

Jätevedenpuhdistamo pienten mikromuovien reittinä ympäristöön

Väitöskirjahankkeen tulosten esittely
22.11.2023

(päivitykset punaisella, tehty 19.1.2025)

Niina Kärkkäinen
niina.karkkainen@syke.fi



Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute

VVY:n rahoittama hanke: väitöskirjatyö (2018-2024 -2025)

- Väitöskirja (*Jätevedenpuhdistamo pienten mikromuovien reittinä ympäristöön*) tulee koostumaan kolmesta vertaisarvioidusta tieteellisestä artikkelista
 - Tulokset tullaan myös julkaisemaan suomenkielisessä ammattilehdessä
 - 1. artikkeli on julkaistu jo
- Väitöskirjan 2. ja 3. artikkelin tutkimus rahoitettu VVY:n kulumäärärahalla
 - 1. artikkelin tutkimus rahoitettu eri rahoittajalla
- 2. ja 3. artikkelin tutkimus tehty ja tulokset valmiina artikkelia varten
 - Hanke on nyt artikkeleiden kirjoitusvaiheessa
 - ==> 2. artikkeli lähtee julkaisijalle viikolla 4, 2025

Artikkeli-pohjainen väitöskirja: julkaisusuunnitelma

Otsikko ja kirjoittaja	Tila	Seuraava askel	Julkaisija
1. <i>Quantification of different microplastic fibres discharged from textiles in machine washing and tumble drying</i> , Niina Kärkkäinen ja Markus Sillanpää	Julkaistu		Environmental Science and Pollution Research
2. <i>Microplastics in wastewater effluent and composted sewage sludge entering the environment</i> , Niina Kärkkäinen, Salla Selonen ja Markus Sillanpää	Käsikirjoitus valmiiksi vuoden 2023 loppuun mennessä	Lähetetään julkaisijalle	Science of the Total Environment
3. <i>From Wastewater Treatment Plants to the Terrestrial Environment: Microplastics in Sewage Sludge Compost, Agricultural Soil and Earthworms</i> , Niina Kärkkäinen, Anna-Riina Mustonen, Katri Senilä, Markus Sillanpää ja Salla Selonen	Käsikirjoitus valmiiksi 2024 alussa	Lähetetään julkaisijalle	Science of the Total Environment

+ tulosten julkaiseminen ammattilehdessä suomeksi

+ 2. artikkeli: lähtee julkaisijalle viikolla 4, 2025 => Environment Science and Pollution Research -lehdelle

Väitöskirjatyön tavoitteet

Hankkeen päätavoitteena on kehittää puoliautomaattisia analyysimenetelmiä mikromuovianalytiikkaan, jossa analyysi ei edellytä mikromuovien manuaalista poimimista näytteestä.

Muita tutkimuksen tavoitteita on:

- määrittää mikromuovikuitujen vapautumista erilaisista synteettisistä tekstiileistä kotitalouksien konepesujen ja rumpukuivauksien yhteydessä (1. artikkeli)
- arvioida kahden kaupallisen "kuituansan" (Guppyfriend-pesupussi ja Cora Ball-pesupallo) tehokkuutta vähentää mikromuovikuitupäästöjä jätevedenpuhdistamolle konepesujen yhteydessä (1. artikkeli)
- kehittää esikäsittely- ja analyysimenetelmiä pienten mikromuovien määrittämiseksi puhdistetusta jätevedestä, käsitellyistä jätevesilietteistä (komposti), peltonäytteistä ja lieroista (2. ja 3. artikkelit)
- määrittää mikromuovien pitoisuuksia kesällä ja talvella näytteenotetuista puhdistetuista jätevesistä (2. artikkeli)
- määrittää käsiteltyjen (kompostoitujen) jätevesilietteiden mikromuovipitoisuuksia (2. ja 3. artikkeli)
- tarkastella mikromuovien kulkeutumista käsitelystä jätevesilietteestä (komposti) maaperään (peltoon) ja lieroihin (3. artikkeli)
- arvioida laskennallisesti jätevedenpuhdistamojen vuotuista mikromuovien ympäristökuormitusta kansallisella tasolla (2. artikkeli)

Toteutus

Näytteet:

Tutkimuksessa määritettiin mikromuovipitoisuuksia: 1) jätevedenpuhdistamon lopputuotteista (puhdistettu jätevesi ja kompostoitu jätevesiliete), 2) kompostoidulla jätevesilietemädätteellä 20 vuoden ajan lannoitetuista peltonäytteistä, sekä 3) samasta pellosta näytteenotetuista lieroista.

Näytteiden esikäsittelyt:

Luotettavat analyysit vaativat puhtaita näytteitä, joten väitöskirjatyössä kehitettiin esikäsittelymenetelmiä mikromuovien eristämiseksi muusta näytteestä. Tutkittavasta näytematriisista riippuen näytteen esikäsittely oli monivaiheinen sisältäen näytteen seulonnan, suodatuksen, tiheyserottelun sekä eloperäisen aineksen hajotuksen hapetusreaktiolla ja tarvittaessa entsyymaattisella käsittelyllä.

Analyysit:

Mikromuovit tunnistettiin yhdellä kahdesta laboratorion FTIR-analyysilaitteesta, joissa kummassakin on mikroskooppiin kytkettynä Fourier muunnos infrapuna –spektroskooppi (μ FTIR). Kuvantava-FTIR-mikroskooppi (Lumos II, Bruker) analysoi automaattisesti jokaisen kohdan näytteestä ja luo siitä spektrin, kun taas vanhempi FTIR-laite (Spotlight 200i, PerkinElmer) analysoi vain ne kohdat näytteestä, jonka käyttäjä on itse merkinnyt. Tätä vanhempaa laitetta käytetään pääasiassa kuitujen analysoimiseen, koska kuvantava-FTIR ei kykene analysoimaan kuituja. Kameralla varustettua stereomikroskooppia (Olympus SZ61TR) hyödynnetään näytteen valmistelussa ja mikromuovikuitujen määrityksissä. Fluoresenssistereomikroskoopin (Leica M205 FCA) avulla testataan kehitettyjen esikäsittelymenetelmien tehokkuutta eristää mikromuovit näytteistä analyysia varten (saantokokeita fluoresoivilla mikromuovikuiduilla ja -kuulilla).

