

Mikromuovien esiintyminen Itämeren sedimenteissä ajan suhteen

Ella Lehto

Geologia, Maaperägeologia

Pro Gradu -tutkielma

Laajuus: 30 op

15.12.2023

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Abstrakti

TURUN YLIOPISTO
Matemaattis- luonnontieteellinen tiedekunta
Maantieteen ja geologian laitos
Geologian osasto

LEHTO ELLA: Mikromuovien esiintyminen Itämeren sedimenteissä ajan suhteen

Pro Gradu -tutkielma, sivumäärä 44, liitteet 7
30 op
Maaperägeologia
Joulukuu 2023

Mikromuovit ovat alle 5 mm kokoisia muovikappaleita, jotka kertyvät ympäristöön, erityisesti ja viimeiseksi vesistöjen sedimentteihin. Mikromuovitutkimus on suhteellisen tuore tutkimusala, joka kehittyi nopeasti ja uusia tutkimuksia aiheesta tehdään paljon. Tässä Pro Gradu -tutkielmassa tutkin kahdesta Itämeren erilaisesta ympäristöstä otettuja sedimenttinäytesarjoja, Suomenlahden syvänteestä sekä rannikkoalueelta Tvärminnen edustalta. Sedimenttinäytteistä selvitettiin mikromuovien kerrostumista eri alueilla, mikromuovien kokovaihtelua ja materiaaleja, sekä sitä miten kerrostumisolosuhteet vaikuttavat mikromuovin ominaisuuksiin ja esiintymiseen, suhteessa sedimentin laatuun rannikolla ja avomerellä eri aikoina. Tutkimuksen näytteenotto sekä osanäytteisiin viipaloiminen suoritettiin SYKE:n (Suomen ympäristökeskus) toimesta. Näytteiden käsittely suoritettiin Geologian osastolla Turun yliopistolla edeten sedimentin laadun perustutkimuksista, kuten raekokoanalyysi ja orgaanisen aineksen määrä, aina mikromuovien raskasneste-erotteluun ja entsyymikäsittelyyn asti. Sen jälkeen, kun mikromuovit oli eroteltu sedimenttiaineksesta, niiden tunnistaminen tapahtui infrapunaspektroskopian avulla (FTIR) Kuopiossa Itä-Suomen yliopiston SIB-laboratoriossa. FTIR (Fourier-muunnos infrapuna) -spektroskopian avulla määritettiin eristettyjen muovikappaleiden määrä, materiaali, koko ja muoto. FTIR-aineisto käsiteltiin siMPLe-ohjelmalla. Tulokset osoittavat, että yleisimmät Itämeren sedimenteistä löytyvät muovilaadut ovat polyeteeni (PE) sekä polypropeeni (PP). Näiden muovien tuotantomäärät ovat suuria ja niiden käyttö laajaa. Lisäksi muita yleisesti käytettyjä muovilaatuja löytyi sedimenteistä, joskin rannikon ja syvänteen välillä oli eroja. Tuloksista voidaan myös havaita, että mikromuovien kertyminen on runsaampaa rannikolla kuin avomerellä. Mikromuovien kertymä ei kasva lineaarisesti vanhoista sedimenteistä uudempiin kerroksiin, vaan eri syvyyksillä on vaihteluita. Raekoolla ja orgaanisen aineksen määrällä ei voida todeta olevan suoraa kytköstä mikromuovien määrään näissä aikasarjoissa.

Asiasanat: Mikromuovi, Itämeri, Merisedimentti, Muoviroska, FTIR

Abstract

UNIVERSITY OF TURKU
Faculty of Science
Department of Geography and Geology
Geology section

LEHTO ELLA: The occurrence of microplastics in sediments of Baltic Sea over time

Master's thesis 44 pages, 7 appendix
30 ETC
Quaternary geology
December 2023

Microplastics are plastic pieces under five millimeters in size. Those small fragments are accumulating in the environment, especially in sediments, their final placement being in the water systems. Research of microplastics is a quite new field of study and rapidly developing branch of science. In this master's thesis I investigated two sediment cores from the Baltic Sea, one openwater site from the Gulf of Finland, one coastal site from the coastal zone of Tvärminne. The microplastic particles, their number, material shape and size was determined in relation to sediment characteristics in order to understand how sedimentation conditions influence on microplastic deposition and how coastal and open sea areas differ in terms of microplastic accumulation. Sediment samples were cored and sliced into sub-samples by the SYKE (Finnish Environment Institute). The basic sediment characteristics such as grain size distribution, and organic matter content, as well as heavy liquid separation and enzymatic digestion were carried out at the department of Geography and Geology, University of Turku. The identification of microplastics took place in Kuopio at the SIB laboratory, University of Eastern Finland, using FTIR (fourier transform infra red) spectroscopy in order to identify the plastic materials and to quantify the number of microplastic particles, and the shape and size of each particle. The data from FTIR were analyzed with the siMPle -software. The results shows that most of the microplastic particles are polyethylene (PE) and polypropylene (PP). Those plastic materials are the most manufactured and most commonly used plastic types. In addition, other commonly used plastic materials where found from both sediment cores. However, there were differences between the two sites, the coastal site contains more microplastics. Both sites show that the concentration of microplastic particles do not grow linearly with respect to depth but varies between more recent and older layers. The grain size distribution and organic content of the sediment do not directly correlate with microplastic concentration.

Keywords: Microplastics, Baltic Sea, Sea sediments, Plastic pollution, FTIR

Sisällys

Abstrakti.....	i
Abstract.....	ii
Sanasto ja lyhenteet.....	iv
1. Johdanto	1
2. Tutkimuksen tausta	2
2.1 Muovien historia ja nykytilanne.....	2
2.2 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.....	4
2.3 Muovi ympäristössä	6
3. Tutkimusalue.....	7
4. Materiaalit ja menetelmät.....	10
4.1 Näytteenotto	10
4.2 Esityö ja valmistelut.....	11
4.3 Mikromuovinäytteen käsittely	13
4.3.1 Vetyperoksidi	13
4.3.2 Raskasneste	14
4.3.3 Entsyymikäsittely.....	14
4.3.3.1 SDS (sodium dodecyl sulfate).....	14
4.3.3.2 Proteaasi	15
4.3.3.3 Lipaasi	15
4.3.3.4 Sellulaasi	15
4.3.3.5 Amylaasi	16
4.3.4 FTIR-spektrometri.....	16
4.3.5 Aineiston käsittely.....	17
4.4 Vesipitoisuus ja LOI	18
4.5 Magneettinen susceptibiliteetti	18
4.6 Raekokoanalyysi	19
4.7 Kontaminaatio	20

4.8 Tilastolliset menetelmät	20
5. Tulokset.....	20
5.1 Ajoitus ja ikämallit.....	20
5.2 Mikromuovianalyysit	22
5.2.1 Tvärminne	22
5.2.2 LL7.....	25
5.3 Orgaanisen aineen määrä	28
5.4 Magneettinen susceptibiliteetti	28
5.5 Raekokoanalyysit	29
5.6 Aineiston tilastollinen tarkastelu.....	33
6. Tarkastelu.....	35
6.1 Sedimentaatio.....	35
6.2 Orgaanisen aineen muutokset	36
6.3 Magneettisen susceptibiliteetin muutokset	37
6.4 Muovit.....	38
6.4.1 Virhelähteet.....	38
6.4.2 Globaali muovi.....	38
6.4.3 Muovi sedimentissä.....	41
6.5 Tutkimusalueen vaikutukset	42
7. Johtopäätökset.....	43
Kiitokset.....	44
Lähteet.....	45
Liitteet	52
Liite 1.	52
Liite 2.	53
Liite 3.	54
Liite 4.	55
Liite 5.	56

Liite 6.....	57
Liite 7.....	58

Sanasto ja lyhenteet

ABS	Akryylnitriilibutadieenistyreeni
FTIR	Fourier transform infra-red -spektrometri
HDPE	Korkeatiheyspolyeteeni
LDPE	Matalatiheyspolyeteeni
LOI	Loss on ignition, hehkutushäviö
PA	Polyamidi
PE	Polyeteeni
PET	Polyeteenitereftalaatti
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti eli akryyli
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PSU	Polysulfoni
PVC	Polyvinyylidikloridi
SYKE	Suomen ympäristökeskus

1. Johdanto

Muovit ovat synteettisiä tai puolisynteettisiä polymeereistä koostuvia pitkiä materiaaleja. Niitä käytetään runsaasti eri käyttötarkoituksiin, sillä lisäämällä polymeeriketjuun eri lisäaineita, kuten ultraviolettisuojaan, väriin tai kovuuteen vaikuttavia aineita, saadaan helposti muokattua muovien ominaisuuksia monipuolisiksi (Thompson et al. 2009). Edellä mainittujen monipuolisten ominaisuuksien vuoksi tuotantomäärät ovat kasvaneet jatkuvasti. Suomessa vuonna 2021 tuotetun muovin arvo oli 2 522 668 000 € (Tilastokeskus 2019).

Luontoon päätynyt muovijäte alkaa hajota pienemmiksi palasiksi kemiallisten ja fysikaalisten voimien vaikutuksesta, kuten ultraviolettisäteilyn ja mekaanisen kulumisen ansiosta (Andrady, 2011). Mikromuovikappaleiksi luokitellaan muovinpalaset, joiden koko on alle 5 mm (Arthur et al. 2009). Mikromuovi voi olla primäärinen, eli jo tuotteeseen tarkoituksella valmistettu pieni kappale, kuten esimerkiksi muovimateriaalien valmistukseen tarkoitettut pelletit. Mikromuovi voi olla myös sekundääristä, jolloin se on hajonnut isommasta muovipalasesta, esimerkiksi muovipullosta, aina vain pienemmiksi kappaleiksi. Lopulta ne kerrostuvat vesistön pohjalle sedimentin pinnalle ja tulevat hautautuneeksi tai kuljetetuksi sedimentin joukkoon (Näkki et al. 2017).

Mikromuovit ovat peräisin monista eri lähteistä, joista kaikki ovat kuitenkin ihmisen toiminnasta aiheutuvia. Lähteitä ovat muun muassa liikenne, teollisuus ja maanviljely (Wang et al. 2019). Ympäristöön päädyttyään muovit kulkeutuvat luonnonvoimien, kuten sateen, tuulen ja eläinten vaikutuksesta ja päätyvät lopulta vesistöihin (Wang et al. 2019). Vesistöissä mikromuovit kulkevat eriäviä matkoja, riippuen mm. kappaleen koosta, tiheydestä ja muodosta (Kowalski et al. 2016) sekä altaan ominaisuuksista ja virtausolosuhteista. Nykyään mikromuoveja esiintyy kaikkialla aiheuttaen potentiaalisen riskin ympäristölle, terveydelle ja taloudelle (European commission, 2010).

Mikromuovitutkimus on uudehko tutkimusalue. Tämän vuoksi on globaalisti vielä vähän tietoa siitä, miten mikromuovit kertyvät ja kerrostuvat sedimenttiin (GESAMP, 2016). Kerrostumisolosuhteet ja ympärillä vallitsevat ekologiset prosessit vaikuttavat mikromuovien kertymiseen ja esiintymiseen sedimenteissä.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on selvittää mikromuovien kerrostumisvaihteluita Itämeren sedimenteissä kahdessa erilaisessa Itämeren kerrostumisympäristössä eri aikoina, Suomenlahden keskisyvänteessä sekä rannikkoalueella Tvärminnen edustalla. Tutkimus perustuu kahteen hyvin ajoitettuun sedimenttisarjaan, jolloin mikromuovien

kerrostuminen pystytään sitomaan tiettyyn ajankohtaan. Näytteistä eristetyistä muoveista tutkitaan eri ominaisuuksia, kuten materiaali, mikromuovien koko, muoto ja määrä. LL7-näytesarja on otettu avomereltä, jossa syvyys on noin 100 m. Toinen näytesarja on rannikolta 35 m syvyydeltä. Näiden kahden erilaisen näytesarjan avulla saadaan vertailtua mikromuovien kertymistä rannikkoalueella ja kauempana syvänteissä, ja sitä miten kerrostuvan muovin määrä on muuttunut eri ajankohtina. Mahdolliset erot rannikon ja avomeren välillä auttavat ymmärtämään mikromuovien kulkeutumista ja sedimentoitumisprosessia, sekä laajentamaan käsitystä edelleen tästä uudehkosta tutkimusalueesta mikromuovien parissa (Enders et al. 2019).

Tämän tutkimuksen tavoitteet ovat selvittää:

- 1) Mikromuovien kerrostumisen ajalliset muutokset,
- 2) Mikromuovien kokovaihtelu ja levinneisyys,
- 3) Kerrostumisolosuhteiden vaikutus sedimentin mikromuovien ominaisuuksiin suhteessa sedimentin laatuun rannikolla ja avomerellä.

2. Tutkimuksen tausta

2.1 Muovien historia ja nykytilanne

Muovi on maapallon mittapuulla uusi tuote. Muovimateriaalien kehitys alkoi noin sata vuotta sitten. Ensimmäinen synteettinen polymeeri, parkesiini, keksijänsä Alexander Parkesin mukaan, keksittiin 1855 korvaamaan norsunluuta. Maailman ensimmäinen kokonaan synteettinen muovi oli bakeliitti 1907 (Plastics Europe 2023). Laajemmin synteettisten muovien käyttö alkoi kuitenkin 1950-luvulla, jonka jälkeen niiden käyttö on ollut kasvavaa nykypäivään saakka (Thompson et al. 2009).

Muovia käytetään yhä lisääntyvässä määrin monipuolisten ominaisuuksiensa ansiosta. Maailmalla, kuten myös Suomessa, muovituotanto on kasvanut, ja tulee kasvamaan. Vuonna 2021 muovin tuotanto maailmassa ylitti 390 miljoonaa tonnia (PlasticEurope 2022). Muovi valmistetaan orgaanisista aineista, tyypillisimmin raakaöljystä, mutta myös maakaasusta, selluloosasta, hiilestä tai suolasta (Setälä et al. 2017b). Öljyä täytyy jalostaa ennen lopputulokseen pääsyä. Tästä syystä muovien matka alkaa jo öljynjalostamolta. Raakaöljystä, ja nykyään myös biopohjaisista öljyistä, saadaan jalostettua erilaisia fraktioita, eli hiilivetyketjuja, joista muovin valmistuksen kannalta merkittävä on teollisuusbenssiini.

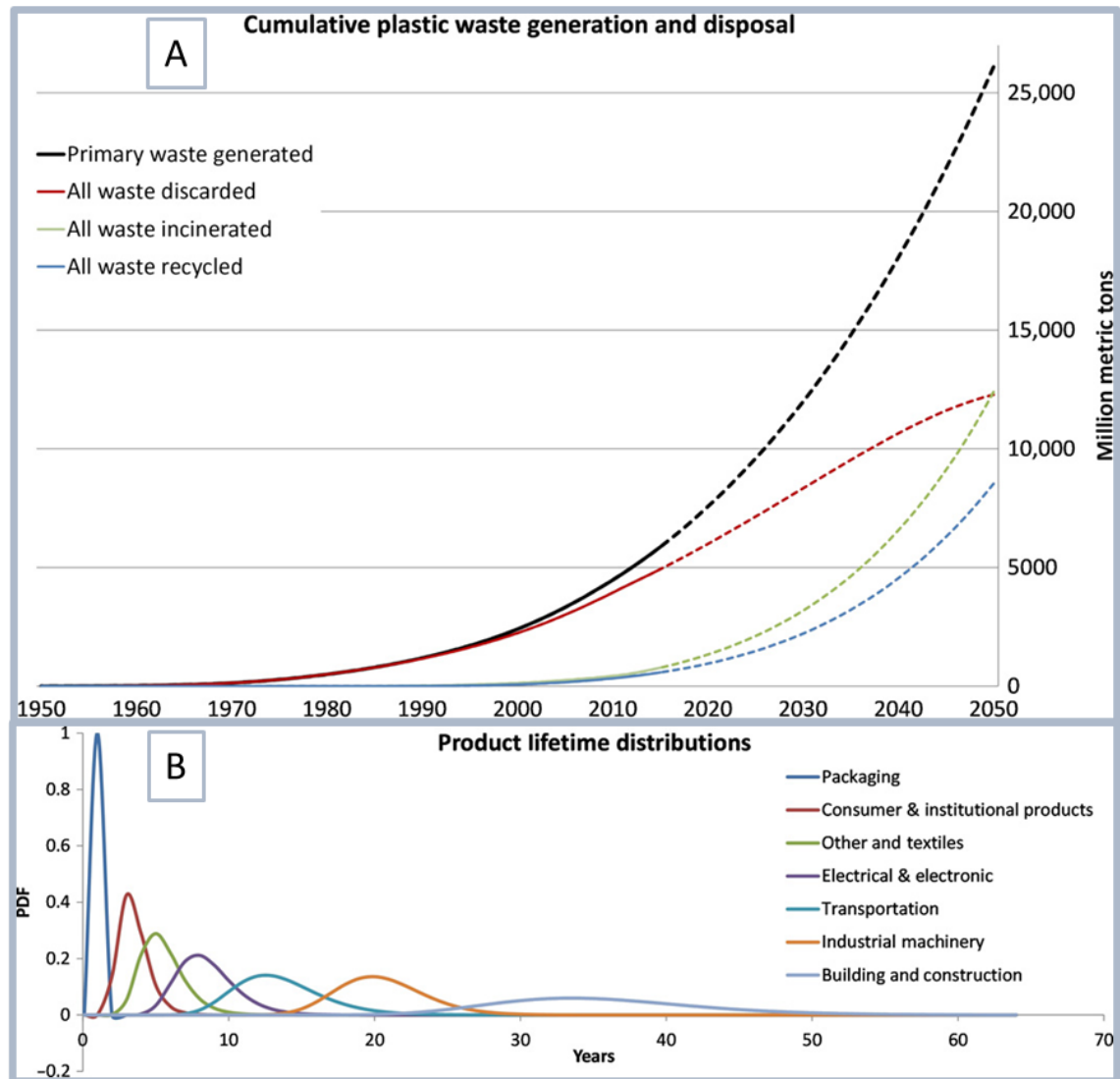
Muovi on noussut määrältään suurimmaksi ihmisen tuottamaksi materiaaliksi vain sen noin 70 tuotantovuoden aikana. Vuoden 2017 loppuun mennessä globaalisti arvioitiin olevan tuotettua muovia yli 9 miljardia tonnia. Siitä on jätteenä 7 miljardia tonnia, josta kierrätettiin 10 % ja 14 % hävitettiin polttamalla. Jäljelle jäävä 76 % on kierrättämättä kaatopaikoilla tai luonnossa (Geyer 2020).

Muovituotannon kasvu näkyy myös muovijätteen määrissä. Suurin osa muovista on päätynyt energiakäyttöön (Taulukko 1), mutta lähes yhtä paljon muovi- ja kumijätettä on päätynyt uusiomateriaaliksi (Tilastokeskus 2019). Energiaksi päätyneet muovi on poltettua, mutta siinä tapauksessa poltolla on toinen, tärkeä tarkoitus materiaalin hävittämisen lisäksi: siitä otetaan energia talteen. Muovien alkuperällä eli kemiallisella koostumuksella ja rakenteella on vaikutuksia suoritettavaan kierrätykseen (Roschier et al. 2020).

Taulukko 1. Muovi- ja kumijätteet Suomessa vuosina 2018–2020 (Tilastokeskus 2019).

Muovi- ja kumijätteet, jätemäärä 1000 tonnia				
Vuosi	Yhteensä	Energia	Materiaali	Kaatopaikka ja muut
2018	100	55	44	1
2019	115	50	64	2
2020	119	77	41	1

Globaali muovijätteenkäsittely jakautuu kaatopaikkojen, polttamisen ja kierrättämisen kesken. Polttaminen alkaa kehittymään vasta 1990-luvulta ja kierrätys vasta 2000-luvun jälkeen (Kuva 1A, Geyer et al. 2017). Eri muovilaatujen elinkaaret vaihtelevat pakkausmuovin lyhyestä noin 2 vuoden ajasta aina rakennusten ja rakennusalan muovituotteiden noin 65 vuoden ikään (Kuva 1B, Geyer et al. 2017).



Kuva 1. A) Globaali kumulatiivinen muovijätteen määrän (miljoonaa tonnia) ja hävitysmenetelmien kuvaaja. Kiinteillä viivoilla piirretty toteutunut historiallinen aineisto 1950–2015 välillä ja katkoviivoilla spekuloidaan tulevaa kehitystä 2050 asti pohjautuen historiaan. B) Muovituotteiden elinkaari (Geyer et al. 2017).

YK:n jäsenmaat päättivät maaliskuussa 2022 käynnistää kansainvälisen muovisopimuksen. Sopimuksen on tarkoitus olla valmis vuoden 2024 loppuun mennessä. Sopimus kattaisi muovin koko elinkaaren ja kaiken ympäristössä tapahtuvan muovaistaumisen globaaleilla velvoitteilla (Fjäder et al. 2022).

2.2 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Muoveja valmistetaan moneen eri käyttötarkoitukseen, perustuen valikoituihin eri ominaisuuksiin kuten tiheyserot, kestävyys ja reagoimattomuus (Taulukko 2, Lambert ja

Wagner 2018). Muovit ovat tasalaatuisia, korroosiota kestäviä ja hyvin kosteutta pitäviä materiaaleja (Roschier et al. 2020).

