuluttajatuotteisiin (Kuva 37). PVC-muoveissa on joskus

Sn:a (Kuva 36c) ja Cd:ia muutamia tuhansia mg/kg, mutta Pb:tä voi olla jopa 25 000 mg/kg (Kuva 36d). (Turner *et al.* 2021)

Metallilisiä aineita eivät ole kemiallisesti sitoutuneena polymeeriin, joten ne voivat vapautua ympäröivään vesifaasiin matriisista diffuusion tai massasiirron kautta (Maturano *et al.* 2017, Hahaladakis *et al.* 2018, Turner *et al.* 2021, Feng *et al.* 2022). Metallien mobilisaatio muovista kasvaa, jos 1) olosuhteet suosivat metalliyhdisteiden dissosiaatiota matriisista tai 2) muuttavat metallin spesiaatiota vesifaasissa ja tätä kautta ylläpitää tai lisää diffuunioituvan metallispesieksen konsentraatiogradienttia. Tällaiset olosuhteet syntyvät esim. jos vesifaasin pH laskee ja/tai siihen tulee kompleksoivia aineita, ja tämä voi olla erityisen merkittävää monien organismien solunulkoisissa (esim. vatsa) tai solunsisäisissä (esim. lysosomit) ruuansulatusympäristöissä. (Turner *et al.* 2021)

Lisäainemetalleja vapautuu jatkuvasti ympäristöön, kun luontoon joutuneet muoviroskot hajoavat mikro- ja nanomuoveiksi mm. valon vaikutuksesta. Kun muovit ikääntyvät ja/tai hajoavat metallien mobilisaatio lisääntyy todennäköisesti lisääntyneen huokoisuuden ja pinta-alan seurauksena. (Turner *et al.* 2021, Feng *et al.* 2022) Julkaistujen mobilisaatiokokeiden perusteella metallien migraation tapahtuminen mikromuovipartikkeleista voi kestää tunneista päiviin ja nanopartikkeleista olla vielä nopeampaa. Toisaalta metallien totaalinen vapautuminen suuremmista muovipartikkeleista (koko satoja mikrometrejä tai millimetrejä) voi kestää vuosia tai vuosikymmeniä. Jon siis todennäköistä, että alussa muovipinnasta vapautuu metallipulssi, jota seuraa hitaampi diffuusio (havaittu esim. Sb:n migraatiossa PET-pulloista). (Turner *et al.* 2021)

UV-valon vaikutusta eri muovityyppien (PP, PET ja PVC) hajoamiseen ja raskasmetallien (Cr, Mn, Fe, Co, Zn ja Pb) vapautumista eri muovityypeistä on tutkittu. Metallien havaittiin vapautuvan muovista 70 päivän säteilytyksen jälkeen (Taulukko 24), jonka jälkeen metallien liukeneminen tasaantui. Nopeimmin metallit vapautuivat PP:sta, kun taas PET:lla ja PVC:lla vapautumisnopeus oli hitaampaa ja keskenään samaa luokkaa. Metallien vapautumiseen vaikutti metallien alkukonsentraatio muovissa ja jakaantuminen muoviin. Mangaanin (Mn) havaittiin vapautuvan nopeimmin kaikista muoveista, koska Mn oli muovien pintakerroksessa. Sen sijaan syvemmällä muovissa oleva Fe vapautui hitaammin. (Feng *et al.* 2022) Jotkin metallilisiä aineita, kuten esim. kadmiumsulfoselenidipigmentit, ovat myös fotoaktiivisia ja käyvät läpi helpommin dissosiaation ja difuusion, jos muovi altistettaessa näkyvälle tai UV-valolle verrattuna pimeisiin olosuhteisiin. Tällöin on havaittu selkeä kasvu Cd:n mobilisaatiossa mikromuoveista, kun vesisuspensiota on säteilytetty keinotekoisella auringonvalolla (näkyvä ja UV-valo). Myös PVC:n organotinayhdisteet ovat osoittaneet suurempaa mobilisaatiota ja ftohajoamista. (Turner *et al.* 2021)

Taulukko 24. Metallien pitoisuudet muoveissa ja vapautumisprosentit (70 vrk) (Feng *et al.* 2022).

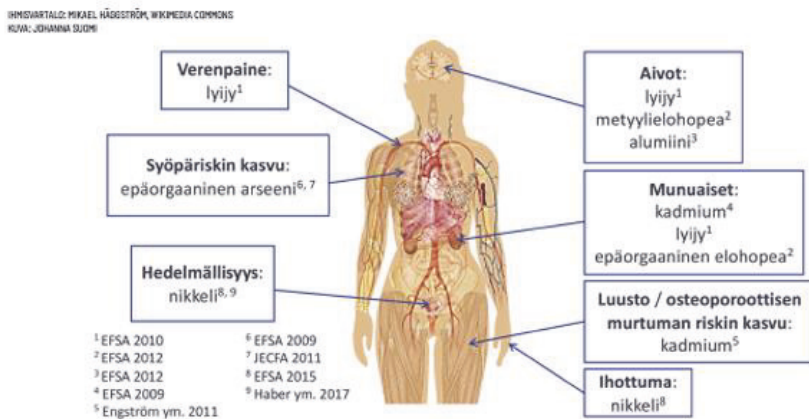
M	PP		PET		PVC	
	c(M) (µg/g)	Vapautui (%)	c(M) (µg/g)	Vapautui (%)	c(M) (µg/g)	Vapautui (%)
Cr	0.342	34.82	1.02	8.19	0.672	33.00
Mn	0,775	36.99	0.625	32.41	3.67	23.62
Fe	40.2	10.27	34.5	7.39	105	4.28
Co	2.32	0.35	-	-	-	-
Cu	131	2.37	9.23	45.39	0.771	0
Zn	-	-	43.4	35.39	-	-
Pb	0.209	78.89	0.529	8.52	0.492	16.40

- = pitoisuus alle havaitsemisrajan

Raskasmetallilisiä aineita, kuten Cd ja Pb (Taulukko 23), kasvattavat muovin tiheyttä pienellä, mutta merkittävällä määrällä. Tätä tiheysvaikutusefektiä on hyödynnetty kierrätysteollisuudessa tiheämpien ja haitallisia lisäaineita sisältävien muovien erottamiseen ”puhtaammista” lisäaineettomimmista muoveista ja bromattuja palonestoaineita sisältävien muovien eliminoimisessa. Sellaisten polymeerien tapauksessa, joiden tiheys on veden tai meriveden luokkaa ($\rho = 1-1.03 \text{ g/ml}$), kuten esim. PE tai PP, pieni lisäaineen aiheuttama tiheyden muutos johtuen esim. lyijykromaatista ($\rho = 6.12 \text{ g/ml}$), voi aiheuttaa sen, että kellumisen sijasta muovi uppoaa. Tuotteen käytön kannalta tämä voi olla merkityksetöntä, mutta vesiympäristössä pieni tiheyden kasvu voi merkittävästi vaikuttaa muovin kulkeutumiseen, kohtaloon ja biosaatavuuteen. Onkin esitetty, että tiheysmuutos on saattanut johtaa siihen, että tutkittaessa haitallisia lisäaineita sisältävien muovien määrää ympäristössä, näytteenotto pelkästään vedestä on johtanut näiden metallipitoisten muovien ympäristöpitoisuuksien aliarvioimiseen. (Turner *et al.* 2021)

Metalleja sisältävien lisäaineiden terveysvaikutuksia

Metallien toksisuuteen vaikuttaa mm. niiden hapetusaste ja se onko kyseessä orgaaninen vai epäorgaaninen yhdiste. Esimerkiksi Cr(VI) on huomattavasti myrkyllisempi kuin Cr(III), epäorgaaniset arseeniyhdisteet ovat myrkyllisempiä kuin orgaaniset As-yhdisteet, kun taas elohopealla ja tinalla orgaaniset Hg- ja Sn-yhdisteet ovat myrkyllisempiä kuin epäorgaaniset yhdisteet. Raskasmetallit vaikuttavat useisiin eri elimiin jo melko pieninä pitoisuuksina (Kuva 38). Jotkin raskasmetallit ja metalloidit ovat karsinogeenisia kuten esim. Ni-, Pb-, Cr(VI)-yhdisteet ja epäorgaaninen As. (Groh *et al.* 2019, Turner *et al.* 2021, Suomi *et al.* 2021)



Kuva 38. Raskasmetallien, arseenin ja alumiinin haittavaikutusten kohde-elimiä (Suomi *et al.* 2020a)

Ihmiset altistuvat raskasmetalleille pääasiassa ravinnon kautta ja jonkin verran myös juomaveden kautta. Maaperässä esiintyvät raskasmetallit kulkeutuvat elintarvikeketjuun kasvien ja veden välityksellä. Kasvit ottavat kasvaessaan itseensä maaperästä ja vedestä tarvitsemiaan kivennäisaineita ja niiden ohelle myös raskasmetalleja. Eläinten ja ihmisten syödessä kasveja raskasmetallit siirtyvät niiden elimistöön. Ihmisillä viljat, viljatuotteet, vihannekset ja juurekset ovat merkittäviä raskasmetallien lähteitä: 56 %, Cd, 32 % Ni ja 28 % Pb ja As saadaan niistä (Kuva 39). Epäorgaanisesta Hg:sta 21 % tulee vihanneksista ja juureksista ja 19 % mehuista. (Suomi *et al.* 2021)

Vesistöissä veteen liuenneet raskasmetallit voivat kertyä kaloihin ja muihin vesieliöihin. Esimerkiksi metyyli-Hg:lle ja orgaanisille Sn-yhdisteille ihmiset altistuvat pääasiassa kalojen kautta (Kuva 38d). Suomessa talousveden raskasmetallipitoisuudet ovat yleensä alhaisia mutta joissakin osissa Suomea porakaivoissa voi esiintyä raja-arvot (Taulukko 25) ylittäviä pitoisuuksia arseenia. (Suomi *et al.* 2021, THL 2023f)

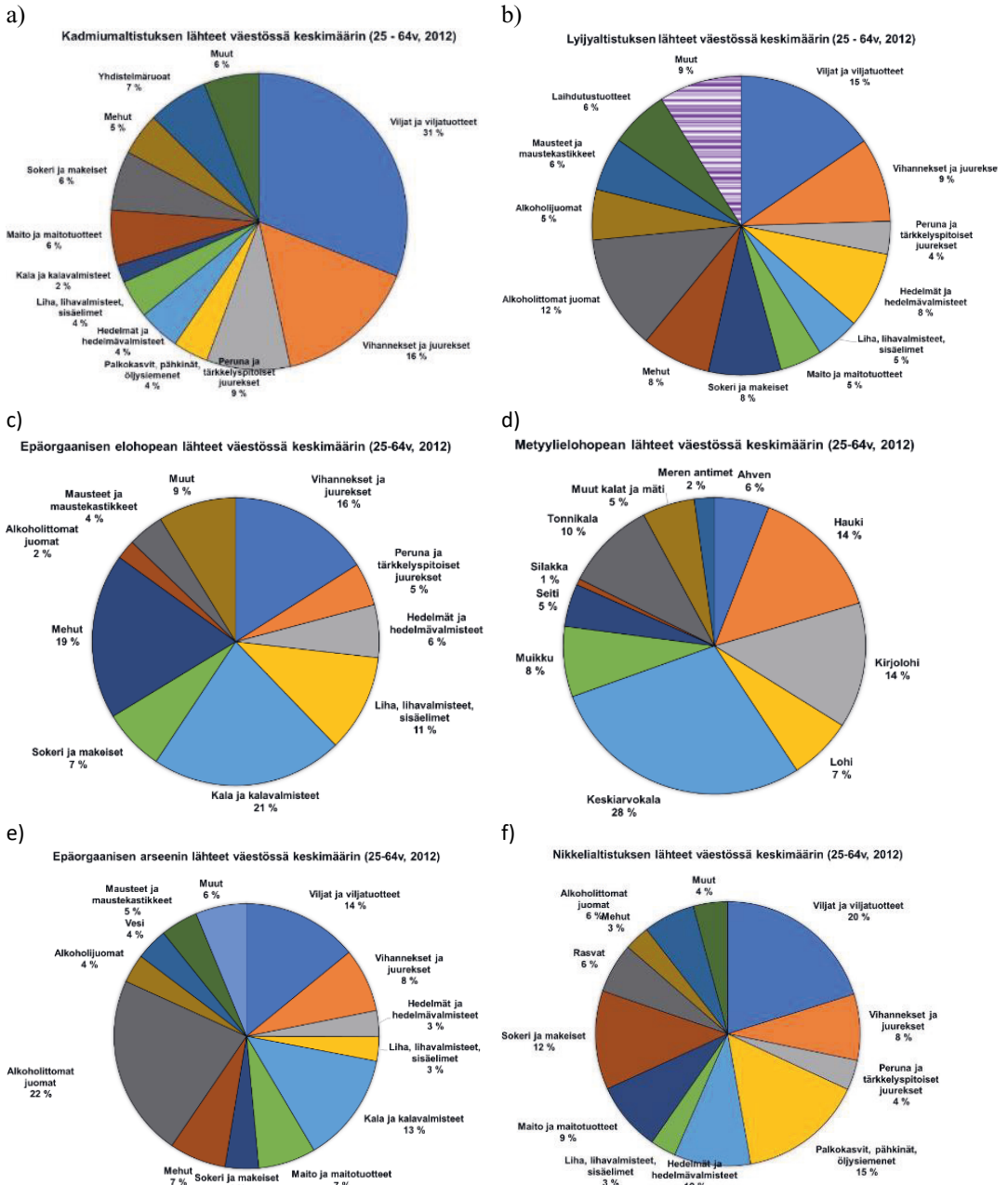
Eläimissä ja ihmisissä raskasmetallien kertyminen vaihtelee aineittain ja elimien välillä. Metallien imeytyminen ravinnosta ja vedestä vaihtelee paljon. Esimerkiksi Cd, Pb ja epäorgaaninen Hg imeytyvät vain vähän ruuansulatuskanavassa: Cd muutama prosentti, Pb: 5-10 % (Suomi *et al.* 2021) ja epäorgaaninen-Hg: 7-15 % (Park *et al.* 2012). Sen sijaan arseeni ja orgaaninen elohopea imeytyvät erittäin hyvin (As >95 %, Org.-Hg n. 95 %). Kadmium kertyy elimistössä pääasiassa munuasiin, lyijy luustoon ja metyylielohopea elimistön rikkiä sisältäviin proteiineihin. Varsinkin Cd ja Pb poistuvat elimistöstä erittäin hitaasti (Taulukko 25). (Suomi *et al.* 2021)

Taulukko 25. Metallien puoliintumisaikoja elimistössä, siedettävä viikkosaanti (TWI), suomalaisten altistusarvio ja talousveden laatuvaatimukset (Suomi *et al.* 2021, EFSA 2004, 2014b ja 2015b, Pearson *et al.* 2020, STM)

M	Puoliintumisaika	TWI (µg/kg rp/viikko)	Altistus (µg/kg rp/vrk)	Talousvesi (STM) (µg/l)
Cd	7-30 v munuaiset	2.5	0.29	5.0
Pb	2-20 v luu, n. 2 v aivot, n. 1 kk veri ja pehmytkudos	ei ole	0.44	10
Epäorgaaninen As	1-4 vrk	ei ole	0.37	10
Epäorgaaninen Hg	60 vrk munuaiset	4.0	0.077	1.0
MeHg	70-80 vrk	1.3	0.11	
Ni	n. 2 vrk	91	4.74	20
Se		-		10
Sb		42		5.0
Cr(VI)		ei ole		50*
Cu		490		2000
Epäorgaaninen Sn		14000	790	
Orgaaninen Sn		1.75		

*= kokonais-Cr

Suomalaisten aikuisten altistusta raskasmetalleille ja metalleille ravinnon kautta on arvioitu (Taulukko 25) ja taulukossa on myös esitetty siedettävä viikkosaanti (TWI), mikäli sellainen on määritelty. Epäorgaaniselle arseenille (EFSA 2009,2014a), lyijylle (Suomi *et al.* 2021) ja Cr(VI):lle (EFSA 2014b) ei ole olemassa TWI-arvoa, koska nykytiedon valossa niiden aiheuttamille terveyttä vaurioittaville vaikutuksille ei ole olemassa saannin kynnsarvoa, jota voisi pitää turvallisena. Ruuassa kromi on oletettavasti aina hapetusasteella +III ja sille TDI on 0.3 mg/kg rp/vrk (EFSA 2014b). Kromi(III), Cu, ja Se ovat ihmiselle välttämättömiä mikroravinteita, mutta suuret pitoisuudet voivat olla haitallisia. Selenille siedettävä päivänannos on aikuisille 255 µg/vrk (EFSA 2023b). Suomalaisten aikuisten altistus raskasmetalleille on yleensä matalampi kuin turvallinen saanti, mutta ylittyy silti osalla väestöstä. (Suomi *et al.* 2021) Lasten altistus metalleille on suurempaa kuin aikuisten (Suomi *et al.* 2015).



Kuva 39. Ravinnon a) Cd-, b) Pb-, c) epäorgaaninen Hg, d) orgaaninen Hg, e) epäorgaaninen As- ja f) Ni-lähteet (Suomi *et al.* 2020)

(a) <http://doi.org/10.5281/zenodo.3773115>, b) <http://doi.org/10.5281/zenodo.3773150>,

c) ja d) <http://doi.org/10.5281/zenodo.3773176>, e) <http://doi.org/10.5281/zenodo.3773158>,

f) <http://doi.org/10.5281/zenodo.3773188>

Elintarvikkeiden joidenkin metallien (Cd, Pb, Hg, epäorgaaniset Sn-yhdisteet) pitoisuuksia valvotaan EU:n Vierasaineasetuksen (1881/2006/EY, Taulukko 7) nojalla useissa elintarvikeryhmissä, etenkin helposti kohonneita pitoisuuksia sisältävissä. As:lle on asetettu enimmäismäärärajoja vain eri tavoin käsitellyille riiseille tai riisituotteille (2015/1006/EU, Taulukko 7). Pienimmät enimmäismäärät sallitaan riisille, joka on tarkoitettu imeväisille tai pikkulapsille tarkoitettujen elintarvikkeiden valmistukseen. Suomessa lasten As-altistuksen vähentämiseksi on annettu kansallinen suositus, ettei riisijuomaa käytettäisi tällä ikäryhmällä pääasiallisena ruokajuomana (Evira 2016).

Talousveden metallipitoisuuksia säädellään Juomavesidirektiivillä (2020/2184/EU, Taulukko 7). Lannoitteissa esiintyy kadmiumia epäpuhtauksina ja Suomella on EU:n poikkeuslupa rajoittaa kansallisesti lannoitteiden Cd-pitoisuuksia. Ilman poikkeuslupaa elintarvikkeiden kasviperäisiin raaka-aineisiin päätyisi Cd:ia pitkällä aikavälillä arvioiden mukaan jopa 17-44 % nykyistä enemmän (Suomi *et al.* 2021).