2. artikkeli

*Microplastics in wastewater effluent and composted sewage sludge
entering the environment*

Niina Kärkkäinen, Salla Selonen ja Markus Sillanpää

Niina Kärkkäinen, Salla Selonen, Kari Hartonen, Markus Sillanpää

Tavoitteet

- Kehittää esikäsittely- ja analyysimenetelmiä pienten mikromuovien määrittämiseksi puhdistetusta jätevedestä ja kompostoidusta jätevesilietteestä
- Määrittää mikromuovien pitoisuuksia kesällä ja talvella näytteenotetuista puhdistetuista jätevesinäytteistä
- Määrittää kompostoidun jätevesilietteen kuitumaisten mikromuovien pitoisuuksia
- Arvioida laskennallisesti jätevedenpuhdistamojen vuotuista mikromuovien ympäristökuormitusta kansallisella tasolla

Tutkittavat näytteet

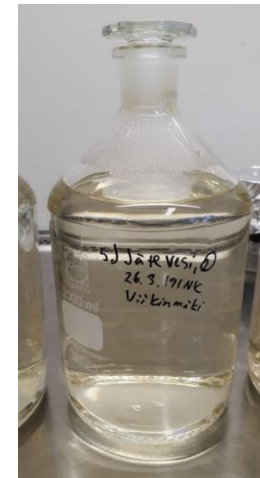
Kompostoitu jätevesiliete

- Näytteenotettu Metsäpirtin kompostointikentältä
- Näytteenotettu kompostoinnin lopusta
- Komposti myydään lannoitetuotteena



Lähtevä (puhdistettu) jätevesi

- Suomenojan jätevedenpuhdistamolta
- Näytteenotot:
 - 3 rinnakkaista näytettä per päivä
 - 5 päivän jaksot kesältä ja talvelta
- Ympäristöön johtamalla jätevesi kalliotunnelin kautta avomerelle



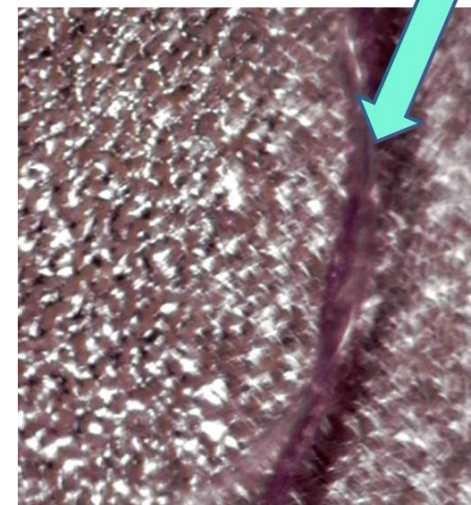
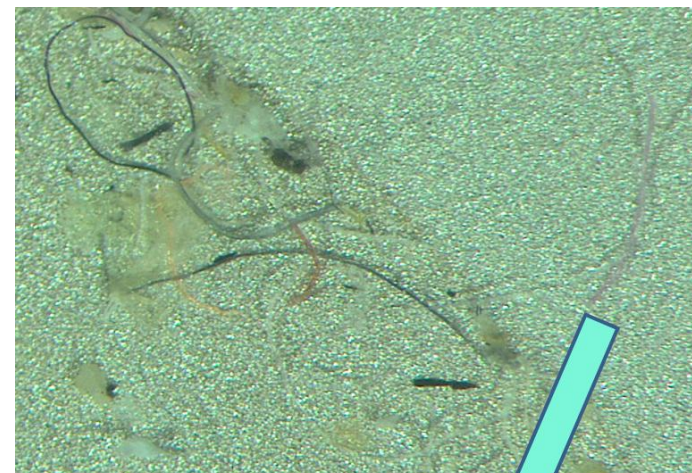
Lietekomposti

Lietekomposti: menetelmät

- *Kolme 1,0 g rinnakkaista kylmäkuivattua näytettä*
 - Jätevesiliete sekä Viikinmäen että Suomenojan jätevedenpuhdistamoilta
 - Lieite sekoitettu turpeeseen (1:1 suhteessa) ennen kompostointia
 - Kompostointi n.4-6 kk:
 - Ulkoilmassa, pitkissä korkeissa kasoissa (auma)
 - Aerobinen kompostointi: aumaa käännellään kompostoinnin aikana välillä mekaanisesti sekoittaen siihen ilmaa
 - Näytteenotto: otettu 60 näytettä ympäri aumaa maa-kairalla => sekoitus teräskaukalossa => kylmäkuivaus => punnitus (1 g) esikäsittelyä varten
- *Monivaiheinen näytteen esikäsittely:*
 - Seulonta: poistaa yli 1 ja 0,5 mm kokoiset kappaleet
 - Orgaanisen aineen hajotus (30% vetyperoksidi, Fentonin reagenssi): hajottaa biologista materiaalia
 - Tiheyserottelu (NaI, 1.8 g/cm³): kelluttaa mikromuovit erilleen painavammasta materiaalista
 - Suodatukset esikäsittelyvaiheiden välillä: terässuodatin (47 mm halkaisija, 20 µm silmäkoko)
 - Näytteen säilytys: suodattimen kanssa 70% etanolissa