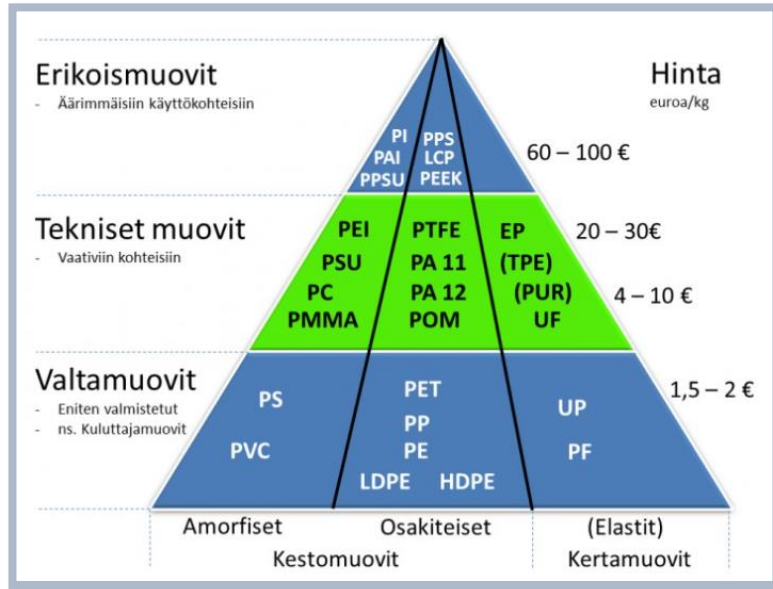
Taulukko 2. Tutkimuksessa esiintyvien muovien tiheydet mukailten Lambert ja Wagner (2018) julkaisua.

Polymeeri	Lyhenne	Tiheys g/cm³
Matalatiheyspolyeteeni	LDPE	0,91–0,93
Korkeatiheyspolyeteeni	HDPE	0,94–0,97
Polypropeeni	PP	0,85–0,94
Polystyreeni	PS	0,96–1,05
Polyamini	PA	1,12–1,14
Polyvinyylikloridi	PVC	1,38
Polyeteenitereftalaatti	PET	1,34–1,39

Muovit ovat kemiallisten reaktioiden kautta syntyneitä verkko- tai ketjumuodostelmassa olevia suurimolekyylisiä polymeerejä. Muoveille on olemassa kansainvälinen standardi eli määritelmä SFS-EN ISO 472. TEPA-termipankki kuvailee muoveja paineen ja lämmön avulla muovailtaviksi materiaaleiksi, jotka eivät kuitenkaan kimmoisasti veny.

Muovit luokitellaan kerta- ja kestumuoveihin niiden muovattavuuden perusteella. Luokittelua käytetään arkisesti enemmän niiden käyttötarkoituksen, yleisyyden ja hinnan mukaan (Kuva 2). Pääsääntöisesti muovit ovat valtamuoveja, teknisiä muoveja ja erikoismuoveja. Suurimpana lajitteluluokkana ovat valtamuovit. Valtamuovit ovat edullisimpia muoveja. Erikoismuovit ovat nimensä mukaan tarkoitettu erikoisiin, rajattuihin kohteisiin, ja niillä on korkein kilohinta (Muoviteollisuus Ry 2023). Muoveista saadaan lukuisia erityyppisiä tuotteita erilaisilla ominaisuuksilla varustettuna. Muovit voidaan jakaa myös käyttöajan mukaan kahteen eri ryhmään: 1) kestumuovit ja 2) kertamuovit. Ne eroavat selkeimmin siten, että kestumuovit pehmenevät niitä lämmitettäessä ja jäähtyessään taas kovettuvat uudelleen. Kertamuovit eivät pehmenenää muovaamisensa jälkeen (Muoviteollisuus Ry 2023). Tunnetuimpia kestumuoveja ovat polykarbonaatti (PC), polyeteeni (PE), polyeteenitereftalaatti (PET), polyvinyylikloridi (PVC) ja polypropeeni (PP), mutta näiden lisäksi on monia muita kestumuoveja. Kertamuoveja ovat esimerkiksi epoksidi (EP), fenoliformaldehydi (PF) ja

polyuretaani (PUR) (Plastics Europe 2023). Monien erityyppisten muovien takia on harhaanjohtavaa puhua muoveista yleistäen yhdellä muovi-nimellä.



Kuva 2. Muovilaatujen luokittelu erikois-, teknisiin ja valtamuoveihin, sekä kesto ja kertamuoveihin. Kolmiodiagrammissa vaakasuunnassa kustannukset ja pystysuunnassa valmistusvolyymi (Muoviteollisuus Ry 2023).

2.3 Muovi ympäristössä

Muovin aiheuttamat ympäristöongelmat syntyvät juuri näistä aikaisemmin mainituista muovin parhaimmista käyttöominaisuuksista, kuten kestävydestä. Valmistamisen jälkeen muovi poistuu kierrätyksessä tai hävitettäessä polttamalla, poikkeuksena mainittakoon biohajoavat muovit. Ympäristöön päätyvä muovi hajoaa aina vain pienemmiksi ja pienemmiksi palasiksi, mikromuoveiksi. Keveys mahdollistaa muovin helpon kulkeutumisen paikasta toiseen luonnon voimien saattamana. Erityisesti kertakäyttömuovien käytön kasvu vaikuttaa niiden hävittämisessä syntyvän hiilidioksidin määrän kasvuun (Roschier et al. 2020).

Erikokoiset muovit kertyvät tuulen ja vesien mukana kaikkialle. Mikromuoveja on löydetty syrjäisiltä vuoristoseuduilta, mm. Tiibetin ylängön järvien sedimenteistä (Pastorino et al., 2022) ja arktisilta alueilta (Bergmann et al. 2017). On arvioitu, että muovi lopulta päätyy vesistöihin, ja kerrostuu meriin (Bergmann et al., 2017, Van Cauwenberghe et al. 2013). Maapallon merissä on arvioitu olevan yli 250 000 tonnia

muoviroskaa, joista yli 10 % koostuu mikromuoveista (Setälä et al. 2017b). Valtamerissä olevat valtavat, Suomen pinta-alaakin suuremmat muovilautat ja mikromuovit vahingoittavat eläimiä ravintoketjun monilla tasoilla (Setälä et al. 2017b, Roschier et al. 2020). Helsingissä lunta on laskettu myös suoraan mereen tilanpuutteen takia. Lumen mukana kulkeutuvien roskien määrä on arvioitu lumiolosuhteiden vaihtelevuuden mukaan olevan 9 200–18 400 kiloa talvessa. Vuosien 2003 ja 2020 välillä mereen kipattujen lumikuormallisten määrän keskiarvo on 15 000 (Suomen luonnonsuojeluliitto 2023).

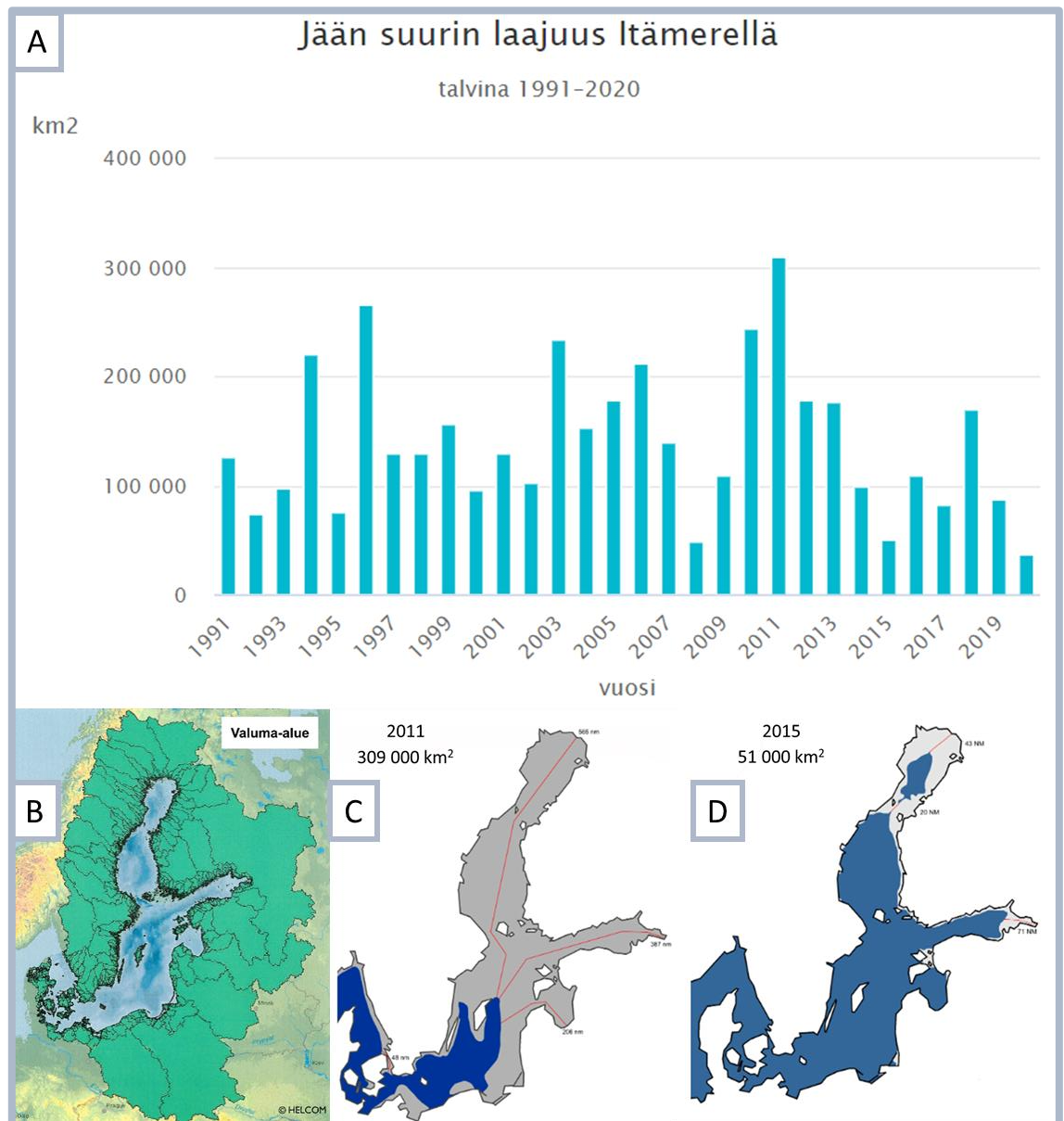
Muovin aiheuttamien ongelmien ratkaisu on haasteellista, sillä muovijätteen lähteitä on monia ja kulkeutuminen tapahtuu monilla eri tavoilla, eikä etenäkään mikromuoveja saada pois vesistöistä tai ympäristöstä, kun ne ovat kerran sinne päässeet. Mikromuovit aiheuttavat ympäristössä monitasoisia ongelmia, joista yleisimpiä eliöille ovat nälkiintyminen ja suoliston tukkeutuminen. Lisäksi ne hankaloittavat eliöiden lisääntymistä ja voivat sitoa itseensä haitallisia kemikaaleja (Lehtiniemi et al. 2020).

Helsingin Viikinmäen vedenpuhdistamolla on suoritettu tutkimuksia, jossa on selvitetty mikromuovien määrät puhdistusprosessin eri vaiheissa (Talvitie et al., 2017). Tutkimuksessa havaittiin, että 99 % puhdistamattoman jäteveden mikromuovista päätyy jätevesilietteeseen, ja jäljelle jäävä prosentti vesistöön. Tätä syntyvää lietettä hyödynnetään mm. maataloudessa, jolloin kertaalleen poistetut mikromuovit voivat taas vapautua luontoon (Setälä et al. 2017a). Maatalous on yksi muovinlähde.

Mikromuovien lähteiden selvittäminen on haasteellista. Yleisimmät muovilaadut ovat käytössä globaalisti ja monipuolisesti monella eri sektorilla. Liikenteen arvioidaan kuitenkin olevan yksi merkittävä mikromuovin lähde, joka tulee huomioida kaupunki- ja viemärisuunnittelussa. Autonrenkaan painosta kuluu niiden käyttöaikana pois keskimäärin 10–20 % (Setälä et al. 2017a).

3. Tutkimusalue

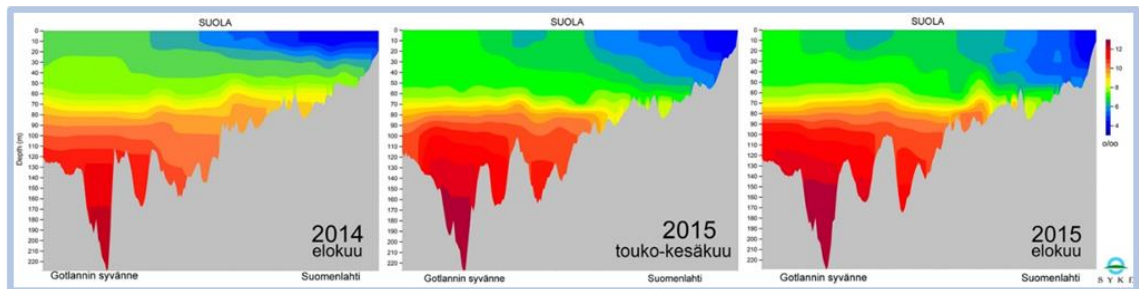
Laajemmassa mittakaavassa tutkimusaluetta tarkastellessa on hyvä huomioida Itämeren maailmanlaajuisesti poikkeukselliset ominaisuudet. Itämeri jäätyy vaihtelevasti eri talvina (kuva 3A, C ja D). Itämerellä on valtava valuma-alue (1 600 000 km²) suhteessa sen omaan pinta-alaan (392 000 km²). Valuma-alueen laajuus aiheuttaa suuren ravinnehuuhtouman (Kuva 3B).



Kuva 3. A) Jään laajuus Itämerellä vuosina 1991–2019 (Ilmatieteen laitos 2023) B) Itämeri ja sen valuma-alue, kuva kirjasta Itämeren fysiikka, tila ja tulevaisuus (Myrberg et al. 2006). C) jään laajuus kartalla talvena 2011 ja D) 2015, joissa valkoinen on maata, sininen sulaa vettä ja harmaalla jääpeite (Ilmatieteen laitos 2023).

Itämeri jäätyy talvisin ja jääpeitteen laajuus vaihtelee eri vuosina olosuhteiden mukaan (kuva 3A). Vuoden 2011 talven jääpeite oli laajin viimeisimmän 30 vuoden aikana (Kuva 3C) kun taas talven 2015 jääpeitteen laajuus on esimerkkinä niukkajäisestä talvesta. Kylminä talvina kummatkin tämän tutkimuksen näytteenottopisteistä voivat olla jään peittämät. Pääsääntöisesti ne kuitenkin pysyvät sulina ympäri vuoden.

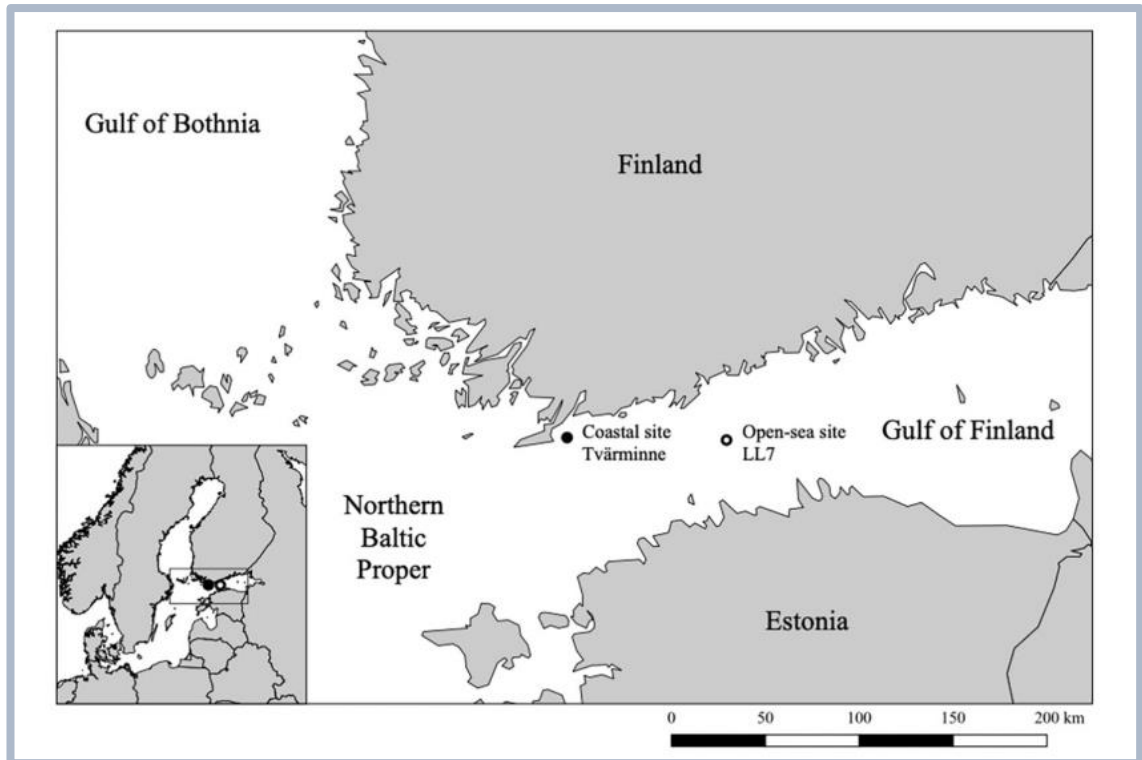
Itämeren suolapitoisuus on mereksi luokiteltuna alhainen (noin 7) ja se laimenee mitä kauemmas Tanskan salmista (noin 20) edetään aina Perämerelle (noin 1) asti (Itämeri.fi 2023). Kummassakin tutkimuksen näytteenotto paikassa pintaveden suolaisuus on noin 5–6. Atlantilta virtaavan, tiheän meriveden ja joista valuvan makean veden tiheys ero aiheuttaa kerroksellisuutta vesipatsaassa (Kuva 4). Halokliini on veden suolaisuuden harppauskerros, joka estää vedessä tapahtuvan pystysuuntaisen sekoittumisen. Suomenlahdella halokliini on keskimäärin 67 m syvyydessä, vaikkakin se muuttuu vuodenaikojen vaihtuessa. Rannikoilla ja matalan suolapitoisuuden vesissä kerrostuneisuutta ei pääse muodostumaan (Alenius et al. 2016). Suolapitoisuudella ja lämpötilalla on vaikutus veden tiheyteen. Lämpötilan laskiessa tiheys kasvaa (Kowalski et al. 2016).



Kuva 4. Suolapitoisuuden vaihtelut vuosina 2014–2016 Itämerellä Gotlannin syvänteeltä Suomenlahdelle (Suomen ympäristökeskus 2023).

Tämä tutkimus pohjautuu kahteen Suomenlahdelta otettuun sedimenttinäytesarjaan (Kuva 5). Tutkimusnäytteet eroavat selkeästi toisistaan kerrostumisympäristöjensä ominaisuuksiltaan. Läntinen näytesarja on otettu Hangon Tvärminnen edustalta ($59^{\circ}51'28.4''\text{P}$, $23^{\circ}22'31.1''\text{I}$), jatkossa käytetään siitä nimeä Tvärminne tai lyhenteenä Tva. Rannikkoalueen näytteenotto paikan vesisyvyys on noin 35 m. Rannikon läheisyys mahdollistaa selkeämmän päättelyn valuma-alueen rajaamisesta, ja mistä sinne kertynyt aine on peräisin. Sedimenttinäytesarja otettiin heinäkuussa 2018 ja se oli 40 cm:ä pitkä. Sedimenttisarja on aikaisemmassa tutkimuksessa ajoitettu ja todettu kattavan ajan vuodesta 1977 ± 4 nykypäivään (Wood et al. 2021). Osanäytteet on siivutettu 2 cm:n välein, jolloin yksi osanäyte edustaa noin kahta vuotta. Itäinen näytesarja on nimeltään LL7. Näytteenotto paikka sijaitsee avomerellä ($59^{\circ}50.79'\text{P}$, $24^{\circ}50.27'\text{I}$), ja sen syvyys on noin 100 m. Näytesarja otettiin tammikuussa 2019. Tutkimusnäytteet ovat

sedimenttisarjasta kattaen sen ylimmät 11 cm ulottuen 75 vuotta ajassa taaksepäin. Näytesarja ylittää siis 1940-luvulle. Osanäytteet on siivutettu 1 cm välein, jolloin yksi osanäyte edustaa noin 7 vuotta (Wood et al., 2021). Tvärminnessä suolaisuuden harppauskerrosta ei pääse syntymään matalan syvyyden takia, kun taas LL7:n syvyys mahdollistaa veden kerrostuneisuuden suolapitoisuuksien mukaan.



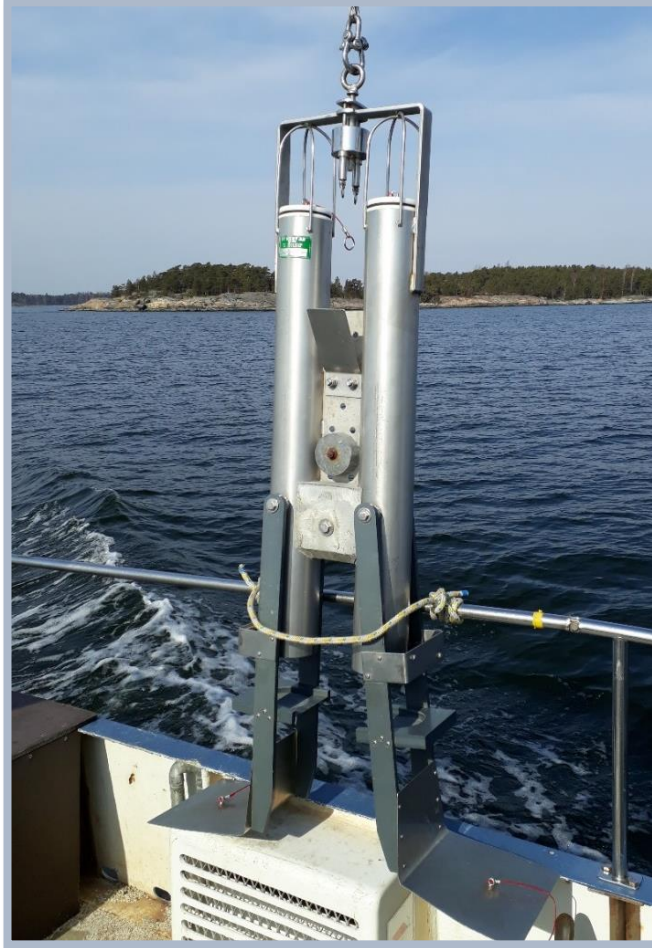
Kuva 5. Kartalla on merkattuna kummatkin näytteenottopisteet. Kuva on Wood et al. (2021) julkaisusta.