Muovien metalleja koskevia rajoituksia

Muovien metalleja tai metalleja sisältäville kemikaaleille on asetettu laajoja ja selkeästi perusteltuja sääntöjä ja rajoituksia (Taulukot 4, 6 ja 7). Taulukossa 26 on esitetty raja-arvoja joillekin metalleille ja metalleille eri direktiivien perusteella. Teoriassa vaarallisia metallipohjaisia lisäaineita ei enää tarkoituksellisesti lisätä nykyisiin muoveihin ainakaan Euroopassa. Kuitenkin viimeaikaisten tutkimusten perusteella tietyistä EU:ssa saatavissa kuluttajatuotteissa (ei välttämättä valmistettu EU:ssa) niitä on havaittu ja kierrätyksen kautta vaarallisia metalleja sisältäviä vanhoja teollisia muoveja on päätyneet kulutustuotteisiin. Muovisten kulutustuotteiden käyttöikä voi olla hyvin pitkä, jopa 40 vuotta, joten niitä on edelleen käytössä (esim. lelut, rakennusmateriaalit, viemärimateriaalit), niin korkeita metallikonsentraatioita sisältäviä muoveja voi joutua kierrätettävän materiaalin joukkoon. Esimerkiksi rakennusmuovien käyttöikä mediaani on 35 vuotta ja teollisuuskoneiden muovin 20 vuotta ja molempien käyttöikä voi joskus ylittää jopa 50 vuotta. (Turner *et al.* 2021)

Muovien kierrätys, ja varsinkin huonosti järjestetty elektroniikkamuovien kierrätys EU:n sisällä ja sen ulkopuolella, on aiheuttanut rajoitettujen lisäaineiden jäämiä nykyisiin muovituotteisiin sekä kuluttaja- että teollisuussektoreille. Terveystieteiden kannalta tämä on ongelma varsinkin sellaisissa muoveissa, jotka ovat kontaktissa elintarvikkeiden kanssa, tai pienten lasten leluissa. Vaarallisia lisäaineita sisältävät muovit on ehdotettu kierrätettäväksi sellaisiksi tuotteiksi, joissa ihmisaltistus on minimaalinen (esim. kuormalava, puutavara, suoja-aidat, sadevesikourut, tiekilvet), mutta niiden tunnistaminen ja erottaminen ei ole mahdollista teollisessa mittakaavassa. Direktiiveistä löytyy porsaanreikiä, jotka mahdollistavat yhden direktiivin mukaan vaarallisen muovin kierrättämisen toiselle sektorille, joka välttää sääntelyn tai säätely on epäselvempää. (Turner *et al.* 2021)

Taulukko 26. EU:n nykyiset säännellyt raja-arvot eri direktiivien mukaan. Vaarallisuusarvio perustuu vähintään kahteen direktiiviin ja on määritelty REACH:ssa (Turner *et al.* 2021)

Alkuaine	Raja-arvo (mg/kg)					Vaarallisuus
	TS	RoHS	ELV	PPW	CFS	
Al	70 000					
As	47				1	kyllä
Ba	18 750					
Cd	17	100	100	100*		kyllä
Cr (III)	460					
Cr (VI)	0.2	1000	1000	100*	1	kyllä
Co	130					
Cu	7 700				5	
Hg	160	1000	1000	100*		kyllä
Mn	15 400					
Ni	930					
Pb	23	1000	1000	100*	2	kyllä
Sb	560					
Se	460					
Sn	180 000					
Sn (org.)	1,2					1000
Sr	56 000					
Zn	46 000				100	

*= kokonaispitoisuus neljälle metallille 100 mg/kg

TS = Leludirektiivi (2009/48/EY, Taulukko 7) (migraatoraja 0,07 M HCl:ssa)

RoHS = Vaaralliset aineet sähkö- ja elektroniikkalaitteissa –direktiivi (2011/65/EU, Taulukko 6)

ELV = Vaaralliset aineet ajoneuvoissa –direktiivi (2000/53/EC, Taulukko 4)

PPW = Pakkausjätedirektiivit (92/62/EY, 2018/852/EU, Taulukko 4)

CFS = Elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvat materiaalit –direktiivit (10/2011/EU, 1881/2006/EY, Taulukko 7)

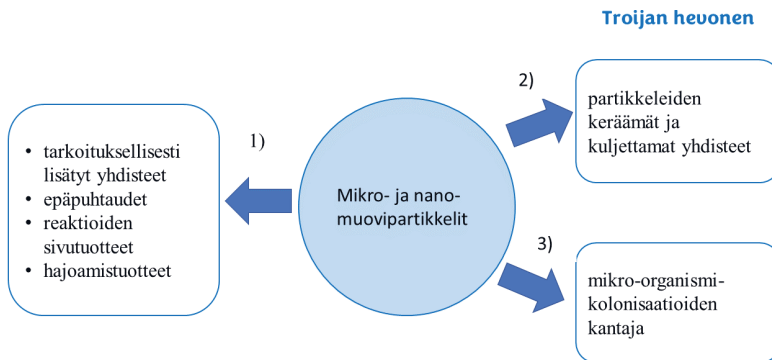
OTC = organotin yhdisteet direktiivi (*OrganoTin Compounds*, EFSA 2004)

5.13. Mikro- ja nanomuovien keräämät aineet

Sen lisäksi, että mikro- ja nanomuovit vapauttavat ympäristöön sisältämiään lisäaineita, epäpuhtauksia ja hajoamistuotteita (Kuva 40), ne voivat kerätä ympäristöstään raskasmetalleja (Verla *et al.* 2019, Hildebrandt *et al.* 2021, Liu *et al.* 2021, Torres *et al.* 2021, Igalavithana *et al.* 2022) ja haitallisia orgaanisia yhdisteitä kuten hiilivetyjä, POPs-, PCBs-, PAHs-yhdisteitä, pehmittimiä, detergenttejä, öljyjä, torjunta-aineita ja lääkeaineita (esim. antibiootit, beetasalpaajat, steroidihormonit, mieliala-, epilepsia- ja tulehduskipulääkkeet) (Koelmans *et al.* 2013 ja 2016, Fred-Ahmadu *et al.* 2020, Mao *et al.* 2020b, Menendez-Pedrizza *et al.* 2020, Trevisan *et al.* 2020, Amelia *et al.* 2021, Atugoda *et al.* 2021, Joo *et al.* 2021, Santos *et al.* 2021, Torres *et al.* 2021, Yu *et al.* 2021, Gateuille *et al.* 2022, Kinigopoulou *et al.* 2022, Zhang *et al.* 2022).

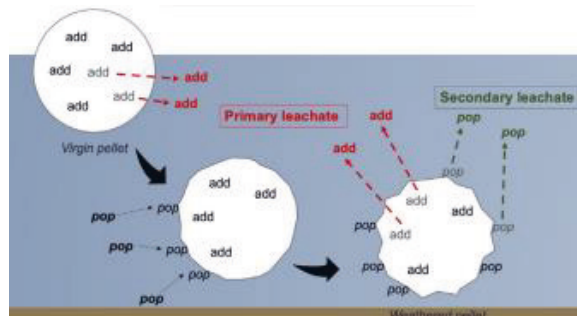
Nämä haitalliset yhdisteet konsentroituvat muovipartikkeleihin. Esimerkiksi merivedestä on löydetty muoveja, joissa on 100 000 - 1 000 000 kertaisia pitoisuuksia PCBs-yhdisteitä verrattuna ympäröivään meriveteen. (Hahladakis *et al.* 2018) Tämän lisäksi muovipartikkelit voivat toimia mikro-organismien kasvualustoina ja siirtäjinä (Kuva 40). Muovipartikkelit voivat kerätä itseensä leviä, haitallisia mikrobeja, terveyttä uhkaavia bakteereja (esim. antibioottiresistanssit bakteerit) ja tappavia viruksia (esim. koronavirus). (Shen *et al.* 2019; Ma *et al.* 2020, Joo *et al.* 2021, Liu *et al.* 2021) Mikro-

ja nanomuovien toimimista ympäristön yhdisteiden ja mikro-oranismien kantajina kutsutaan ns. ”Troijan hevonen” – efektiiksi (Trevisan *et al.* 2020, Hildebrandt *et al.* 2021, Zhang *et al.* 2022).



Kuva 40. Mikro- ja nanopartikkeleiden 1) sisältämät ja 2,3) kuljettamat aineet.

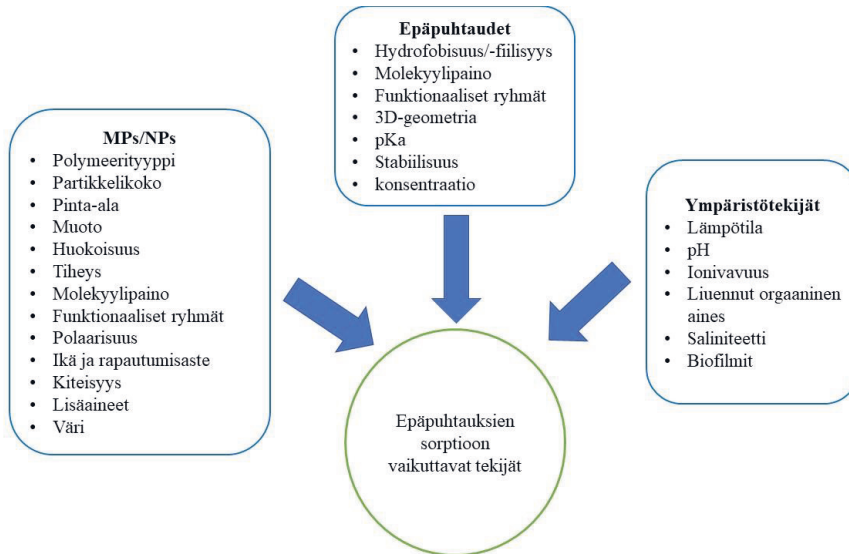
Mikro- ja nanopartikkeleiden pieni koko ja suuri pinta-ala vaikuttavat siihen, että muovin sisältämät lisäaineet ja epäpuhtaudet vapautuvat (Kuva 41, primäärinen uuttuminen) helpommin ympäristöön, koska kontaktipinta-ala on suuri. Suuri pinta-ala vaikuttaa myös siihen, että muovipartikkelit keräävät tehokkaasti ympäristöstään haitallisia yhdisteitä, jotka voivat vapautua myöhemmin ympäröivään mediuumiin (sekundäärinen uuttuminen). (Campanale *et al.* 2020, Fred-Ahmadu *et al.* 2020, Menendez-Pedriz *et al.* 2020, Amelia *et al.* 2021, Atugoda *et al.* 2021, Joo *et al.* 2021, Torres *et al.* 2021, Yu *et al.* 2021, Gateuille *et al.* 2022) Muovipartikkelien suuri pinta-ala vaikuttaa siis myös ns. Troijan hevosefektin suuruuteen. (Ali *et al.* 2021, Ageel *et al.* 2022)



Kuva 41. Muovien lisäaineiden ja keräämien yhdisteiden uuttuminen neutseillisistä ja rapautuneista mikromuovipartikkeleista (Delaeter *et al.* 2022)

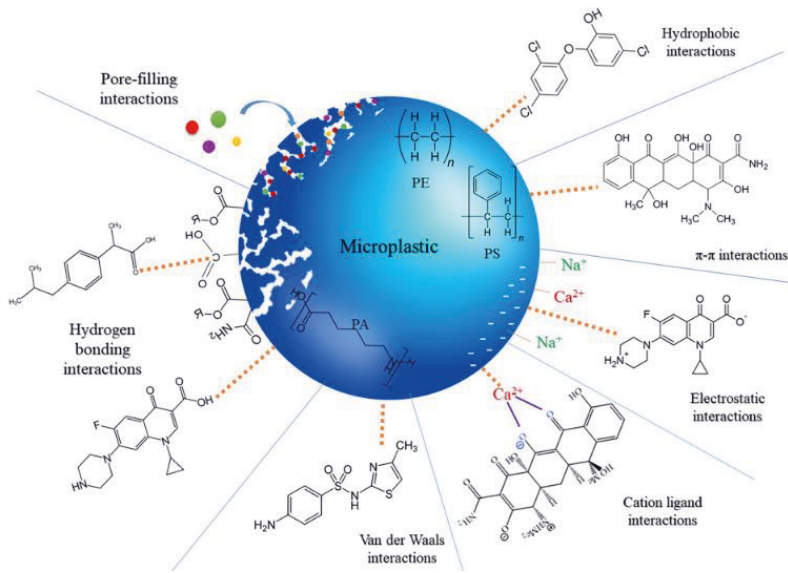
Ympäristön epäpuhtaudet voivat kiinnittyä joko fysikaalisesti tai kemiallisesti mikro- ja nanomuovipartikkeleiden pintaan (adsorptio) tai kulkeutua niiden sisään (absorptio). Termillä sorptio voidaan viitata joko adsorptioon, absorptioon tai molempiin. (Amelia *et al.* 2021) Kemiallisten yhdisteiden sorptioon mikro- ja nanopartikkeleihin vaikuttavat muovipartikkeleiden ja kerääntyvän epäpuhtauden ominaisuudet sekä ympäristöolosuhteet (Kuva 42). (Fred-Ahmadu *et al.* 2020,

Menendez-Pedriz *et al.* 2020, Amelia *et al.* 2021, Atugoda *et al.* 2021, Joo *et al.* 2021, Torres *et al.* 2021, Yu *et al.* 2021, Gateuille *et al.* 2022)



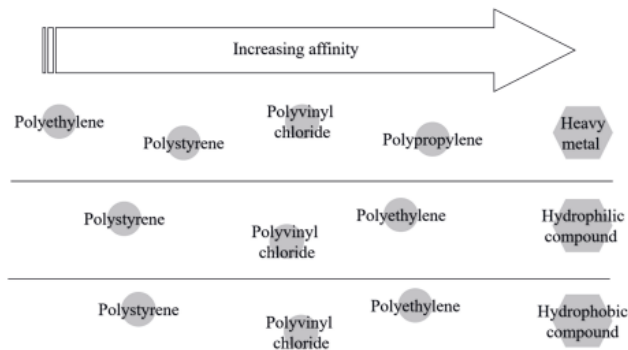
Kuva 42. Yhteenveto epäpuhtauksien sorptioon mikro- ja nanomuoveihin vaikuttavista tekijöistä (Fred-Ahmadu *et al.* 2020, Menendez-Pedriz *et al.* 2020, Amelia *et al.* 2021, Atugoda *et al.* 2021, Joo *et al.* 2021, Torres *et al.* 2021, Yu *et al.* 2021, Gateuille *et al.* 2022).

Mikro/nanomuovien tiedetään keräävän kaiken tyyppisiä pysyviä orgaanisia epäpuhtauksia, raskasmetalleja ja hiilivetyjä pinnalleen eri sorptiomekanismeilla (Kuva 43), joita ovat hydrofobiset vuorovaikutukset, elektrostaattiset vuorovaikutukset, π - π -vuorovaikutukset, vetysitoutuminen, huokospaikat, van der Waals -voimat ja kationiligandivuorovaikutukset (Ali *et al.* 2021, Atugoda *et al.* 2021, Torres *et al.* 2021, Yu *et al.* 2021, Badola *et al.* 2022, Kinigopoulou *et al.* 2022).

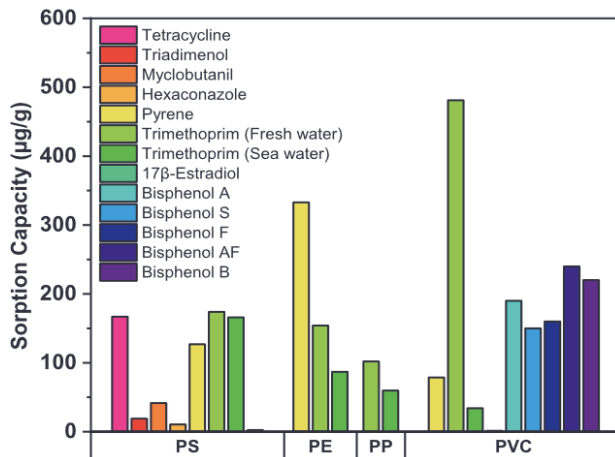


Kuva 43. Mikromuovipinnan ja epäpuhtauksien väliset erityyppiset vuorovaikutukset (Atugoda *et al.* 2021)

Epäpuhtauksien sorptioon ja affiniteettiin muovipartikkeleihin vaikuttavat sekä epäpuhtauksien että muovipartikkeleiden ominaisuudet (Kuva 44). Muovipartikkeleiden tiedetään pystyvän keräämään sekä hydrofobisia että hydrofiilisiä epäpuhtauksia ja myös raskasmetalleja. Tyypillisiä hydrofobisia orgaanisia epäpuhtauksia ovat mm. PCBs-, PAHs- ja muut EDC-yhdisteet. Hydrofiilisiä POPs-yhdisteitä ovat esim. PFOS ja PFOSA, joiden vuorovaikutus muovipartikkeleiden kanssa tapahtuu enemmän partition kautta kuin sähköstaattisten voimien ja hydrofiilisuuden kautta. Näistä yhdisteistä PFOS on pääasiassa anioninen ja PFOSA neutraali johtuen sulfonamidiryhmästä. Tämän vuoksi PE:n affiniteetti on suurempi PFOSA:lla kuin PFOS:lle. Edelleen PE-, PS-, PP-, PA- ja PVC-mikromuovien on havaittu keräävän hydrofiilisiä antibiootteja. Muovipartikkeleiden ikääntyminen (karheus, uudet funktionaaliset ryhmät) yleensä lisää kontaminanttien kertymistä. (Amelia *et al.* 2021) Kuvassa 45 on esitetty esimerkkinä joidenkin POPs-yhdisteiden adsorptiokapasiteetteja eri mikromuoveihin.

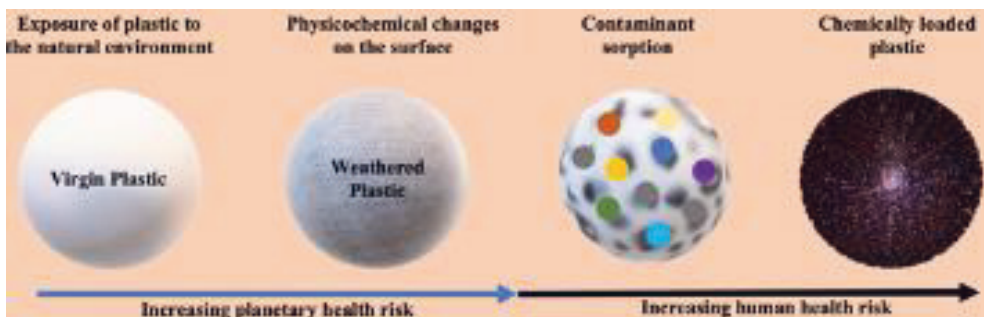


Kuva 44. Yleiskuva eri mikro/nanomuovityyppien affiniteeteista erityyppisille epäpuhtauksille kuten raskasmetalleille, hydrofiilisille ja hydrofobisille yhdisteille (Amelia *et al.* 2021)



Kuva 45. POPs-yhdisteiden sorptiokapasiteetteja eri mikromuoveihin (Joo *et al.* 2021).

Mikro- ja nanomuovipartikkelit voivat siis kantaa mukanaan vaarallisia ympäristömyrkyjä ja haitallisia mikro-organismeja, jotka kertyvät ympäristöstä muovipartikkelien pintaan ja konsentroituvat tällä tavoin, mikä voimistaa niiden toksisuutta. Muovipartikkelit toimivat kontaminanttien kantajina ja lisäävät niiden bioaattavuutta ja biokertyvyyttä ekosysteemissä ja organismeissa kulkeutuessaan ravintoketjussa. Mikro/nanopartikkelit, muoveista vapautuvat lisäaineet ja niihin kertyneet haitalliset aineet muodostavat yhdessä monimutkaisen koktailin, joiden yhteisvaikutukset ympäristölle ja organismien terveydelle (Kuva 46) ovat vielä suurimmalta osalta epäselviä ja tutkimatta. (Fred-Ahmadu *et al.* 2020, Ali *et al.* 2021, Amelia *et al.* 2021, Ageel *et al.* 2022, Rubin *et al.* 2022).



Kuva 46. Neitseellisten, rapautuneiden, epäpuhtauksille altistuneiden ja kemikaaleja sisältävien mikromuovien riski ympäristölle ja ihmisten terveydelle (Fred-Ahmadu *et al.* 2020).

6. YHTEENVETO

Muovit sisältävät peruspolymeerin lisäksi niihin tarkoituksellisesti lisättyjä kemiallisia yhdisteitä eli lisäaineita, joita tällä hetkellä on tunnistettu jo yli 10 000 ja pakkausmuoveissa yli 4 200 ja todennäköisesti niitä tunnistetaan vielä lisää. Haitallisia lisäaineita korvataan toisille aineilla, joiden terveysvaikutuksia ei tunneta, mutta ne saattavat osoittautua yhtä vaarallisiksi, varsinkin jos niiden rakenne on samantyyppinen. Tarkoituksellisesti lisättyjen aineiden lisäksi muovit sisältävät reagoimatta jääneitä kemiallisia yhdisteitä, reaktioiden sivutuotteita ja kemikaalien epäpuhtauksia sekä hajoamistuotteita. Joitakin poikkeuksia lukuun ottamatta nämä muovien sisältämät yhdisteet eivät ole kemiallisesti sitoutuneena polymeerin, joten ne voivat migratoitua ja vapautua muovista ympäristöön muovin elinkaaren kaikissa eri vaiheissa. Muovien pilkkoutuminen mikro- ja nanomuoveiksi lisää näiden yhdisteiden vapautumista.