Analyysit

- Määritettiin vain kuitumaiset mikromuovit
- Etanolissa oleva näyte suodatettiin kahdelle suodattimelle (hopeapinnoitettu suodatin, 25 mm halkaisija, 5,0 µm huokoskoko)
- Kuitujen paikantaminen suodattimelta stereomikroskoopilla (Olympus SZ61) (ylempi kuva) => helpotti kuitujen määrittämiä FTIR:llä
- Kuitujen kemialliset määritykset FTIR-mikroskoopilla (Spotlight 200i, Perkin Elmer): verrattiin tuloksia spektikirjastoon (>0,70 vastaavuus kaikille paitsi nylonille >0,80) => alempi kuva
- Tehtiin myös kolmet laboratorionollanäytteet arvioimaan kontaminaatiota laboratorioympäristöstä: vähennettiin tuloksista
- Tehtiin myös 1 saantokoe fluoresoivilla polyesterikuiduilla 400-1000 µm pituisia) arvioimaan esikäsittelyn tehokkuutta eristää mikromuovit analyysiä varten



Lietekomposti: esikäsittelykaavio



1,0 g
kylmäkuivattua
näytettä

5% H_2O_2
(37° C, yön yli)

+50 ml 30%
 H_2O_2
(37° C, yön yli)

Seulonta & suodatus
(1 & 0,5 mm; 20 μm)

Tiheyserottelu
(NaI 1,8 g/cm³, yön yli
=> toisto)

Orgaaninen hajotus
(30% H_2O_2 , 37° C, 2 vrk)

Orgaaninen hajotus
(Fentonin reaktio => 30%
 H_2O_2 , yön yli)

Säilytys
70%
etanolissa

Suodatus
(hopeasuodatin,
5 μm , 25 mm)

Mikroskopiointi

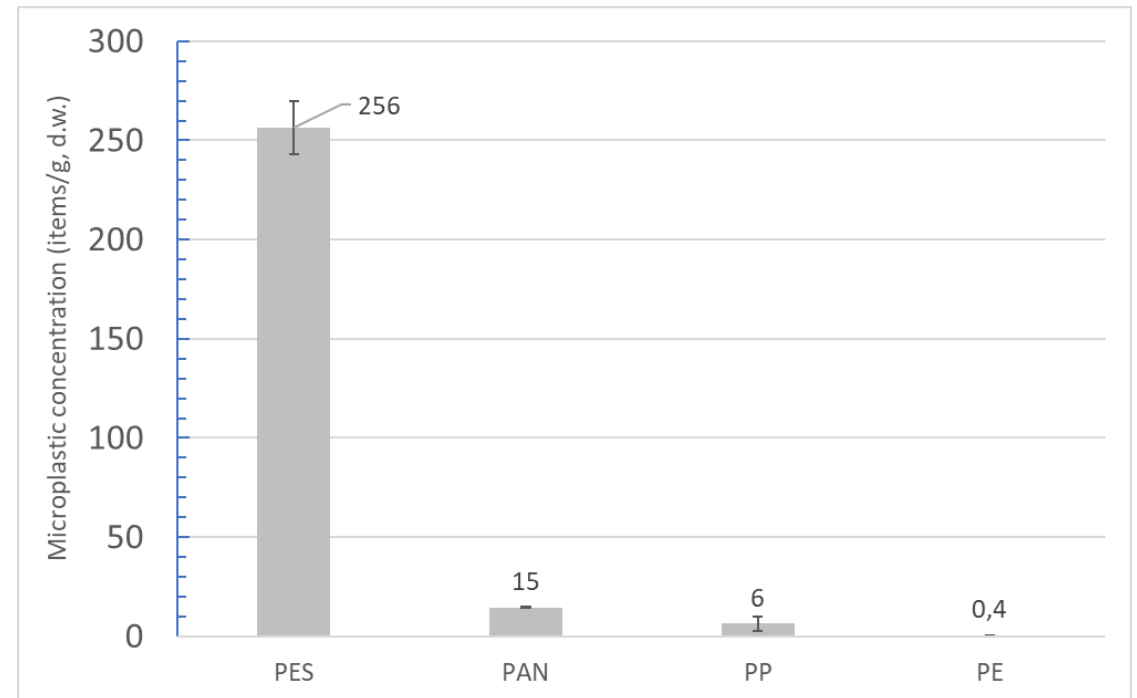
FTIR-
mikroskooppi



Kesto: esikäsittely 1,5 viikkoa + FTIR

Lietekomposti: tulokset

- Suurin osa analysoiduista kuiduista oli mikromuovikuituja
- Näytteissä oli keskimäärin 278 ± 18 mikromuovikuitua grammassa kuivaa kompostia (keskiarvo $\pm$ SD, $n = 3$)
- Polyesteri (PES) selkeästi yleisin, akryyli (PAN) sen jälkeen, sitten polypropyleeni (PP) ja lopuksi polyetyleni (PE)
- Nylon (polyamidi) kuituja ei löytynyt ollenkaan
- Saantokokeen tulos oli 65% ($n = 1$)
- Nollanäytteissä oli keskimäärin 2-3 mikromuovikuitua