4. Materiaalit ja menetelmät

4.1 Näytteenotto

Näytteenotot tapahtuivat SYKE:n tutkijoiden toimesta, LL7 on otettu tutkimusalus Arandalla ja Tvärminne tutkimusalus Sadurialla. Näytteenottoon käytettiin GEMAX-näytteenotinta (Kuva 6), joka ottaa kerralla kaksi sedimenttinäytettä (A ja B sedimenttisarja) merenpohjasta. Näytteet kerättiin vuosina 2018 ja 2019. Sedimenttinäyte siivutettiin osanäytteisiin LL7:llä 1 cm:n välein ja Tvärminnessä 2 cm:n välein. Osanäytteet pakattiin ilma- ja vesitiiviisti minigrip-pusseihin ja niitä säilytettiin pimeässä +5 °C lämpötilassa. Tutkimuksessa Tvärminnestä käytettiin kaksi 20 osanäytteen

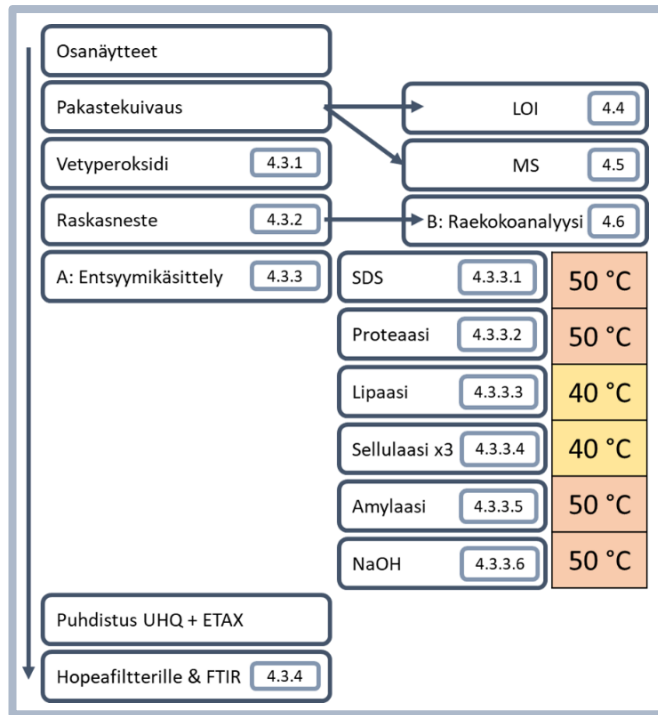
sedimenttisarjaa (A ja B) Tvärminnen näytettä, ja LL7:ltä kaksi 11 osanäytteen sedimenttisarjaa (A & B). Lisäksi tutkittiin yhteensä 6 nolla- ja standardinäytettä.



Kuva 6. GEMAX-näytteenotin Tvärminnessä. Kuva: Sanna Suikkanen.

4.2 Esityö ja valmistelut

Syksyllä 2020 ja keväällä 2021 suoritin harjoitusraskasneste-erotteluja harjoitusnäytteillä, joilla pyrin erottelemaan mikromuovit sedimentistä. Syksyllä 2021 siirryin harjoittelunäytteistä tutkimusnäytteiden pariin ja työ eteni lineaarisesti päämääränä mikromuovianalyysit (Kuva 7).



Kuva 7. Kaavakuva tutkimusnäytteille tehdyn käsittelyn etenemisestä. Sinisessä neliössä on työvaihetta kuvaavan tekstikappaleen numero.

Harjoitusnäytteet, standardit ja nollanäytteet ovat luotettavuuden tarkastelua varten itse luotuja näytteitä, joissa käytettiin hyvin vanhaa (yli 2000 vuotta) sedimenttiä. Standardit tehtiin mekaanisesti lisäämällä muovikappaleet (100 kpl punainen PET ja 100 kpl valkoinen HDPE, koko 250–500 μm) näytteeseen. Standardinäytteet kulkivat itse tutkimusnäytteiden rinnalla läpi kaikkien vaiheiden aina entsyymikäsittelyyn asti, jonka jälkeen ne suodatettiin tavalliselle Whatman-paperifiltterille (silmäkoko 10 μm) ja laskettiin löytyneet kappaleet mikroskoopin alla. Saantoa seurattiin kaikkiaan kolmella standardinäytteellä. Nollanäytteillä seurattiin mahdollista kontaminoitumista ja ne seurasivat tutkittavien näytteiden rinnalla läpi koko prosessin aina FTIR analyysiin saakka.

Alkuvaiheen käsitellyt olivat yhteneväiset niin mikromuovien kuin sedimentin fysikaalisten ominaisuuksien tutkimiselle. Kumpaakin varten tehtiin omat osanäytteet. Nimesin nämä A- ja B-sedimenttisarjoiksi. A-sarjasta tutkittiin mikromuovit ja B-sarjasta fysikaaliset ominaisuudet.

Siivutetut osanäytteet molemmista sarjoista pakastekuivattiin. Tätä varten upokkaat punnittiin ensin tyhjinä, sen jälkeen niihin asetettiin märkä sedimenttinäyte ja upokas punnittiin uudelleen näytteen kanssa. Tämän jälkeen foliolla huolellisesti peitetyt

upokkaat olivat vuorokauden pakastimessa jäätyäkseen. Tätä seurasi 48-tuntinen pakastekuivaus, mikä koostui 44 tuntia kestävästä pääkuivauksesta (-25 °C/0,63 bar) ja 4 tuntia kestävästä loppukuivatuksesta (-50 °C/0,04 bar). Pakastekuivaus tapahtuu lähes tyhjiössä, joten kuivattamisen päätyttyä laitteen venttiili tulee avata varovasti paineen hitaan tasaantumisen takaamiseksi. Sedimenttinäytteet kuivuvat hyvin pölyäviksi. Näytteet tulee ottaa pois kuivaajasta pian kuivaamisen päätyttyä parhaimman lopputuloksen takaamiseksi. Muutoin kosteus tiivistyy laitteeseen, ja se voi alkaa imeytyä takaisin sedimenttiin. Pakastekuivatut näytteet siirrettiin esihuuhdeltuihin koeputkiin. Tutkimukseen otimme noin 20 ml pakastekuivatua sedimenttiä kustakin osanäytteestä. Myös näytteiden painot punnittiin.

4.3 Mikromuovinäytteen käsittely

4.3.1 Vetyperoksidi

Pakastekuivatut B-näytteet etenivät vetyperoksidikäsittelyyn (H₂O₂). Löderin et al. (2017) julkaisussa vetyperoksidikäsittely suoritettiin myöhemmässä vaiheessa, mutta tässä tutkimuksessa se haluttiin aikaistaa korkean orgaanisen aineen pitoisuuden alentamiseksi. Vetyperoksidi (35 %) laimennettiin reaktion hallitsemiseksi (10 %). Näytteeseen laitettavat nesteet suodatettiin mikromuovikontaminaation estämiseksi paperi- tai lasikuitufiltterin läpi. Lasikuitufiltterit olivat hehkutettu 440 °C:ssa kahden tunnin ajan puhtauden takaamiseksi. Välineet puhdistettiin ja aineet laimennettiin käyttäen ultrapuhdasta (UHQ, 18,2 MΩ) -vettä. Tällaisesta vedestä on poistettu vesijohtovedessä olevien hiukkasten lisäksi mm. varauksellisia ioneja. Koeputkiin lisättiin pipetillä 10 % vetyperoksidia noin 5 ml. Näytteet alkoivat reagoimaan jo pelkästään huoneen lämmössä, mutta reaktion tehostamiseksi näytteet siirrettiin vesihauteeseen. Aluksi reaktion ollessa voimakas nostettiin lämpötila vain 30 °C:een ja reaktion tyynnyttyä lisättiin vetyperoksidia noin 2 ml ja nostettiin lämpötila 40 °C:een. Reaktioiden laannuttua, lisättiin 35 % vetyperoksidia. Lopulta lämpötila nostettiin 50 °C:een ja annettiin näytteiden reagoida tässä lämpötilassa niin kauan, kun reagoivaa materiaalia oli jäljellä. Reaktion tyynnyttyä haihdutettiin loppu ylimääräinen neste pois näytteestä seuraavaa vaihetta varten.

4.3.2 Raskasneste

Raskasneste-erottelussa käytettiin Lithium-polytungstaattia, jonka tiheys laimennettiin UHQ-vedellä $2,0 \text{ g ml}^{-1}$:n. Jokaiseen näytteeseen lisättiin 15 ml raskasnestettä. Raskasneste sekoitettiin näytteeseen huolellisesti ravistelemalla, jonka jälkeen nopeutettiin erottumista sentrifugilla. Sentrifugissa keskipakoisvoima siirtää raskaimmat materiaalit putken pohjalle, jolloin raskasnesteen tiheyttä kevyemmät kappaleet jäävät pintaan. Sentrifugissa asetuksiksi valittiin 3000 kierrosta minuutissa, kymmenen minuutin ajan, sekä suhteellisen hidas jarrutus. Sentrifugoinnin jälkeen näyte oli erottunut siten, että mineraaliaines oli kertynyt putken pohjalle. Näytteen raskasneste, joka siis sisälsi mikromuovit ja eloperäistä ainesta, kaadettiin uuteen esihuuhdeltuun koeputkeen. Raskasneste erottelu toistettiin yhteensä kolme kertaa. Kertynyttä kevytfraktion sisältävää raskasnestettä oli siis yhteensä noin 45 ml. Tiheyseroteltujen näytteiden raskas fraktio, eli jäljelle jäänyt mineraaliaines, jatkoi matkaa raekokoanalyysiin, mikromuovit sisältävä kevyt fraktio eteni entsyymikäsittelyyn.

4.3.3 Entsyymikäsittely

Entsyymikäsittelyn perusta pohjautuu Löderin et al. (2017) esittelemään menetelmään. Tätä tutkimusta varten kuitenkin muokattiin käsittelyä paremmin näille näytteille sopivaksi. Kaavakuvana esitelty tutkimuksen eteneminen ja eritelty entsyymikäsittelyn entsyymit ja niiden vaikutuslämpötilat (Kuva 7). Suodatinyksikön huuhtelussa käytettiin ETAX 70 % ja UHQ-vettä. Kaikki nesteet suodatettiin ennen käyttöä lasikuitufiltterin läpi mikromuovikontaminaation vähentämiseksi.

4.3.3.1 SDS (sodium dodecyl sulfate)

Käsittely aloitettiin 10 % SDS:llä (sodium dodecyl sulfate, natriumlauryylisulfaatti). Liuos valmistettiin SDS-jauheesta liuottamalla tislattuun veteen. SDS-jauheen pöly on hengitettäessä myrkyllistä, joten lios valmistettiin imuputken alla. SDS uuttaa planktoneliöitä, sekä eläin- ja kasvosia (Löder et al. 2017). Kussakin näytteessä oleva raskasneste suodatettiin pois metallifiltterin läpi (halkaisija $47 \pm 0,2 \text{ mm}$, $20 \text{ }\mu\text{m}$ silmäkoko). Metallifiltterit oli etukäteen puhdistettu ultraäänikäsittelyssä sekä UHQ-vedellä. Koeputkien reunat huuhdeltiin filterille UHQ-vedellä. Suodatinyksikön reunat huuhdeltiin vielä ETAX:lla ja UHQ-vedellä, jotta kaikki näytteessä olleet kappaleet saataisiin talteen. Suodatinyksikkö purettiin, ja filteri siirrettiin entsyymikäsittelyä varten

lasipulloihin, joissa oli myös lasikorkit. Lasipulloon huuhdeltiin SDS:llä suodatinyksikön kaikki osat erikseen, ja lopuksi vielä pinsetit. Näytteeseen lisättiin yhteensä 100 ml SDS-liuosta ja se siirtyi ravistelevaan lämpökaappiin vuorokaudeksi 50 °C:een. Sama prosessi toistettiin kaikille näytteille. Joissakin näytteissä oli niin runsaasti hienoainesta, että ne täytyi jakaa useammalle filterille, ensimmäisen filterin tukkeennuttua.

4.3.3.2 Proteaasi

Proteaasikäsittelyssä sama periaate toistui, mutta vaikuttava aine vaihdettiin. Lasipullosta otettiin pinseteillä filteri ylös, se huuhdeltiin huolellisesti UHQ vedellä, ja asetettiin suodatusyksikköön. Suodatusyksikkö koottiin, ja näytteessä ollut SDS suodatettiin pois saman filterin avulla. SDS on ympäristömyrkky, joten se kerättiin talteen jäteastiaan. Suodatinyksikkö ja näyte huuhdeltiin jokaisessa välivaiheessa huolellisesti, ettei edeltävää entsyymiä tai liuoksia siirry uuteen vaiheeseen. Suodatuksen jälkeen filteri siirrettiin takaisin huuhdeltuun lasipulloon. Proteaasin kanssa käytettiin TRIS-puskuriliuosta (pH 9), jolla huuhdeltiin suodatinyksikkö ja välineet lasipulloon. TRIS-puskuriliuosta käytettiin 100 ml ja joukkoon lisättiin 20 ml proteaasi-entsyymiä. Näytteet laitettiin ravistelevaan lämpökaappiin 50 °C:een. Proteaasi hajottaa näytteessä olevia proteiiniketjuja helpommin liukenevaan muotoon ja jatkaa edelleen planktoneliöiden ja solujäännösten hajottamista (Löder et al. 2017).

4.3.3.3 Lipaasi

Lipaasikäsittelyssä toistettiin sama kaava jokaisen näytteen kohdalla, mutta tällä kerralla TRIS-puskuriliuoksen joukkoon lisättiin 5 ml lipaasia ja ravistelevan lämpökaapin lämpötila oli 40 °C. Lipaasin käsittely hajottaa näytteistä lipidejä ja se tapahtui proteaasikäsittelyn jälkeen, jolloin se pystyy hajottamaan myös sen aikana vapautuneet lipidit (Löder et al. 2017).

4.3.3.4 Sellulaasi

Sellulaasin kohdalla puskuriliuos vaihtui happamaan 1 M NaOAc (Natriumasetaatti) -puskuriin (pH 5). Lämpötila pidettiin yhä 40 °C:ssa. Sellulaasia lisättiin 15 ml 100 ml:aan puskuriliuosta. Sellulaasi vaikuttaa kasviplanktonin soluseiniin ja muihin kasviosiin (Löder et al. 2017). Sellulaasikäsittely, toistettiin yhteensä kolme kertaa, sellulaasin

vaikutusajan ja käsittelylämpötilan takia. Sellulaasi sakkaantui helposti liian korkeassa käsittelylämpötilassa, ja sitä oli vaikea suodattaa seuraavana päivänä kertyneen sakan takia. Kokeilimme erilaisia menetelmiä sakan poistamiseksi. Lopulta pH:n nostaminen 1 M NaOH-liuoksen avulla sai sakan liukenemaan.

4.3.3.5 Amylaasi

Amylaasikäsittelyssä käytettiin samaa NaOAc-puskuriliuosta kuin sellulaasikäsittelyssä. Amylaasi hajottaa sellulaasikäsittelyssä syntyneitä hajoamistuotteita (Löder et al. 2017). Ravistuslämpötila nostettiin kuitenkin 50 °C:een. Aikaisemmista vaiheista oli kertynyt sakkaa, joka tukki metallifiltrit, ja tämän takia jouduin lisäämään filttäreitä kesken suodatuksen. NaOH-lisäys auttoi sakan liuottamisessa.

4.3.4 FTIR-spektrometri

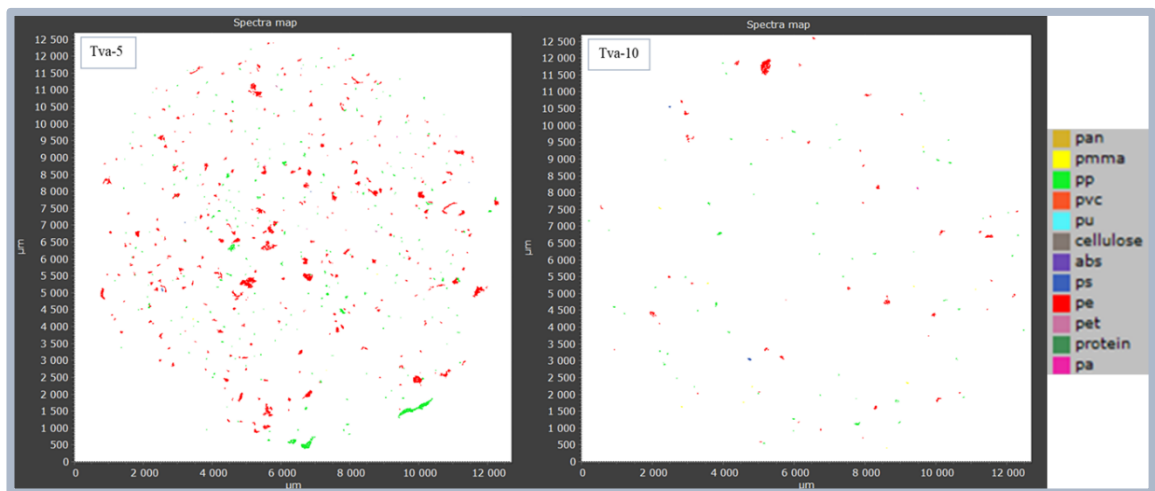
Entsyymikäsittelyt A-näytteet siirrettiin filteriltä puhdistettuihin koeputkiin huuhtelemalla huolellisesti 70 % ETAX:lla 50 ml koeputkeen. Koeputket ovat kestäviä ja kevyitä, ja näin luotettavin valinta kuljetusta sekä näytteiden postitusta ajatellen.

Itä-Suomen yliopiston SIB Labsissa aloitin työskentelyn suodattamalla näytteet koeputkista STERLITECH-hopeamembraanifilttereille, FTIR Fourier-muunnos-infrapuna (Fourier transform infra-red) -spektroskopiaa (Agilent Cary 670/620, 128 x 128 FPA detektoria) varten. Filtrien silmäkoko oli 5,0 µm ja halkaisija 25 mm, kuitenkin suodatettu näytealue oli halkaisijaltaan 12 mm. Hopeafilteri oli siis entsyymikäsittelyvaiheessa ollutta metallifilteriäkin tiheämpi. Se tukkeutui hyvin herkästi, joten filterille suodatettiin vain osa koeputken sisällöstä. Osuus merkittiin muistiin, ja sen avulla saatiin myöhemmin laskettua koko näytteen mikromuovien määrä. Hopeafiltrit kuivatettiin ja kiinnitettiin mikroskooppilasille spektroskopointia varten. Kuvantavassa FTIR-spektroskopiassa käytettiin aiemmassa tutkimuksessa hyväksi havaittuja asetuksia: 15x objektiivia, pikselin koko 5,5 µm, spektrin resoluutio 8 cm⁻¹, spektrin laajuus 3800–800 cm⁻¹ ja 8 skannausta (Uurasjärvi et al. 2021a). Infrapunavalo heijastetaan tutkittavaan alueeseen ja se reagoi värähtelemällä eri molekyylien kanssa niille ominaisilla tavoilla ja nämä värähtelyn muutokset havaitaan detektoreissa (Agilent 2023). FTIR:n luomat spektrikartat ovat tarkkoja ja kattavat koko näytteen. Laite tallentaa analysoitavalla pinnalla olevien jokaisen kappaleen spektrit erikseen (Primpke et al. 2020).

4.3.5 Aineiston käsittely

Mikromuovianalyseista saatu data käsiteltiin siMPle-ohjelmalla (Primpke et al. 2020). Ohjelma perustuu Pearsonin korrelaatiokertoimiin näytteen ja ohjelman laajojen referenssispektrien välillä ja sillä saadaan automaattisesti tunnistettua muovilajit, kappaleiden koot ja massa laskettuna koon ja tiheyden mukaan (Primpke et al. 2020).

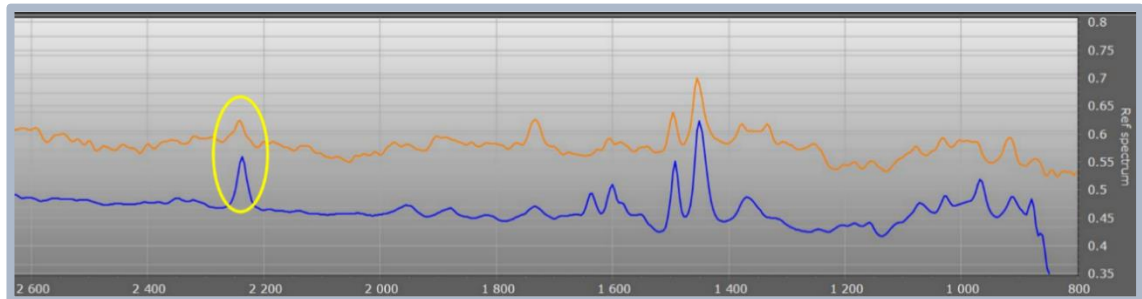
Ohjelmasta pystytään valikoimaan erikseen halutut materiaalit. Tässä tutkimuksessa keskityttiin muoveihin, joten muut materiaalit, esimerkiksi puuvilla ja villa, jäivät valitsematta. SiMPle-ohjelman käytössä olevassa kirjastossa olevat kaikkein yleisimmät muovilaadut (kuva 8): polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polyamidi (PA), polyeteenitereftalaatti (PET), polystyreeni (PS), akryylinitriilibutadienistyreeni (ABS), polyuretaani (PU), polyvinyylidikloridi (PVC), polymetyylimetakrylaatti (PMMA) eli akryyli, polyakrylonitriili (PAN) ja luonnonmateriaaleista puuvilla ja proteiini. Tämän listan ulkopuolella olevia materiaaleja ei ole pystytty analysoimaan tutkimuksessa (Primpke et al., 2020).