Lisäaineiden pitoisuudet muovissa voivat olla hyvin korkeita. Monet muovien lisäaineista ja epäpuhtauksista on todettu ympäristölle ja ihmisen terveydelle haitallisiksi, ja ne on luokiteltu eritystä huolta aiheuttaviksi aineiksi (SVHC) ja/tai pysyviksi kaukokulkeutuviksi yhdisteiksi (POPs). Tällaiset yhdisteet voivat olla karsinogeenisia, mutageenisia, lisääntymistoksisia tai hormoni-toimintaa häiritseviä aineita (EDC). Ne voivat olla ympäristössä pysyviä tai erittäin pysyviä ja biokerääntyviä tai erittäin biokerääntyviä yhdisteitä. Kaikkein haitallisimpia muovien sisältämistä yhdisteryhmistä ovat jäännösmonomeerit ja oligomeerit, alkyylifenolit, ftalaatit, orgaaniset palonestoaineet, dioksiinit, PFAS-yhdisteet ja UV-stabliisaattorit sekä raskasmetallit ja jotkin metalloidit. Monien haitallisten yhdisteiden käyttöä on lainsäädännöllä joko rajoitettu tai kielletty kokonaan ja terveysriskien arviointia suoritetaan nyt ja tulevaisuudessa.

Mikro- ja nanomuovipartikkelit voivat myös kerätä ja konsentroida ympäristöstään itseensä haitallisia kemiakaaleja ja lisäksi toimia vaarallisten mikro-organismien kasvualustoina. Mikro- ja nanomuovit voivat kulkeutua ravintoketjussa ja aiheuttaa organismeille ja ihmisille haitallisia terveysvaikutuksia. Muovien lisäaineiden, epäpuhtauksien ja mukanaan kuljettamien yhdisteiden ja mikro-organismien ihmisen terveydelle aiheuttamista haitoista tehdään paljon tutkimusta, mutta varsinkin niiden yhteisvaikutuksista on saatavilla vain vähän tietoa, mutta ne saattavat olla terveyden kannalta merkittäviä. Muovien haitallisten aineiden terveysvaikutuksia ei vielä tunneta tarkasti, mutta tutkimusta tehdään koko ajan ja lisäaineet on yhdistetty moniin eri sairauksiin. Terveyshaittojen esiintymisen todennäköisyydestä on myös saatavilla rajoitetusti tietoa. Millään muulla alalla julkaisujen lukumäärä ei ole viimeisenä viitenä vuonna kasvanut yhtä nopeasti ja voimakkaasti kuin muovitutkimuksissa ja varsinkin muovien ja niiden sisältämien aineiden vaikutuksista ihmisen terveyteen. Vaikka muoveja on ollut olemassa jo 70 vuotta, niin volyymin kasvu on ollut ja todennäköisesti tulee jatkumaan hyvin voimakkaana. Muovien aiheuttamat terveyshaitat voivat tulla näkyviin viiveellä ja varsinkin niissä sukupolvissa, jotka ovat eniten (lapset) ja pidempään altistuneet muoveille ja niiden lisäaineille.

Mikro- ja nanomuovien haitallisuuden tutkimuksessa ongelmana on, että tiedot muovien lisäaineista on hajautettuna eri lähteisiin. Tutkittavien yhdisteiden lukumäärä kasvaa koko ajan, kun haitallisiksi todettuja kemiakaaleja korvataan uusilla kemikaaleilla, jotka voivat myöhemmin osoittautua myös haitallisiksi. Tutkimuksissa keskitytään vain joihinkin yhdisteisiin (esim. hormoni-toimintaa häiritsevät aineet) ja yksittäisten yhdisteiden vaikutukseen organismien ja ihmisen terveyteen. Eri yhdisteiden yhteisvaikutuksista terveyteen on vaikeaa saada tutkimustietoa. Vaikka eri lisäaineita

havaitaan mittausmenetelmillä lukumääräisesti paljon, niin yhdisteistä saadaan tunnistettua vain pieni osa. Standardisoituja menetelmiä ei vielä ole olemassa kaikkien yhdisteiden tutkimiseen.

Koska pakkausmuovit muodostvat muovijätteestä valtaosan, jo pakkausten suunnittelussa (esim. lisäaineet) tulisi ottaa huomioon niiden kierrätettävyys. Muovien aiheuttamia ympäristö- ja terveishaittoja voidaan lisäksi vähentää ehkäisemällä muovijätteen syntymistä ja oikeanlaisilla hävitystavoilla, jos muovijätettä ei voi kierrättää. Näillä toimilla on vaikutusta myös hiilidioksidiemission määrän ja sitä kautta mm. ilmastonmuutoksen ehkäisemiseen.

7. KIRJALLISUUSVIITEET

- Aalto yliopiston, “Kemikaalien yhdenmukaistettu luokitus- ja merkintäjärjestelmä”, 2022.
<https://www.aalto.fi/fi/palvelut/kemikaalien-yhdenmukaistettu-luokitus-ja-merkintajarjestelma>
- Ageel, H.K., Harrad, S., Abdallah, M.A-E., “Occurrence, human exposure, and risk of microplastics in indoor environment”, *Environ. Sci.: Process. Impacts*, 24 (2022) 17-31. DOI: 10.1039/d1em00301a
- Akoueson, F., Paul-Pont, I., Tallec, K., Huvet, A., Doyen, P., Dehaut, A., Duflos, G., “Additives in polypropylene and polylactic acid food packaging: chemical analysis and bioassays provide complementary tools for risk assessment”, *Sci. Total Environ.*, 857 (2023) 159318.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159318>
- Algarra, L.C., Camara, M., Perestrelo, J.S., ”Comprehensive insight from phthalates occurrence: from health outcomes to emerging analytical approaches”, *Toxics*, 9 (2021) 157. <https://doi.org/10.3390/toxics9070157>
- Ali, I., Ding, T., Peng, C., Naz, I., Sun, H., Li, J., Liu, J., “Micro- and nanoplastics in wastewater treatment plants: occurrence, removal, fate, impacts and remediation technologies – a critical review”, *Chem. Eng. J.*, 423 (2021) 130205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130205>
- Alotaibi, M.D., McKinley, A.J., Patterson, B.M., Reeder, A.Y., “Benzotriazoles in the aquatic environment: a review of their occurrence, toxicity, degradation and analysis”, *Water Air Soil Pollut.* 226 (2015) 226. DOI 10.1007/s11270-015-2469-4
- Amelia, T.S.M., Khalik, W.M.W.M., Ong, M.C., Shao, Y.T., Pan, H-J., Bhubalan, K., ”Marine microplastics as vectors of major ocean pollutants and its hazards to the marine ecosystem and humans”, *Progress in Earth and Planetary Science*, 8 (2021) 1-26. <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00405-4>
- Ampacet, “Primer on antistatic masterbatches”, Ampacet Co., 2022, haettu 15.12.2022.
<https://www.ampacet.com/faqs/antistatic-masterbatches/>
- Apel, C., Joerss, H., Ebinghaus, R., “Environmental occurrence and hazards of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of European North and Baltic seas”, *Chemosphere*, 212 (2018) 254-261.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.105>
- Arkema, “Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) – analysis of alternatives”, non-confidential report, 2013. <https://echa.europa.eu/documents/10162/23002a5f-82f5-4875-b84a-43c3daafa215>
- Atugoda, T., Vitanage, M., Wijesekara, H., Bolan, N., Sarmah, A.K., Bank, M.S., You, S., Ok, Y.S., “Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: implications for vector transport”, *Environ. Int.*, 149 (2021) 106367. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>
- Badola, N., Bahunga, A., Sasson, Y., Chauha, J.S., “Microplastics removal strategies: a step toward finding the solution”, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 16 (2022) 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1441-3>
- Berman, T., Barnett-Itzhaki, Z., “Benzophenones: Prioritized substance group: UV filters”, HBM4EU, 2021. https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2021/02/HBM4EU_D4.9_Scoping_Documents_HBM4EU_priority_substances_v1.0-UF-filters.pdf
- Biale, G., La Nasa, J., Mattonai, M., Corti, A., Castelvetro, V., Modugno, F., ”Seeping plastics: potentially harmful molecular fragments leaching out from microplastics during accelerated ageing in seawater”, *Water Res.*, 219 (2022) 11852. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118521>
- Björkner, B., Ponten, A., Zimerson, E., Frick, M., “Plastic materials” in *Contact Dermati*, Johansen, J.D., Frosch, P.J., Lepiottevin, J-P. (Eds.), 5. painos, Springer, Belin, 2010, p. 596.
- Briguglio, I., Piras, S., Corona, P., Gavini, E., Nieddu, M., Boatto, G., Carta, A., “Benzotriazole: an overview on its versatile biological behavior”, *Eur. J. Med. Chem.*, 97 (2015) 612-648.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.09.089>

- Brunn, H., Arnold, G., Körner, W., Rippen, G., Steinhäuser, K.G., Valentin, I., “PFAS: forever chemicals – persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites”, *Environ. Sci. Eur.*, 35 (2023) 20. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>
- Bui, T.T., Giovanoulis, G., Cousins, A.P., Magner, J., Cousins, I.T., de Wit, C.A., “Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters”, *Sci. Total Environ.*, 541 (2016) 451-467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.036>
- Cakir, S., Aycicek, M., Altun, E., Akinci, A., “The effect of foaming agent on mechanical and physical properties of polypropylene”, *Adv. Compos. Mater.*, 2(2018) 1-7. DOI: 10.18063/msacm.v2i1.693
- Chen, M-L., Chen, C-H., Huang, Y-F., Chen, H-C., Chang, J-W., “Cumulative dietary risk assessment of benzophenone-type photoinitiators from packaged foodstuffs”, *Foods*, 11 (2022) 152. <https://doi.org/10.3390/foods11020152>
- Clint, J.H., “Surfactants: applications in plastics”, in Pritchard, G. (ed.), *Plastic Additives*, Springer Science+Business Media, Dordrecht, 1998, pp. 604-703. DOI: 10.1007/978-94-011-5862-6_67
- Cousins, I.T., Johansson, J.H., Salter, M.E., Sha, B., Scheringer, M., “Outsiden the safe operating space of a new planetary boundary for per- and polyfluoroalkyl sustences (PFAS)”, *Environ. Sci. Technol.*, 56 (2022) 11172-11179. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02765?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>
- Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M.A-E., Ali, N., Law, R.J., Herzke, D., de Wit, C.A., “Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour”, *Environ. Int.*, 37 (2011) 532-556. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2010.11.007>
- Cruz, R., Cuncha, S.C., Casal, S., “Brominated flame retardants and seafood safety: a review”, *Environ. Int.*, 77 (2015) 16-131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.01.001>
- Davidson, M.G., Furlong, R.A., McManus, M.C., “Developments in the life cycle assesmant of chemical recycling of plastics – a review”, *J. Clean. Prod.*, 293 (2021) 126163. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126163>
- Delaeter, C., Spilmont, N., Bouchet, V.M.P., Seuront, L., “Plastic leachates: bringing the gap between a conspicuous pollution and its pernicious effects on marine life”, *Sci. Total Environ.*, 826 (2022) 154091. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154091>
- Do, A.T.N, Ha, Y., Kang, H-J., Kim, J.M., Kwon, J-H., “Equilibrium leaching of selected ultraviolet stabilizers from plastic products”, *J. Hazard. Mater.*, 427 (2022) 128144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128144>
- EA 2005, “Environmental Risk Evaluation Report: 4-tert-Octylphenol”, Environment Agency UK (EA), 2005. https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290844/sc_ho0405blyz-e-e.pdf
- ECB 2002, “Risk assessment Report: 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol” European Chemical Bureau, 10 (2002). <https://echa.europa.eu/documents/10162/43080e23-3646-4ddf-836b-a248bd4225c6>
- ECHA 2008, “Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) - Summary risk assessment report”, 2008. <https://echa.europa.eu/documents/10162/060d4981-4dfb-4e40-8c69-6320c9debb01>
- ECHA 2017, ”Kemikaalit elämässämme- huolta aiheuttavat kemikaalit – SVHC-aineet”, 2017. <https://echa.europa.eu/fi/-/chemicals-in-our-life-chemicals-of-concern-svhc>
- ECHA 2020, “Dechlorane Plus and its *syn*- and *anti*-isomers – draft risk profile”, POPs Review Committee, 2020. <https://echa.europa.eu/documents/10162/df683e4a-06d5-676f-8180-106bac9bbdf4>
- ECHA, 2022, “UV-328 risk management evaluation”, 2022. <https://echa.europa.eu/documents/10162/1e3c75bd-5cfl-2a93-5391-75df065a07a7>
- ECHA 2023a, ”Mikä on juomavesidirektiivi?”, 2023a. <https://echa.europa.eu/fi/understanding-dwd>

ECHA 2023b, "Perfluoroalkyylkemikaalit (PFAS-aineet)", 2023b. <https://echa.europa.eu/fi/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>

ECHA 2023c, "Ftalaatit", 2023c. <https://echa.europa.eu/fi/hot-topics/phthalates>

ECHA 2023d, "Regulatory strategy for flame retardants", 2023. DOI: 10.2823/854233

ECHA, 2023e, "Guidance for monomers and polymers", 2023. https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers_en.pdf/9a74545f-05be-4e10-8555-4d7cf051bbed

ECHA 2023f, "Bisfenolit", 2023. <https://echa.europa.eu/fi/hot-topics/bisphenols>

EEA 2019, "Emerging chemical risks in Europe - PFAS", European Environment Agency, 2019. <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe/emerging-chemical-risks-in-europe>

EEA 2020, "Cross-cutting story 3: PFAS", European Environment Agency, 2022. <https://www.eea.europa.eu/publications/zero-pollution/cross-cutting-stories/pfas>

EFSA, 2004, "Scientific opinion to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs", *EFSA J.*, 102 (2004) 1-119. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2004.102>

EFSA 2005a, "Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Material in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Di-Butylphthalate (DBP) for use in food contact materials" *EFSA Journal*, 3 (2005a) 242. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.242>

EFSA 2005b, "Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Butylbenzylphthalate (BBP) for use in food contact materials", *EFSA Journal*, 3 (2005b) 241. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.241>

EFSA 2005c, "Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials", *EFSA Journal*, 3 (2005c) 243. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.243>

EFSA 2005d, "Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the commission related to di-isononylphthalate (DINP) for use in food contact materials", *EFSA Journal*, 3 (2005d) 244. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.244>

EFSA 2005e, "Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the commission related to di-isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials", *EFSA Journal*, 3 (2005e) 245. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.245>

EFSA, 2009, "Scientific opinion on arsenic in food", *EFSA J.*, 7 (2009) 1351-1549. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1351>

EFSA 2010, "Scientific opinion on polybrominated biphenyls (PBBs) in food", *EFSA Journal*, 8 (2010) 1789. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1789>

EFSA 2011a, "Scientific opinion on emerging and novel brominated flame retardants (BFRs) in food", *EFSA Journal*, 10 (2011a) 2908. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2908>

EFSA 2011b, "Scientific opinion on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food", *EFSA Journal*, 9 (2011b) 2156. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2156>

- EFSA 2011c, “Scientific opinion on tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food”, *EFSA Journal*, 9 (2011c), 2477. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2477>
- EFSA 2011d, “Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food”, *EFSA Journal*, 9 (2011d) 2296. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.2296>
- EFSA 2012, “Scientific opinion on brominated flame retardants (BFRs) in food: brominated phenols and their derivatives”, *EFSA Journal*, 10 (2012) 2634. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2634>
- EFSA, 2014a, “Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population”, *EFSA J.*, 12 (2014) 3597-3664. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3597>
- EFSA, 2014b, “Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water”, *EFSA J.*, 12 (2014) 3595. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3595>
- EFSA 2015a, “Scientific opinion on the risks to public health related to presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs”, *EFSA Journal*, 13 (2015) 3978. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/3978>
- EFSA, 2015b, “Scientific opinion on dietary reference values for copper”, *EFSA J.*, 13 (2015) 4253. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4253>
- EFSA, 2017, “Scientific opinion: safety of bentosphenone to be used as flavouring”, *EFSA J.*, 15 (2017) 5013. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.5013>
- EFSA 2018, “Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food”, *EFSA Journal*, 16 (2018) 5333. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5333>
- EFSA 2019, “Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and di-isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials”, *EFSA Journal*, 17 (2019) e05838. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5838>
- EFSA 2020a, CONTAM Panel, “Risk assessment of chlorinated paraffins in feed and food”, *EFSA Journal*, 18 (2020a) 5991. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.5991>
- EFSA 2020b, CONTAM Panel, “Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food”, *EFSA Journal*, 18 (2020b) 6223. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>
- EFSA 2022, Panel on Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids (CEP), “Identification and prioritisation for risk assessment of phthalates, structurally similar substances and replacement substances potentially used as plasticisers in materials and articles intended to come into contact with food”, *EFSA Journal*, 20 (2022) e07231. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2022.7231>
- EFSA 2023a, “Re-evaluation of the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs”, *EFSA Journal*, 21 (2023) 6857. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2023.p210401/full>
- EFSA, 2023b, “Scientific opinion on the tolerable upper intake level for selenium”, *EFSA J.*, 21 (2023) 7704. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2023.7704>
- Eurostat, “Plastic packing waste: 38% recycled in 2020”, 2022. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20221020-1>
- Evira, “Elintarvikkeiden turvalliseen käyttöön liittyviä yleisiä ohjeita”, 2016. [https://thl.fi/documents/834036/1449627/evira_taulukko_turvallisen_kayton_ohjeet_final+\(1\).pdf/5b26d678-f18c-43d1-8328-cfc0f8f1cab9](https://thl.fi/documents/834036/1449627/evira_taulukko_turvallisen_kayton_ohjeet_final+(1).pdf/5b26d678-f18c-43d1-8328-cfc0f8f1cab9)
- Feng, W., Huang, C., Tan, X., Tang, N., Zhang, L., Xu, X., Peng, J., “Release of the additive metals from 3 commonly used plastics during the degradation under treatment of UV irradiation”, *Ecotoxicology*, 31 (2022) 75-84. <https://doi.org/10.1007/s10646-021-02467-6>

- Feteiro, J., Mariana, M., Cairrao, E., "Health toxicity effects of brominated flame retardants: from environmental to human exposure", *Environ. Pollut.*, 285 (2021) 117475. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117475>
- Flaws, J., Damdimopoulou, P., Patisaul, H.B., Gore, A., Raetzman, L., Vandenberg, L.N., "Plastics, EDCs & Health: A guide for public interest organizations and policy-makers on endocrine disturbing chemicals & plastics", Endocrine Society; Washington Dc, 2020, 1-91. HERO ID 7330245. https://www.endocrine.org/-/media/endocrine/files/topics/edc_guide_2020_v1_6chqennew-version.pdf
- Fred-Ahmadu, O.H., Bhagwat, G., Oluyoye, I., Benson, N.U., Ayejuyo, O.O., Palanissami, T., "Interaction of chemical contaminants with microplastics: principles and perspectives", *Sci. Total Environ.*, 706 (2020) 135978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978>
- Gateuille, D., Naffrechoux, E., "Transport of persistent organic pollutants: another effect of microplastic pollution?", *WIREs Water*, 9 (2022) e1600. <https://doi.org/10.1002/wat2.1600>
- Gavrila, A.A., Dasteridis, I.S., Tzimas, A.A., Chatzimitakos, T.G., Stalikas, C.D., "Benzophenones in the environments: occurrence, fate and sample preparation for analysis", *Molecules*, 28 (2023) 1299. <https://doi.org/10.3390/molecules28031229>
- Gebbink, W.A., van Leeuwen, S.P.J., "Environmental contamination and human exposure to PFASs near a fluorochemical production plant: review of historic and current PFAO and GenX contamination in the Netherlands", *Environ. Int.* 137 (2020) 105583. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105583>
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., "Production, use and fate of all plastics ever made", *Sci. Adv.*, 3 (2017) e1700782. <https://www.science.org/doi/epdf/10.1126/sciadv.1700782>
- Ghelli, E., Cariou, R., Dervilly, G., Pagliuca, G., Gazzotti, T., "Dechlorane Plus and Related Compounds in Food—A Review", *Int. J. Environ. Res.*, 18 (2021) 690. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020690>
- Goodrich, J.A., Walker, D.I., He, J., Lin, X., Baumert, B.O., Hu, X., Alderete, T.L., Chen, Z., Valvi, D., Fuentes, Z.C., Rock, S., Wang, H., Berhane, K., Gilliland, F.D., Goran, M.I., Jones, D.P., Conti, D.V., Leda Chatzi, L., "Metabolic Signatures of Youth Exposure to Mixtures of Per- and PolyfluoroalkylSubstances: A Multi-Cohort Study", *Environ. Health Perspect*, 131 (2023) 027005. <https://doi.org/10.1289/EHP11372>
- Groh, K.J., Backhaus, T., Carney-Almroth, B., Geuke, B., Inostroza, P.A., Lennquist, A., Leslie, H.A., Maffini, M., Slunge, D., Trasande, L., Warhurst, A.M., Muncke, J., "Overview of known plastic packing-associated chemicals and their hazards", *Sci. Total Environ.*, 651 (2019) 3253-3268.
- Gruber, E.S., Stadlbauer, V., Pichler, V., Resch-Fauster, K., Todorovic, A., Meisel, T.C., Trawoeger, S., Holóczki, O., Turner, S.S., Eadsak, W., Vethaak, A.D., Kenner, L., "To Waste of not to waste: questioning potential health risks of micro and nanoplastics with a focus on their ingestion and potential carcinogenicity", *Expos. Health*, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12403-022-00470-8>
- Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., "An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling", *J. Hazard. Mat.*, 344 (2018) 179-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>
- Hansen, E., Nilson, N.H., Lithner, D., Lassen, C., "Hazardous substances in plastic materials", Klima- og forundersning-direktoratet, Report 3017/2013, 1-150. https://www.byggemiljo.no/wp-content/uploads/2014/10/72_ta3017.pdf
- HBM4EU, "PFAS, Policy Brief", The European Human Biomonitoring Initiative project, 2022. https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2022/06/HBM4EU_Policy-Brief-PFAS.pdf
- Herbort, A.F., Sturm, M.T., Schuchen, K., "A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems – a case study", *Environ. Sci. Poll. Res.*, 25 (2018) 15226-15234. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1981-7>
- Hildebrandt, L., Nack, F.L., Zimmermann, T., Pröfrock, D., "Microplastics as a Trojan horse for trace metals", *J. Hazard. Mat. Lett.*, 2 (2021) 100035. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2021.100035>