Lietekomposti: yhteenveto ja johtopäätökset

Johtopäätökset ja ehdotukset tuleviin tutkimuksiin

- Saanto oli lupaava ja kontaminaatiotaso laboratorioympäristöstä oli alhainen
- 1 gramman näyte oli hyvä kompromissi tehokkaan esikäsittelyn (vähemmän analyysia häiritsevää materiaalia suodattimella) ja edustavan näytteen (tarpeeksi iso näytetilavuus ja mikromuovimäärät näytteessä) välillä => kuvassa näyte suodattimella
- Tulokset viittaavat suuriin mikromuovipäästöihin, kun kompostia käytetään lannoitukseen
 - Yli 270 000 mikromuovikuitua per gramma kuivattua kompostia
 - Olettaen, että kompostin kuivapaino on 35 % (määritetty punnitsemalla), mikromuovikuitujen määrä kilossa valmista lannoitetuotetta (komposti) on jopa $9.7 \cdot 10^4$
- Näytteistä ei yllättäen löytynyt yhtään nylon-kuitua => saantokokeilla voisi testata, josko esikäsittely tuhoaa nylon-kuidut
- Olisi myös mielenkiintoista nähdä, kuinka kompostointi vaikuttaa mikromuovimääriin ja mikromuovien kuntoon
 - Mikromuovien (myös muiden kuin kuitujen) määritykset kompostoinnin alusta, keskeltä ja lopusta
 - Kompostoinnin tehokkuus hajottaa mikromuoveja



Lähtevä (puhdistettu) jätevesi

Näytteet ja menetelmät

Näytteet

- Näytteenotto Suomenojan jätevedenpuhdistamolta
- 5 päivän (ma-pe) näytteenottojaksot kesällä ja talvella
 - Maanantain näytteistä vain kuitujen analyysit
 - Ti-Pe: sekä kuitujen että ei-kuitujen analyysit
- 3 rinnakkaista näytettä per päivä
- Näytteenotto: laskemalla 2 litran pullo jätevesivirtaan

Näytteen esikäsittely

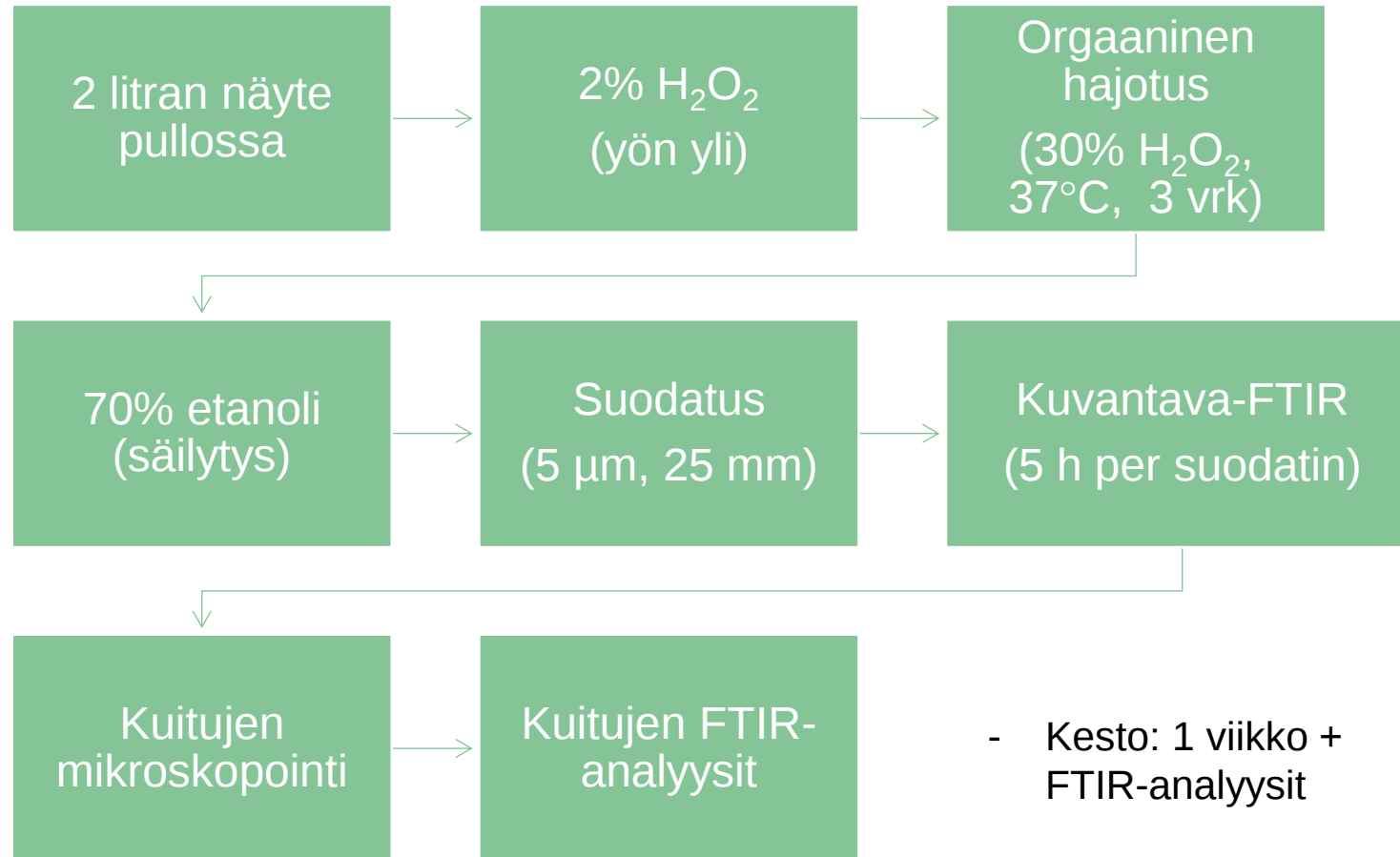
1. 2% vetyperoksidin (H_2O_2) lisäys suoraan näytepulloihin (hygienisoi näytteen, hajottaa osan biologisesta materiaalista) => yön yli huoneenlämmössä
2. Orgaaninen hajotus: 30% vetyperoksidi kolmen päivän ajan, lämpökaapissa (37°C)
3. Säilytys: 70% etanolissa
4. Suodatus: kahdelle Anodisc-suodattimelle ($5\text{ }\mu\text{m}$ huokoskoko, 25 mm halkaisija)