Kuva 8. Mikromuovit Tva 5- ja 10-näytteissä. X- ja y-akselien numerot ovat μm . Jokaiselle materiaalilaadulle on oma värinsä (oikea laita), kuvassa enemmistönä on punainen PE-muovilaatu.

Jokainen ABS-muovikappaleen spektri tuli tarkistaa manuaalisesti PS- ja ABS-muovien hyvin yhtenäisten spektrien takia (kuva 9). Lähellä aaltolukuarvon yksikköä 2 250 näkyy kohonnut piikki. Jos sitä ei olisi, olisi kyseinen kappale PS-muovi.

Ohjelmaan ladattiin yksi näyte kerrallaan spektroskopian aineisto, jonka jälkeen itse analyysiin kului useampi tunti. Analysoinnin jälkeen ohjelmassa ajettiin vielä automaattinen materiaalitunnistus, josta saatiin kartta.



Kuva 9. Kuvassa on rajattu osuus koko analysoidusta spektristä. X-akselilla on aaltolukuarvo cm^{-1} ja y-akselilla on säteilyn intensiteetti. Sininen käyrä edustaa referenssikirjaston spektriä ja oranssi analysoidun ABS-kappaleen spektriä. Keltaisella soikiolla korostetaan ABS-muoville ominaista piikkiä spektrissä.

4.4 Vesipitoisuus ja LOI

Keväällä 2021 mitattiin näytteistä LOI (loss on ignition) eli hehkutushäviö. LOI:lla arvioidaan prosentteina orgaanisen aineksen pitoisuutta näytteessä. Kuivatut näytteet siirrettiin esipunnittuihin upokkaisiin ja ne punnittiin. Punnitut näytteet hehkutettiin 4 tunnin ajan uunissa $550\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Hehkutuksen jälkeen näytteet siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään, jotteivat ne keräisi ilmasta kosteutta. Jäähtyneet näytteet punnittiin uudelleen. Näiden eri vaiheiden painojen avulla saatiin laskettua LOI-arvo seuraavalla laskukaavalla:

$$LOI_{550} = \frac{DW_{dry} - DW_{550}}{DW_{dry}} * 100$$

Laskukaavassa DW tarkoittaa kuivapainoa (dry weight), ja DW:tä seuraava luku kertoo lämpötilan. DW_{dry} on kuivatun näytteen paino, ja DW_{550} on hehkutetun näytteen paino (Heiri et al. 2001).

4.5 Magneettinen susceptibiliteetti

Magneettista susceptibiliteettia (MS) varten 1 cm^3 paleomagneettiset kuutiot ($1 \times 1 \times 1\text{ cm}$) täytettiin kuivatulla sedimentillä ja alhaisen kentän magneettinen susceptibiliteetti

mitattiin Bartington MS2 -mittalaitteella MS2B-sensoria käyttäen. Laite testattiin aluksi kalibroitistandardilla. Magneettista susceptibiliteettia mitattaessa on tyypillistä pienet lineaariset kasvut laitteen lämpenemisen seurauksena. Sitä kontrolloitiin ottamalla ilmalukema jokaisen näytteen mittauksen välillä. Ilmakorjattu susceptibiliteetti laskettiin kaavalla:

$$KORJATTU MS = MS - \frac{AIR1+AIR2}{2}$$

jossa MS on mitattu arvo, AIR 1 on ilmalukema ennen näytteen mittausta, ja AIR 2 lukema näytteen mittauksen jälkeen.

4.6 Raekokoanalyysi

Raekokoanalyysi suoritettiin vetyperoksidikäsitellyn ja sitä seuranneen raskasnesteerottelun läpikäyneiden osanäytteiden jäljelle jääneestä materiaalista, josta suurin osa eloperäisestä aineksesta on poistunut mikromuovien kanssa samaan fraktioon. Raekokoanalyysiin näytteet käsiteltiin vielä uudelleen vetyperoksidilla, jolla poistettiin viimeisimmätkin orgaaniset aineet näytteestä. Vaikka näytteet olivat jo kertaalleen läpikäyneet vetyperoksidikäsitelyyn, se tehtiin kuitenkin matalassa lämpötilassa muovien suojelemiseksi. Tässä vaiheessa käsitely toistettiin korkeammassa, 80 °C:een lämpötilassa 35 % vetyperoksidilla. Reaktiot näytteiden välillä vaihtelivat. Reaktioiden laannuttua, eli orgaanisen aineen poistuttua, näytteet huuhdeltiin kolmeen kertaan tislattulla vedellä. Huuhteluvesi kaadettiin pois sentrifugoinnin jälkeen (3000 rpm, 10 min). Tämän jälkeen näytteet siirrettiin laitteen mittalaseihin ajoliuoksen avulla (80 ml). Ajoliuoksena käytettiin 0,5 % natriummetafosfaattiliuosta (NaO3P).. Näytteet asetettiin SediGraph III PLUS V1.01 automaattiselle esikäsitelyalustalle, joka käsittelee näytteen ultraäänellä ja sekoittaa automaattisesti juuri ennen analyysiä koaguloitumisen välttämiseksi. Laite analysoi näytesarjan itsekseen yön aikana. Kunkin näytteen mittausaika oli 16 minuuttia.

Laite analysoi näytteen kappaleiden koot röntgensäteillä perustuen Stokesin lakiin. Kappaleet ovat omanmuotoisiaan, mutta laite olettaa niiden olevan pallomaisia. Laskennallinen arvio kappaleen koosta tulee suoraan röntgensäteiden läpäisyn eroista eri mittauskohdissa, laskeutumismopeuden ja konsentraation avulla (SediGraph III Plus, Operator Manual, V1.01).

4.7 Kontaminaatio

Mahdollisia mikromuovikontaminaation lähteitä olivat koeputket (PP), suodatinyksikkö (PSU), käytettävät pullot puskuriliuoksille/alkoholille (PE), entsyymit, pipetit, ilmastointi, minä itse: kädet, hiukset, vaatteet. Kontaminaation minimoimiseksi työskentelyssä käytettiin puhtaslaboratoriota, jossa käsiteltiin vain mikromuovinäytteitä. Sen varustukseen kuului laminaarikaappi. Lisäksi mikromuovinäytteiden käsittelyn aikana käytettiin ainoastaan luonnonkuituvaatteita. SIB Labsissa ei ollut vastaavia puhtaslaboratorio-olosuhteita. Siellä työ tehtiin mikromuovilaboratoriossa, jossa työskentelevät vain tietyt henkilöt, yksi henkilö kerrallaan. Työt tehtiin vetokaapissa. Liuoksissa käytin ainoastaan UHQ-vettä. SIB Labsissa on seurattu veden ja laboratoriotilan puhtautta jatkuvasti.

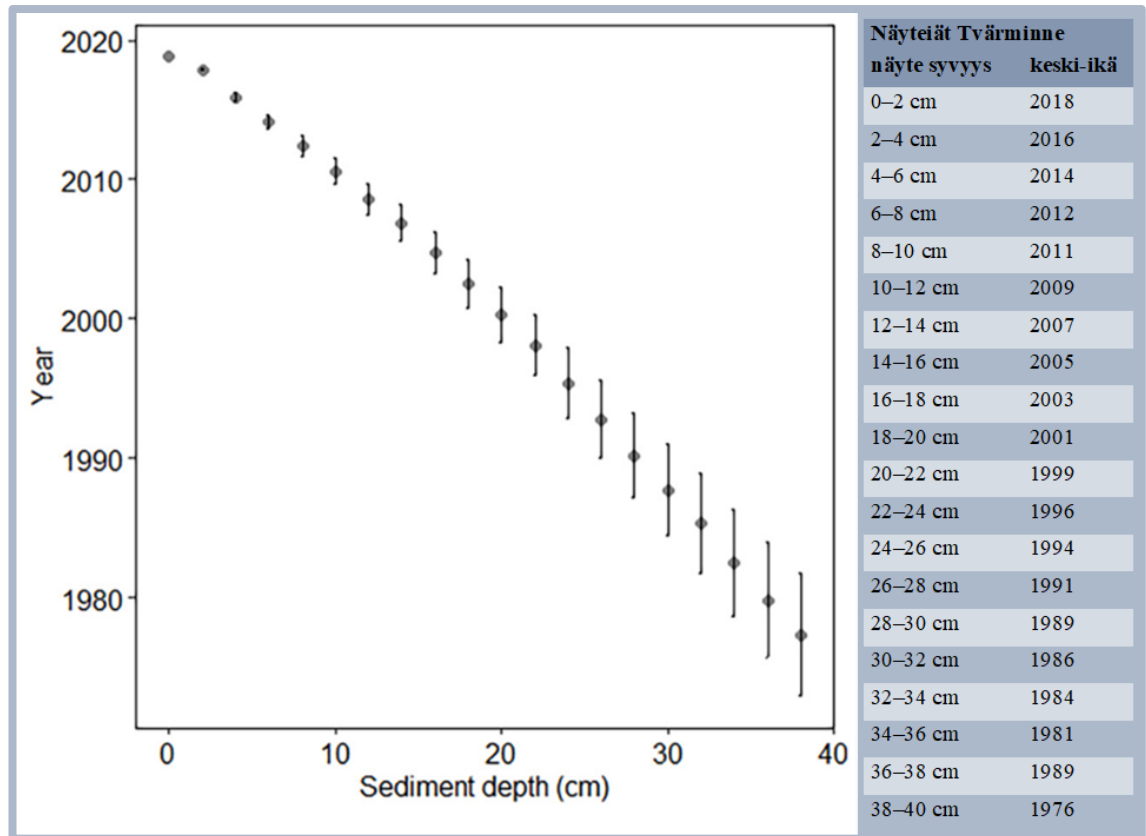
4.8 Tilastolliset menetelmät

Käsittelin tutkimuksen aineistoa R-ohjelmistolla. Normaaliuustestit suoritettiin Studentin t-testillä. Tein ohjelmistolla laatikkokaavioita tukemaan muovikonsentraatioiden erilaisuuksien ja jakauman tarkastelua. Laatikkokaavioista on yksinkertaista havaita ja arvioida mahdollisia poikkeamia arvoissa.

5. Tulokset

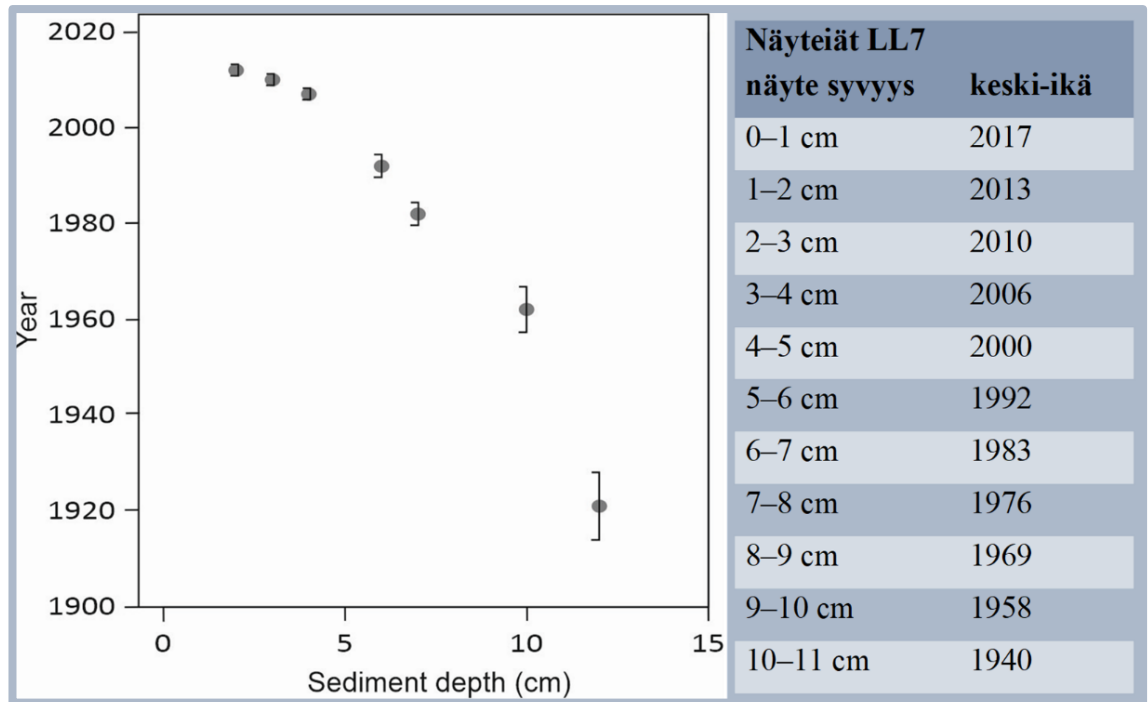
5.1 Ajoitus ja ikämallit

länmääritystulosten mukaan Tvärminnen 40 cm pitkä näytesarja edustaa viimeistä 42 vuotta (Wood et al., 2021), eli se ulottuu noin vuoteen 1976 asti (Kuva 10). Ikämallin mukaan kerrostumisnopeus on ollut tasainen, keskimäärin 0,95 cm vuodessa. Ikämalli perustuu Cs-137-menetelmään (Wood et al. 2021).



Kuva 10. Wood et al. (2021) julkaisusta lainattu kuva Tvärminnen näytesarjasta tehdystä ikämäärittämisestä ja rinnalle listattu näytesarjan osanäytteet ja niille annettu iänmäärittämisessä osoitettu keskiarvoikä.

LL7-näytesarjasta tehty ikämalli (Kuva 11) perustuu aiemmin tehtyyn iänmäärittämiseen (Kremp et al. 2018) sekä tässä työssä käytetyn näytteen rinnakkaisnäytteen korrelointiin ajoitettuun näytteeseen sedimentin koostumuksen perusteella (Wood et al., 2021). Ajoitukseen käytettiin Pb-210- ja Cs-137-menetelmiä. Keskiarvoinen kerrostumisnopeus avomerellä on ollut 0,14 cm vuodessa. Sarjan ylimmät 11 cm ulottuu noin 1940-luvulle.



Kuva 11. Ikämalli LL7-näytesarjasta (Kremp et al. 2018). Rinnalle iänmäärittämisen kaavioon on laitettu osanäytteet ja niille annettu keskiarvoikä tässä työssä käytetyssä näytteessä (Wood et al., 2021).

5.2 Mikromuovianalyysit

5.2.1 Tvärminne

Mikromuovianalyysien tulokset Tvärminnen näytteestä osoittavat, että mikromuovikappaleiden konsentraatio on 116 kappaletta grammassa kuivaa sedimenttiä (Taulukko 3). Keskiarvotuloksissa yli puolet (52 %) näytteen muoveista on PE-muovia ja 41 % on PP-muovia. Muita havaittuja materiaaleja ovat PMMA (4 %), PA (1 %) ja PS (1 %). Suurin osa kappaleista, 97 %, on fragmentteja, kuituja on räikeästi vähemmän. Mikromuovien koon keskiarvoista tarkasteltuna suuria kappaleita on pieniä kappaleita noin kolme kertaa enemmän.

Taulukko 3. Tvärminnen näytesarjan mikromuovitulosten keskiarvot. Kpl: 100 kuvastaa mikromuovikappaleiden määrää osanäytteessä, ~kpl g⁻¹ on kappaleiden määrä grammassa kuivaa sedimenttiä. Muovilaatujen prosenttiosuudet, kappaleiden jakauma kuituihin ja fragmentteihin, sekä muovikappaleiden kokojakauma.

TVÄRMINNE	KA
Kpl: 100	832
~ Kpl g ⁻¹	116
PE %	52
PP %	41
PMMA %	4
PET %	0
PA %	1
PS %	1
ABS %	0
PVC %	0
Kuitu %	3
Fragmentti %	97
< 50 %	26
> 50 %	74

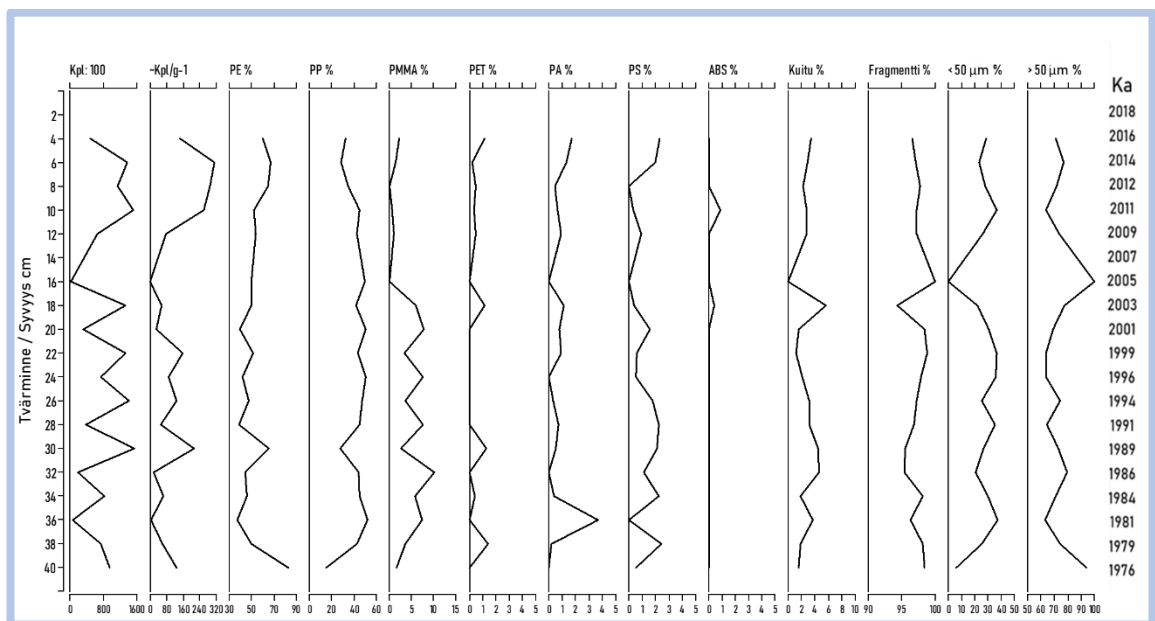
Tvärminnesarjan ylin osanäyte 0–2 cm:n oli kuivapainoltaan liian kevyt, joten kaksi ylintä osanäytettä yhdistettiin. Tämän seurauksena ensimmäiset pinnalta saatavat tulokset edustavat 0–4 cm:n syvyyttä.

Mikromuovikonsentraatioista voidaan havaita (Kuva 12) pääsääntöisesti pienempi mikromuovien määrä syvemmällä. Noin 30 cm:n syvyydellä nähdään kuitenkin suuri mikromuovien määrä ja konsentraatio. Vaihteleva pitoisuus eri kerrosten välillä jatkuu edelleen pintaa kohti edetessä, kunnes saavutaan lähestulkoon mikromuovittomaan näytteeseen 16–14 cm:n syvyydellä. 10–4 cm:n syvyyksillä, lähellä pintaa muovikonsentraatio on syvempiä kerroksia korkeampi.

Määrällisesti eniten oli PE-, PP- ja PMMA-muovimateriaaleja. PE-muoveja on eniten, ja niiden nähdään jakautuneen hyvin tasaisesti. PE-muoveja esiintyy 30–85 % välillä kaikissa kerroksissa. Korkeimmat PE-osuudet ovat syvimmissä osanäytteessä 40–38 cm:n. PP-muovien pitoisuudet ovat eriävät PE-muovien kanssa. PP-muovien yleisyys vaihtelee 15 ja 55 % välillä. PMMA-muovien korkein arvo on 10 %, 32–30 cm:n syvyydellä. 16–14 cm:n jälkeen pintaa kohti edetessä prosenttiosuus on enää alle kahden prosentin. PA-muovit ovat tasaisesti jakautuneet, mutta 34–36 cm:n syvyydellä on muihin

kerroksiin verrattaessa poikkeavan korkea pitoisuus. Prosenttiarvot vaihtelevat kuitenkin vain 0–4 % yksikön välillä. PS-muovia on hyvin vähän, pitoisuus vaihtelee 0–3 % välillä. ABS-muoveja esiintyi kaikista vähiten. Niitä löytyi ainoastaan 18–16 ja 10–8 cm:n osanäytteissä.

Löydetyt mikromuovit jaoteltiin muotonsa perusteella kuituihin (pituus- ja leveysuhde yli 5:1) ja fragmentteihin eli kuution levyn tai pallon muotoisiin kappaleisiin. Kuitujen osuus vaihtelee 0–8 % ja fragmenttien osuus on 92–100 %. Kuituja on tasaisesti hyvin vähän, mutta 18–16 cm:n syvyydellä niitä on muita osanäytteitä enemmän. Mikromuovien kokojakauma on esitetty prosenttiosuuksina suhteessa 50 µm kokoon, jaettuna pienempiin sekä suurempiin ja yhtä suuriin (Kuva 12). Yksi mikromuovin kappale voi siis sopia vain toiseen luokkaan. Suurimmat poikkeamat nähdään 40 cm:n ja 16 cm:n kerroksissa.



Kuva 12. Tvärminnen rannikkoalueiden mikromuovien eri ominaisuuksia suhteessa sedimentin syvyyden kanssa. Syvyysasteikko on vasemmalla y-akselilla (cm), laskevana. X-akseleilla esitetään vasemmalta alkaen: analysoidujen mikromuovien kokonaismäärä näytteessä (kpl:100), muovien konsentraatio kpl g⁻¹, löydettyjen muovilaatujen prosenttiosuus (PE, PP, PMMA, PET, PA, PS, ABS), mikromuovikappaleiden muoto (kuidut ja fragmentit) ja koko. Oikealla y-akselilla on sedimenttisyvyyden laskennallinen keski-ikä.