- Igalavithana, A.D., Mahagamage, M.G.Y.L., Gajanayake, P., Abeynayaka, A., Gamaralalage, P.J.D., Ohgaki, M., Takenaka, M., Fukui, T., Itsubo, N., "Microplastics and potentially toxic elements: potential human exposure pathways through agricultural lands and policy based countermeasures", *Microplastics*, 1 (2022) 102-120. <https://www.mdpi.com/journal/microplastics>
- Joo, S.H., Liang, Y., Byun, J., Choi, H., "Microplastics with adsorbed contaminants: mechanism and treatment", *Environ. Chall.*, 3 (2021) 100042. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100042>
- Kerienne, I., Maruska, A., "A review on the presence and removal of phthalates from wastewater", *Urban Water J.*, 2022. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2022.2087095>
- Kingopoulou, V., Pashalidis, I., Kalderis, D., Anastopoulos, I., "Microplastics as carriers of inorganic and organic contaminants in the environment: a review of recent progress", 350 (2022) 118580. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118580>
- Klaeger, F., Tagg, A.S., Otto, S., Bienmüller, M., Sartorius, I., Labrenz, M., "Residual monomer content affects the interpretation of plastic degradation", *Sci. Rep.*, 9 (2019) 2120. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38685-6>
- Koelmans, A.A., Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., "Plastic as a carrier of POPs to aquatic organisms: a model analysis", *Environ. Sci. Technol.*, 47(2013) 7812–7820. <http://dx.doi.org/10.1021/es401169n>
- Koelmans, A.A., Bakir, A., Burton, A., Janssen, C.R., "Microplastics as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies", *Environ. Sci. Technol.*, 50 (2016) 3315-3326. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>
- Krätschmer, K., Schächtele, A., Vetter, W., "Short- and medium-chain chlorinated paraffin exposure in south Germany: a total diet, meal and market basket study", *Environ. Pollut.*, 272 (2021) 116019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116019>
- Kubota, A., Terasaki, M., Sakuragi, Y., Muromoto, R., Ikeda-Araki, A., Takada, H., Kojima, H., "Effects of benzotriazole UV stabilizers, UV-PS and UV-P, on the differentiation of splenic regulatory T cells via aryl hydrocarbon receptor", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 238 (2022) 113549. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113549>
- Kung, H-C., Hsieh, Y-K., Huang, B-W., Cheruiyot, N.K., Chang-Chien, G-P., "An overview: organophosphate flame retardants in the atmosphere", *Aerosol Air Qual. Res.*, 22 (2022) 220148. <https://doi.org/10.4209/aaqr.220148>
- Kwon, J-H., Chang, S., Hong, S.H., Shim, W.J., "Microplastics as a vector of hydrophobic contaminants: importance of hydrophobic additives", *Integr. Environ. Assess.*, 13 (2017) 494-499. DOI: 10.1002/ieam.1906
- Laamanen, M., In Laamanen, M., Suomela, J., Ekeboom, J., Korpinen, S., Paavilainen, P., Lahtinen, T., Nieminen, S., Hernberg, A., (Eds.), "Suomen merenhoitosuunnitelman toimenpideohjelman vuosille 2022-2027". Ympäristöministeriön julkaisuja 2021:30, Helsinki, 2021, a) pp. 168-180, b) pp. 124-128. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-361-198-6>
- Lassen, C., Jensen, A.A., Maag, J., Christensen, F., Kjoholt, J., Jeppesen, C.N., Mikkelsen, S.H., Innanen, S., "Surveys of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates", Environmental project No., 1470, Danish Ministry of the Environment, 2013. https://substitution-apeo.ineris.fr/sites/substitution-apeo/files/documents/danish_epa_978-87-92903-99-0.pdf
- Lithner, D., Larsson, Å, Dave, G., "Environmental and health hazard ranking and assesmen of plastic polymers based on chemical composition", *Sci. Total Environ.*, 409 (2011) 3309-3324. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>
- Liu, S., Shi, J., Wang, J., Dai, Y., Li, H., Li, J., Liu, X., Chen, X., Wang, Z., Zhang, P., "Interactions between microplastics and heavy metals in aquatic environments: a review", *Front. Microbiol.*, 12 (2021) 652520. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.652520>

- Lorenc, J.F., Lambeth, G., William Scheffer, W., "Alkylphenols" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2003.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.0112112512151805.a01.pub2>
- Ma, Y., Wang, L., Wang, T., Chen, Q., Ji, R., "Microplastics as vectors of chemicals and microorganisms in the environment, in Particulate Plastics in Terrestrial and Aquatic Environments, 1. ed., CRC Press, 2020.
- MacLeod, M., Arp, H.P.H., Tekman, M.B., Jahnke, A., "The global threat from plastic pollution", *Science*, 373 (2021) 61-65. doi: 10.1126/science.abg5433
- Makarian, J., "Steady growth predicted for biosides" *Plast. Addit. Compd.*, 8 (2006)30-33.
[https://doi.org/10.1016%2FS1464-391X\(06\)70524-4](https://doi.org/10.1016%2FS1464-391X(06)70524-4)
- Mao, J.F., Li, W., Ong, C.N., He, Y., Jong, M-C., Gin, K. Y-H., "Assessment of human exposure to benzophenone-type UV filters: a review", *Environ. Int.*, 167 (2022a) 107405.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107405>
- Mao, X., Xu, Y., Cheng, Z., Yang, Y., Guan, Z., Jiang, L., Tang, K., "The impact of microplastic pollution on ecological environment: a review", *Front. Biosci. (Lamdmarm Ed)*, 27 (2022b) 046.
<http://doi.org/10.31083/j.fbl2702046>
- Marturano, V., Cerruti, P., Ambrogi, V., "Polymer additives", *Phys. Sci. Rev.*, (2017) 20160130. DOI: 10.1515/psr-2016-0130
- Mehtonen, J., Perkola, N., Reinikainen, J., Seppälä, T., Suikkanen, J., "Perfluoratut yhdisteet ympäristössä", tietopaketti Dnro YM/84/481/2015, Suomen ympäristäkeskus, 2016. https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/kemikaalien_ymparistoriskit/ymparistoon_paatyvat_haitalliset_aineet/perfluoratut_yhdisteet
- Melymuk, L., Klanova, J., Bajard, L., Codling, G., "Prioritised substance group: Flame retardants", HBM4EU, 2020. https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/03/HBM4EU_D4.9_Scoping_Documents_BM4EU_priority_substances_v1.0-Flame-retardants.pdf
- Menendez-Pedriz, A., Jaumot, J., "Interaction of environmental pollutants with microplastics: a critical review of sorption factors, bioaccumulation and ecotoxicological effects", *Toxics*, 8 (2020) 1-38.
<http://dx.doi.org/10.3390/toxics8020040>
- Ncube, L.K., Ude, A.U., Ogunmuyiwa, E.N., Zulkifli, R., Beas, i.N., "Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials", *Materials*, 13 (2020) 4994. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13214994>
- Orveillon, G., Pierri, E., Egle, L., Gerbendahl, A., Wessman, P., Garcia, J.E., Saveyn, H.G.M., "Scoping possible further EU-wide end-of-waste and by-product criteria", European Commission, Joint Research Centre, Publications Office of the European Union, 2022. <https://data.europa.eu/doi/10.2760/067213>
- Park, J-D., Zheng, W., "Human exposure and health effects of inorganic and elemental mercury", *J. Prev. Med. Public Health*, 45 (2012) 344-352. <http://dx.doi.org/10.3961/jpmph.2012.45.6.344>
- Pearson, A.J., Ashmore, E., "Risk assessment of antimony, barium, beryllium, boron, bromine, lithium, nickel, strontium, thallium and uranium concentrations in the New Zealand diet", *Food additives & Contaminants: Part A*, 37 (2020) 451-464. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1704445>
- Peters, J., Berghmans, P., Jacobs, G., Voorpoels, S., Spruyt, M., Bertels, D., De Bouwere, K., Hofman, J., Hufkens, N., Poelmans, E., Van Deun, M., "Studie naar PFAS in lucht en deposities in de omgeving van 3M en zijndrecht", VITO NV, 2022.
file:///C:/Users/speranie/Downloads/VITO_VMM_2022_eindrapport_PFAS_zwevendstof_depositie_jul21-jan22_TW.pdf
- PlasticsEurope, "Plastics the facts 2022". <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- Plasticisers, "Trimellitates", European Plastics Information Center, 2018.
<https://www.plasticisers.org/plasticiser/trimellitates/>

Plichta, V., Steinwider, J., Vogel, N., Weber, T., Kolossa-Gehring, M., cova Murínova, L.P., Wimmerova, S., Tratnik, J.S., Horvat, M., Koppen, G., Govarts, E., Gilles, L., Martin, L.R., Schoeters, G., Covaci, A., Fillol, C., Rambaud, L., Jensen, T.K., Rauscher-Gabernig, E., "Risk Assessment of Dietary Exposure to Organophosphorus Flame Retardants in Children by Using HBM-Data", *Toxics*, 10 (2022) 234.
<https://doi.org/10.3390/toxics10050234>

Poulsen, P.B. (Ed.), "Survey and investigation of migration of monomers in toy materials", Surveys of chemical substances in consumer products No. 175, The Danish environmental protection agency, 2019, 1-124. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2019/02/978-87-7038-036-2.pdf>

Rantakokko, P., Kumar, E., Kiviranta, H., "Suomalaisten altistuminen bromatuille ja fosforoiduille palonestoaineille", *Ympäristö ja terveys*, 8 (2016) 60-66. <https://core.ac.uk/download/pdf/78470016.pdf>

RCS, "Toxicology topics in brief brominated flame retardants (FBRs)", RCS Toxicology Group, 2022. <https://www.rsc.org/globalassets/03-membership-community/connect-with-others/through-interests/interest-groups/toxicology/brominated-flame-retardants---ttb-2022.pdf>

Reinikainen, J., Perkola, N., Takala, M., Äystö, L., Ahkola, H., "Perfluoratujen alkyylilyhdisteiden ympäristötutkimukset ja riskinarviointi", SYKEN raportti 21, 2019. ISBN 978-952-11-5030-2
<https://helda.helsinki.fi/handle/10138/301524>

Rubin, A.E., Zucker, I., "Interactions of microplastics and organic compounds in aquatic environments: a case study of augmented joint toxicity", *Chemosphere*, 289 (2022) 133212.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133212>

Ruokavirasto, "Kierrätysmuoviasetus (EU) 1616/2022", 2023.
https://www.ruokavirasto.fi/elintarvikkeet/elintarvikeala/pakkaukset-ja-kontaktimateriaalit/kontaktimateriaaleja-kooskeva-lainsaadanto/kierrätysmuoviasetus_EY_1616_2022/

Sakuragi, Y., Takada, H., Sato, H., Kubota, A., Terasaki, M., Takeuchi, S., Ikeda-Araki, A., Watanabe, Y., Kitamura, S., Kojima, H., "An analytical survey of benzotriazole UV stabilizers in plastic products and their endocrine-disturbing potential via human estrogen and androgen receptors", *Sci. Total Environ.*, 800 (2021) 149374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149374>

Santos, L.H.M.I.M., Ridriguesz-Mozaz, S., Barcelo, D., "Microplastics as vectors of pharmaceuticals in aquatic organism – an overview of their environmental implications", *CSCEE*, 3 (2021) 100079.
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100079>

Schreier, V.N., Appenzeller-Herzog, C., Brüscheiler, B.J., Geuke, B., Wilks, M.F., Simat, T.J., Schilter, B., Smiesko, M., Muncke, J., Odermatt, A., Roth, N., "Evaluating the food safety and risk assessment evidence-base of polyethylene terephthalate oligomers: protocol for systematic evidence map", *Environ. Int.*, 167 (2022) 107387. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107387>

Shen, M., Zhu, Y., Zhang, Y., Zeng, G., Wen, X., Yi, H., Ye, S., Ren, X., Song, B., "Micro(nano)plastics: unignorable vectors for organisms", *Mar. Pollut. Bull.*, 139 (2019) 328-331.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.004>

Srebrn, V., "ECHA adds organotin chemicals as SVHCs", Food Packaging Forum, 2021.
<https://www.foodpackagingforum.org/news/echa-adds-organotin-chemicals-as-svhcs>

Struk-Sokolowska, J., Gwozddiej-Masur, J., Jurczyk, L., Jadwiaszczak, P., Kotowska, U., Piekutin, J., Canales, F.A., Kazmierczak, B., "Environmental risk assessment of low molecule benzotriazoles in urban road rainwaters in Poland", *Sci. Total Environ.*, 839 (2022) 156246.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156246>

Subramanian, M.N., Plastic additives and testing, Scrivener Publishing, Wiley, USA, 2013, p. 102. ISBN: 978-1-118-11890-0

Suomen Uusiomuovi Oy, "Opas kierrätyskelpoisen muovipakkauksen suunnitteluun", 2018.
<https://uusiomuovi.fi/app/uploads/2022/09/Opas-kierrätyskelpoisen-muovipakkauksen-suunnitteluun.pdf>

Suomi, J., Tuominen, P., Ranta, J., Savela, K., "Riskinarviointi suomalaisten lasten altistumisesta elintarvikkeiden ja talousveden raskasmetalleille", Eviran tutkimuksia 2/2015, X s., Evira, 2015.

<https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/tietoa-meista/julkaisut/julkaisusarjat/tutkimukset/riskiraportit/riskinarviointi-suomalaisten-lasten-altistumisesta-elintarvikkeiden-ja-talousveden-raskasmetalleille.pdf>

Suomi, J., Ervasti, A., Mikkeli, A., Tuominen, P., ”Lyijy, arseeni ja kadmium aiheuttavat suurimman raskasmetalliriskin suomalaisten ravitsemuksessa”, *Kehittyvä Elintarvike*, (2020a). <https://kehittyvaelintarvike.fi/artikkelit/teemajutut/ravitsemus-terveys/lyijy-arseeni-ja-kadmium-aiheuttavat-suurimman-raskasmetalliriskin-suomalaisten-ravitsemuksessa/>

Suomi, J., Ervasti, A., Mikkeli, A., Tuominen, P., ”Riskinarviointi suomalaisten aikuisten altistumisesta elintarvikkeiden ja talousveden raskasmetalleille sekä alumiinille”, *Ruokaviraston tutkimuksia 1/2020*, 78 s., Ruokavirasto, 2020b. https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/tietoa-meista/julkaisut/julkaisusarjat/tutkimukset/riskiraportit/ruokaviraston_tutkimuksia_1_2020_finaali.pdf

Suomi, J., Uusitalo, L., Suominen, K., Hirvonen, T., Heikkinen, T., Tuominen, P., ”Ruoan tärkeimmät vierasaineet Suomessa – terveysriskit ja tiedonpuutteet”, *Ruokaviraston tutkimuksia 1/2021*, 141 s., Ruokavirasto, 2021. https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yhteisot/riskinarviointi/projektit/ruokaviraston_tutkimuksia_1_2021_220921.pdf

STM, ”Liite 1: Talousveden laatuvaatimukset ja –suositukset (enimmäisarvot)”, <https://stm.fi/documents/1271139/5001813/Liitteet+I-III+Talousveden+laatuvaatimukset+ja+suositukset.pdf>

SYKE ”Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP)”, *Ympäristö.fi*, 2023. https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/kemikaalien_ymparistoriskit/ymparistoon_paatyvvat_haitalliset_aineet/Pysyvät_organiset_yhdisteet_POP

TEDX, The endocrine disruption exchange, haettu 3.3.2023. <http://endocrinedisruption.org/>

The Forever Pollution Projekct, Journalists tracking PFAS across Europe, 2023. <https://foreverpollution.eu/>

THL, ”Ftalaatit”, 2023a. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/ftalaatit>

THL, ”Palonestoaineet”, 2023b. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/palonestoaineet>

THL, ”PFAS-yhdisteet”, 2023c. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/pfas-yhdisteet>

THL, ”Dioksiinit ja PCB-yhdisteet”, 2023d. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/dioksiinit-ja-pcb-yhdisteet>

THL, ”Bisfenoli A”, 2023e. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/bisfenoli-a>

THL ”Arseeni”, 2023f. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/vesi/kaivovesi/kaivoveden-kemiallinen-laatu/kaivovedessa-luonnostaan-esiintyvvat-kemialliset-aineet/arseeni>

THL, 2023, ”Orgaaniset tinayhdisteet”, 2023g. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/orgaaniset-tinayhdisteet>

Torres, F.G., Dioses-Salinas, D.C., Pizzaro-Ortega, C.I., De-la-Torre, G.E., “Sorptions of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics”, *Sci. Total Environ.*, 757 (2021) 143875. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143875>

Trevisan, R., Uzochukwu, D., Di Giulio, R.T., “PAH sorption to nanoplastics and the Trojan horse effect as drivers of mitochondrial toxicity and PAH localization in zebrafish”, *Front. Environ. Sci.*, 8 (2020) 78. doi:10.3389/fenvs.2020.00078.