Huom. Esikäsittelyvaiheiden välillä suodatuksen terässuodattimelle (terässuodatin, $20\text{ }\mu\text{m}$ silmäkoko, 47 mm halkaisija)

Analyysit

- Ensin ei-kuitujen analyysit kuvantavalla FTIR-mikroskoopilla (Lumos II, Bruker)
- Kuitujen analyysit vanhemmalla FTIR-mikroskoopilla (Spotlight 200i, PerkinElmer)
 - Kuitujen paikantaminen suodattimilta stereomikroskoopilla (Olympus SZ61TR)
- Saantokokeet: kolme rinnakkaista 2 litran näytettä, johon lisätty fluoresoivia kuituja (polyesteri) a kuulia (polystyreeni) => määritykset fluoresenssimikroskoopilla (Leica M205 FCA)
- Laboratorionollanäytteet: kontaminaation määrittäminen laboratorioympäristöstä => vähennettiin tuloksista

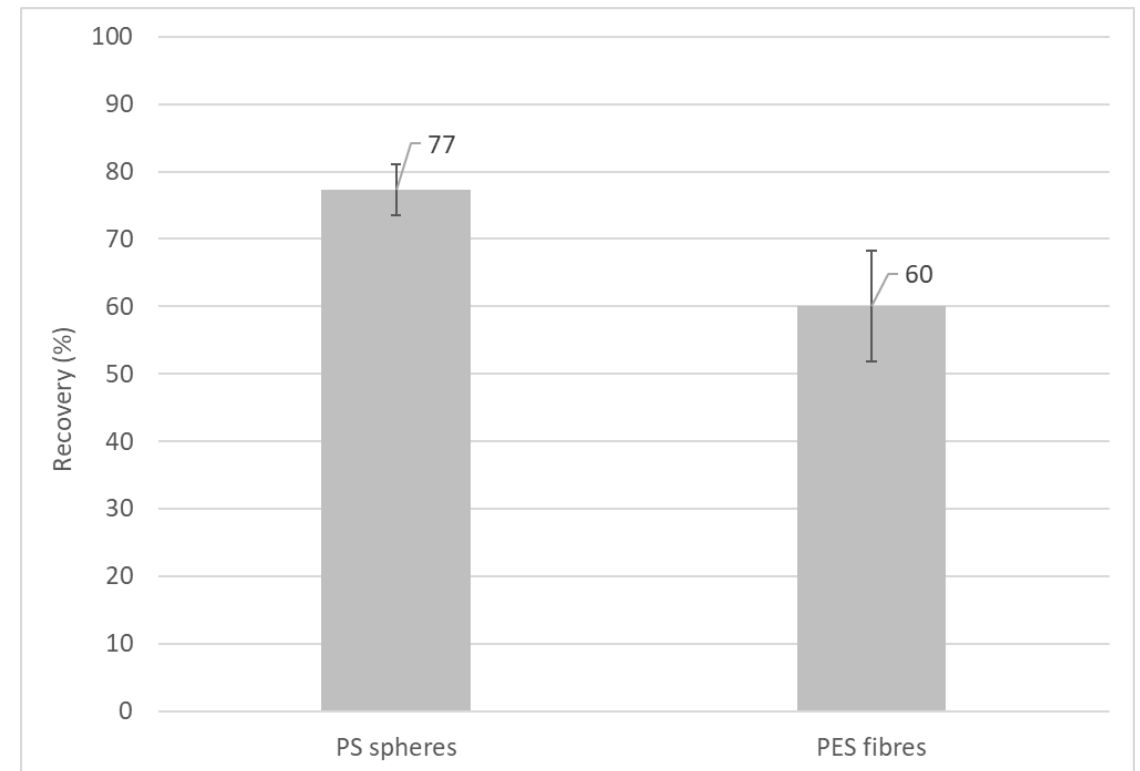
Suomenojan lähtevä jätevesi: menetelmät



- Kesto: 1 viikko + FTIR-analyysit

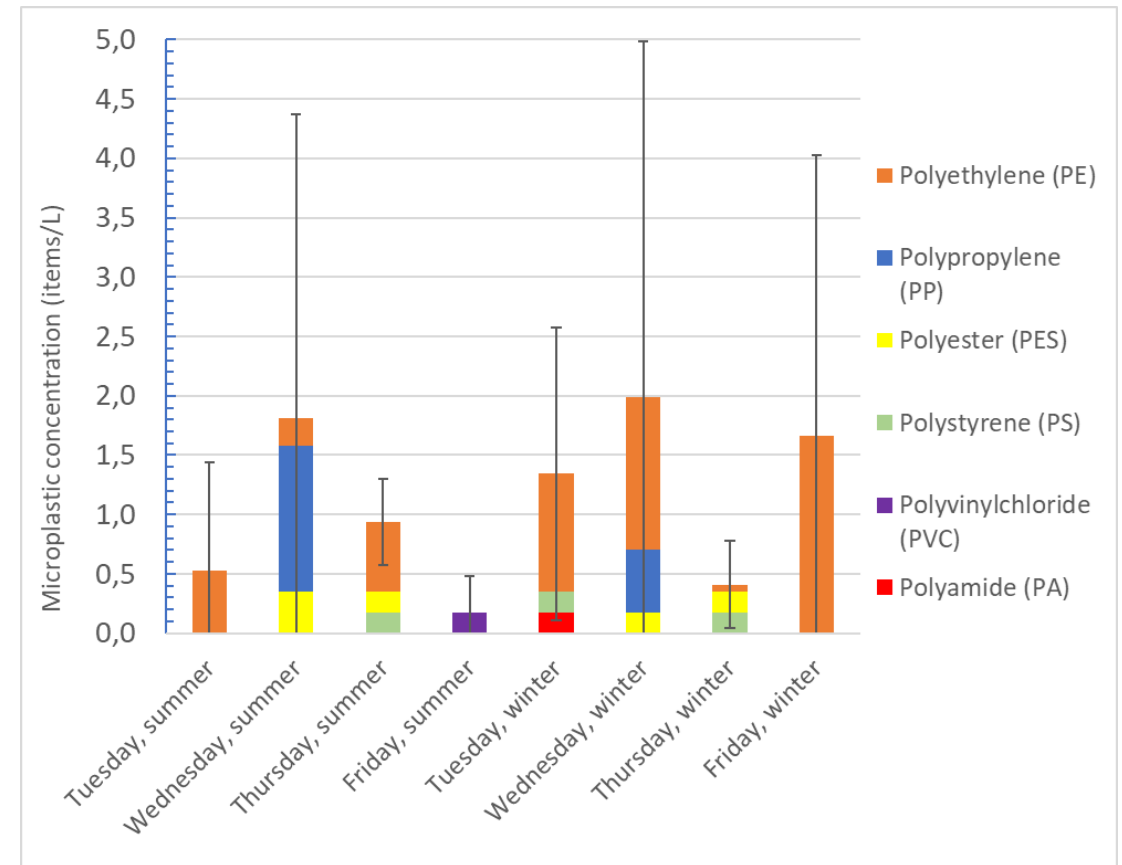
Tulokset: saantokokeet

- Saantokokeiden (R%) tulokset olivat hyviä ($\geq 60\%$) ja rinnakkaiset tulokset eivät poikenneet toisistaan merkittävästi (SD alle 10)
- Saannot olivat alempia kuiduille (“PES fibres”; $60 \pm 8\%$; keskiarvo $\pm$ SD, $n = 3$) kuin kuulille (“PS spheres”; $77 \pm 4\%$; keskiarvo $\pm$ SD, $n = 3$)
 - Kompostinäytteiden yhteydessä oltiin havaittu, että jotkut kuidut jäivät kiinni terässuodattimeen => alensi kuitujen saantoa



Tulokset ja johtopäätökset: oikeat näytteet

- Ei-kuidut:
 - alhaiset kokonaismäärät mikromuoveja jätevedessä (keskiarvot: $0,86 \pm 0,71$ kappaletta/L kesällä ja $1,4 \pm 0,68$ kappaletta/L talvella)
 - suuri vaihtelevuus rinnakkaisten välillä (0-4,7 kappaletta/L kesällä ja 0-5,4 kappaletta/L talvella per näyte)