5.2.2 LL7

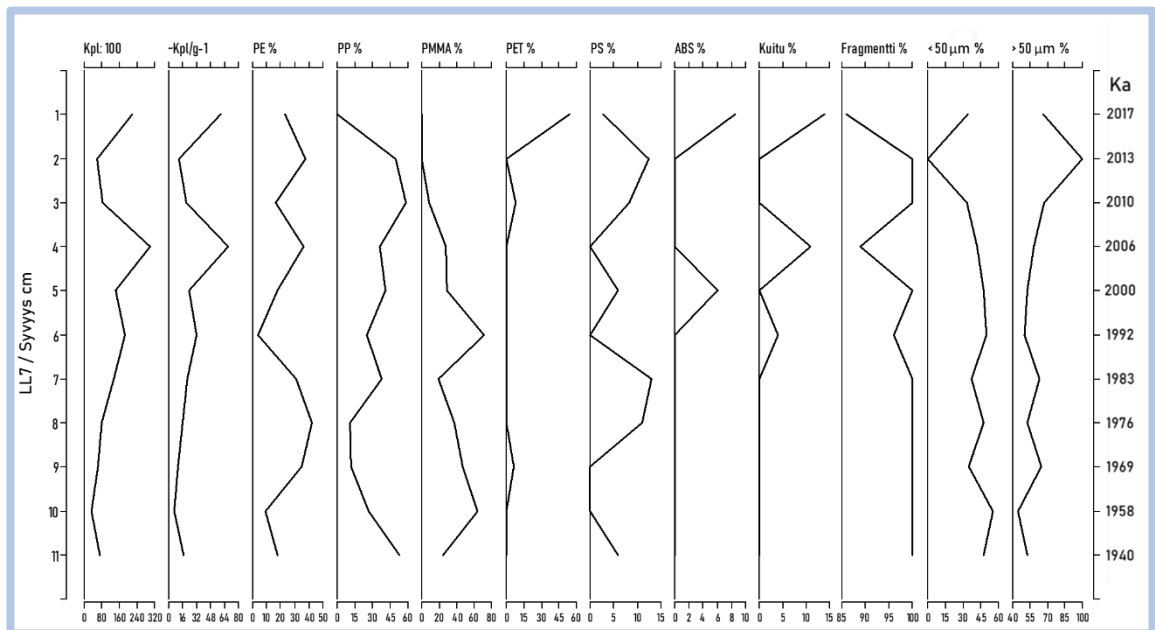
LL7-näytesarjassa kolme runsaimmin esiintyvää muovimateriaalia ovat PP (32 %), PMMA (30 %), ja PE (25 %). Lisäksi näytteistä löytyy yhteensä 12 % muita muovilaatuja (Taulukko 4): PET (6 %), PS (5 %) ja ABS (1 %).

Taulukko 4. LL7:n näytesarjan mikromuovitulosten keskiarvot. Kpl: 100 kuvastaa yhteenlaskettua mikromuovikappaleiden määrää näytesarjassa, kpl g⁻¹ on mikromuovien määrä grammassa kuivaa sedimenttiä. Muovilaatujen prosenttiosuudet, kappaleiden jakauma kuituihin ja fragmentteihin, sekä muovikappaleiden kokojakauma.

LL7	KA
KPL: 100	125
~ KPL / g ⁻¹	26
PE %	25
PP %	32
PMMA %	30
PET %	6
PA %	0
PS %	5
ABS %	1
PVC %	0
Kuitu %	3
Fragmentti %	97
< 50 %	39
> 50 %	61

Mikromuovien määrässä havaitaan pintaa kohti edetessä nouseva trendi 10–4 cm:n välillä, joskin syvimmän näytteen (11–10 cm) arvot ovat hiukan suuremmat (kuva 13). Korkeimmat konsentraatiot ovat 4 cm:n syvyydellä, jonka jälkeen trendi on laskeva. Ylimmän osanäytteen arvot ovat jälleen huomattavan korkeita. PE-muovin suhteellinen osuus vaihtelee 0–48 % välillä. 11–10 cm:n kerroksessa, joka on LL7:n syvin näyte, PE-muovia on vähän (< 20 %). 9–7 cm:n kerroksissa PE-muovia esiintyy tasaisesti noin 30 %, jonka jälkeen 6 cm:n kerroksessa PE:a ei ole. Ylimmät 5–1 cm:n kerroksissa PE-muovin suhteellinen osuus vaihtelee x ja y % välillä. PP-muovin määrät vaihtelevat 0–60 % välillä. Syvimmästä kerroksesta 11 cm:n syvyydestä aina 8 cm:n asti on PP:n suhteellinen määrä laskeva. 8–3 cm:n välillä PP:n osuus nousee noin 10 % aina 60 %:n. Aivan pinnan näytteessä tulos on lähellä 0 %. PMMA-muovin vaihtelut ovat suuret, 0–

80 % välillä. Syvimmästä kerroksesta 11 cm:n 20 %:sta, 10 cm:n kerroksen noin 60 %:iin. Kerroksien 10–7 cm:n välillä on tasaisesti laskeva trendi kunnes korkein konsentraatio, lähes 80 %, on 6 cm:n kerroksessa. Tasaisesti laskeva trendi näkyy 6–1 cm:n syvyyksissä. PET-muovin suhteellinen määrä vaihtelee 0–60 %, kuitenkin 11–2 cm:n kerroksissa arvo on lähellä 0 % ja 1 cm:n pintakerroksessa PET:a on lähes 60 %. PS-muovin suhteellinen määrä 10–9 cm:n, 6 cm:n ja 4 cm:n kerroksissa on 0 %. Muissa kerroksissa arvo vaihtelee 5–15 % välillä. ABS-muovia esiintyy vain 5 ja 1 cm:n kerroksissa ja osuus on alle 10 %. Kuituja on suhteessa vähemmän, niiden pitoisuus vaihtelee 0–15 %, kun taas fragmenttien osuus on 85–100 % välillä. Kuituja on ainoastaan 6, 4 ja 1 cm:n kerroksissa. Mikromuovien kokojakauma on esitetty prosentiosuuksina suhteessa 50 µm kokoon, jaettuna pienempiin sekä suurempiin ja yhtä suuriin on laskeva trendi 11–2 cm:n välillä, eli mikromuovien koko pienenee pintaa kohden ollen pintakerroksessa jälleen suurempi (Kuva 13).



Kuva 13. Suomenlahden keskisyvänteeseen, LL7-näytepisteen mikromuovien eri ominaisuuksia suhteessa osanäytteen syvyyteen ja ikään. Syvyysasteikko on vasemmalla y-akselilla (cm) ja sedimentin ikä oikealla y-akselilla (kalenterivuodet). X-akselin muuttujat ovat vasemmalta oikealle: analysoitujen mikromuovien kokonaismäärä näytteessä (kpl:100), muovien konsentraatio (kpl g⁻¹), löydettyjen muovilaatujen prosentiosuus (PE, PP, PMMA, PET, PS, ABS), mikromuovikappaleiden muoto (kuidut ja fragmentit, %) ja kokojakauma.

5.2.4 Laadunvarmistus

Laadunvarmistusmenetelmien tarkoitus mikromuovitutkimuksissa on tarkkailla sitä, että näytteet pysyvät totuudenmukaisina. Monimutkaisen käsittelyn aikana osa mikromuoveista voi kadota tai näyte voi kontaminoitua tutkijasta tai ympäristöstä peräisin olevilla muovikappaleilla. Luotettavuutta tarkkaillaan standardeilla, joilla tarkastellaan näytteiden muovikappaleiden vähenemistä tutkimuksen edetessä. 0-näytteillä tarkastellaan kontaminaation määrää.

Standardinäytteiden muovianalyysitulosten kokonaissaanto on 87 % (Taulukko 5). Standarditulokset osoittavat suhteellisen vähäistä hävikkiä. Kolmen standardinäytteen mikromuoveista keskimäärin 88 % PET-kappaleista ja 87 % HDPE-kappaleista säilyi käsittelyn kaikkien vaiheiden läpi.

Taulukko 5. Standardit PET- ja HDPE-muoveista.

STANDARDIT	PET /100	HDPE /100	KAIKKI	KAIKKI %
S1	94	90	184/200	92 %
S2	81	90	171/200	85.5 %
S3	88	79	167/200	83.5 %
KA	88	87	174/200	87 %

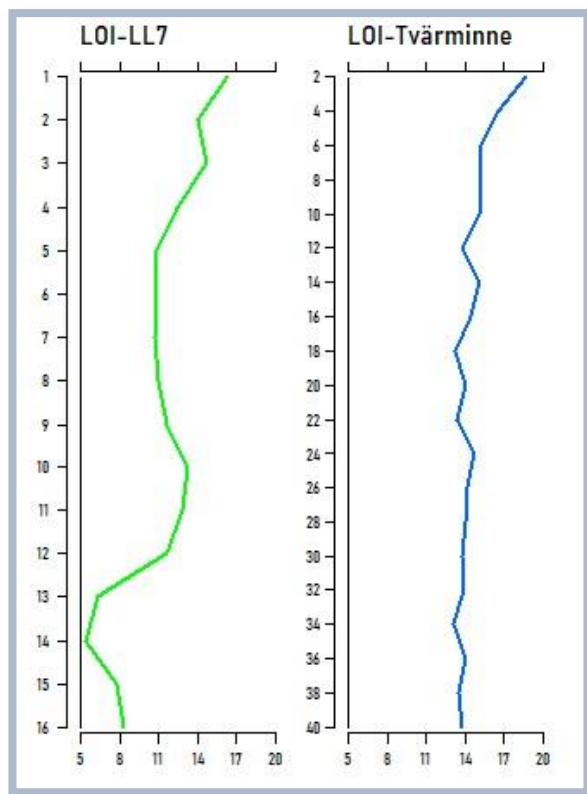
Nollanäytteet B1, B2 ja B3, kävivät saman käsittelyn läpi kuin itse tutkimusnäytteet (Taulukko 6). Nollanäytteistä löytyi PP-, PE- ja PET-muoveja. B1- ja B2-näytteistä löytyi ainoastaan PP-muovia (B1 18 kpl, B2 19 kpl). B3-näytteestä löytyi näitä kaikkia, yhteensä 12 kpl PP-, 5 kpl PE- ja 2 kpl PET-muoveja.

Taulukko 6. Nollanäytteiden mikromuovit Osanäytteistä havaitut mikromuovien määrät. Ensimmäinen numero on kappalemäärä. Sulkeissa muovilaadun prosenttiosuus kaikista löydetyistä kappaleista.

Nollanäyte	Mm/kpl/näyte	PP	PE	PET
B1	18	18 (100 %)	-	-
B2	19	19 (100 %)	-	-
B3	19	12 (62,5 %)	5 (25 %)	2 (12,5 %)
KA	19	16 (84,2 %)	2 (10,5 %)	1 (5,3 %)

5.3 Orgaanisen aineen määrä

Hekkutushäviön osuus eli orgaanisen aineksen määrä vaihtelee kummassakin tutkimuksen näytesarjassa 5–20 % välillä, ollen syvemmissä kerroksissa pintakerroksia matalampia (Kuva 14). LL7-näytesarjassa tulokset vaihtelevat Tvärminneä voimakkaammin minimi- ja maksimiarvojen välillä. LL7-tulokset kertovat orgaanisen pitoisuuden kasvavan syvemmältä pintaa kohti tullessa. Mielenkiintoinen tulos on LL7-sarjassa osanäytteessä 14 cm:n syvyydellä. Se poikkeaa ympäröivien osanäytteiden tuloksista huomattavasti pienemmällä arvolla. Tvärminnen tulokset pysyvät hyvinkin tasaisena läpi näytesarjan, joskin arvoilla on nouseva trendi pohjalta pintaa kohti, noin 13 %:sta noin 19 %:iin.

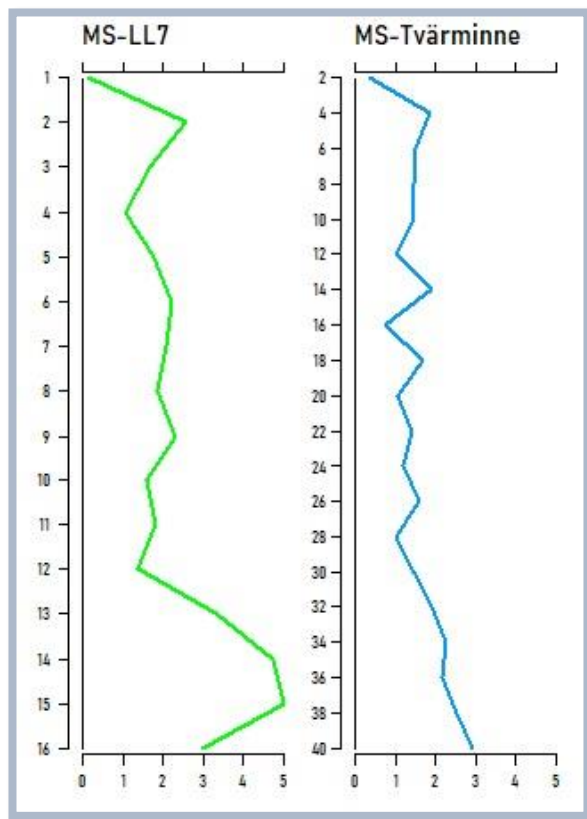


Kuva 14. Orgaanisen aineen määrä (LOI) näytesarjoissa suhteessa sedimentin syvyyteen. Vasemmalla vihreällä LL7 ja oikealla sinisellä Tvärminne. Y-akselilla on sedimentin syvyys ja x-akselilla on hekkutushäviö (%).

5.4 Magneettinen susceptibiliteetti

Molempien näytesarjojen magneettisen susceptibiliteetin mittausten tulokset ovat laskevat, kun edetään syvemmältä vanhemmasta kerroksesta kohti pintaa ja nykyhetkeä

(Kuva 15). LL7-sarjassa nähdään mielenkiintoinen harppaava arvon kohoaminen aivan syvimmästä näytteestä 15–14 cm:n syvyyksille ja taas jyrkkä harppaus matalampaan susceptibiliteettiin seuraavissa kerroksissa. LL7:n maksimi arvo on korkeampi (5×10^{-6}), kuin Tvärminnen näytesarjassa (3×10^{-6}). Näiden jälkeen arvot vähenevät kummassakin näytesarjassa lähelle yhtä $\times 10^{-6}$. Tvärminnen näytesarjassa tulosten laskeva trendi on suurempi kuin LL7:n näytesarjassa. Kummassakin näytesarjassa havaitaan pintaa kohti tultaessa vaihtelevia arvoja, pelkän laskevan sijaan.

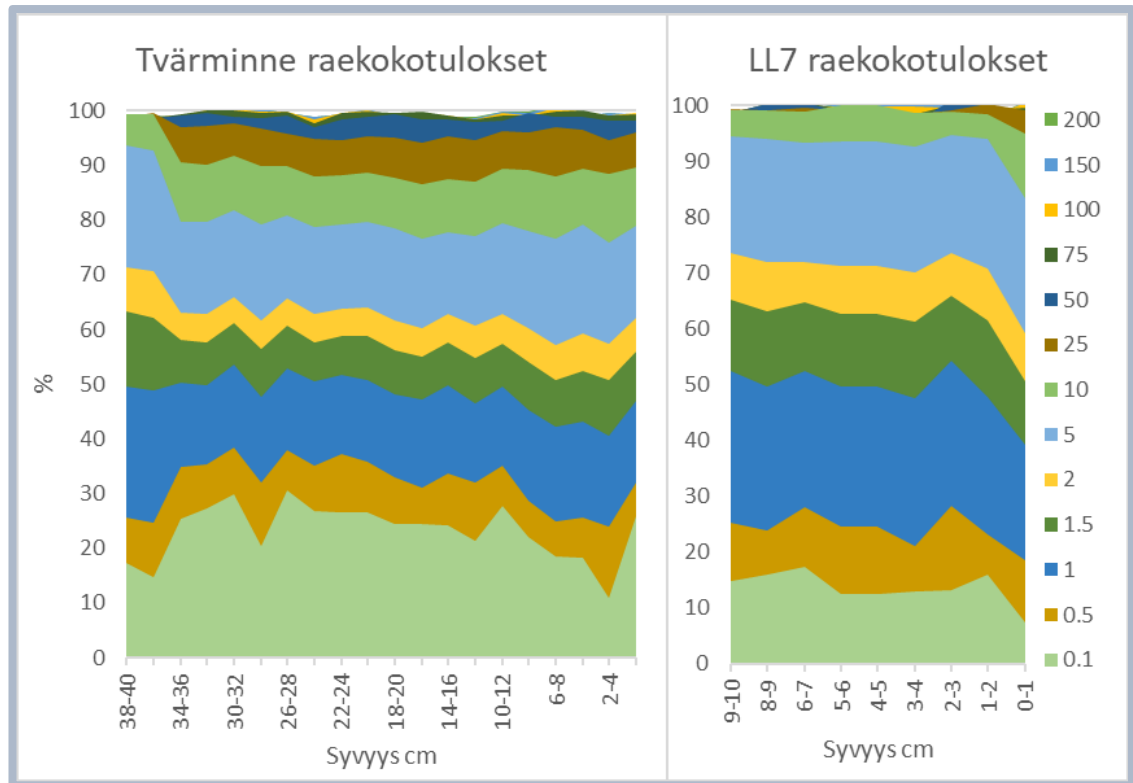


Kuva 15. Magneettinen susceptibiliteetti (κ) (MS). Huomaa, että x-akselin magneettisen susceptibiliteetin yksikkö on 10^{-6} . Vasemmalla on vihreällä LL7:n MS ja oikealla sinisellä Tvärminnen MS. Y-akselit näyttävät osanäytteiden syvyyden (cm).

5.5 Raekokoanalyysit

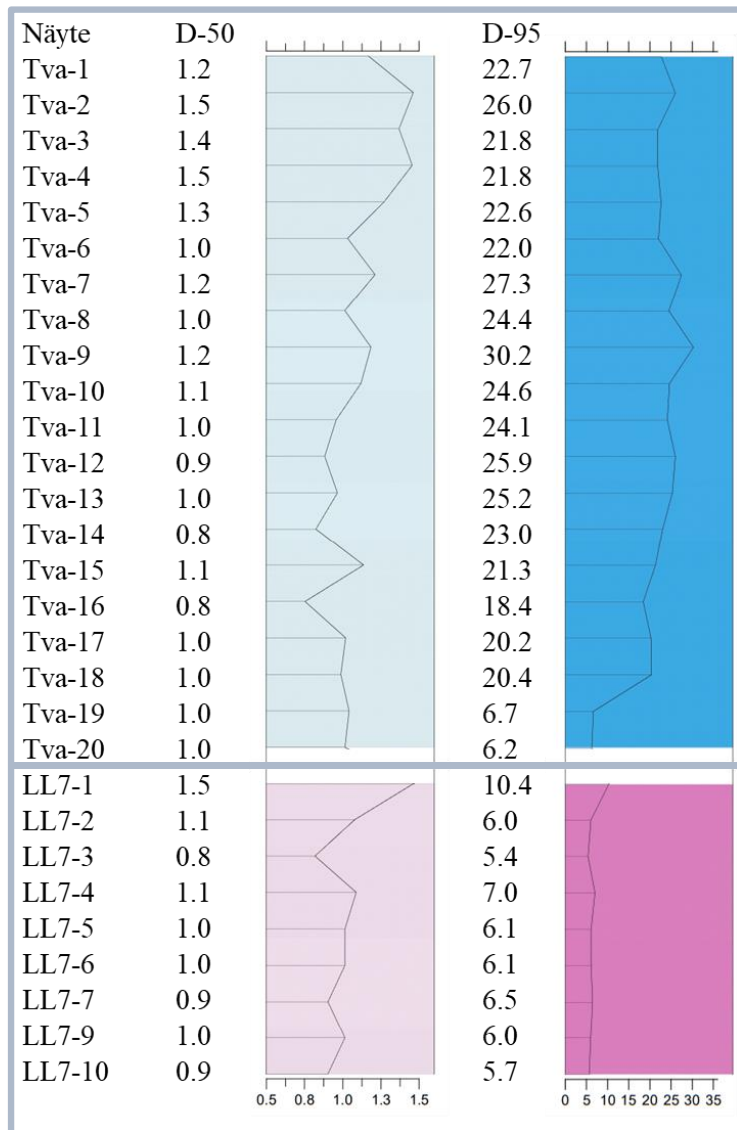
Raekokoanalyysit osoittavat, että sedimenttiaines on Tvärminnen näytesarjassa savea ja silttiä. Geoteknisen maalajiluokituksen mukaan savi on halkaisijaltaan pienempää tai yhtä suurta kuin 0,002 mm ja siltti on 0,002 ja 0,06 mm välillä (Korhonen et al. 1974).