Tuomisto, J., Vartiainen, T., Tuomisto, J.J., ”Dioksiinit ja PCB-yhdisteet: synopsis”, THL, Raportti 23, 2011. <https://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/79884/ab0100ce-2e1f-4cac-9ac3-84eaf5b05b63.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Tuomisto, J., “Mikä ihmeen PBDE? - Arsenikista öljyyn - 100 kysymystä ympäristöstä ja terveydestä”, *Duodecim*, asy00217 (002.017), 2020. <https://www.terveyskirjasto.fi/asy00217>

- Turner, A., Filella, M., “Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts”, *Environ. Int.*, 156 (2021) 106622. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106622>
- Uhl, M., Trier, X., Fletcher, T., Grandjean, P., Montserrat, M.B., Zhanjun, W., “Prioritised substance group: Perfluorinated substances (PFAS), HBM4EU, 2020. https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2019/03/HBM4EU_D4.9_Scoping_Documents_HBM4EU_priority_substances_v1.0-PFAS.pdf
- Valtioneuvosto, “Raja-arvoja elintarvikkeiden PFAS-yhdisteiden pitoisuuksille”, Maa- ja metsätalousministeriön tiedote 2023. <https://valtioneuvosto.fi/-/1410837/raja-arvoja-elintarvikkeiden-pfas-yhdisteiden-pitoisuuksille>
- Verla, A.W., Enyoh, C.E., Verla, E.N., Nwarnorh, K.O., “Microplastic-toxic chemical interaction: a review study quantified levels, mechanism and implication”, *SN Appl.Sci.*, 1 (2019) 1400. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1352-0>
- Vogt, B.D., Stokes, K.K., Kumar, S.K., “Why is recycling of postconsumer plastics so challenging”, *Appl. Polym. Mater.*, 3 (2021) 4325-4346. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00648?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>
- Wiesinger, H., Klotz, M., Wang, Z., Zhao, Y., Haupt, M., Hellweg, S., “The identity of oxo-degradable plastics and their use in Switzerland”, FOEN project report, 2020. https://lenews.ch/wp-content/uploads/2022/02/ETHZ_Report_oxo-degradable_plastics.pdf
- Wiesinger, H., Wang, Z., Hellweg, S., “Deep dive into plastic monomers, additives and processing aids”, *Environ. Sci. Technol.*, 55 (2021) 9449-9351. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976?rel=cite-as&ref=PDF&jav=VoR>
- Wilts, H., Bakas, I., Nielsen, D., Le Blevnec, K., Meinel, U., Bahn-Walkowiak, B., Arnold, M., Mortensen, L.F., Reichel, A., Montalvo, D., “Preventing plastic waste in Europe”, EEA report No 02/2019, European Environment Agency, Luxemburg, 2019. doi:10.2800/812531
- Ympäristöministeriö, ”Kansainväliset ympäristösopimukset ja Suomi – sopimukset kansainvälisen ympäristöyhteistyön edistäjina”, Ympäristöopas, 2018. https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/161026/YO_2018_Kansainvaliset_ymparistosopimukset.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Ympäristöministeriö, ”UNEP ja UN-HABITAT”, haettu 3.3.2023. <https://ym.fi/unep-unhabitat>
- Yu, Y., Mo, W.Y., Luukkonen, T., ”Adsorption behaviour and interaction of organic micropollutants with nano and microplastics- a review”, *Sci. Total Environ.*, 797 (2021) 149140. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149140>
- Yuan, Z., Nag, R., Cummins, E., “Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment – from marine to food systems”, *Sci. Total Environ.*, 823 (2022a) 153730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153730>
- Yuan, Z., Nag, R., Cummins, E., “Ranking of potential hazards from microplastics polymers in the marine environment”, *J. Hazard. Mat.*, 429 (2022b) 128399. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128399>
- Zhang, M., Xu, L., “Transport of micro- and nanoplastics in the environment: Trojan-horse effect for organic contaminants”, *Crit. Rev. Environ.*, 52 (2020) 810-846. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1845531>

Liite 1. Pakkausmuovien vaaralliset yhdisteet

Taulukko 1. Pakkausmuovien ihmiselle ja ympäristölle vaaralliset yhdisteet (Groh *et al.* 2019) 1/4

Kemiallinen ryhmä	CAS	Nimi	Vaarallisuus-pistesumma*		EDC PBT/vPvB	Migraatio
			HH	ENV		
Pehmittimet						
Ftalaatit	85-68-7	Bentsyylibutyyliftalaatti (BBP)	10 000	1 100	EDC HH (REACH), EDC (UNEP)	X
	131-17-9	Diallyliftalaatti	10	1 100	-	
	84-74-2	Dibutyyliftalaatti (DBP)	10 000	100	EDC HH (REACH), EDC (UNEP)	X
	117-81-7	Bis(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP)	10 000	-	EDC HH (REACH), EDC (UNEP), EDC ENV	X
	84-69-5	Di-isobutyyliftalaatti (DiBP)	10 000	-	EDC HH (REACH), EDC (UNEP)	X
	117-82-8	Dimetoksietyyliftalaatti	10 000	-	-	X
	68515-42-4	1,2-Bentseenidikarboksylihappo, di-C7-11-haaroittuneet ja lineaariset alkyyliesterit	10 000	-	-	X
	71888-89-6	Di-isoheptyyliftalaatti	10 000	-	-	X
	84-61-7	Disykloheksyyliftalaatti (DCHP)	11 000	-	EDC (UNEP)	
	84-75-3	Diheksyyliftalaatti	-	-	EDC (UNEP)	
	84-66-2	Dietyyliftalaatti	-	-	EDC (UNEP)	X
	117-84-0	Dioktyyliftalaatti	-	-	EDC (UNEP)	
	3648-40-0	Diundekyyliftalaatti	-	-	EDC (UNEP)	
26761-40-0	Di-isodekyyliftalaatti	-	-	EDC (UNEP)		
Klooratut parafiinit	85535-84-8	Lyhytketjuiset klooratut parafiinit, C10-13	100	1 100	PBT, vPvB	X
	85535-85-9	Kekipituisenketjuiset klooratut parafiinit, C14-17	100	1 100	-	
Palonestoaineet						
Boori	10043-35-3	Boorihappo	10 000	-	-	
	12179-04-3	Natriumtetraboraatti, pentahydraatti	10 000	-	-	
	1303-96-4	Natriumboraatti, dekahydraatti	10 000	-	-	
	1330-43-4	Natriumteraboraatti, kidevedetön	10 000	-	-	
Organofosfaatit	115-96-8	Tris(2-kloorietyyli)fosfaatti	10 110	100	EDC (UNEP)	hitaasti
	115-86-6	Trifenyylifosfaatti	-	-	-	
	25155-23-1	Triksyylylifosfaatti	10 000	-	-	
Muut	117-08-8	Tetraklooriftaalianhydridi	2 100	1 100	-	
	79-94-7	2,2',6,6'-Tetrabromibisfenoli-A	-	1 100	-	
Väriaineet						
Atsovärit	101-77-9	4,4-Metyleenidianiliini	13 100	100	EDC (UNEP)	(X)
	95-80-7	4-Metyylibentseeni-1,3-diamiini	10 100	-	-	X
	1937-37-7	Dinatrium-4-amino-3-[[4'-[(2,4-diaminofenyyli)atso][1,1'-bifenyyli]-4-yyli]atso]-5-hydroksi-6-(fenyyliatso)naftaleeni-2,7-disulfonaatti (Azo Black)	10 100	-	-	
	573-58-0	Dinatrium-3,3'-[(1,1'-befenyyli)-4,4'-diyyli-bis (atso)-bis(4-amino-1-naftaleenisulfonaatti) (Gongo Red)	10 100	-	-	

Taulukko 1 (jatkuu)

3/4

Kemiallinen ryhmä	CAS	Nimi	Vaarallisuus-pistesumma*		EDC PBT/vPvB	Migraatio
			HH	ENV		
Amiini tai N-sisältävä	61788-46-3	Kokalkyyliamiinit	320	1 100		
	112-90-3	Z-oktadek-9-enyyliamiini	320	1 100		
	61788-45-2	Hydratut taliakyyliamiinit	310	1 100		
	61790-33-8	Taliakyyliamiinit	310	1 100		
	2687-96-9	n-Dodekyyli-2-pyrrolidoni	1 100	1 100		
	107-64-2	Dimetyyli-dioktadekyyliammoniumkloridi	100	1 100		
PFAS	335-67-1	Perfluorioktaanihappo	11 320	100	PBT	
	3825-26-1	Ammoniumpentadekafluorioktanoaatti	11 320	100	PBT	X
Biosidit						
Karbamaatti	137-30-4	Sinkkibis(dimetyyliditiokarbamaatti)	1 220	1 100	EDC (UNEP)	
	55406-53-6	3-Jodi-2-propylyli-n-butylikarbamaatti	2 210	1 100		
	137-26-8	Tetrametyylitiuraami	1 140	1 100	EDC (UNEP)	X
Fenoli	3380-34-5	Trikloraani	20	1 100	EDC (UNEP)	X
	97-23-4	2,2'-Dihydroksi-5,5'-diklooridifenyylimetaani	20	1 100		
Metallia sisältävä	76-87-9	Trifenyylitiahydroksidi	2 520	1 100		
	900-95-8	Trifenyylitina-asettaatti	1 520	1 100		
	1338-02-9	Kuparinaftenaatti	10	1 100		
	155925-27-2	Hopeanatriumzirkoniumvetyfosfaatti	-	1 100		
Parabeeni	99-76-3	Metyyli-4-hydroksibentsoaatti	-	-	EDC (UNEP)	
	120-47-8	Etyyli-4-hydroksibentsoaatti	-	-	EDC (UNEP)	
	94-13-3	Propyyli-4-hydroksibentsoaatti	-	-	EDC (UNEP)	
Vaahdotteet						
Alkaani	75-28-5	Isobutaani	20 000	-	-	
Katalyytit						
Ditiokarbamaatti	14324-55-1	Sinkkibis(dietyyliditiokarbamaatti)	1 040	1 100		
	136-23-2	Sinkkibis(dibutylikarbamaatti)	1 030	1 100		
Tiatsoli tai tiouraami	97-77-8	Tetraetyylitiuraamidisulfidi	1 110	1 100		
	120-78-5	Di(bentsodiatsol-2-yyli)disulfidi	1 000	1 100		
	149-30-4	2-Merkaptobentsodiatsoli	1 000	1 100		X
Hg sisältävä	8003-05-2	Fenyylimelohopeanitraatti	1 200	1 100	-	X
	62-38-4	Fenyylimelohopea-asettaatti	1 200	1 100	-	X
	100-57-2	Fenyylimelohopeahydroksidi	1 200	1 100	-	X
	593-74-8	Dimetyylimelohopea	3 100	1 100	EDC (TEDX)	X
	627-44-1	Dietyylimelohopea	3 100	1 100	-	X
	628-86-4	Elohopeafulminaatti	400	1 100	-	X
	1335-31-5	Elohopeaoksisyanidi	400	1 100	-	X
	7487-94-7	Elohopea(II)kloridi	3 200	1 100	EDC (TEDX)	X
	10112-91-1	Dielohopeadikloridi	40	1 100	-	X
	8003-05-2	Fenyylimelohopeanitraatti	1 200	1 100	-	X
	7439-97-6	Elohopea	12 000	1 100	PBT, EDC (TEDX)	X
Monomeerit tai välituotteet						
Akryyli	29590-42-9	Iso-oktyyliakrylaatti	30	1 100	-	
	107-13-1	Akrylonitriili	11 420	100	-	X
	106-91-2	Glysidylimetakrylaatti	23 320	-	-	
	79-06-1	Akryyliamidi	22 240	-	-	X
Amiini	108-45-2	m-Fenyleenidiamiini	2 310	1 100		
	151-56-4	Atsiriini	23 100	100		
	111-41-1	2-((2-aminometyyli)amino)etanoli	11 100	-		

Taulukko 1 (jatkuu)

Kemiallinen ryhmä	CAS	Nimi	Vaarallisuus-pistesumma*		EDC PBT/vPvB	Mig-raatio
			HH	ENV		
Bisfenoli	80-05-7	Bisfenoli-A (BPA)	11 110	-	EDC HH (REACH), EDC ENV	X
	80-09-1	Bisfenoli-S (BPS)	-	-	EDC (UNEP)	
	620-92-8	Bisfenoli-F (BPF)	-	-	EDC (UNEP)	
Muut	91-20-3	Naftaleeni	110	1 100	-	X
	92-52-4	Bisfenyyli	30	-	-	
	75-56-9	Propyleenioksidi	20 230	-	-	
	96-18-4	1,2,3-Triklooripropaani	20 030	-	-	Hitaa sti
	106-97-8	Butaani	20 000	-	-	X
	106-99-0	1,3-Butadieeni	20 000	-	-	
	50-00-0	Formaldehydi	12 400	-	-	X
	106-89-8	Epikloorihydriini	11 400	-	-	
	126-99-8	2-Kloori-buta-1,3-dieeni	10 150	-	-	
	96-09-3	(Epoksietyyli)bentseeni	10 020	-	-	X
75-01-4	Kloorietyleeni	10 000	-	-		
Zn sisältävä	7646-85-7	Sinkkikloridi	110	1 100	-	
	7733-02-0	Sinkkisulfaatti	110	1 100	-	
	7440-66-6	Sinkki	-	1 100	-	
	7779-90-0	Trisinkkibis(ortofosfaatti)	-	1 100	-	
Liuottimet						
Limoneeni	138-86-3	Dipenteeni	1 010	1 100	-	
	5989-27-5	(+)-Dipenteeni	1 010	1 100	-	
Naftapohjaiset	8052-41-3	Mineraalitärpätti (lakkabensiini, Stoddardin liuotin)	21 100	-	-	
	64741-65-7	Teollisuusbensiini (maaöljy), raskasalkylaatti	20 100	-	-	
	64741-66-8	Teollisuusbensiini (maaöljy kevytalkylaatti)	20 100	-	-	
	64742-49-0	Teollisuusbensiini (maaöljy kevythydrokäsitelty)	20 100	-	-	
	64742-95-6	Teollisuusbensiiniliuotin (maaöljy), kevytaromaattinen	20 100	-	-	
	8030-30-6	Teollisuusbensiini (nafta)	20 100	-	-	
	64742-46-7	Tisleet (maaöljy), keskihydrokäsitely	10 000	-	-	
	64742-52-5	Tisleet (maaöljy), hydrokäsitely raskasnaftainen	10 000	-	-	
	64742-54-7	Tisleet (maaöljy), hydrokäsitely raskasparafiininen	10 000	-	-	
8009-03-8	Vaseliini (petrolatum)	10 000	-	-		
Muu hiilivety	110-82-7	Sykloheksaani	120	1 100	-	VOC
	142-82-5	Heptaani	120	1 100	-	X
	79-01-6	Trikloorietyleeni	11 030	10	-	VOC
	71-43-2	Bentseeni	21 120	-	-	X
	109-86-4	2-Metoksietanoli	10 030	-	-	VOC
	68-12-2	Dimetyyliformamidi	10 030	-	-	

Essi Järvelä

Mikro- ja nanomuovien toksisuuden testaus

MAP-hankkeen kirjallisuuskatsaus



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Pohjois-Savon liitto tukee
maakunnan
menestystä




UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

MIKRO- JA NANOMUOVIEIN TOKSISUUDEN TESTAUS

Essi Järvelä
MAP-projekti
2023

LYHENTEET

ABS	Akrylonitriilibutadienistyreeni
ATP	Adenosiinitrifosfaatti
CBMN	Solunjakautumista estävä mikrotumamenetelmä
DHE	Dihydroetidium
ELISA	Entsyymivälitteinen immunosorbenttimääritys
FCMN	Virtaussytometriaa hyödyntävä mikrotumamenetelmä
HDPE	Korkeatiheyksinen polyetyleni
LDH	Laktaattidehydrogenaasi
LDPE	Matalatiheyksinen polyetyleni
MTS	3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2H-tetrazolium
MTT	3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide
PE	Polyetyleni
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PP	Polypropyleeni
PS	Polystyreeni
PVC	Polyvinylikloridi
TEER	Transepiteelinen sähköinen resistanssi
WST	Vesiliukoinen tetrasolium-suola

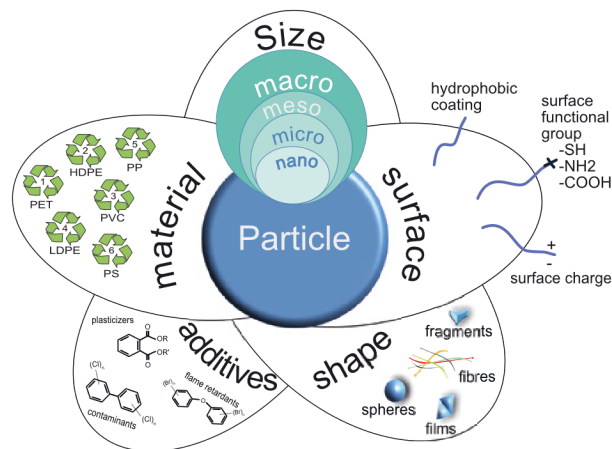
SISÄLLYSLUETTELO

1 MIKROMUOVIT	1
2 MIKROMUOVIEIN TOKSISUUSTESTAUS SOLUMALLEILLA	2
2.1 Solumallit	2
2.1.1 Ruoansulatuskanava	2
2.1.2 Hengitystiet	3
2.1.3 Immuunijärjestelmä	3
2.1.4 Muut	4
2.2 Menetelmät	4
2.2.1 Solutoksisuus	5
2.2.2 Oksidatiivinen stressi	9
2.2.3 Tulehdusreaktiot	10
2.2.4 Genotoksisuus	11
2.2.5 Muut	12
3 YHTEENVETO	14
4 LÄHDELUETTELO	15

1 MIKROMUOVIT

Mikromuoveiksi luokitellaan yleensä läpimitaltaan 0,1–5000 mikrometrin kokoiset kiinteät muovipartikkelit (EFSA, 2016). Mikromuoveihin sisällytetään usein myös pienemmät nanomuovipartikkelit, jotka ovat kooltaan noin 1–100 nanometriä. Mikromuovit koostuvat muovien tapaan polymeerien ja lisäaineiden seoksista, jotka yhdessä parantavat niiden käyttöominaisuuksia ja kulutuksen kestävyyttä (Campanale et al., 2020). Mikromuoveja muodostuu isompien muovikappaleiden hajoamisen seurauksena kotitalouksissa, muun muassa keinokuituisten vaate- ja kodintekstiilien pesun yhteydessä, sekä ympäristössä UV-säteiden ja mekaanisen rasituksen vaikutuksesta (Auta et al., 2017). Mikromuoveja tuotetaan myös sellaisenaan tiettyjä käyttötarkoituksia varten, muun muassa muoviteollisuuden tarpeisiin.

Muovipartikkeleiden ominaisuudet, mukaan lukien koko, muoto ja kemiallinen koostumus, vaikuttavat niiden laajaan levinneisyyteen ympäristössä, eliöiden altistumiseen sekä partikkeleista aiheutuvaan toksisuuteen (Kuva 1) (Rocha-Santos and Duarte, 2015; Wright et al., 2013). Itse partikkeleiden lisäksi niiden sisältämät lisäaineet ja ympäristöstä imeytyneet kemikaalit voivat osaltaan vaikuttaa mikromuovien toksisuusprofiiliin (Campanale et al. 2020). Partikkeleiden moninaisuus ja pieni koko lisäävät mikromuovitutkimuksen haasteita muun muassa analytiikan, altistumisen ja vaikutusten arvioinnin saralla (Paul et al., 2020).



Kuva 1: Muovipartikkeleiden kirjo on laaja, ja täten partikkeleiden erilaiset ominaisuudet, kuten polymeerilaji, koko, koostumus, muoto ja kemikaalit tulisi ottaa huomioon mikromuovien haitallisuutta tutkittaessa. Kuva (WHO 2022).

2 MIKROMUOVIEIN TOKSISUUSTESTAUS SOLUMALLEILLA

Epidemiologisen datan puuttuessa ihmisen soluviljelmillä suoritettavat tutkimukset toimivat tärkeinä menetelminä mikromuovien terveysriskejä selvitettäessä, eläimillä ja eläinsoluilla suoritettavien tutkimusten lisäksi (Danopoulos et al., 2022). Solukokeet mahdollistavat paikallisten kudoksen- tai kohdespesifisten vaikutusten tutkimisen ja niitä voidaan hyödyntää toksisuuden mekanismien selvittämiseen (Eisenbrand et al., 2002). Soluilla tehtävien tutkimusten suorittaminen ja toistaminen, sekä testiolosuhteiden kontrollointi on helpompaa, edullisempaa ja myöskin eettisempää (Mahto et al., 2010). Tämä kirjallisuuskatsaus keskittyy käymään läpi ihmissoluilla suoritettuja mikromuovitutkimuksissa yleisimmin käytettyjä toksisuustestimenetelmiä.

2.1 Solumallit

2.1.1 Ruoansulatuskanava

Valtaosa mikromuovien toksisuustutkimuksista on tehty suolistosolulinjoilla suoliston ollessa tärkeä altistumisreitti mikromuoveille (Banerjee ja Shelver, 2021). Paksusuolen syövän Caco-2, HT-29 ja LS174T solulinjoja on hyödynnetty yleisesti tutkimuksissa ohutsuolen epiteelisolumalleina, sillä ne muistuttavat ominaisuuksiltaan ohutsuolen seinämän epiteelisoluja (Bu et al., 2011; Martínez-Maqueda et al., 2015; Sambuy et al., 2005). Näistä Caco-2 solulinja on yksi käytetyimmistä solumalleista mikromuovitutkimuksissa sekä yksisolumallina että monisoluviljelmissä (Herrala et al., 2023; Hesler et al., 2019; Huang et al., 2021; Magri et al., 2018; Stock et al., 2019; Stock et al., 2021; Wu et al., 2019; Wu et al., 2020), kun taas HT-29 ja LS174T solulinjoja on hyödynnetty yksisolumalleina vain yksittäisissä mikromuovitutkimuksissa (Inkielewicz-Stepniak et al., 2018; Visalli et al., 2021). Sen sijaan HT-29 soluista erilaistetun, limaa erittävän HT29-MTX solulinjan, ja Caco-2 solujen moniviljelmää on käytetty kattavampana mallina ohutsuolen epiteelistä (Kleiveland, 2015a). Solukalvon läpäisevyystutkimuksissa suolistosoluviljelmiin voidaan sisällyttää myös immuunijärjestelmän soluja, joiden on huomattu tehostavan mikromuovipartikkeiden läpäisyä epiteelimallin läpi (Banerjee et al., 2016). Näiden lisäksi ruoansulatuskanavan muista solumalleista mahasyövän AGS ja KATO-III solulinjoja on hyödynnetty yksittäisissä mikromuovitutkimuksissa (Choi et al., 2020; Forte et al., 2016).