 - Polyetyleni (PE) yleisin mikromuovi näytteissä (keskimäärin $0,34 \pm 0,38$ kappaletta/L kesällä ja $1,0 \pm 1,0$ kappaletta/L talvella)
 - Alhaiset mikromuovimäärät vastaavat samankaltaisia tutkimuksia: esikäsittelyllä iso merkitys raportoituihin mikromuovimääriin jätevedessä => esim. suodatus isolla silmäkoolla pienentää määritettyä mikromuovipitoisuutta
- Kuidut: kuitujen tulokset lähellä nollanäytteiden tuloksia => kuitujen keskiarvoja ei voitu luotettavasti määrittää



3. artikkeli

*From Wastewater Treatment Plants to the Terrestrial Environment:
Microplastics in Sewage Sludge Compost, Agricultural Soil and
Earthworms*

Niina Kärkkäinen, Anna-Riina Mustonen, Katri Senilä, Markus
Sillanpää ja Salla Selonen

Tavoitteet

- Kehittää esikäsittely- ja analyysimenetelmiä pienten mikromuovien määrittämiseksi kompostoidusta jätevesilietteestä, peltonäytteistä ja lieroista
- Määrittää mikromuovipitoisuuksia kompostoidusta jätevesilietteestä, jätevesilietekompostilla lannoitetuista peltonäytteistä ja samaisista pelloista näytteenotetuista lieroista
- Tarkastella mikromuovien kulkeutumista kompostoidusta jätevesilietteestä maaperään (peltoon) ja maaperästä lieroihin

Näytteet ja menetelmät

Näytteet

(Kylmäkuivattu ennen punnitusta)

- 1) 5 g kompostoitu jätevesiliete
- 2) 5 g standardimaa (Lufa 2.2, LUFA Speyer) => kontrolli vertailuun
- 3) 5 g peltonäyte:
 - Lannoitettu kompostoidulla jätevesilietekompostilla 20 vuoden ajan
 - Kontrollimaa (lannoitettu kanankakalla)
- 4) Lierot (2 per näyte)
 - näytteenotettu sekä kontrollimaasta että lietekompostilla lannoitetusta maasta
 - Lieroilta ei oltu tyhjennyt suolta (mikromuovien määräytyminen sekä "vatsasta" että kudoksista)