Raekoko on kauttaaltaan hieman hienompaa LL7:n kuin Tvärminnen näytesarjassa (Kuva 16). Suurimmat, > 25 µm kappaleet puuttuvat lähestulkoon kokonaan LL7-näytesarjasta, etenkin syvimmistä osanäytteistä. LL7 pintakerroksissa nähdään hieman pohjaa enemmän suuremman koon kappaleita, mutta ne kattavat pinnassakin vain noin 5 % raekokojakaumasta. Suurin raekoko, jota voidaan todeta olevan LL7:n näytesarjassa kauttaaltaan on 10 µm, joka on geoteknisen luokittelun mukaan silttiä. Sitä esiintyy jokaisessa osanäytteessä useamman prosenttiyksikön verran. Tvärminnen näytteessä tämä vastaava, kauttaaltaan esiintyvä suurin raekoko on puolestaan 50 µm raekoko (siltti), ja 75 µm raekokoluokkaa (hienoa hiekkaa) esiintyy lähestulkoon jokaisessa Tvärminnen osanäytteessä, mutta paljon vähemmän. 5 µm kappaleita on kummassakin näytesarjassa paljon suhteessa muihin raekokoluokkiin ja LL7:n näytesarjassa enemmän suhteessa Tvärminnen näytesarjaan. Raekokoa 2 µm on kummassakin näytesarjassa tasaisesti läpi kaikkien osanäytteiden. Toista kaikkein yleisintä raekokoa, 1 µm (savi), on suhteessa enemmän LL7:n kuin Tvärminnen näytesarjassa. Sen osuus kuitenkin näyttää pysyvän samana eri syvyyksillä. Toiseksi pienintä kokoa, 0,5 µm, esiintyy kummassakin näytesarjassa lähestulkoon saman verran. Pienintä raekokoluokkaa (0,1 µm) on enemmän Tvärminnen kuin LL7:n näytesarjassa. Kummassakin näytesarjassa huomataan se, että hyvin pieni kappalekoko puuttuu näytteen pinnasta, tai niiden osuus pintaosissa on vähäisempi. Liitteissä on raekokotulokset taulukossa numeroina ja logaritmiset kuvaajat.



Kuva 16. Tvärminnen ja LL7:n raekokotulokset. X-akselilla syvyys vanhemmasta nuorempaan, y-akselilla prosenttiosuus ja eri väreillä esitetty kukin raekokoluokka. Värien selitteet (μm) ovat oikeassa laidassa.

Raekokotuloksia käsittelemällä saadaan D-50-arvo, joka on laskennallinen arvo kuvaamaan sitä raekokoa, joka jakaa näytteen ko. raekokoa hienompaan ja karkeampaan osaan. D-95 vastaavasti kuvaa näytteen karkeinta fraktiota, sitä raekokoa, jota pienempää 95 % näytteestä on. Kummankin näytesarjan D-50 ja D-95-tulokset näkyvät kuvassa 17.



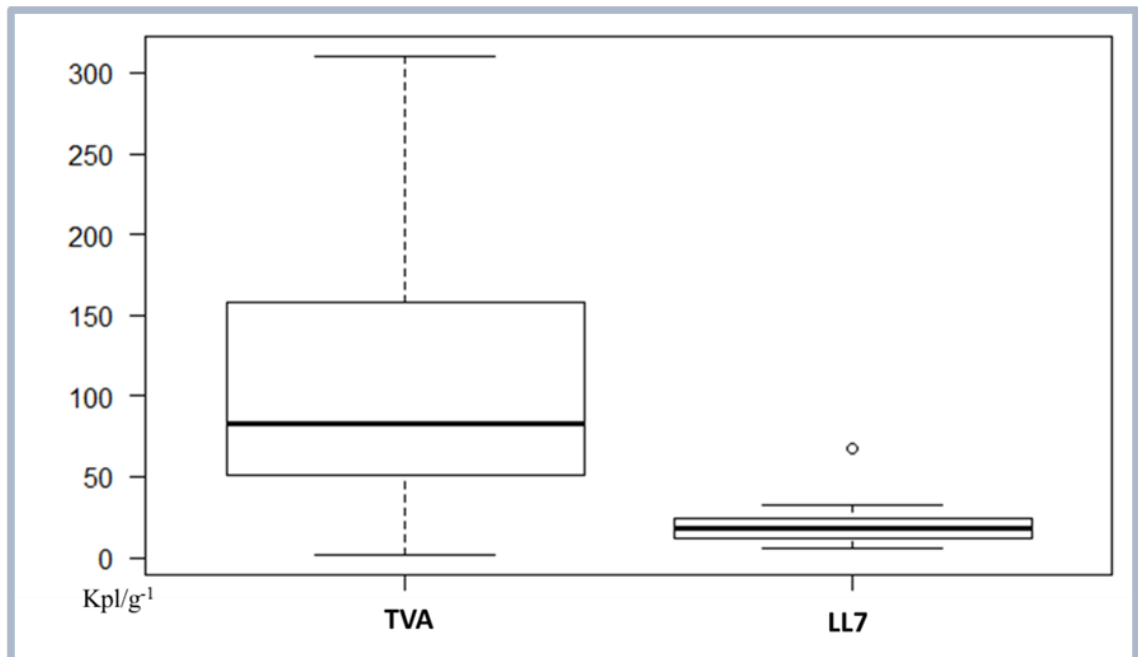
Kuva 17. Näytteiden keskiraekoko (D-50) sekä suurimman fraktion (D-95) raekoot. X-akselilla kappalekoon arvot (μm). Ylempänä Tvärminnen näytteet 2 cm:n välein (40 cm:n mittainen näyte) sekä alempana LL7 näytteet 1 cm:n välein (10 cm:n mittainen näyte)

Tvärminnen näytesarjan D-50 arvosta nähdään, että syvimmat ja iältään vanhimmat sedimentit ovat tasaisemmin jakautuneet. Sieltä kuitenkin erottuu muista osanäytteistä Tva-15 (30 cm syvyys), jossa on ympäröiviä kerroksia karkeampaa ainesta. Seuraava hieman muista karkeampi kerros on Tva-7 näytteessä (14 cm syvyys). Tämän jälkeen kohti pintaa ja nykyaikaa edetessä raekoko kasvaa tasaisesti, kunnes se laskee aivan pinnanläheisimmässä näytteessä. Tvärminnen D-95 nähdään erilainen muutos kuin D-50 arvosta. Siinä kaksi syvintä ja vanhinta osanäytettä ovat muita huomattavasti hienojakoisempia. Tämän jälkeen arvo nousee tasaisesti kohti korkeinta arvoa syvyydessä Tva-9. Tästä arvo taas laskee hieman kohti pintaa.

LL7 näytesarjan arvot ovat erilaiset kuin Tvärminnen näytesarjassa. LL7 näytteessä syvemmältä pintaa kohti raekoko kasvaa. Kummassakin D-50 ja D-95 kuvaajassa kaikkein korkein arvo on tuoreimmassa, pinnan osanäytteessä. LL7 näytesarjan D-95 arvo on hyvin tasainen kaikissa osanäytteissä.

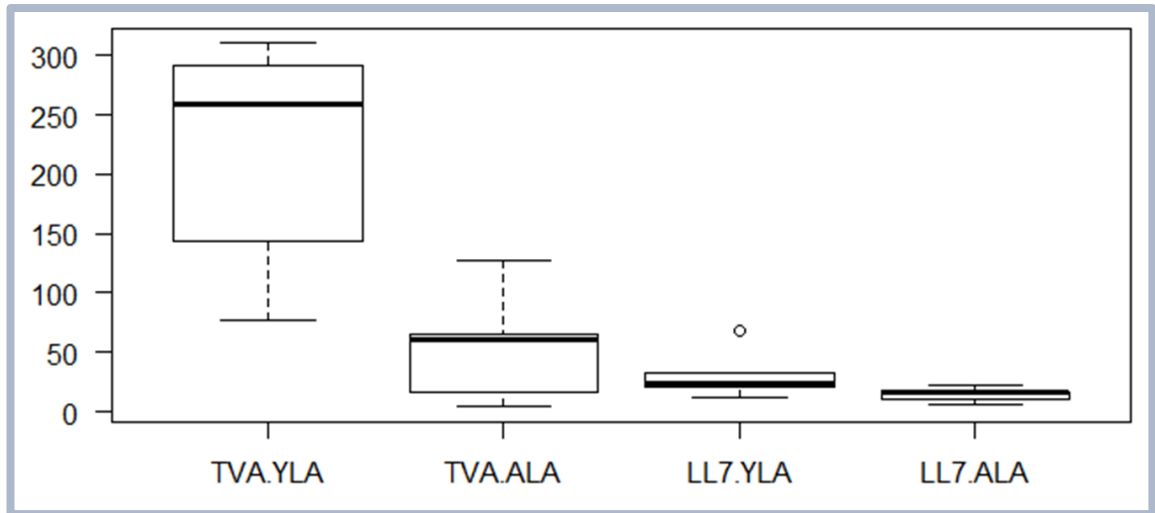
5.6 Aineiston tilastollinen tarkastelu

Tutkimuksen muovitulosten tilastollinen tarkastelu tehtiin R-Studiolla. Selkeät ja yksinkertaiset kuvaajat tuovat tuen nopeasti suoritettavaan visuaaliseen tarkasteluun tarkan numeerisen datan rinnalle. Laatikkojanoista nähdään kahden tutkimusalueen eriävät konsentraatioiden jakaumat (kuva 18). Tvärminnen mediaani on 83 kpl g^{-1} ja sen ympärillä 50 % konsentraatiosta ovat välillä $51\text{--}158 \text{ kpl g}^{-1}$. LL7 mediaani on 18 kpl g^{-1} ja 50 % konsentraatioista ovat välillä $12\text{--}24 \text{ kpl g}^{-1}$. Laatikkokuvaajasta havaitaan LL7 aineistossa olevan poikkeava arvo.



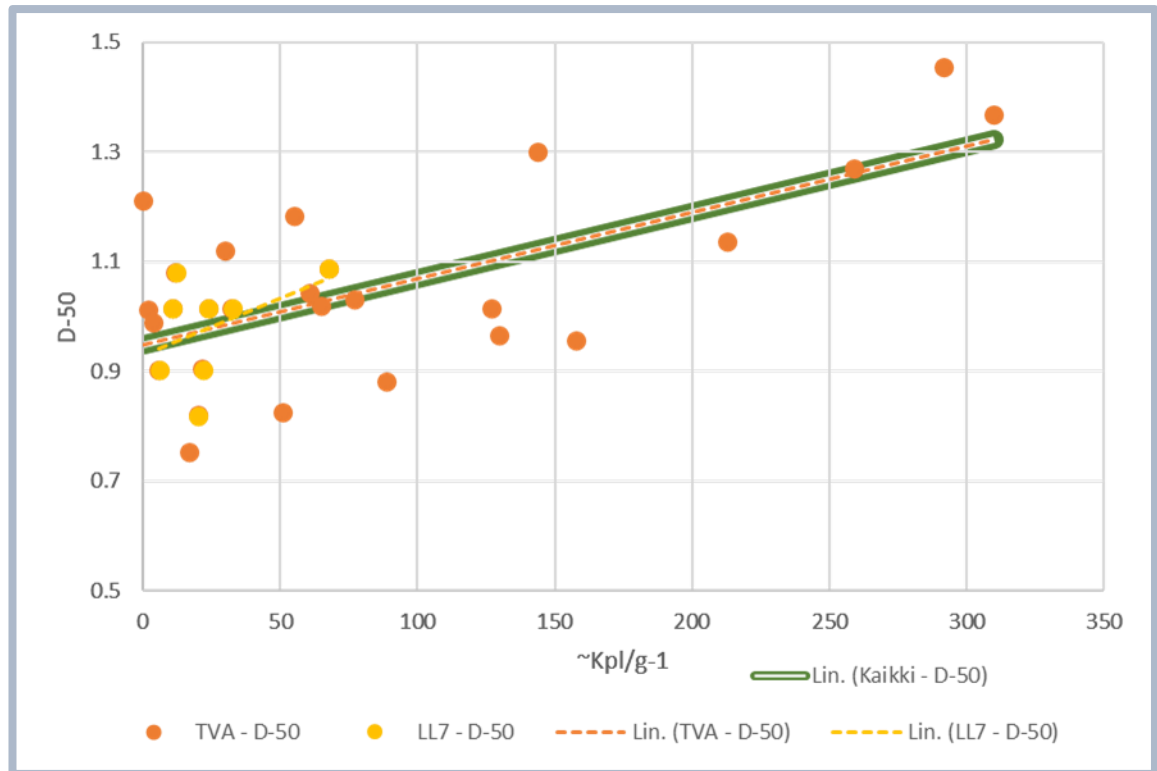
Kuva 18. Vasemmalla Tvärminnen ja oikealla LL7:n laatikkojana –kaaviot mikromuovien konsentraatiosta. Aineiston pienin ja suurin arvo on esitetty katkoviivojen päässä hakasina alimpana ja ylimpänä kuvassa. LL7 suurin arvo on pienenä ympyränä. Tummalla vaakaviivalla esitetään mediaania. Q1 eli yhtä neljänestä esittää laatikon alareuna, yläreuna esittää Q3 eli kolmatta neljänestä näytteen konsentraatiojakaumasta.

Yksityiskohtaisessa tilastollisessa tarkastelussa käsiteltiin erikseen kummastakin näytesarjasta ylintä ja alinta 5 osanäytettä (kuva 19). Tvärminnessä, tilastollisesti merkitsevästi enemmän mikromuoveja löytyi pintakerroksista kuin syvemmistä kerroksista (p-arvo = 0.01928). LL7:llä mikromuovien määrät eivät eronneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi pinnan ja pohjan välillä (p-arvo = 0.1577).



Kuva 19. Laatikkojanakuvaajat Tvärminnen ja LL7:n näytesarjojen 5 ylimmän ja alimman osanäytteenmikromuovikonsentraatioista. Y-akselilla mikromuovikonsentraatio kpl g⁻¹. Kuvan 18 tapaan äärihakasilla on minimi- ja maksimiarvot, pieni ympyrä tarkoittaa ympäristöstään poikkeavaa arvoa, laatikon alareuna Q1 ja yläreuna Q3. Tummin vaakaviiva kuvaa mediaania.

Raekokotulosten tilastollista korrelaatiota tarkasteltiin suhteessa muovikonsentraatioon (Kuva 20). Tästä tilastollisesta tarkastelusta on LL7 aineistosta poistettu laatikkojanasta todettu poikkeava arvo (Kuva 18). Raekokoarvo on laskennallinen D-50 arvo. Tulokset osoittavat kummankin näytesarjan sisällä positiivisen korrelaation raekoon ja muovikonsentraation välillä (Tvärminnen p-arvo = < 0.001, LL7:n p-arvo = 0.003). Yleinen trendi viittaa, että kun D-50 arvo on korkeampi niin myös muovikonsentraatio on korkeampi. Kummankin näytesarjan tulokset yhdessä arvioituna osoittavat matalan positiivisen korrelaation D-50 arvon ja muovikonsentraation välillä (kaikkien arvojen p-arvo = < 0.001).



Kuva 20. Raekokotuloksien ja muovikonsentraation korrelaatio. Punertavalla osoitettu Tvärminnen arvot ja keltaisella LL7. X-akselilla konsentraatio (0–350 kpl g⁻¹). Y-akselilla D50 arvot (0.5–1.5 µm). Katkoviivoilla osoitettu lineaariset trendit kummankin näytesarjan kohdalla erikseen. Vihreä lineaarinen tuplaviiva kattaa kummatkin näytepisteet.

6. Tarkastelu

6.1 Sedimentaatio

Sedimentaatiossa mineraali- ja orgaaninen aines kerrostuu altaan pohjalle, uusimman aineksen peittäessä vanhemman alleen. Kaikkein tuoreimmat sedimentit ovat siten sedimenttikerroksen pinnassa. Sedimentti voi olla alloktonista tai autoktonista. Alloktoninen tarkoittaa maalta peräisin olevaa ainesta, joka irtoaa eroosion vaikutuksesta ja kulkeutuu vesistöihin. Autoktoninen tarkoittaa altaan sisäisen tuotannon synnyttämää ainesta, kuten levät.

Sedimentoituva materiaali vaihtelee myös vuodenajan ja vallitsevien hydrometeorologisten olosuhteiden mukaan (Salmela et al. 2021). Aikaisemmissa tutkimuksissa on todettu sedimentaation olevan voimakkaampaa rannikolla kuin avomerellä (Salmela et al. 2021). Lisäksi resuspensio vaikuttaa kerrostuvan aineksen määrään. Resuspensiolla tarkoitetaan kertaalleen kerrostuneen aineksen pääymistä takaisin vesipatsaaseen esimerkiksi muuttuvien virtausten tai aallokon vuoksi (Rasmus et

al., 2015). Tvärminne-näytteen sijainti lähellä mannerta ja sen lähistön suuret litoraali-alueet nostavat todennäköisesti kerrostumisnopeuden kuusinkertaiseksi verrattuna Suomenlahden syvänteessä olevaan LL7 tutkimuspisteeseen.

Suuremmat kappaleet sedimentoituvat lähemmäs lähdeäänä kuten jokisuille johtuen nopeammasta laskeutumisesta virtauksen äkisti hidastuessa (Salmela et al. 2021, Chubarenko et al. 2019). Pienemmät kappaleet kulkeutuvat helpommin hitaammankin virtauksen kuljettamana kauemmas, mutta ne voivat myös tarttua toisiinsa, jolloin niiden sedimentaationopeus kasvaa (Salmela et al. 2021). Rannikkoalueella kerrostumisnopeudet ovat yleisesti korkeammat (kuvat 10 ja 11, Wood et al. 2021). Tutkimuksen kannalta muovin tiheys vaikuttaa muovin kerrostumiseen vesistöissä, muuttujana on kuitenkin mikromuovien bakteerinen biofilmi, mikä voi hidastaa tai nopeuttaa kappaleiden kerrostumisnopeutta (Uurasjärvi et al. 2021b, Rummel et al. 2017, Zettler et al. 2013). Kappaleiden kerrostuminen hidastuu, kun vedentiheys ja hiukkastiheys lähenevät toisiaan (Kowalski et al. 2016).

Vesistön ollessa jääpeitteessä ovat siihen laskevat joet ainoita sedimentin lähteitä (Chubarenko et al. 2019). Vaihtelevat virtaukset voivat kuitenkin aiheuttaa aiemman sedimentin resuspensiota (Rasmus et al. 2015).

6.2 Orgaanisen aineen muutokset

Orgaanisen aineen määrän muutokset eri osanäytteiden välillä voivat johtua sekä mantereelta merelle tapahtuvan orgaanisen aineen kulkeutumisen muutoksista, että sisäisen tuotannon muutoksista. Lisääntynyt mineraaliaines näyttäytyy laskevana orgaanisen aineen määränä.

Sedimenttisarjoille ominaista on, että orgaanisen aineksen määrä kasvaa pintaa kohden, johtuen sedimentin tuoreudesta. Ensimmäisten vuosien aikana pinnassa oleva helposti hajoava orgaaninen aines hajoaa, mutta tämän jälkeen prosessi tasoittuu (Gälman et al. 2008). Ilmiö on havaittavissa molemmissa aikasarjoissa (Kuva 14). Orgaanisen aineen hajoaminen hankaloittaa todellisen sedimentoituneen määrän muutosten arviointia sedimentin pintaosissa. Leväkukintojen määrä näkyy orgaanisen aineen kasvuna sedimentissä (Jokinen et al. 2015). Orgaanista ainesta myös säilyy sedimenteissä jopa kymmeniä tuhansia vuosia, mihin esimerkiksi radiohiiliajoitus perustuu (Walker 2005).

Tutkimuksen sedimenttianalyyseissä arvot vaihtelevat hyvin vähän, etenkin pintasedimenteissä. Voidaan todeta kerrostumisympäristöjen pysyneen tutkimusaikavälillä hyvin samanlaisina. LL7 syvemmissä osanäytteissä (16–12 cm) tapahtuvat pitoisuuden muutokset on ajoitettu 1900 vuosisadan alkupuolelle. Orgaanisen aineen pitoisuus LL7 sarjassa on noin 14 % 12–10 cm:n syvyyksillä, jonka jälkeen pitoisuus laskee 10–5 cm:n välillä, ollen noin 11 %. Raekokotutkimuksista D50 arvossa huomataan tässä samalla välillä tapahtuva raekoon kasvu (kuva 18). Näiden molempien pohjalta voitaisiin arvioida muutosta mineraaliaineen kulkeutumisessa ja kerrostumisessa. Tämän aineiston pohjalta on hankala tehdä syvempiä tulkintoja. Tvärminnen näytesarjassa pitoisuudet pysyvät koko sarjan ajalta tasaisesti lähellä 14 %. Pitoisuus nousee kummassakin näytteessä 5–6 cm:n kerroksista pintaa kohti edetessä, ollen 16–19 %. Tämä nouseva trendi on seurausta pintakerrosten orgaanisen aineen nopeammasta hajoamisesta.

6.3 Magneettisen susceptibiliteetin muutokset

Magneettinen susceptibiliteetti kuvaa aineen kykyä magnetoitua. Vesi on diamagneettinen, eli korkeampi vesipitoisuus johtaa matalampaan magneettiseen susceptibiliteettiin, kun taas mineraaliaines nostaa sitä (Dearing 1994).

Magneettisen susceptibiliteetin lasku pintaa kohden molemmissa näytesarjoissa johtuu pintasedimentin korkeammasta orgaanispitoisuudesta (Haltia-Hovi et al. 2007). LL7 sarjan korkeammat susceptibiliteetti-arvot syvemmissä päässä sekä aivan pintakerroksissa viittaavat mineraalipitoisempaan kerrokseen, jota pinnan osalta tukee vähentynyt orgaanisen aineksen pitoisuus ja raekoon kasvu (Kuva 14 ja 16).

Tvärminnen magneettisen susceptibiliteetin havaitaan olevan hyvin tasainen koko näytesarjassa. Korkeimmat arvot ovat näytesarjan syvimmissä osanäytteissä. Korkeammasta magneettisen susceptibiliteetin arvosta voidaan tulkita syvemmillä olevan enemmän mineraaliainesta. Syvemmältä pintaa kohti edetessä magneettisen susceptibiliteetin arvot pysyvät tasaisena, jonka voidaan tulkita heijastavan kerrostumisolosuhteiden tasaisuutta suuressa mittakaavassa.

6.4 Muovit

6.4.1 Virhelähteet

Mikromuovikappaleiden koko- ja muototulokset eivät ole täysin tarkkoja, sillä jos useampi yksittäinen kappale on liimautunut toisiinsa, ne tulevat analysoiduksi yhtenä kappaleena.