2.1.2 Hengitystiet

Hengitystiet ovat toinen merkittävä altistusreitti muovipartikkeleille ja mikromuovitutkimuksessa onkin hyödynnetty erilaisia keuhkoepiteelisolumalleja, joista pääasiassa BEAS-2B, A549 ja Calu-3 soluja (Dong et al., 2020; Goodman et al., 2021; Paget et al., 2015; Xia et al., 2008; Xu et al., 2019). Kyseiset solulinjat ovat toimineet laajasti inhalaatiotoksisuuteen liittyvien tutkimusten solumalleina, ja näistä etenkin Calu-3 solut ilmentävät lukuisia keuhkoepiteelin ominaisuuksia ilman ja nesteen rajapinnassa viljeltynä (Hiemstra et al., 2018). Näiden solumallien lisäksi myös keuhkokudoksesta eristettyjä keuhkoprimäärisoluja voidaan kasvattaa viljelyalustalla, ja ne ilmentävät paremmin solujen luonnollista fysiologista toimintaa, joskin niiden elinikä on rajatumpi. Ruenraroengsak ja Tetley (2015) hyödynsivät keuhkoprimäärisolumalleina AT2-epiteelisoluja ja alveolimakrofageja (MAC), sekä keuhkoprimäärisolusta immortalisoituja TT1-soluja mikromuovitutkimuksessaan.

2.1.3 Immuunijärjestelmä

Immuunijärjestelmän solut ovat vastuussa elimistön puolustautumisesta patogeenejä ja vierasaineita, mukaan lukien mikromuoveja, vastaan ja täten toimivat olennaisina tutkimusmalleina myös mikromuovitutkimuksessa (Banerjee ja Shelver, 2021). Leukemiasolulinjoista THP-1 ja U937 solut ilmentävät valkosoluihin kuuluvien monosyyttien ominaisuuksia ja ne voidaan erilaistaa makrofageiksi ja dendriittisoluiksi (Chanput et al., 2015). Etenkin THP-1 monosyyttejä on hyödynnetty useissa mikromuovitutkimuksissa sekä sellaisenaan, että makrofageiksi erilaistettuina (Fuchs et al., 2016; Gautam et al., 2022; Heinlaan et al., 2020; Paget et al., 2015; Prietl et al., 2014; Rubio et al., 2020; Stock et al., 2019). Immuunijärjestelmän soluista perifeerisen veren mononukleaarisia soluja (PBMC) on hyödynnetty useammassa mikromuovitutkimuksessa (Choi et al. 2021; Choi et al. 2020; Han et al., 2020; Hwang et al., 2020). PBMC solut eristetään verinäytteistä ja ne sisältävät vaihtelevan määrän erilaisia valkosoluja, mukaan lukien lymfosyyttejä, monosyyttejä ja dendriittisoluja, toimien useamman solun tutkimusmallina (Kleiveland, 2015b). Aiemmin mainittujen U937 solujen lisäksi muun muassa Raji-B, Jurkat ja TK-6 valkosoluja on hyödynnetty yksittäisissä tutkimuksissa (Gautam et al., 2022; Prietl et al., 2014; Rubio et al., 2020). Näiden lisäksi immuunijärjestelmään kuuluvaa mastosyyttisolulinjaa (HMC-1) on käytetty solumallina erinäisissä mikromuovitutkimuksissa (Choi et al., 2021; Hwang et al., 2020; Hwang et al., 2019).

2.1.4 Muut

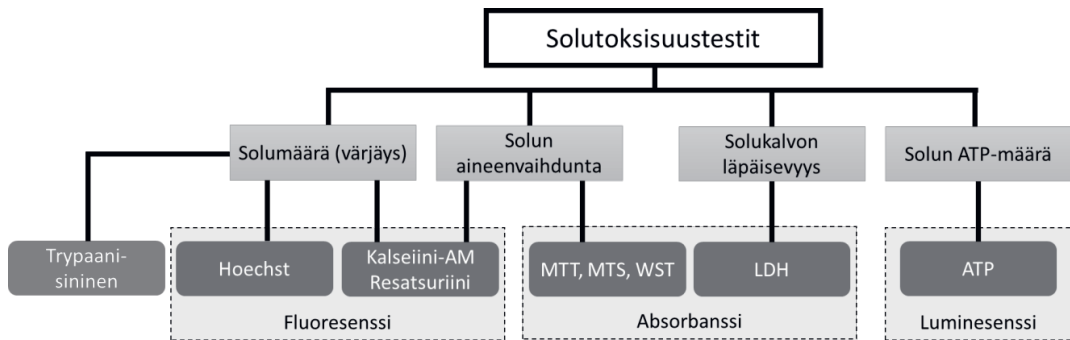
Altistuminen ihokosketuksen kautta on mahdollista esimerkiksi mikromuovipartikkeleita sisältävien kosmetiikka- ja hygieniatuotteiden välityksellä. Tieteellisessä tutkimuksessa yleisesti ihosolumalleina käytettyjä HDF ja Hs27 sidekudossoluja, sekä HaCaT keranosyyttisoluja on hyödynnetty myös mikromuovitutkimuksessa (Choi et al., 2021; Choi et al., 2020; Gautam et al., 2022; Hwang et al., 2020; Hwang et al., 2019; Poma et al., 2019). Mikromuovien on lisäksi arveltu ja myöhemmin myös havaittu siirtyvän suolistosta muualle elimistöön sekä tutkimuseläinmalleissa, että ihmisistä otettujen veri- ja istukkanäytteiden perusteella (da Silva Brito et al., 2022; Leslie et al., 2022; Ragusa et al., 2021). Tämän vuoksi mikromuovien vaikutuksia onkin tutkittu useilla eri kudoksia edustavilla solumalleilla, mukaan lukien maksasta (HepG2, HepaRG), munuaisista (HRCE), hermostosta (TG98), istukasta (BeWo b30, HPEC-A2), kohdunkaulasta (HeLa) sekä rintakudoksesta (HMEC) peräisin olevilla solulinjoilla (Choi et al., 2021; Choi et al., 2020; Han et al., 2020; Hesler et al., 2019; Liu et al., 2011; Monti et al., 2015; Schirinzi et al., 2017; Stock et al., 2021; Xia et al., 2008).

2.2 Menetelmät

Soluilla suoritettavat toksisuustutkimukset voidaan jakaa kolmeen eri kategoriaan riippuen siitä, mitä ne tarkastelevat: 1) yleisiä soluvasteita (solutoksisuus); 2) solunsisäisiä signaalinvälitysreittejä (ionikanavat, sekundääriset viestimolekyylit); tai 3) transkriptio- ja translaatiotason soluvasteita (proteiinit, solumetaboliatuotteet, geenit) (Kunz-Schughart et al., 2004). Solutoksisuustestauksella selvitetään, aiheuttaako tutkittava aine haitallisen soluvasteen, eli solun reaktion altistusta kohtaan, ja sitä hyödynnetään haitallisten aineiden seulomiseen (Adan et al., 2016). Myös mikromuovitutkimuksessa partikkeleiden kykyä aiheuttaa solutoksisuutta on testattu joko yksin tai usein yhdistettynä muihin toksisuustesteihin (Danopoulos et al., 2022). Solutoksisuustestien rinnalla useimmin tutkittuja spesifisiä soluvasteita ovat reaktiivisten happiradikaalien muodostuminen, tulehdusreaktiot sekä genotoksisuus. Tyypilliset altistusajat mikromuovitutkimuksessa vaihtelevat muutamasta tunnista jopa 120 tuntiin, joskin valtaosa tutkimuksista on käyttänyt 24-48 tunnin altistusaikaa (Banerjee and Shelver, 2021). Selkeästi tutkituin polymeerimalli on polystyreeni (PS), jota toisena seuraa polyetyleni (PE) ja harvemmin tutkitut polyetylenitereftalaatti (PET), polypropyleeni (PP), polyvinyylikloridi (PVC) ja akrylinitriilibutadienistyreeni (ABS) (Banerjee and Shelver, 2021; Danopoulos et al., 2022). Mikromuovien toksisuuden tutkimiseen ei ole olemassa standardisoituja menetelmiä, mistä kertoo kirjallisuudessa esiintyvien menetelmien moninaisuus.

2.2.1 Solutoksisuus

Solutoksisuudella tarkoitetaan aineen kykyä aiheuttaa solukuolemaa, ja sitä voidaan mitata usein eri menetelmin (Eisenbrand et al., 2002). Menetelmän valitseminen riippuu käytetyistä solumalleista, viljelyalustoista, testien päätepeisteistä, solutoksisuuden mekanismeista ja tutkittavan aineen ominaisuuksista (Mahto et al., 2010). Solutoksisuustutkimuksissa käytettävät menetelmät voidaan jakaa myös mitattavien päätepeisteiden mukaan. Näitä ovat muun muassa solumäärä, soluelävyys, solun aineenvaihdunta, solukalvon läpäisevyys, solunsisäisen adenosiinitrifosfaatin (ATP) määrä ja mitokondrion kalvopotentiaali. Mikromuovitutkimuksessa yleisimmin käytetyt solutoksisuuden testausmenetelmät ja niiden mittaamat päätepeisteet ovat listattu Taulukkoon 1. Lisäksi nämä tutkimusmenetelmät voidaan jakaa eri kategorioihin riippuen siitä, mitä niillä määritetään – absorbanssia, luminesenssia tai fluoresenssia (Kuva 2).

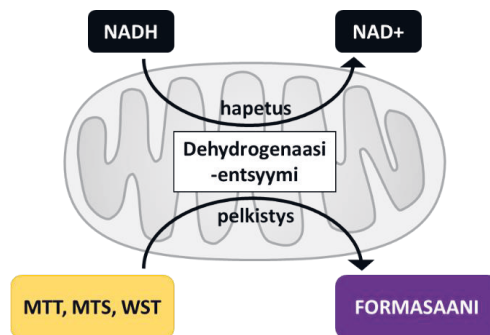


Kuva 2: Solutoksisuustestit voidaan jakaa niiden mittaamien päätepeisteiden ja käytettävien mittausten menetelmien mukaan. Kuva mukailen Mahto et al., (2010). MTT: 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide, MTS: 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2H-tetrazolium, WST: Vesiliukoinen tetrasolium-suola, LDH: Laktaattidehydrogenaasi, ATP: Adenosiinitrifosfaatti

Solutoksisuustutkimuksissa voidaan hyödyntää erilaisia soluvärjäysmenetelmiä, joissa solujen määrä määritetään laskennallisesti tai fluoresenssin perusteella. Laskennallisista menetelmistä trypaanisinisellä värjäystä, sekä fluoresenssin mittaukseen perustuvaa Hoechst-värjäystä on käytetty mikromuovien toksisuustutkimuksissa. Trypaanisinisellä värjäys perustuu väriaineen kykyyn läpäistä vaurioituneet solukalvot, joka johtaa kuolleiden solujen värjäytymiseen (Riss et al., 2004). Elävät solut pysyvät värjäytymättöminä, ja täten solumäärä sekä elävien solujen prosentuaalinen osuus voidaan laskea käsin tai solulaskentalaitteilla. Fluoresoivat Hoechst-väriaineet sitoutuvat suoraan sekä elävien että kuolleiden solujen DNA:han, ja antavat täten tietoa koko solupopulaation määrästä (Breier et al., 2008).

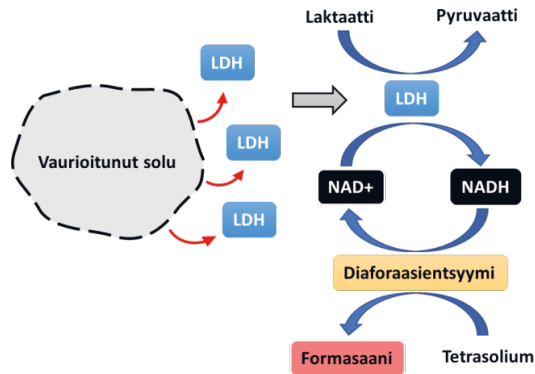
Osa soluvärjäysmenetelmistä edellyttää väriaineiden muuntamista elävien solujen aineenvaihdunnan toimesta. Kalseiini-AM- ja resatsuriiniväriaineet eivät ole itsessään fluoresoivia, vaan ne muunnetaan solun sisällä fluoresoiviksi kalseiiniksi ja resorufiiniksi, joiden fluoresenssisignaalit toimivat indikaattoreina elävien solujen määrälle (O'Brien et al., 2000; Neri et al., 2001). Kalseiini-AM-menetelmään sisällytetään usein myös etidiumhomodimeeri-väriaine, joka puolestaan värjää kuolleet solut läpäistessään vaurioituneet solukalvot (Sanfilippo et al., 2011).

Mikromuovitutkimuksen käytetyimmät solutoksisuustestit perustuvat elävien solujen mitokondrioiden toiminnan määrittämiseen. Näissä menetelmissä elävien solujen mitokondrioiden dehydrogenaasientsyymit osallistuvat tetrasolium-suolojen (MTT, MTS, WST) muuntamiseen formasaaniksi (Kuva 3) (Adan et al., 2016). Lopputuotteen muodostumisen seurauksena yhdisteen absorbanssi muuttuu, mikä voidaan havaita spektrofotometrillä. Mitatun absorbanssisignaalin voimakkuus on verrannollinen muodostuneen formasaanin määrään ja täten elävien solujen määrään.



Kuva 3: Mitokondrion dehydrogenaasientsyymi muuntaa tetrasolium-suolat (MTT, MTS, WST) formasaaniksi. Muodostuneen formasaanin suhteellinen määrä soluviljelmässä voidaan selvittää määrittämällä sen absorbanssin voimakkuus, joka on verrannollinen elävien solujen määrään. Kuva mukaillen Adan et al., (2016).

Solukalvon läpäisevyyttä mittaavaa LDH-testiä on käytetty laajasti mikromuovitutkimuksissa, joko yksistään tai usein toisen testimenetelmän rinnalla. Laktaattidehydrogenaasi (LDH) on soluissa luonnollisesti esiintyvä entsyymi, joka vapautuu solunulkoiseen liuokseen solukalvon vaurion seurauksena apoptoottisten ja nekroottisten solukuolemien yhteydessä (Lobner, 2000). LDH-entsyymin suhteellinen määrä voidaan määrittää sen osallistuessa epäsuorasti tetrasolium-suolan muuttamiseen formasaaniksi (Kuva 4), jonka absorbanssi voidaan mitata liuoksesta (Adan et al., 2016). Absorbanssisignaali toimii indikaattorina vapautuneen LDH:n määrälle ja täten solukuoleman esiintyvyydelle soluviljelmissä.



Kuva 4: Vaurioituneista soluista vapautuva LDH-entsyymi osallistuu tetrasolium-suolan pelkistymisreaktioon, jonka seurauksena muodostuvan lopputuotteen, formasaanin, absorbanssisignaali on verrannollinen vapautuneen LDH:n määrälle ja solukuoleman esiintyvyydelle. Kuva mukailien Adan et al., (2016).

ATP-testillä voidaan määrittää soluelävyyttä mittaamalla solusisäisen energianlähteen, ATP:n määrää, jota vain elävät solut pystyvät tuottamaan ja joka hajoaa nopeasti solukuoleman yhteydessä (Mahto et al., 2010; Mueller et al., 2004). Testin toimintaperiaate perustuu lusiferiini-entsyymin toimintaan, joka ATP:n läsnä ollessa pystyy muuttamaan lusiferiinin luminesoivaksi yhdisteeksi, oksilusiferiiniksi. Luminesenssisignaalin voimakkuus voidaan mitata ja suhteuttaa elävien solujen määrään.

Taulukko 1. Mikromuovitutkimuksessa yleisimmin käytetyt solutoksisuustestimenetelmät.

Menetelmä	Polymeeri	Solulinja	Tutkimus
Solumäärä			
Trypaani-sininen	PS 1.72 μm	BEAS-2B	Dong et al., 2020
	PS 1 μm , 10 μm	A549	Goodman et al., 2021
	PS 0.04-0.1 μm	Raji-B, TK6, THP-1	Rubio et al., 2020
Hoechst 33258	PE 3-16 μm	T98G, HeLa	Schirinzi et al., 2017
	PS 10 μm		
Soluelävyys			
Kalseiini-AM	HDPE, 1-10, 50, 100 μm	PBMC	Choi et al., 2021
	LDPE 25-75, 75-200 μm		
	PS 5-25, 25-75, 75-200 μm	PBMC	Choi et al., 2020
	PS 1 μm , 10 μm	A549	Goodman et al., 2021
	ABS 25-75 μm , 75-200 μm	PBMC	Han et al., 2020
	PVC 25-75 μm , 75-200 μm		
	PS 50, 100, 500 nm	HeLa	Liu et al., 2011

Resatsuriini	PS 26 nm, 100 nm	THP-1	Heinlaan et al., 2020
	PS, 48-52 nm	Calu-3, THP-1	Paget et al., 2015
	PS, 1, 4, 10 μm	Caco-2	Stock et al., 2019
Solun aineenvaihdunta			
MTT	PS 44 nm, 100 nm	AGS	Forte et al., 2016
	PS 1 μm , 10 μm	A549	Goodman et al., 2021
	PE, 5-60 μm	Caco-2, HT-29	Herrala et al., 2023
	PS 50, 100 nm	MAC, AT2, TT1	Ruenraroengsak and Tetley, 2015
	PE 1-20 μm PE, PP, PET, PVC	Caco-2, HepG2, HepaRG	Stock et al., 2021
	PS, 1, 4, 10 μm	Caco-2	Stock et al., 2019
	PS 3 μm , 10 μm	HT-29	Visalli et al., 2021
	PS 5 μm	Caco-2	Wu et al., 2020
MTS	PS 50 nm, 0.5 μm	BeWo b30	Hesler et al., 2019
	PET 100 nm	Caco-2	Magri et al., 2018
	PS 100 nm	Hs27	Poma et al., 2019
	PS 20, 100, 200, 500, 1000 nm	U937, THP-1	Prieti et al., 2014
	PS 60 nm	BEAS-2B, HMEC	Xia et al., 2008
	PS 25 nm, 70 nm	A549	Xu et al., 2019
WST-1	PS 50 nm, 0.5 μm	Caco-2/HT29-MTX-E12	Hesler et al., 2019
WST-8	HDPE, 1-10, 50, 100 μm LDPE 25-75, 75-200 μm	HeLa, HDF	Choi et al., 2021
	PS 5-25, 25-75, 75-200 μm	KATO-III, HeLa, HDF	Choi et al., 2020
	PE 6.2, 20.5 μm	Caco-2, A549, U937, THP-1, Jurkat, HaCat	Gautam et al., 2022
	ABS 25-75 μm , 75-200 μm PVC 25-75 μm , 75-200 μm	HDF, HeLa	Han et al., 2020
	PS 50, 100, 500 nm	HeLa	Liu et al., 2011
	PE 30-140 μm	Caco-2	Huang et al., 2021
	PP 20 μm , 25-200 μm	HDF	Hwang et al., 2019
	PS 0.45, 1, 3, 10, 40, 100 μm	HDF, PBMC	Hwang et al., 2020
	PS 0.1 μm , 5 μm	Caco-2	Wu et al., 2019
Solukalvon läpäisevyys			
LDH	PS 5-25, 25-75, 75-200 μm	HDF	Choi et al., 2020
	PE 30-140 μm	Caco-2	Huang et al., 2021
	PS 60 nm	Caco-2, HT-29, LS174T	Inkielewicz-Stepniak et al., 2018

	PET 100 nm	Caco-2	Magrì et al., 2018
	PS 50, 100 nm	MAC, AT2, TT1	Ruenraroengsak and Tetley, 2015
	PS 0.1 µm, 5 µm	Caco-2	Wu et al., 2019
Solusisäinen ATP			
ATP-testi	PS 20, 100, 200, 500, 1000 nm	U937, THP-1	Priehl et al., 2014
	PS 60 nm	BEAS-2B	Xia et al., 2008

2.2.2 Oksidatiivinen stressi

Oksidatiivinen stressi on seurausta reaktiivisten happea sisältävien yhdisteiden ylituotannosta, jota organismin antioksidanttipuolustus ei pysty tasapainottamaan (Valko et al., 2007). Nämä reaktiiviset happiradikaaliyhdisteet ovat joukko hyvin reaktiivisia molekyyliä, joita muodostuu luonnollisesti solun normaalin aineenvaihdunnan tuloksena. Niillä on tärkeä rooli muun muassa solusisäisessä viestinnässä, mutta suurina määrinä ne ovat kuitenkin haitallisia solun toiminnalle ja rakenteelle, sillä ne voivat vaurioittaa solukalvoja, proteiineja ja DNA:ta. Mikromuovien kykyä aiheuttaa happiradikaalien ylituotantoa soluissa on tutkittu kirjallisuudessa erilaisin menetelmin.