Näytteen esikäsittely

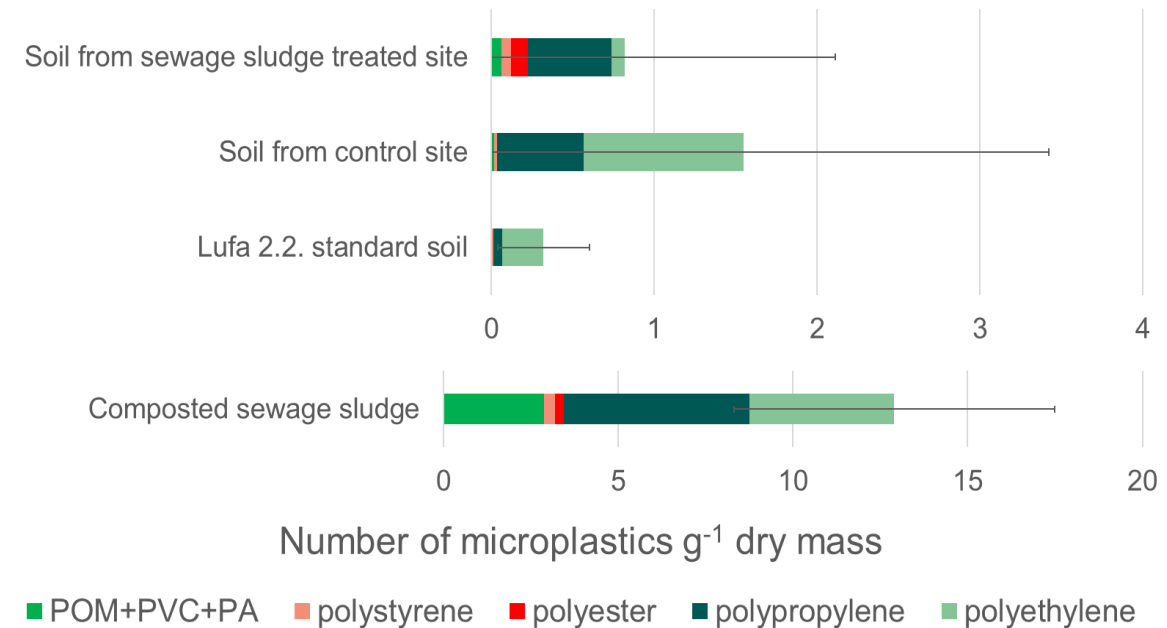
- Komposti- ja maanäytteet
 - tiheyserottelu, orgaanisen aineen hajotus
 - kokoerottelu seulalla: kokokategorioihin a) 20-100 µm b) 100-1000 µm
- Lierot
 - orgaanisen aineen hajotus, tiheyserottelu,
 - Ei kokoerottelua seulalla, mutta analysoitiin vain ei-kuidut
- Suodatus: Anodisc-suodattimet (25 mm halkaisija, 0,2 µm huokoskoko)

Analyysit

- Analyysit jaettiin kuituihin ja ei-kuituihin: kuvantava-FTIR ei pysty määrittämään kuituja, joten kuidut analysoitiin erikseen
- Ei-kuitumaiset mikromuovit:
 - Kuvantava-FTIR (Lumos II, Bruker)
- Kuidut (1 kompostinäyte, 8 maanäytettä):
 - Paikannettiin ja laskettiin kaikki kuidut (>200 µm pituiset) suodattimelta stereomikroskoopilla (Olympus SZ61)
 - Kuitujen kemiallinen analyysi FTIR-mikroskoopilla (Spotlight 200i, PerkinElmer) => otettiin osanäytteet kuiduista analyysiin (kuitumäärät todella suuret näytteissä)
- Tehtiin myös laboratorionollanäytteet: kontaminaation arviointi, vähennettiin tuloksista

Tulokset: ei-kuitumaiset mikromuovit maanäytteissä

- Kompostissa (keskiarvo $\pm$ SD, n = 3) oli selkeästi eniten ei-kuitumaisia mikromuoveja, verrattuna maanäytteisiin => polypropyleeni ja polyetyleni yleisimmät ei-kuitumaiset mikromuovit kompostissa
- Kontrollimaassa (n = 4) oli yllättäen enemmän ei-kuitumaisia mikromuoveja kuin lietekompostilla lannoitetussa maassa (n = 4)
 - erot kuitenkin pieniä, sekä vaihtelevuus rinnakkaisten välillä oli suurta (SD)
 - Olisiko tulokset erilaisia, jos olisi ollut enemmän rinnakkaisia näytteitä?
 - Polyetyleni oli yleisin mikromuovi kontrollimaassa, kun taas se oli polypropyleeni kompostilla lannoitetussa maassa

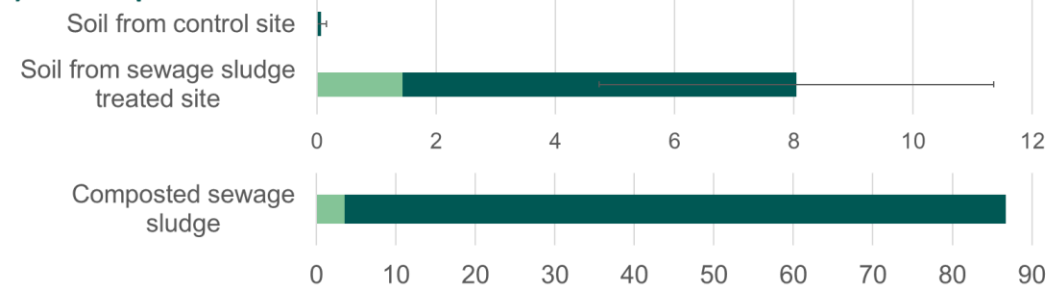


Lyhenteet: POM = Polyoksymeteeni,
PVC = Polyvinyylikloridi, PA = Polyamidi
("nylon")

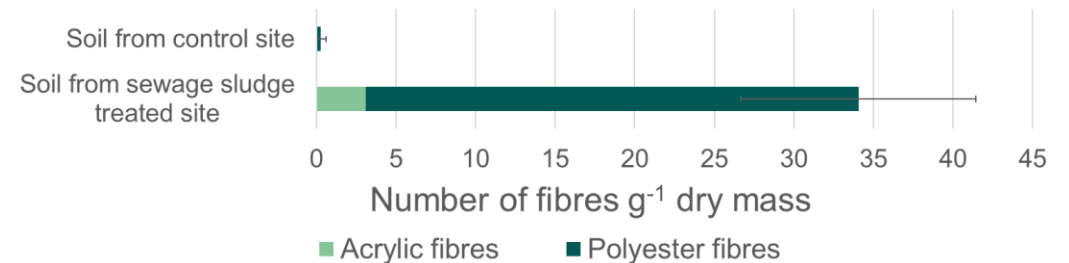
Tulokset: kuitumaiset mikromuovit maanäytteissä