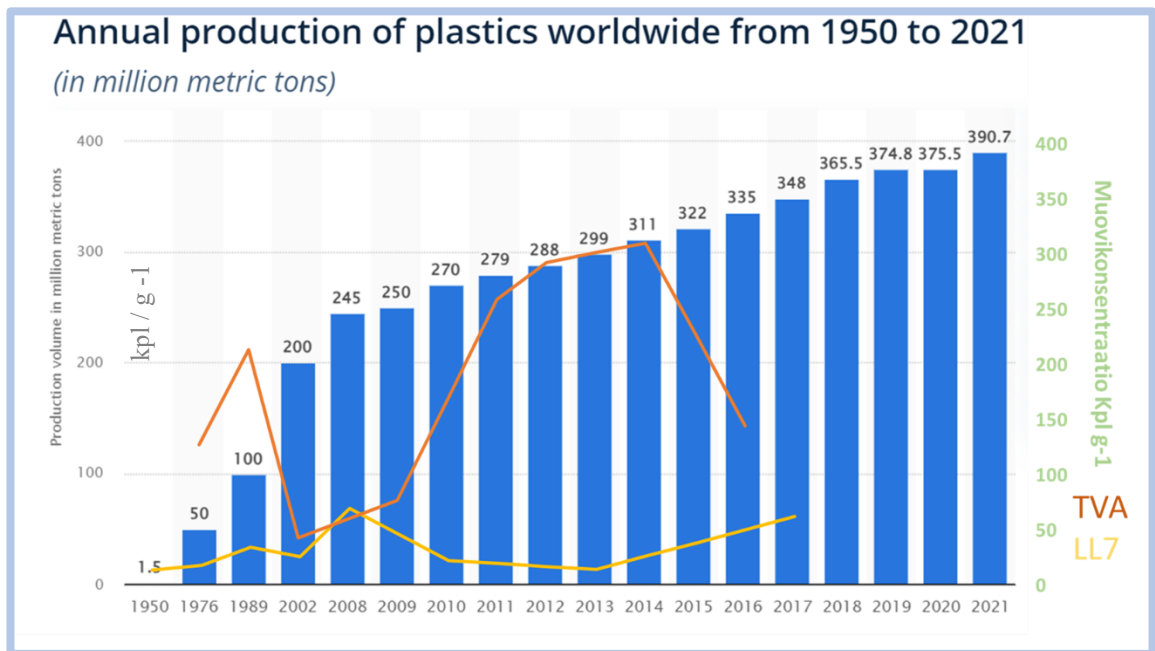
Standardinäytteet ovat suuntaa antavia. Niihin laitettut muovikappaleet olivat puhdasta, uutta muovia. Autenttisessa sedimenttinäytteessä muovit voivat käyttäytyä eri tavalla. Uudet, puhtaat muovikappaleet, varsinkin HDPE kappaleet olivat hyvin hydrofobisia. Alkukäsittelyvaiheissa vaikutti siltä, että HDPE kappaleet eivät edes kastuneet näytteessä. Erityisesti tästä syystä koen näillä itse tehdyillä näytteillä suoritettujen menetelmien harjoittelun erittäin hyödylliseksi. Niiden aikana pystyi näkemään selvästi sen, miten eri tavoilla mikromuovikappale voidaan käyttäytyä. Standardeihin asetettujen mikromuovikappaleiden olivat verraten isoja itse tutkimusnäytteissä olleisiin muoveihin verrattuna.

Kontaminaatio tutkimuksissa nollanäytteistä löytyi PP-, PE-, ja PET-muoveja. Näitä kaikkia muovilaatuja löytyi tutkimuksen sedimenttinäytteistä. Kontaminaatio ja sen vaikutus tuloksiin on hyvin pientä. Voidaan odottaa, ettei kontaminaatio vaikuta merkittävästi tuloksista tehtyihin päätelmiin.

6.4.2 Globaali muovi

Mikromuovin konsentraatioissa on havaittavissa vuodesta 1976 vuoteen 1989 mennessä kummassakin näytesarjassa voimakas kasvu, joka seuraa muovintuotannon kasvun kanssa (Kuva 21). Seuraava voimakas muovintuotannossa tapahtunut kasvu vuodesta 1989 vuoteen 2002 mennessä ei heijastu yksiselitteisesti Tvärminnen tutkimusnäytteissä, vaan muovikappaleiden määrässä tapahtuu lasku, jolloin kehitys on päinvastainen globaalin muovituotannon määrän kanssa. Tvärminnen näytesarjanvuodesta 2002 vuoteen 2014 asti nouseva mikromuovikappaleiden konsentraatio seurailee globaalin tuotannon kehitystä. LL7 näytesarjan kohdalla vuonna 2008 havaitaan samanlainen trendin kohoama kuin globaalissa muovintuotannossakin. Tämän jälkeen LL7 näytesarjan mikromuovikonsentraatio laskee vuoteen 2013 asti päinvastoin kasvavien tuotantomäärien kanssa. Samanaikaisuuden vuoksi on mahdollista, että konsentraatioiden lasku 2010-luvun loppupuolella liittyy Pietarin jätevedenpuhdistamoiden avaamiseen ja tehostamiseen (John Nurmisen Säätö, 2023). Viimeisten tutkimusvuosien kohoavat

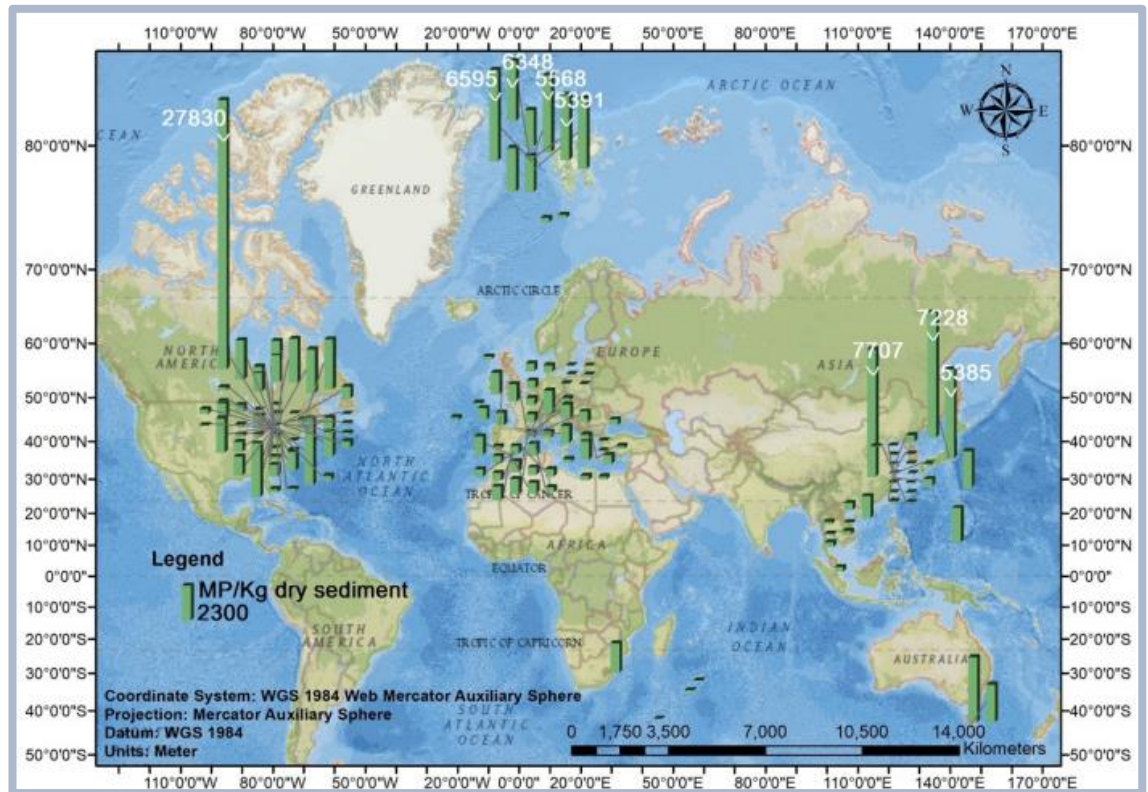
mikromuovikonsentraatiot LL7 kohdalla heijastelevat jälleen globaalia tuotantoa, mutta nouseva muovikonsentraatio voi liittyä myös tiivistymättömään vesipitoiseen pintasedimenttiin, jonka kuivapaino jää alhaiseksi. Toisin on Tvärminnen näytesarjan osanäytteiden kanssa, joissa vuodesta 2014 on vuoteen 2016 tullessa laskeva konsentraatio. Tämä voi viitata muovin suhteen puhtaampaan lähdemateriaaliin, esimerkiksi uudelleenkerrostuvaan ainekseen. Myös pinnassa hienoneva raekoko voi viitata suurempaan uudelleenkerrostuvan materiaalin osuuteen. Tällöin muovikappaleiden määrä on laimentunut suhteessa kuivapainoon. On syytä huomioida myös, että vertailua tehdään maailmanlaajuiseen muovituotantoon. Tuotannon määrää enemmän voi vaikuttaa paikallinen muovimateriaalien käyttö sekä jätteenkäsittely, ja onko tuotannossa kesto- vai kertamuoveja (Geyer et al. 2017).



Kuva 21. Pohjalla pylväsdiagrammi globaalista muovintuotannosta (miljoonaa tonnia) 1950–2021 (Statista 2023). Sen päällä on punertavalla viivalla Tvärminnen ja kellertävällä viivalla LL7 muovin määrä suhteessa painoon (kpl g⁻¹) samana ajankohtana.

Kalifornian Santa Barbaran altaalta tehdyssä tutkimuksessa osoitettiin muovimäärien vaihtelu yksittäisten osanäytteiden (2,2 vuotta) välillä ja niiden trendin havaittiin korreloivan suuremmissa mittakaavassa maailman muovintuotannon kanssa (Brandon et al. 2019). Uddin et al. (2021) tutkimuksessa (Kuva 22) havaittiin suurta vaihtelua

mikromuovien konsentraatioissa eri puolilla maailmaa. Tutkimus osoittaa merivirtojen merkityksen mikromuovien kulkeutumisessa, esimerkiksi Arktiselle alueelle.



Kuva 22. Mikromuovikonsentraatioiden vaihtelu pintasedimenteissä, arvot ovat mikromuovikappaleita/kg kuivaa sedimenttiä kohden (Uddin et al. 2021).

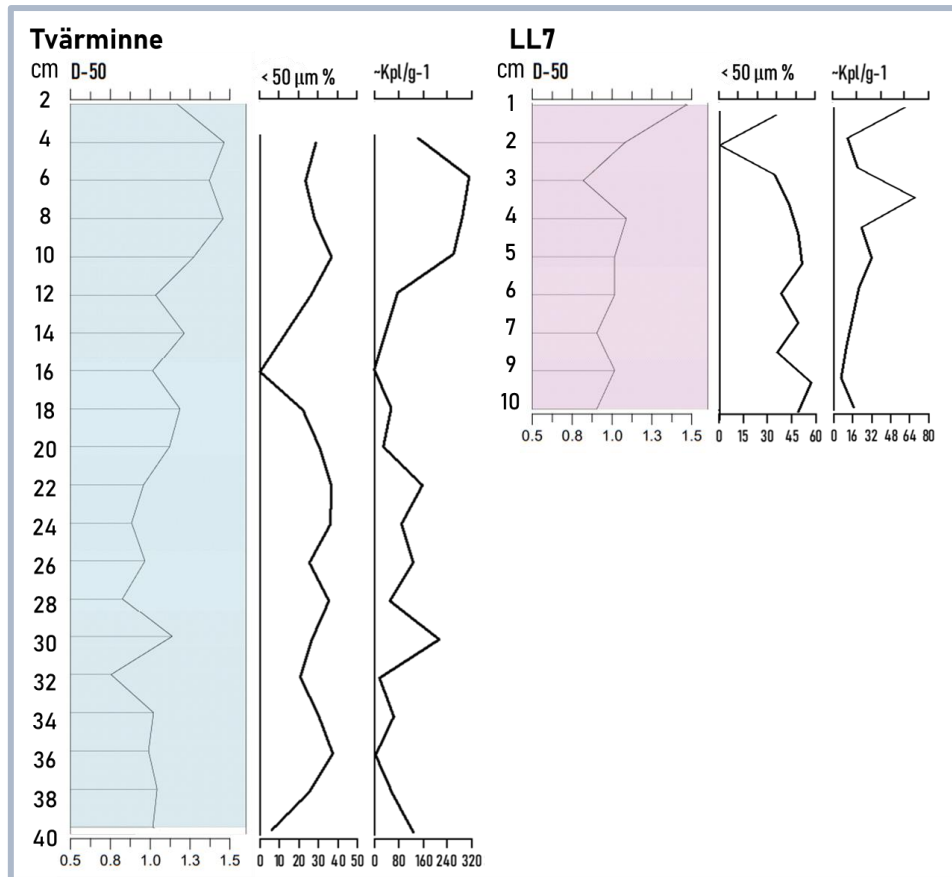
Selkärangattomien pohjaeliöiden aiheuttaman bioturbaation on havaittu tutkimuksissa kuljettavan mikromuovikappaleita vertikaalisesti alaspäin pehmeissä sedimenttikerroksissa (Näkki et al. 2017). Ilmiö saattaa selittää myös tämän tutkimuksen LL7 havaintoja, jossa 1940-luvulle ajoitetussa syvimmässä (11 cm) osanäytteestä löytyy merkittävä määrä mikromuovikappaleita (kuva 11 ja 13). Ilmiö on todettu aiemmin usesita eri sedimenttiaikasarjoista, mutta sitä ei ole toistaiseksi täysin pystytty selittämään (Dimante-Deimantovica et al. 2023). Toinen mahdollisuus on tutkimuksen aikainen kontaminaatio, joskin havaittu määrä on huomattavasti kontrollinäytteiden määrää suurempi ja näytteessä oli myös muovilaatuja, joita kontrollinäytteissä ei ollut. On ehdotettu, että muovijäte toimisi antroposeenikauden geologisena indikaattorina (Zalasiewicz et al. 2016). Horisontaalisesti alaspäin sedimentissä kulkeva mikromuovi kuitenkin hankaloittaa indikaattorina toimimista (Dimante-Deimantovica et al. 2023).

6.4.3 Muovi sedimentissä

Muovikonsentraatioon sedimentissä vaikuttaa alueellinen kerrostumisnopeus. On havaittu, että mikromuovien konsentraatio voi muuttua kerrostumisnopeuden mukana (Saarni et al. 2023). Konsentraatioon vaikuttaa sedimentin tarkemmat ominaisuudet, kuten mineraali- ja orgaanisen aineksen määrä, sekä vesipitoisuus. Lähdealueen sedimenttiaineksen koostumuksella on suuri merkitys. Esimerkiksi valuma-alueelta huuhtoutuva tai litoraalialueilta resuspensioon siirtynyt muoviton mineraaliaines laskee kerrostuessaan sedimentin muovikonsentraatiota. Toisaalta runsaasti orgaanista-ainesta sisältävä vesipitoinen ja ajan kuluessa hajoava sedimentti voi laskea muovikonsentraatiota sedimentin tilavuuspainon kasvaessa ajan myötä.

Erilaisten muovimateriaalien määrä on lähes sama kummallakin tutkimusalueella. Ainoat erot ovat PA- ja PET-muovilaatujen kohdalla. PA-muovia löytyi ainoastaan Tvärminnestä ja PET-muovia ainoastaan LL7:ltä. Voidaan siis arvioida päästölähteiden olevan samoja. PE-muovit ovat Tvärminnessä dominoiva, yli puolet (52 %), kun taas LL7:ssä PE:tä oli 25 %. PP-muovit ovat LL7 dominoiva, noin kolmannes (32 %) ja Tvärminnessä niitä oli 41 %. Suuremman tiheyden ($> 1 \text{ g cm}^{-3}$) muovimateriaaleja LL7:ssä ovat PMMA (30 %) ja PET (6 %), Tvärminnessä PMMA (4 %). PS-muoveja on LL7 enemmän kuin Tvärminnessä. Keveiden valtamuovien dominointi rannikolla voi viitata muovien lähdealueen läheisyyteen sekä toisaalta rannikkoalueen rehevien pintavesien mahdollistamaan tehokkaaseen biofilmin syntymiseen muovien pinnalle, mikä nopeuttaa muovien vajoamista (Rummel et al. 2017). Raskaampien ja harvinaisempien muovien konsentraatiot avomerellä ovat rannikkoa korkeammat, mikä saattaa johtua siitä, että rannikolla on määrällisesti huomattavasti enemmän PE- ja PP-muoveja, jolloin PET- ja PMMA-muovien osuus pienenee suhteessa muihin.

Keskiarvotuloksia tarkastellessa on kokojakaumassa hienoista eroa (Taulukko 3 ja 4). Tvärminnessä suhdeluku pienten ja isojen mikromuovihiukkasten välillä on noin 1:3. LL7 sama suhdeluku on noin 2:3. LL7 on siis keskiarvotuloksissa pienemmän kokoluokan kappaleita yhden kolmanneksen verran enemmän kuin Tvärminnessä. Kuitu ja fragmentti prosentit ovat kummassakin näytesarjassa samat: kuituja 3 % ja kappaleita 97 %. Näytesarjoja tarkasteltaessa kuitenkin nähdään näiden jakautuneen eri kerroksissa hyvin eri tavalla. Raekokotuloksien D-50 arvoa ja muovien keskiarvokokojakaumaa vertaillen havaitaan yhteneväisyyksiä eri tulosten välillä (Kuva 23). Tvärminnen D-50 arvon käyrä ja muovikonsentraatio käyrä ovat hyvinkin samankaltaiset. LL7 tuloksissa on yhteneväistä aivan pintaan edetessä voimakas nousu kaikissa muuttujissa.



Kuva 23. Y-akselilla näytesyvyys cm. Raekoon D-50 arvot, muovin kokojakaumat $< 50 \mu\text{m}$ % ja muovikonsentraatiot.

6.5 Tutkimusalueen vaikutukset

Edeltävässä kappaleessa todettiin näytesarjojen muovilaatujen yhteneväisyyksien pohjalta, että niin rannikolla kuin avomerellä päästölähteet ovat samoja. Suurimpana erona on vilkas laivaliikenne keskellä Suomenlahtea, johon liittyy mm. veteen laskettu harmaaavesi (Vaneckhaute ja Fazli 2020). Muovien alkuperä on ihmisen eri toiminta riippuen ympäristöstä: liikenne (autojen renkaat, tiemaali), jäte- ja hulevedet sekä lumien läjittäminen, maatalous (juuri- ja kasvatus kankaat) ja laivaliikenne (Setälä et al. 2017b).

Muovikonsentraation kasvu suhteessa karkeampaan sedimentaatioon (kuva 20) voisi tukea perinteistä sedimentaation mallia etäisyyteensuhteen. Kauempana avomerellä on matalammat muovikonsentraatiot ja pienempi raekoko kuin rannikolla sedimentti- ja päästölähteiden tuntumassa.

7. Johtopäätökset

Tulosten perusteella nähdään suuret mikromuovimäärät ympäristössä niin rannikolla kuin ulkomerellä. Muovisaasteen hillitsemiseksi tulisi tehdä ratkaisuja kaikilla yhteiskunnan osa-alueilla. Maalta kulkeutuvan muovisaasteen tie vesistöön voi olla yksinkertainen ja suora. Esimerkiksi lumienkasausalueet sijaitsevat lähellä vesistöjä, sulamisvesien helpon ohjauksen vuoksi. Yleisimmin kaduille päätyvä roska on pakkausmuovia eli PE- ja PP-muoveja. Nämä ovat myös konsentraatioiltaan suurimmat muovilaadut molempien näytepisteiden sedimenteissä.

Maanviljelyssä on niin ammatti- kuin yksityiskäyttöön suunniteltu tarkoituksella muovituotteita, jotka sijoitetaan suoraan maaperään, esimerkiksi juuriestematto ja mansikkakangas. Useimmat maanviljelyn muovituotteista on valmistettu 100 % PP-muovista voimakkailla kestävyysominaisuuksilla. Jätevedenpuhdistamolta syntyvän lietteen hyödyntäminen maataloudessa sijoittaa lietteessä olevat jätteet pelloille.

1.7.2022 astui voimaan päivitetty jätelaki, joka tiukentui edelliseen nähden. Kuitenkin ihmisten asenteissa on paljon korjaamista. Suomessa on edelleen sosiaalisesti hyväksyttävää heittää purukumi tai tupakantumppi maahan, vaikka rikoslain mukaan jo vähäisestä jätelain roskaamiskiellon rikkomisesta voidaan määrätä 100 euron suuruinen rikesakko (Finlex 2023).

Lisääntyneen tutkimuksen ja siitä saadun tiedon ansiosta herää jatkuvasti uusia kysymyksiä ja lisää tutkittavia aiheita. Tutkimusvaiheiden ja menetelmien kehittyminen on jatkuva prosessi kohti laadukkaampaa työtä, jota seuraa laadukkaampi lopputulos. Tutkimuksen tulee olla monialaista, eri tieteitä yhdistävää. Yhteistyö eri ammattilaisten ja ammattikuntien välillä on tärkeää ja tulisi edelleen kehittää. Tulosten hyödyntäminen ja niiden jakaminen takaa mahdollisuuden kehitykselle ja ratkaisuille.

Kiitokset

Haluan kiittää ohjaajaani Saija Saarnia Turun yliopistolta sekä ohjaajiani Outi Setälää, Maiju Lehtiniemeä ja Sanna Suikkasta Suomen ympäristökeskuksesta, Kuopiossa FTIR:n ja Simplen kanssa minua auttaneita Emilia Uurasjärveä ja Tuomo Soinista. Lisäksi haluan kiittää entsyymikäsittelyssä tukenutta Arto Hiltusta.

Kiitos Turun yliopistolle Geologian ja maantieteen osastolle, sekä Geotalon henkilökunnalle.

Kiitos Apurahasta Maa- ja Vesitekniikan tuelle.