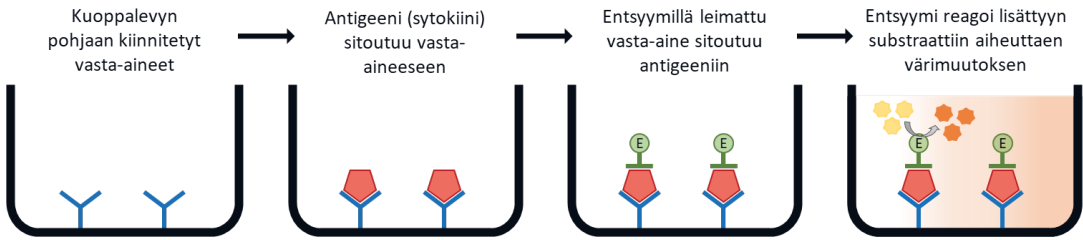
Suosituimmat menetelmät perustuvat testiyhdisteiden hapettumiseen happiradikaalien toimesta, muuttaen ne fluoresoiviksi (Gardiner et al., 2020). Mitattavan fluoresenssisignaalin voimakkuus on suhteellinen muodostuneiden happiradikaalien määrään. Yleistä happiradikaalien muodostumista soluissa tutkitaan menetelmällä, jossa 2',7'-diklooridivetyfluoreseiini diasetaatti (DCFH-DA) muutetaan solusisäisten esteraasien vaikutuksesta 2',7'-diklooridivetyfluoreseiiniksi (DCFH), ja sitten fluoresoivaksi 2',7'-dikloorifluoreseiiniksi (DCF) useiden eri happiradikaalien toimesta. Muodostuneen DCF:n fluoresenssista voidaan määrittää solussa muodostuneiden happiradikaalien määrä kokonaisuudessaan. Tätä menetelmää on hyödynnetty laajasti mikromuovitutkimuksessa muun muassa PS-, PE-, PET- ja PP-partikkeleilla (Choi et al., 2021; Choi et al., 2020; Cortés et al., 2020; Dong et al., 2020; Gautam et al., 2022; Herrala et al., 2023; Huang et al., 2021; Hwang et al., 2019; Magrì et al., 2018; Rubio et al., 2020; Ruenraroengsak and Tetley, 2015; Visalli et al., 2021; Wu et al., 2019).

Yleisten happiradikaalien lisäksi soluista voidaan tutkia pelkästään tiettyjen happiradikaalien muodostumista. Kohdespesifisillä menetelmillä, kuten dihydroetidiumilla (DHE) mitataan soluliman superoksidituotantoa ja MitoSOX:illa mitokondrionaalista superoksidituotantoa (Gardiner et al., 2020). Nämä superoksidit saavat aikaan DHE:n ja MitoSOX-reagenssin hapettumisen fluoresoiviksi,

ja mitattavan fluoresenssin vahvuudesta voidaan määrittää muodostuneiden superoksidien määrät. Mikromuovitutkimuksessa DHE- ja MitoSOX-mittauksia on käytetty muutamissa tutkimuksissa PE- ja PS-partikkeleilla (Cortés et al., 2020; Herrala et al., 2023; Ruenraroengsak and Tetley, 2015; Schirinzi et al., 2017). Näiden mittausmenetelmien lisäksi soluja happiradikaaleilta suojaavien antioksidanttien, lähinnä glutationin, määrittäminen on suoritettu muutamassa mikromuovitutkimuksessa, sillä ne toimivat yhtenä oksidatiivisen stressin indikaattorina (Paget et al., 2015; Ruenraroengsak and Tetley, 2015).

2.2.3 Tulehdusreaktiot

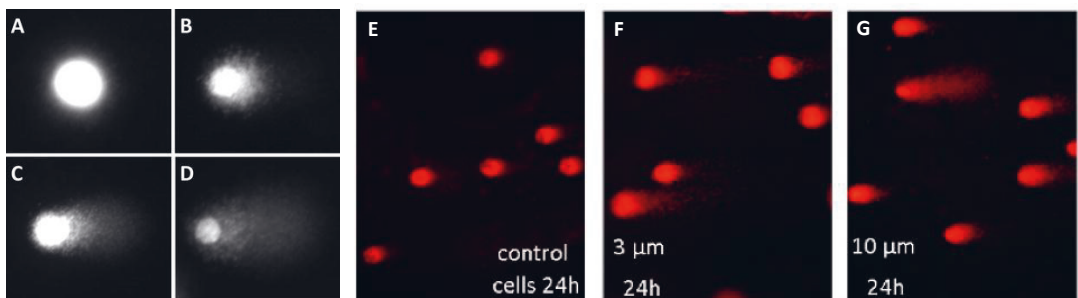
Mikromuovien kykyä aiheuttaa tulehdusreaktioita on tutkittu entsyymivälitteisellä immunosorbenttimäärityksellä (ELISA). ELISA:lla määritetään tulehdukseen liittyviä proteiineja, sytokiineja, jotka toimivat immuunijärjestelmän viestinvälittäjinä. Sytokiinit toimivat avainroolissa tulehduksen säätelyssä, joko voimistaen elimistön immuunipuolustusta (proinflammatoriset sytokiinit) tai vaimentaen tulehdusreaktiota (anti-inflammatoriset sytokiinit), ja siten toimivat biomarkkereina tulehdusreaktioille (Turner et al., 2014). ELISA on tarkka immunologinen menetelmä, joka perustuu antigeenin ja vasta-aineen reaktioon (Aydin, 2015). Menetelmässä hyödynnetään entsyymeillä leimattuja vasta-aineita, jotka sitoutuvat erityisesti niille tarkoitettuun antigeeniin. Vasta-aineen kiinnittyminen antigeeniin havaitaan, kun siihen liitetty entsyymi reagoi lisätyn substraatin kanssa, ja tämä reaktio voidaan havaita värimuutoksena tai spektrofotometrillä (Kuva 5). Mikromuoveista ainakin ABS-, PP-, PS- ja PE-partikkeleita on testattu ELISA-menetelmällä (Choi et al., 2020; Choi et al., 2021; Dong et al., 2020; Gautam et al., 2022; Han et al., 2020; Hwang et al., 2020; Hwang et al., 2019; Prietl et al., 2014; Ruenraroengsak and Tetley, 2015). ELISA-menetelmällä on määritetty myös histamiinin vapautumista mastosyyttisolusta (HMC-1) mikromuovialtistuksen jälkeen (Choi et al., 2021; Hwang et al., 2020; Hwang et al., 2019). Histamiini on välittäjäaine, jota vapautuu tulehdus- ja allergisen reaktioiden yhteydessä (Jutel et al., 2005).



Kuva 5: Yksinkertainen kuvituskuva yleisimmästä ELISA-menetelmästä (double antibody sandwich ELISA), jossa kuoppalevyn pohja on päällystetty tunnetuilla vasta-aineilla, jotka sitovat haluttuja antigeenejä, esimerkiksi sytokiineja. Entsyymillä leimattu vasta-aine sitoutuu kiinnittyneeseen antigeeniin ja entsyymi reagoi lisätyn substraatin kanssa aiheuttaen värimuutoksen. Jokaisen vaiheen välissä suoritetaan pesu, jonka avulla poistetaan kaikki ylimääräinen sitoutumaton materiaali ennen substraatin lisäämistä. Kuva mukaillen Leng et al., (2008).

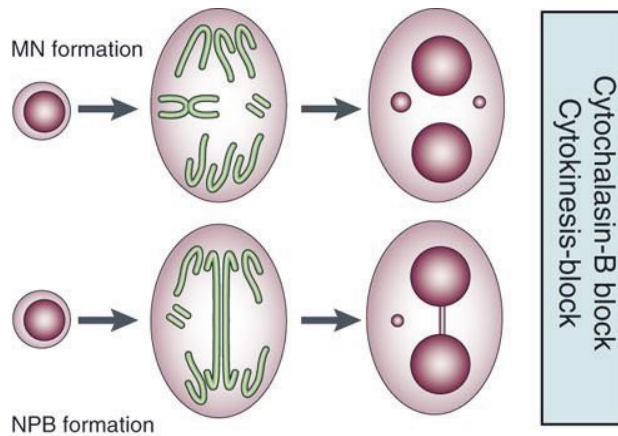
2.2.4 Genotoksisuus

Genotoksisuudella tarkoitetaan aineen kykyä aiheuttaa vaurioita solujen DNA:han ja kromosomeihin. Kirjallisuudessa mikromuovien genotoksisuuden testaukseen on hyödynnetty mikrotuma- ja komeettamenetelmiä. Komeettamenetelmällä voidaan mitata vaurioituneiden DNA-juosteiden määrää yksittäisessä solussa (Tice et al., 2000). Testimenetelmä perustuu DNA:n erotteluun elektrofooresilla, jossa vaurioituneet DNA-juosteet liikkuvat sähkövirran avulla kauemmas solusta, muodostaen komeettamaisen hännän (Kuva 6). DNA värjätään fluoresoivalla väriaineella, jolloin sitä voidaan kuvata fluoresenssimikroskoopilla ja analysoida tietokoneohjelmilla. DNA-vaurioiden laajuuden arviointi perustuu komeetan pituuteen, eli kuinka pitkälle DNA on matkannut solusta, ja/tai DNA:n suhteelliseen osuuteen komeetan hännässä. Mikromuoveista ainakin PET-, PP-, PS- ja PVC-partikkeleiden kykyä aiheuttaa DNA-vaurioita on tutkittu komeettamenetelmällä (Busch et al., 2021; Cortés et al., 2020; Domenech et al., 2020; Rubio et al., 2020; Visalli et al., 2021).



Kuva 6: Esimerkkikotokset vetyperoksidilla altistettujen HT-29 solujen DNA-vaurioiden muodostamista komeetoista, joissa voidaan havaita DNA-vaurioiden laajuuden kasvu komeetan pituuden kasvaessa (A-D) (Glei et al., 2016). Ohessa myös PS-partikkeleille altistettujen HT-29 solujen DNA-vaurioiden muodostamat komeetat (E-F) (Visalli et al., 2021).

Mikrotumat ovat kokonaisia tai osittaisia kromosomeja, jotka jäävät tumanjakautumisen aikana erilleen muodostuvista tytärtumista DNA-vaurioiden seurauksena (Kuva 7) (Fenech, 2000). Solunjakautumisen estävässä mikrotumamenetelmässä (CBMN, cytokinesis-block micronucleus assay) solunjakautuminen keskeytetään tytärtumien muodostumisen jälkeen sytokalaasiini B:llä, joka estää solujen erkaantumisen toisistaan. Solujen DNA värjätään, jonka jälkeen ne ovat tunnistettavissa kaksitumaisuudestaan ja analysointi suoritetaan valo- tai fluoresenssimikroskopiolla. Perinteisen ja työläään CBMN-menetelmän rinnalle on noussut virtaussytometriä hyödyntävä menetelmä (FCMN, flow cytometry micronucleus assay) (Avlasevich et al., 2011). Virtaussytometri erottaa värjäyty mikrotumat ja kokonaiset tumat toisistaan automatisoidusti fluoresenssin intensiteetin perusteella. PS- ja PE-mikromuovipartikkeleiden kykyä aiheuttaa mikrotumia on tutkittu sekä CBMN- että FCMN-menetelmillä (Cortés et al., 2020; Çobanoğlu et al., 2021; Poma et al., 2019).



Kuva 7: Mikrotumat muodostuvat tuman jakautumisessa erilleen jääneistä kromosomeista tai sen osista. Lisäksi tytärtumien välille voi muodostua tumasiltoja (NPB, nucleoplasmic bridge) epämuodostuneista kromosomeista, joita voidaan myös havaita mikrotumamenetelmällä. Solunjakautumisen estävässä menetelmässä (CBMN) käytetään sytokalaasiini B:tä estämään solujen erkaantuminen, jolloin näitä tuman jäänteitä voidaan havainnoida (Fenech, 2007).

2.2.5 Muut

Mikromuovien kykyä vaikuttaa solujen välisten liitosten eheyteen on tutkittu solumalleilla, jotka muodostavat viljelyalustoilla tiiviitä solukerroksia, jäljitellen normaalien epiteelisolujen rakennetta ja ominaisuuksia. Solukerrosten tiiviyyttä mikromuovialistuksen aikana on tutkittu muun muassa hengitysteiden soluissa, sekä suoliston ja istukan monisoluviljelmissä (Dong et al., 2020; Hesler et al., 2019). Solukerrosten läpäisevyyttä arvioidaan TEER-mittauksella (transepiteelinen sähköinen resistanssi), joka mittaa solukerroksen sähköneristyskykyä (Srinivasan et al., 2015). Mittausta varten

solukerroksen molemmille puolille asetetaan elektrodit, joiden välille johdetaan sähkövirtaus, jolloin voidaan havainnoida, kuinka suuri osa sähkösignaalista ei pääse siirtymään solukerroksen läpi. Mittaus voi olla käynnissä tunneista päiviin, jolloin vaikutusta solukerroksen eheyteen voidaan seurata yhtäjaksoisesti. Lisäksi mikromuovien solunsisäänottoa on tutkittu fluoresoivasti leimatuilla mikromuovipartikkeleilla, joita voidaan havainnoida muun muassa konfokaali- ja fluoresenssimikroskoopin, sekä virtausytometrillä (Cortés et al., 2020; Forte et al., 2016; Goodman et al., 2021; Hesler et al., 2019; Rubio et al., 2020; Stock et al., 2019; Stock et al., 2021; Wu et al., 2019; Xu et al., 2019).

Mikromuovien vaikutusta esimerkiksi solunjakautumiseen, solukuolemaan sekä tulehdukseen ja oksidatiiviseen stressiin liittyvien geenien säätelyyn on tutkittu mittaamalla geenien ilmentymistasoja PCR-menetelmällä (Cortés et al., 2020; Forte et al., 2016; Liu et al., 2020; Stock et al., 2019; Wu et al., 2020; Xu et al., 2019). Menetelmässä solujen RNA-näytteistä tuotetaan käänteiskopioijaentsyymien avulla DNA:ta, jota monistetaan riittävästi siten, että tutkittavien DNA-juosteiden määrää näytteessä pystytään analysoimaan (Kubista et al., 2006). Analysointi perustuu useimmiten DNA:han kiinnitettyyn fluoresoivaan leimaan, jonka signaalin voimakkuus on verrannollinen alkuperäisen RNA:n määrään, ja joka tällöin antaa tietoa tutkittavien geenien määrien muutoksista näytteissä. Vastaavasti mikromuovien vaikutusta muun muassa solukuolemaan, solusykliin sekä oksidatiiviseen stressiin liittyvien proteiinien ilmentymiseen on tutkittu Western blot -menetelmällä, jolla voidaan eritellä ja tunnistaa tutkittavia proteiineja (Dong et al., 2020; Fuchs et al., 2016; Liu et al., 2011; Xu et al., 2019). Menetelmässä solujen proteiinit erotetaan toisistaan molekyylipainon mukaan elektrofooresilla, jonka jälkeen tutkittavat proteiinit voidaan tunnistaa entsyymein leimatuilla vasta-aineilla (Mahmood and Yang, 2012).

3 YHTEENVETO

Mikromuovien toksisuustutkimus soluilla on lisääntynyt etenkin viime vuosina, ja solutoksisuustutkimukset ovatkin tärkeässä osassa mikromuovien terveystarpeiden selvittämisessä. Mikromuovitutkimusta on tehty lukuisilla solumalleilla, niin olennaisia altistusreittejä (ruoansulatuskanava, hengitystiet, iho) edustavilla solulinjoilla, kuin myös eri kudoksista peräisin olevilla soluilla. Mikromuovien toksisuustestit voidaan jakaa eri pääkategorioihin riippuen niillä määritettävistä päätepisteistä, joita ovat solutoksisuus, reaktiivisten happiradikaalien muodostuminen, tulehdusreaktiot ja genotoksisuus. Mikromuovien haitallisuutta soluille on tutkittu erilaisilla menetelmillä, joskin tällä hetkellä valtaosa tutkimuksista on keskittynyt PS-partikkeleiden vaikutuksiin. Toksisuustestien runsas valikoima viestii myös siitä, että mikromuovien toksisuuden tutkimiseen ei ole olemassa standardisoituja menetelmiä.

4 LÄHDELUETTELO

- Adan, A., Kiraz, Y., Baran, Y., 2016. Cell Proliferation and Cytotoxicity Assays. *CPB* 17, 1213–1221. <https://doi.org/10.2174/1389201017666160808160513>
- 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. *Environment International* 102, 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>
- Avlasevich, S., Bryce, S., De Boeck, M., Elhajouji, A., Van Goethem, F., Lynch, A., Nicolette, J., Shi, J., Dertinger, S., 2011. Flow cytometric analysis of micronuclei in mammalian cell cultures: past, present and future. *Mutagenesis* 26, 147–152. <https://doi.org/10.1093/mutage/geq058>
- Aydin, S., 2015. A short history, principles, and types of ELISA, and our laboratory experience with peptide/protein analyses using ELISA. *Peptides* 72, 4–15. <https://doi.org/10.1016/j.peptides.2015.04.012>
- Banerjee, A., Qi, J., Gogoi, R., Wong, J., Mitragotri, S., 2016. Role of nanoparticle size, shape and surface chemistry in oral drug delivery. *Journal of Controlled Release* 238, 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.051>
- Banerjee, A., Shelver, W.L., 2021. Micro- and nanoplastic induced cellular toxicity in mammals: A review. *Science of The Total Environment* 755, 142518. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142518>
- Breier, J.M., Radio, N.M., Mundy, W.R., Shafer, T.J., 2008. Development of a High-Throughput Screening Assay for Chemical Effects on Proliferation and Viability of Immortalized Human Neural Progenitor Cells. *Toxicological Sciences* 105, 119–133. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfn115>
- Busch, M., Bredeck, G., Kämpfer, A.A.M., Schins, R.P.F., 2021. Investigations of acute effects of polystyrene and polyvinyl chloride micro- and nanoplastics in an advanced in vitro triple culture model of the healthy and inflamed intestine. *Environmental Research* 193, 110536. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110536>
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., Uricchio, V.F., 2020. A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *Int J Environ Res Public Health* 17, 1212. <https://doi.org/10.3390/ijerph17041212>
- Chanput, W., Peters, V., Wichers, H., 2015. THP-1 and U937 Cells, in: Verhoeckx, K., Cotter, P., López-Expósito, I., Kleiveland, C., Lea, T., Mackie, A., Requena, T., Swiatecka, D., Wichers, H. (Eds.), *The Impact of Food Bioactives on Health: In Vitro and Ex Vivo Models*. Springer, Cham (CH).
- Choi, D., Bang, J., Kim, T., Oh, Y., Hwang, Y., Hong, J., 2020. In vitro chemical and physical toxicities of polystyrene microfragments in human-derived cells. *Journal of Hazardous Materials* 400, 123308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123308>
- Choi, D., Hwang, J., Bang, J., Han, S., Kim, T., Oh, Y., Hwang, Y., Choi, J., Hong, J., 2021. In vitro toxicity from a physical perspective of polyethylene microplastics based on statistical

curvature change analysis. *Science of The Total Environment* 752, 142242.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142242>

Çobanoğlu, H., Belivermiş, M., Sıkdokur, E., Kılıç, Ö., Çayır, A., 2021. Genotoxic and cytotoxic effects of polyethylene microplastics on human peripheral blood lymphocytes. *Chemosphere* 272, 129805. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129805>