- Polyesteri oli selkeästi yleisin mikromuovikuitu kaikissa maa- ja kompostinäytteissä
- Kuituja oli niin suuret määrät kompostissa, että kaikkia kompostinäytteitä ei pystytty analysoimaan
 - Analysoitiin vain 1 kompostinäyte pienemmässä kokoluokassa
 - Kuidut olivat pitkiä, kiiltäviä ja valkoisia, kietoutuen toisiinsa => visuaalisesti samanlaisia kuituja löytyi kompostilla lannoitetusta maasta
- Kuitumaisia mikromuoveja oli merkittävästi enemmän lietekompostilla lannoitetussa maassa (n = 4, 20-100 μm ; n = 3, 100-1000 μm) kuin kontrollipellossa (n = 4)

a) 20-100 μm fraction

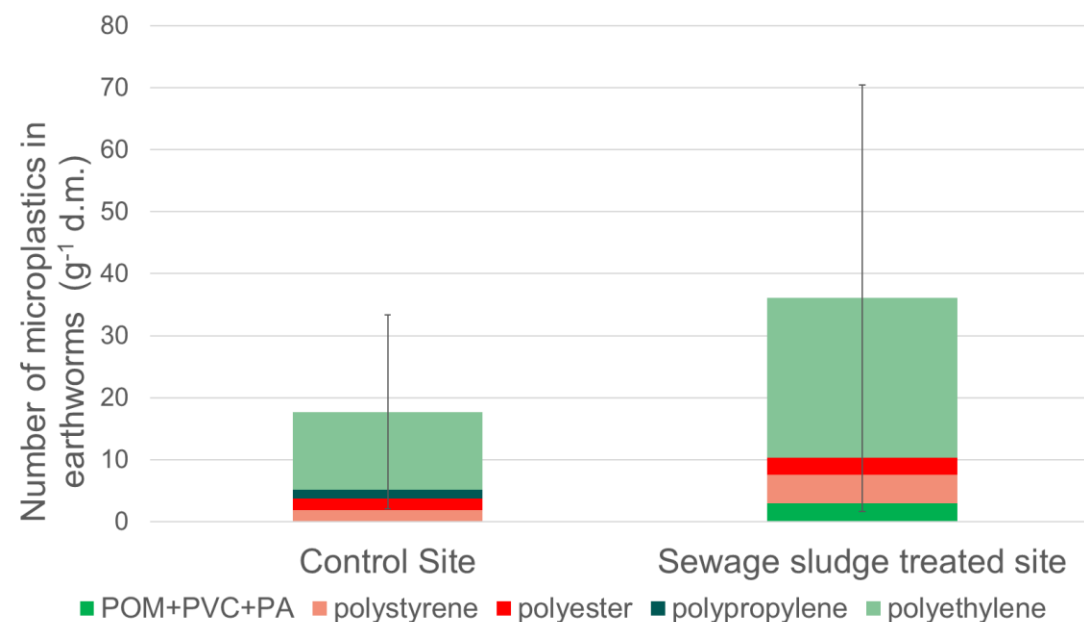


b) 100-1000 μm fraction



Tulokset: ei-kuitumaiset mikromuovit lieroissa

- Lieroista määritettiin vain ei-kuidut
- Ei-kuitumaisten mikromuovien määrät olivat niissä lieroissa suuremmat, jotka oli näytteenotettu lietekompostilla lannoitetuista pelloista
- Polyetyleni oli yleisin mikromuovityyppi kummissakin lieroissa



Yhteenveto ja johtopäätökset

Yhteenveto tuloksista

- Kompostoidussa jätevesilietteessä oli sekä ei-kuitumaisia että kuitumaisia mikromuoveja selkeästi enemmän kuin maanäytteissä
- Kun ei-kuidut ja kuitumaiset mikromuovit lasketaan yhteen, mikromuovien kokonaismäärä kompostilla lannoitetussa maassa ylittää kontrollimaan pitoisuudet
- Isommassa kokoluokassa (100-1000 µm) löytyi runsaasti toisiinsa kietoituneita, valkoisia kuituja sekä lietekompostista että kompostilla lannoitetusta maasta, kun taas ne puuttuivat kontrollimaasta
- Kompostilla lannoitetusta maasta näytteenotetuista lieroissa oli enemmän ei-kuitumaisia mikromuoveja kuin kontrollimaasta näytteenotetuista

Johtopäätökset ja ehdotukset tuleviin tutkimuksiin

- Jätevesilietekomposti vaikuttaa olevan merkittävä reitti kuitumaisille mikromuoveille ympäristöön jätevedenpuhdistamolta
- Lierot pystyvät syömään pieniä mikromuoveja => mahdollisuus mikromuoveille siirtyä muualle alkuperäisestä lannoituspaikasta, sekä mahdollisuus siirtyä eteenpäin ravintoketjussa
- Pitää tehdä enemmän tutkimusta lietelannoituksen, peltojen ja siinä asuvien organismien välillä:
 - Minne lietekompostin sisältämät mikromuovit päätyvät lannoituksen jälkeen?
 - Lierojen merkitys mikromuovien kulkeutumisessa paikasta toiseen ympäristössä?
 - Sekä kuitumaisten että ei-kuitumaisten mikromuovien määrät eri näytteissä