Cortés, C., Domenech, J., Salazar, M., Pastor, S., Marcos, R., Hernández, A., 2020. Nanoplastics as a potential environmental health factor: effects of polystyrene nanoparticles on human intestinal epithelial Caco-2 cells. *Environ. Sci.: Nano* 7, 272–285.
<https://doi.org/10.1039/C9EN00523D>

da Silva Brito, W.A., Mutter, F., Wende, K., Cecchini, A.L., Schmidt, A., Bekeschus, S., 2022. Consequences of nano and microplastic exposure in rodent models: the known and unknown. *Particle and Fibre Toxicology* 19, 28. <https://doi.org/10.1186/s12989-022-00473-y>

Danopoulos, E., Twiddy, M., West, R., Rotchell, J.M., 2022. A rapid review and meta-regression analyses of the toxicological impacts of microplastic exposure in human cells. *Journal of Hazardous Materials* 427, 127861. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127861>

Domenech, J., Hernández, A., Rubio, L., Marcos, R., Cortés, C., 2020. Interactions of polystyrene nanoplastics with in vitro models of the human intestinal barrier. *Arch Toxicol* 94, 2997–3012. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02805-3>

Dong, C.-D., Chen, C.-W., Chen, Y.-C., Chen, H.-H., Lee, J.-S., Lin, C.-H., 2020. Polystyrene microplastic particles: In vitro pulmonary toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials* 385, 121575. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121575>

EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), 2016. Statement on the presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal* 2016; 14(6):4501, 30 pp. doi:10.2903/j.efsa.2016.4501

Eisenbrand, G., Pool-Zobel, B., Baker, V., Balls, M., Blaauboer, B.J., Boobis, A., Carere, A., Kevekordes, S., Lhuguenot, J.-C., Pieters, R., Kleiner, J., 2002. Methods of in vitro toxicology. *Food and Chemical Toxicology* 40, 193–236. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(01\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(01)00118-1)

Fenech, M., 2007. Cytokinesis-block micronucleus cytome assay. *Nat Protoc* 2, 1084–1104.
<https://doi.org/10.1038/nprot.2007.77>

Fenech, M., 2000. The in vitro micronucleus technique. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 455, 81–95. [https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(00\)00065-8](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(00)00065-8)

Forte, M., Iachetta, G., Tussellino, M., Carotenuto, R., Prisco, M., De Falco, M., Laforgia, V., Valiante, S., 2016. Polystyrene nanoparticles internalization in human gastric adenocarcinoma cells. *Toxicology in Vitro* 31, 126–136.
<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2015.11.006>

Fuchs, A.-K., Syrovets, T., Haas, K.A., Loos, C., Musyanovych, A., Mailänder, V., Landfester, K., Simmet, T., 2016. Carboxyl- and amino-functionalized polystyrene nanoparticles

differentially affect the polarization profile of M1 and M2 macrophage subsets. *Biomaterials* 85, 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.01.064>

- Gardiner, B., Dougherty, J.A., Ponnalagu, D., Singh, H., Angelos, M., Chen, C.-A., Khan, M., 2020. Measurement of Oxidative Stress Markers In Vitro Using Commercially Available Kits, in: Berliner, L.J., Parinandi, N.L. (Eds.), *Measuring Oxidants and Oxidative Stress in Biological Systems*. Springer, Cham (CH).
- Gautam, R., Jo, J., Acharya, M., Maharjan, A., Lee, D., K.c., P.B., Kim, C., Kim, K., Kim, H., Heo, Y., 2022. Evaluation of potential toxicity of polyethylene microplastics on human derived cell lines. *Science of The Total Environment* 838, 156089. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156089>
- Glei, M., Schneider, T., Schlörmann, W., 2016. Comet assay: an essential tool in toxicological research. *Arch Toxicol* 90, 2315–2336. <https://doi.org/10.1007/s00204-016-1767-y>
- Goodman, K.E., Hare, J.T., Khamis, Z.I., Hua, T., Sang, Q.-X.A., 2021. Exposure of Human Lung Cells to Polystyrene Microplastics Significantly Retards Cell Proliferation and Triggers Morphological Changes. *Chem. Res. Toxicol.* 34, 1069–1081. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00486>
- Han, S., Bang, J., Choi, D., Hwang, J., Kim, T., Oh, Y., Hwang, Y., Choi, J., Hong, J., 2020. Surface Pattern Analysis of Microplastics and Their Impact on Human-Derived Cells. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2, 4541–4550. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00645>
- Heinlaan, M., Kasemets, K., Aruoja, V., Blinova, I., Bondarenko, O., Lukjanova, A., Khosrovyan, A., Kurvet, I., Pullerits, M., Sihtmäe, M., Vasiliev, G., Vija, H., Kahru, A., 2020. Hazard evaluation of polystyrene nanoplastic with nine bioassays did not show particle-specific acute toxicity. *Science of The Total Environment* 707, 136073. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136073>
- Herrala, M., Huovinen, M., Järvelä, E., Hellman, J., Tolonen, P., Lahtela-Kakkonen, M., Rysä, J., 2023. Micro-sized polyethylene particles affect cell viability and oxidative stress responses in human colorectal adenocarcinoma Caco-2 and HT-29 cells. *Science of The Total Environment* 867, 161512. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161512>
- Hesler, M., Aengenheister, L., Ellinger, B., Drexel, R., Straskraba, S., Jost, C., Wagner, S., Meier, F., von Briesen, H., Büchel, C., Wick, P., Buerki-Thurnherr, T., Kohl, Y., 2019. Multi-endpoint toxicological assessment of polystyrene nano- and microparticles in different biological models in vitro. *Toxicology in Vitro* 61, 104610. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2019.104610>
- Hiemstra, P.S., Grootaers, G., van der Does, A.M., Krul, C.A.M., Kooter, I.M., 2018. Human lung epithelial cell cultures for analysis of inhaled toxicants: Lessons learned and future directions. *Toxicology in Vitro* 47, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.11.005>
- Huang, W., Yin, H., Yang, Y., Jin, L., Lu, G., Dang, Z., 2021. Influence of the co-exposure of microplastics and tetrabromobisphenol A on human gut: Simulation in vitro with human cell Caco-2 and gut microbiota. *Science of The Total Environment* 778, 146264. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146264>

- Hwang, J., Choi, D., Han, S., Choi, J., Hong, J., 2019. An assessment of the toxicity of polypropylene microplastics in human derived cells. *Science of The Total Environment* 684, 657–669. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.071>
- Hwang, J., Choi, D., Han, S., Jung, S.Y., Choi, J., Hong, J., 2020. Potential toxicity of polystyrene microplastic particles. *Sci Rep* 10, 7391. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64464-9>
- Inkielewicz-Stepniak, I., Tajber, L., Behan, G., Zhang, H., Radomski, M.W., Medina, C., Santos-Martinez, M.J., 2018. The Role of Mucin in the Toxicological Impact of Polystyrene Nanoparticles. *Materials* 11, 724. <https://doi.org/10.3390/ma11050724>
- Jutel, M., Blaser, K., Akdis, C.A., 2005. Histamine in Allergic Inflammation and Immune Modulation. *IAA* 137, 82–92. <https://doi.org/10.1159/000085108>
- Kleiveland, C.R., 2015a. Co-cultivation of Caco-2 and HT-29MTX, in: Verhoeckx, K., Cotter, P., López-Expósito, I., Kleiveland, C., Lea, T., Mackie, A., Requena, T., Swiatecka, D., Wichers, H. (Eds.), *The Impact of Food Bioactives on Health: In Vitro and Ex Vivo Models*. Springer, Cham (CH).
- Kleiveland, C.R., 2015b. Peripheral Blood Mononuclear Cells, in: Verhoeckx, K., Cotter, P., López-Expósito, I., Kleiveland, C., Lea, T., Mackie, A., Requena, T., Swiatecka, D., Wichers, H. (Eds.), *The Impact of Food Bioactives on Health: In Vitro and Ex Vivo Models*. Springer, Cham (CH).
- Kubista, M., Andrade, J.M., Bengtsson, M., Forootan, A., Jonák, J., Lind, K., Sindelka, R., Sjöback, R., Sjögreen, B., Strömbom, L., Ståhlberg, A., Zoric, N., 2006. The real-time polymerase chain reaction. *Molecular Aspects of Medicine, Real-time Polymerase Chain Reaction* 27, 95–125. <https://doi.org/10.1016/j.mam.2005.12.007>
- Kunz-Schughart, L.A., Freyer, J.P., Hofstaedter, F., Ebner, R., 2004. The Use of 3-D Cultures for High-Throughput Screening: The Multicellular Spheroid Model. *J Biomol Screen* 9, 273–285. <https://doi.org/10.1177/1087057104265040>
- Leslie, H.A., van Velzen, M.J.M., Brandsma, S.H., Vethaak, A.D., Garcia-Vallejo, J.J., Lamoree, M.H., 2022. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International* 163, 107199. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>
- Liu, S., Wu, X., Gu, W., Yu, J., Wu, B., 2020. Influence of the digestive process on intestinal toxicity of polystyrene microplastics as determined by in vitro Caco-2 models. *Chemosphere* 256, 127204. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127204>
- Liu, Yuexian, Li, W., Lao, F., Liu, Ying, Wang, L., Bai, R., Zhao, Y., Chen, C., 2011. Intracellular dynamics of cationic and anionic polystyrene nanoparticles without direct interaction with mitotic spindle and chromosomes. *Biomaterials* 32, 8291–8303. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.07.037>
- Lobner, D., 2000. Comparison of the LDH and MTT assays for quantifying cell death: validity for neuronal apoptosis? *Journal of Neuroscience Methods* 96, 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0165-0270\(99\)00193-4](https://doi.org/10.1016/S0165-0270(99)00193-4)
- Magri, D., Sánchez-Moreno, P., Caputo, G., Gatto, F., Veronesi, M., Bardi, G., Catelani, T., Guarnieri, D., Athanassiou, A., Pompa, P.P., Fragouli, D., 2018. Laser Ablation as a

Versatile Tool To Mimic Polyethylene Terephthalate Nanoplastic Pollutants: Characterization and Toxicology Assessment. *ACS Nano* 12, 7690–7700. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01331>

- Mahmood, T., Yang, P.-C., 2012. Western Blot: Technique, Theory, and Trouble Shooting. *N Am J Med Sci* 4, 429–434. <https://doi.org/10.4103/1947-2714.100998>
- Mahto, S.K., Chandra, P., Rhee, S.W., 2010. in vitromodels, endpoints and assessment methods for the measurement of cytotoxicity. *Toxicol. Environ. Health. Sci.* 2, 87–93. <https://doi.org/10.1007/BF03216487>
- Monti, D.M., Guarnieri, D., Napolitano, G., Piccoli, R., Netti, P., Fusco, S., Arciello, A., 2015. Biocompatibility, uptake and endocytosis pathways of polystyrene nanoparticles in primary human renal epithelial cells. *Journal of Biotechnology* 193, 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2014.11.004>
- Mueller, H., Kassack, M.U., Wiese, M., 2004. Comparison of the Usefulness of the MTT, ATP, and Calcein Assays to Predict the Potency of Cytotoxic Agents in Various Human Cancer Cell Lines. *J Biomol Screen* 9, 506–515. <https://doi.org/10.1177/1087057104265386>
- Neri, S., Mariani, E., Meneghetti, A., Cattini, L., Facchini, A., 2001. Calcein-Acetyoxymethyl Cytotoxicity Assay: Standardization of a Method Allowing Additional Analyses on Recovered Effector Cells and Supernatants. *Clin Diagn Lab Immunol* 8, 1131–1135. <https://doi.org/10.1128/CDLI.8.6.1131-1135.2001>
- Paget, V., Dekali, S., Kortulewski, T., Grall, R., Gamez, C., Blazy, K., Aguerre-Chariol, O., Chevillard, S., Braun, A., Rat, P., Lacroix, G., 2015. Specific Uptake and Genotoxicity Induced by Polystyrene Nanobeads with Distinct Surface Chemistry on Human Lung Epithelial Cells and Macrophages. *PLOS ONE* 10, e0123297. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123297>
- Paul, M.B., Stock, V., Cara-Carmona, J., Lisicki, E., Shopova, S., Fessard, V., Braeuning, A., Sieg, H., Böhmert, L., 2020. Micro- and nanoplastics – current state of knowledge with the focus on oral uptake and toxicity. *Nanoscale Adv.* 2, 4350–4367. <https://doi.org/10.1039/D0NA00539H>
- Poma, A., Vecchiotti, G., Colafarina, S., Zarivi, O., Aloisi, M., Arrizza, L., Chichiriccò, G., Di Carlo, P., 2019. In Vitro Genotoxicity of Polystyrene Nanoparticles on the Human Fibroblast Hs27 Cell Line. *Nanomaterials* 9, 1299. <https://doi.org/10.3390/nano9091299>
- Priehl, B., Meindl, C., Roblegg, E., Pieber, T.R., Lanzer, G., Fröhlich, E., 2014. Nano-sized and micro-sized polystyrene particles affect phagocyte function. *Cell Biol Toxicol* 30, 1–16. <https://doi.org/10.1007/s10565-013-9265-y>
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., Rongioletti, M.C.A., Baiocco, F., Draghi, S., D'Amore, E., Rinaldo, D., Matta, M., Giorgini, E., 2021. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environ Int* 146, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274>
- Riss, T., Niles, A., Moravec, R., Karassina, N., Vidugiriene, J., 2004. Cytotoxicity Assays: In Vitro Methods to Measure Dead Cells, in: Markossian, S., Grossman, A., Brimacombe, K., Arkin, M., Auld, D., Austin, C., Baell, J., Chung, T.D.Y., Coussens, N.P., Dahlin, J.L.,

Devanarayan, V., Foley, T.L., Glicksman, M., Gorshkov, K., Haas, J.V., Hall, M.D., Hoare, S., Inglese, J., Iversen, P.W., Kales, S.C., Lal-Nag, M., Li, Z., McGee, J., McManus, O., Riss, T., Saradjian, P., Sittampalam, G.S., Tarselli, M., Trask, O.J., Wang, Y., Weidner, J.R., Wildey, M.J., Wilson, K., Xia, M., Xu, X. (Eds.), *Assay Guidance Manual*. Eli Lilly & Company and the National Center for Advancing Translational Sciences, Bethesda (MD).

- Rocha-Santos, T., Duarte, A.C., 2015. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 65, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>
- Rubio, L., Barguilla, I., Domenech, J., Marcos, R., Hernández, A., 2020. Biological effects, including oxidative stress and genotoxic damage, of polystyrene nanoparticles in different human hematopoietic cell lines. *Journal of Hazardous Materials* 398, 122900. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122900>
- Ruenraroengsak, P., Tetley, T.D., 2015. Differential bioreactivity of neutral, cationic and anionic polystyrene nanoparticles with cells from the human alveolar compartment: robust response of alveolar type 1 epithelial cells. *Particle and Fibre Toxicology* 12, 19. <https://doi.org/10.1186/s12989-015-0091-7>
- Sanfilippo, S., Canis, M., Ouchchane, L., Botchorishvili, R., Artonne, C., Janny, L., Brugnon, F., 2011. Viability assessment of fresh and frozen/thawed isolated human follicles: reliability of two methods (Trypan blue and Calcein AM/ethidium homodimer-1). *J Assist Reprod Genet* 28, 1151–1156. <https://doi.org/10.1007/s10815-011-9649-y>
- Schirinzi, G.F., Pérez-Pomeda, I., Sanchís, J., Rossini, C., Farré, M., Barceló, D., 2017. Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral and epithelial human cells. *Environmental Research* 159, 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.043>
- Srinivasan, B., Kolli, A.R., Esch, M.B., Abaci, H.E., Shuler, M.L., Hickman, J.J., 2015. TEER Measurement Techniques for In Vitro Barrier Model Systems. *J Lab Autom.* 20, 107–126. <https://doi.org/10.1177/2211068214561025>
- Stock, V., Böhmert, L., Lisicki, E., Block, R., Cara-Carmona, J., Pack, L.K., Selb, R., Lichtenstein, D., Voss, L., Henderson, C.J., Zabinsky, E., Sieg, H., Braeuning, A., Lampen, A., 2019. Uptake and effects of orally ingested polystyrene microplastic particles in vitro and in vivo. *Arch Toxicol* 93, 1817–1833. <https://doi.org/10.1007/s00204-019-02478-7>
- Stock, V., Laurisch, C., Franke, J., Dönmez, M.H., Voss, L., Böhmert, L., Braeuning, A., Sieg, H., 2021. Uptake and cellular effects of PE, PP, PET and PVC microplastic particles. *Toxicology in Vitro* 70, 105021. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.105021>
- Tice, R.R., Agurell, E., Anderson, D., Burlinson, B., Hartmann, A., Kobayashi, H., Miyamae, Y., Rojas, E., Ryu, J.-C., Sasaki, Y.F., 2000. Single cell gel/comet assay: Guidelines for in vitro and in vivo genetic toxicology testing. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 35, 206–221. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2280\(2000\)35:3<206::AID-EM8>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2280(2000)35:3<206::AID-EM8>3.0.CO;2-J)
- Turner, M.D., Nedjai, B., Hurst, T., Pennington, D.J., 2014. Cytokines and chemokines: At the crossroads of cell signalling and inflammatory disease. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research* 1843, 2563–2582. <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2014.05.014>

- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M.T.D., Mazur, M., Telser, J., 2007. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 39, 44–84. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2006.07.001>
- Visalli, G., Facciola, A., Pruiti Ciarello, M., De Marco, G., Maisano, M., Di Pietro, A., 2021. Acute and Sub-Chronic Effects of Microplastics (3 and 10 μm) on the Human Intestinal Cells HT-29. *Int J Environ Res Public Health* 18, 5833. <https://doi.org/10.3390/ijerph18115833>
- WHO, 2022: Dietary and inhalation exposure to nano- and microplastic particles and potential implications for human health. Geneva: World Health Organization; 2022. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution* 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>
- Wu, B., Wu, X., Liu, S., Wang, Z., Chen, L., 2019. Size-dependent effects of polystyrene microplastics on cytotoxicity and efflux pump inhibition in human Caco-2 cells. *Chemosphere* 221, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.056>
- Wu, S., Wu, M., Tian, D., Qiu, L., Li, T., 2020. Effects of polystyrene microbeads on cytotoxicity and transcriptomic profiles in human Caco-2 cells. *Environmental Toxicology* 35, 495–506. <https://doi.org/10.1002/tox.22885>
- Xia, T., Kovochich, M., Liong, M., Zink, J.I., Nel, A.E., 2008. Cationic Polystyrene Nanosphere Toxicity Depends on Cell-Specific Endocytic and Mitochondrial Injury Pathways. *ACS Nano* 2, 85–96. <https://doi.org/10.1021/nn700256c>
- Xu, M., Halimu, G., Zhang, Q., Song, Y., Fu, X., Li, Yongqiang, Li, Yansheng, Zhang, H., 2019. Internalization and toxicity: A preliminary study of effects of nanoplastic particles on human lung epithelial cell. *Science of The Total Environment* 694, 133794. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133794>

**RANINEN KAISA, UURASJÄRVI EMILIA,
PERÄNIEMI SIRPA, SOININEN TUOMO,
VEPSÄLÄINEN JOUKO, JÄRVELÄ ESSI,
RIEKKINEN KATI, KARIM SHAHINA,
SELENIUS MIKKO, SAVOLAINEN RITVA,
VISURI ROOSA, KOISTINEN ARTO,
TOMPPO LAURA**

Tässä raportissa esitellään *Mikromuovien analyysin ja poistomenetelmien kehittäminen teollisuuden laadunvalvontaan* -hankkeessa (MAP-hanke, 2022–2023, Pohjois-Savon liitto, EAKR-rahoitus) kehitettyjä menetelmiä teollisuuden prosessinäytteiden ja pakkauksista irtoavien mikromuovien tutkimiseksi, mikromuovien toksisuuden arvioimiseksi sekä muovien sisältämien yhdisteiden määrittämiseksi. Lisäksi raportissa julkaistaan neljä hankkeessa laadittua kirjallisuuskatsausta.



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

uef.fi

**PUBLICATIONS OF
THE UNIVERSITY OF EASTERN FINLAND**

Reports and Studies in Science, Forestry and Technology

ISBN 978-952-61-4998-1
ISSN 2954-1328