Lähteet

Agilent (2023)

<https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/ftir-spectroscopy> Haettu 13.9.2023

Alenius, P., Myrberg, K., Roiha, P., Lips, U., Tuomi, L., Petterson, H., Raateoja, M. (2016) Gulf of Finland Physics. Teoksessa Raateoja M. ja Setälä O. (toim.) The Gulf of Finland Assessment. Reports of the Finnish Environment Institute 27

Andrady, A. L. (2011) Microplastics in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, s. 1596–1605. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030

Arthur, C., Baker, J. E. and Bamford, H. A. (2009) Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA. Edited by N. O. S. United States Office of Response and Restoration. <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/2509>.

Bergmann, M., Wirzberger, V., Krumpfen, T., Lorenz, C., Primpke, S., Tekman, M. B., Gerds, G. (2017) High Quantities of Microplastic in Arctic Deep-Sea Sediments from the Hausgarten Observatory, *Environmental Science & Technology*, s. 11000–11010. doi: 10.1021/acs.est.7b03331

Brandon, J. A., Jones, W. and Ohman, M. D. (2019) Multidecadal increase in plastic particles in coastal ocean sediments, *Science Advances*, 5(9), s. 1–7. doi: 10.1126/sciadv.aax0587

Chubarenko, B., Chechko, V., Kilesa, A., Krek, E., Topchaya, V. (2019) Hydrological and sedimentation conditions in a non-tidal lagoon during ice coverage – The example of Vistula Lagoon in the Baltic Sea Estuarine, *Coastal and Shelf Science* Volume 216, 5. s. 38-53. doi: 10.1016/j.ecss.2017.12.018

Dearing, J. (1994). Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 System ISBN 0 9523409 0 9

Dimante-Deimantovica, I., Saarni, S., Barone, M., Buhhalko, N., Stivrins, N., Suhareva, N., Tylmann, W., Vianello, A., Vollertsen, J. (2023), Downward migrating

microplastics in lake sediments is a tricky indicator for the onset of the Anthropocene *Research Square*. doi: 10.21203/rs.3.rs-2535907/v1

European Commission, 2010. Marine Litter: time to clean up our act http://ec.europa.eu/environment/marine/pdf/flyer_marine_litter.pdf. haettu: 14.4.2021.

Enders, K., Kappler, A., Biniash, O., Feldens, P., Stollberg, N., Lange, X., Fischer, D., Eichhorn, K.-J., Pollehne, F., Oberbeckmann, S., Labrenz, M., (2019). Tracing microplastics in aquatic environments based on sediment analogies. *Sci. Rep.* 9, 1e15. doi: 10.1038/s41598-019-50508-2.

Finlex (2023) <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110646> haettu: 13.10.2023

Fjäder, P., Korkalainen, M., Kauppi, S., Lehtiniemi, M., Salminen, J., Selonen, S., Setälä, O., Sillanpää, M., Sorvari, J., Suikkanen, S., Talvitie, J., Turunen, T., Virkkunen, H., Ala-Ketola, U. (2022) Muovien haitalliset ympäristö- ja terveysvaikutukset. *Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17*.

GESAMP, (2016). Sources, fate, and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment. In: Kershaw, P.J., Rochman, C.M. (Eds.), IMO/FAO/UNESCOIOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Rep. Stud, vol. 93. GESAMP No., s. 220

Geyer, R., Jamebeck, J. R., Law, K. L. (2017) Production, use and faith of all plastic ever made, *Science advance*. 3(7) doi: 10.1126/sciadv.1700782

Geyer, R. (2020) 'Chapter 2 - Production, use, and fate of synthetic polymers. Plastic waste and recycling, *Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions* s. 13–32. doi: 10.1016/B978-0-12-817880-5.00002-5

Gälman, V., Rydberg, J., Sjöstedt de-Luna, S., Bindler, R., Renberg, I. (2008) Carbon and nitrogen loss rates during aging of lake sediment: Changes over 27 years studied in varved lake sediment *Limnology and Oceanography* 53(3) s. 1076–1082. doi: 10.4319/lo.2008.53.3.1076

Haltia-Hovi, E., Saarinen, T., Kukkonen, M. (2007) A 2000-year record of solar forcing on varved lake sediment in eastern Finland *Quaternary Science Reviews* 26(5-6) s. 678–689. doi: 10.1016/j.quascirev.2006.11.005

- Hamano, Y., (1980) An experiment on the post-depositional remanent magnetization in artificial and natural sediments *Earth and Planetary Science Letters* 51(1) 221–232. doi: 10.1016/0012-821(80)90270-8
- Heiri, O., Lotter, A. and Lemcke, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments *Journal of Paleolimnology*, 25, s. 101–110.
- Ilmatieteen laitos (2023) <https://www.ilmatieteenlaitos.fi/jaatilastot> haettu 12.10.2023
- John Nurmisen Säätiö (2023) <https://johnnurmisenfaatiao.fi/mita-temme/hankkeet/pietarin-jatevedenpuhdistamot/> haettu 11.12.2023
- Jokinen, S., Virtasalo, J., Kotilainen, A., Saarinen, T., (2015) Varve microfabric record of seasonal sedimentation and bottom flow-modulated mud deposition in the coastal northern Baltic Sea. *Marine Geology*, 366, s 79–96. doi: 10.1016/j.margeo.2015.05.003
- Korhonen, K.-H., Gardemeister, R. & Tammirinne, M. (1974). Geotekninen maaluokitus. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Espoo. Geotekniikan laboratorio, Tiedonanto 14. 20 s
- Kowalski, N., Reichardt, A. M., Waniek, J. J. (2016) Sinking rates of microplastics and potential implications of their alteration by physical, biological, and chemical factors *Marine Pollution Bulletin* 109(1) doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.064
- Kremp, A., Hinners, J., Klais, R., Leppänen, A-P., Kallio, A. (2018) Patterns of vertical cyst distribution and survival in 100-year-old sediment archives of three spring dinoflagellate species from the Northern Baltic Sea *European Journal of Phycology*, 53:2, s. 135-145 doi:10.1080/09670262.2017.1386330
- Lambert, S., Wagner, M. (2018) Freshwater Microplastics, *Freshwater Microplastics The Handbook of Environmental Chemistry*, s. 1–23. doi: 10.1007/978-3-319-61615-5.
- Lehtiniemi, M., Hartikainen, S., Näkki, P., Engström-Öst, J., Koistinen, A., Setälä, O. (2020) Size matters more than shape: Ingestion of primary and secondary

microplastics by small predators *Food Webs*, 17. doi: 10.1016/j.fooweb.2018.e00097

Luonnonsuojeluliitto (2023) Luonnon suojeluliitto ja asen paikallistoimijat vaativat lumen mereen kaatamisen lopettamista Helsingissä Tiedotteet 9.1.2023

Löder, M. G. J., Imhof, H. K., Ladehoff, M., Löschel, L. A., Lorenz, C., Mintenig, S., Piehl, S., Primpke, S., Schrank, I., Laforsch, C. and Gerdts, G. (2017) Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples his: *Environmental Science Technology* 2017, 51, 14283–14292. doi: 10.1021/acs.est.7b03055

Muoviteollisuus Ry (2021) – <https://www.plastics.fi/fin/ajankohtaista/?2021-12-Viimeisia-vilkaisuja-vilkkaaseen-muovivuoteen-2021&nid=542> Haettu: 11.9.2023

Muoviteollisuus Ry (2023) – https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit-muovien_luokitus/ Haettu: 11.9.2023

Myrberg, K. Kuosa, H. Leppäranta, M. (2006) Itämeren fysiikka, tila ja tulevaisuus *Helsingin yliopisto Palmenia* 1795-8598;17. s. 202 doi: 10.31885/2018.00022

Näkki, P., Setälä, O. and Lehtiniemi, M. (2017) Bioturbation transports secondary microplastics to deeper layers in soft marine sediments of the northern Baltic Sea *Marine Pollution Bulletin*, 119(1). s. 255–261. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.065

Pastorino, P., Prearo, M., Pizzul, E., Elia, A. C., Renzi, M., Ginebreda, A., Barcelo, D. (2022) High-mountain lakes as indicators of microplastic pollution: current and future perspectives *Water Emerging Contaminants and Nanoplastics*, doi: 10.20517/wecn.2022.01

Plastics Europe (2023) *History of plastic* <https://plasticseurope.org/plastics-explained/history-of-plastics/> Haettu: 11.9.2023

Plastics Europe (2022) *Plastics – the Facts 2022*

Primpke, S., Cross, R.K. Mintenig, S.M., Simon, M., Vianello, A., Gerdts, 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) s. 1127–1138. doi: 10.1177/0003702820917760

Rasmus, K., Kiirikki, M., Lindfors, A. (2015) Long-term field measurements of turbidity and current speed in the Gulf of Finland leading to an estimate of natural resuspension of bottom sediment *Boreal Environment Research* 20. s. 735–747. ISSN 1797-2469

Saarni, S., Soininen, T., Uurasjarvi, E., Hartikainen, S., Meronen, S., Saarinen, T., Koistinen, A., (2023) Seasonal variation observed in microplastic deposition rates in boreal lake sediments *Journal of Soils and Sediments*. s. 1960–1970 doi:10.1007/s11368-023-03465-3

Salmela, J., Saarni, S., Blåfield, L., Katainen, M., Kasvi, E., Alho, P. (2022) Comparison of cold season sedimentation dynamics in the non-tidal estuary of the Northern Baltic Sea. *Marine Geology* 443(106701). doi: 10.1016/j.margeo.2021.106701

Setälä, O., Fjäder, P., Hakala, O., Kautto, P., Lehtiniemi, M., Raitanen, E., Sillanpää, M., Talvitie, J. ja Äystö, L. (2017a) Mikromuovit riski ympäristölle. Haittojen ehkäisy tarjoaa uusia liiketoimintamahdollisuuksia, Näkökulmia ympäristöpolitiikkaan, SYKE Policy brief

Setälä, O., Gustafsson, J., Haaksi, H. ja Lehtiniemi, M. (2017b), Roskapostia – kansalaisen tietokirja meren roskaantumisesta, s. 68

Suomen Ympäristökeskus (2023) Saantitapa:

https://www.syke.fi/download/Suolapitoisuus_Gotlannin_syvanteelta_Suomenlahdelle_20142015/0da30f9c-2f03-4176-9058-5b9c6300c7e7/111270 Haettu 11.9.2023

Statista (2023)

<https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> haettu 13.10.2023

Talvitie, J., Mikola, A., Setälä, O., Heinonen, M., Koistinen, A. (2017). How Well is Microlitter Purified from Wastewater? – A Detailed Study on the Stepwise Removal of Microlitter in a Tertiary Level Wastewater Treatment Plant *Water Research* 109, s. 164–172. doi: 10.1016/j.watres.2016.11.046

- Thompson, R. C., Moore, C., vom Saal, F. and Swan, S. (2009) Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*. The Royal Society, 364(1526), s. 2153–2166. doi: 10.1098/rstb.2009.0053.
- Tilastokeskus (2019). Suomen virallinen tilasto (SVT): Jätetilasto [verkkajulkaisu]. ISSN=1798-3339. 2019, Liitetaulukko 2. Jätteiden käsittely 2019, 1 000 tonnia. Helsinki: Tilastokeskus [viitattu: 14.3.2023]. - Saantitapa: http://www.stat.fi/til/jate/2019/jate_2019_2021-06-16_tau_002_fi.html
- Roschier, S., Mikkola, J., Värre, U., Saario, M., Gaia Consulting Oy. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja (2020) *Muovijätteen kemialliset hyödyntämiskäytännöt ja -markkinat kiertotaloudessa*, ISBN 978-952-327 476-1
- Rummel, C. D., Jahnke, A., Gorokhova, E., Kühnel, D., Schmitt-Jansen, M. (2017) Impacts of biofilm formation on the fate and potential effects of microplastic in the aquatic environment *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 4 s. 258–267, doi:10.1021/acs.estlett.7b00164
- Uddin, S., Fowler, S. W., Faiz Uddin, M., Behbehani, M., Naji, A. (2021) A review of microplastic distribution in sediment profiles. *Marine Pollution Bulletin*, 163(111973). doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.111973
- Uurasjärvi, E., Sainio, E., Setälä, O., Lehtiniemi, M., Koistinen, A. (2021a) Validation of an imaging FTIR spectroscopic method for analyzing microplastics ingestion by Finnish lake fish (*Perca fluviatilis* and *Coregonus albula*) *Environmental Pollution*, 288(117780). doi: 10.1016/j.envpol.2021.117780
- Uurasjärvi, E., Pääkkönen, M., Setälä, O., Koistinen, A., Lehtiniemi, M. (2021b) Microplastics accumulate to thin layers in the stratified Baltic Sea *Environmental Pollution*, s. 268 A. doi: 10.1016/j.envpol.2020.115700
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments *Environmental Pollution* 182. s. 495–499. doi: 10.1016/j.envpol.2013.08.013wa

- Vaneckhaute, C. ja Fazli, A. (2020) Management of ship-generated food waste and sewage on the Baltic Sea: A review, *Waste Management*, Volume 102, s. 12-20. doi: 10.1016/j.wasman.2019.10.030
- Walker, M., (2005) Quaternary Dating Methods Department of Archaeology and Anthropology, University of Wales, Lampeter, UK.
- Wang, J., Wang, M., Ru, S., Liu, X., (2019) High levels of microplastic pollution in the sediments and benthic organisms of the South Yellow Sea, China *Science of The Total Environment* 651(2) s. 1661–1669. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.007
- Wood, S. M., Kremp, A., Savela, H., Akter, S., Varti, V-P., Saarni, S., Suikkanen, S. (2021) Cyanobacterial Akinete Distribution, Viability, and Cyanotoxin Records in Sediment Archives From the Northern Baltic Sea *Front. Microbiol* doi:10.3389/fmicb.2021.681881
- Zalasiewicz, J., Waters, C.N., Ivar do Sul, J., Corcoran, P.L., Barnosky, A. D., Cearreta, A., Edgeworth, M., Gałuszka, A., Jeandel, C., Leinfelder, R., McNeill, J.R., Steffen, W., Summerhayes, C., Wapre, M., Williams, M., Wolfe, A.P., Yonan, Y. (2016), The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* 13 s. 4–17. doi: 10.1016/j.ancene.2016.01.002
- Zettler, E. R., Mincer, T. J., Amaral-Zettler, L. A. (2013) Life in the “plastisphere”: microbial communities on plastic marine debris *Environ. Sci. Technol.*, 47 s. 7137–7146, doi:10.1021/es401288x

Liitteet

Liitteisiin ei ole lisätty muovianalyysien numeerista dataa siitä tulevan julkaisun takia. Data tulee myöhemmin löytymään datapankista.

Liite 1.

Tvärminne LOI

Tvärminne	Osanäytteen paino, p-kuivattu	Hehkutuksessa poistunut massa	LOI %
T1	0.701	0.131	18.688
T2	1.001	0.165	16.484
T3	1.002	0.152	15.170
T4	1.003	0.153	15.254
T5	1.005	0.152	15.124
T6	1.002	0.138	13.772
T7	1.003	0.151	15.055
T8	1.002	0.144	14.371
T9	1.003	0.133	13.260
T10	1.001	0.14	13.986
T11	1.001	0.134	13.387
T12	1.002	0.147	14.671
T13	1.004	0.142	14.143
T14	1.003	0.141	14.058
T15	1.001	0.138	13.786
T16	1.01	0.14	13.861
T17	1.004	0.131	13.048
T18	1.002	0.14	13.972
T19	1.005	0.135	13.433
T20	1.005	0.138	13.731

Liite 2.**LL7 LOI**

LL7	Osanäytteen paino, p- kuivattu	Hehkutuksessa poistunut massa	LOI %
L1	0.6	0.098	16.333
L2	1.001	0.141	14.086
L3	1.001	0.147	14.685
L4	0.701	0.087	12.411
L5	1.002	0.108	10.778
L6	1.001	0.109	10.889
L7	1.002	0.107	10.679
L8	1.001	0.11	10.989
L9	1.002	0.116	11.577
L10	1.002	0.133	13.273
L11	1.001	0.128	12.787
L12	1.001	0.116	11.588
L13	1.002	0.064	6.387
L14	1.002	0.054	5.389
L15	1.002	0.078	7.784
L16	1.002	0.083	8.283

Liite 3.

Tvärminne magneettinen susceptibiliteetti-data.

Tva	Ilma	Susceptibiliteetti + ilma	Korjattu susceptibiliteetti
2	-2.1	-1.7	0.35
4	-2	-0.1	1.85
6	-1.9	-0.4	1.5
8	-1.9	-0.4	1.45
10	-1.8	-0.3	1.45
12	-1.7	-0.6	1
14	-1.5	0.4	1.9
16	-1.5	-1.3	0.75
18	-2.6	-0.8	1.7
20	-2.4	-1.3	1.05
22	-2.3	-0.9	1.4
24	-2.3	-1	1.2
26	-2.1	-0.4	1.6
28	-1.9	-0.9	1
30	-1.9	-0.4	1.45
32	-1.8	0	1.9
34	-2	0.3	2.25
36	-1.9	0.2	2.15
38	-2	0.6	2.5
40	-1.8	1.2	2.9
	-1.6		

Liite 4.**LL7 magneettinen susceptibiliteetti-data.**

LL7	Ilma	Susceptibiliteetti + ilma	Korjattu susceptibiliteetti
1	-2.30	-2.30	0.15
2	-2.60	0.00	2.55
3	-2.50	-0.70	1.70
4	-2.30	-1.30	1.05
5	-2.40	-0.50	1.75
6	-2.10	0.10	2.20
7	-2.10	-0.10	2.10
8	-2.30	-0.50	1.85
9	-2.40	-0.10	2.30
10	-2.40	-1.30	1.60
11	-3.40	-1.50	1.80
12	-3.20	-1.70	1.35
13	-2.90	0.70	3.30
14	-2.30	2.30	4.75
15	-2.60	2.50	5.00
16	-2.40	0.70	2.95
	-2.10		

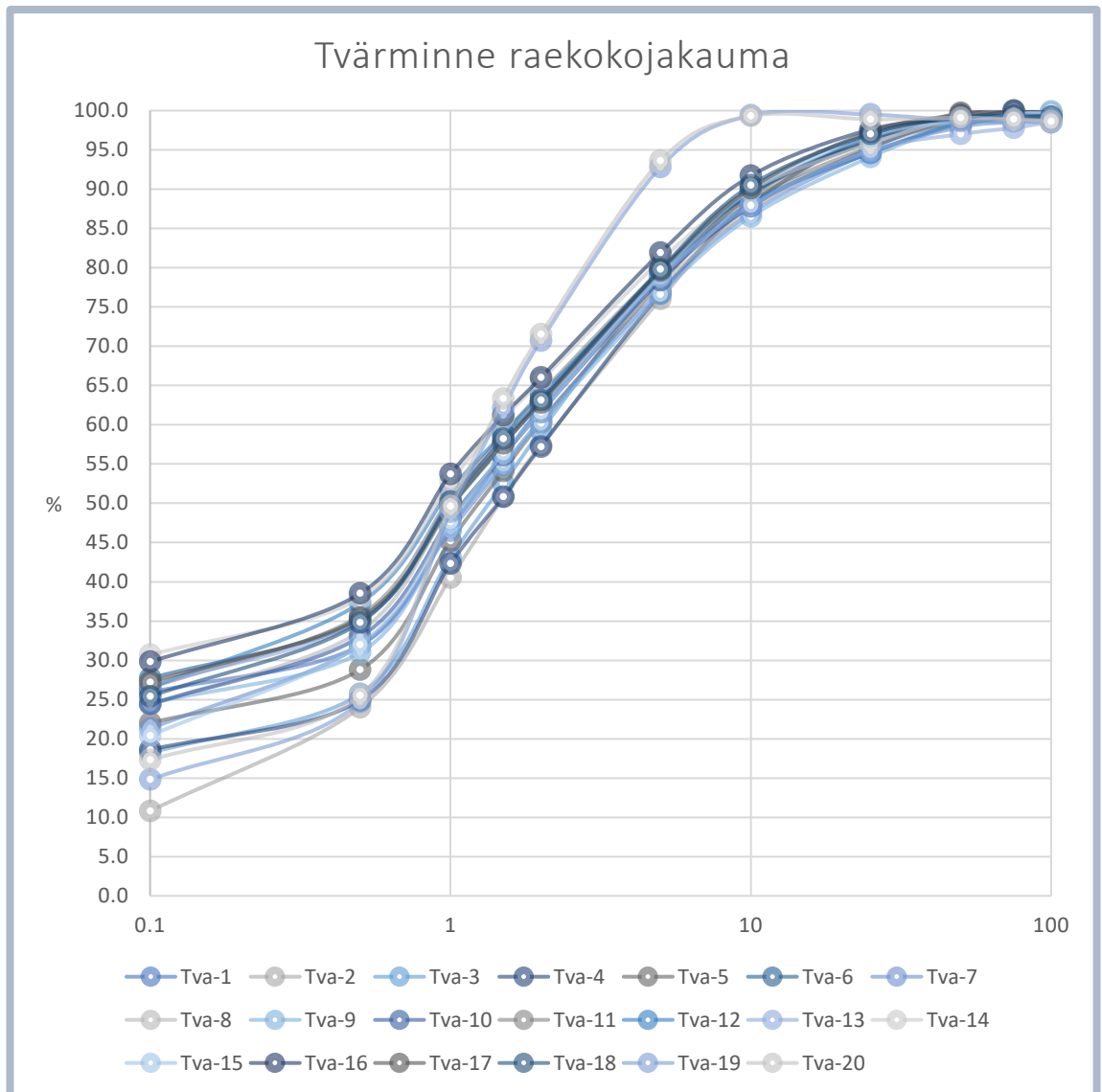
Liite 5.

Raekokoanalyysin numeerinen data

μm	200	150	100	75	50	25	10	5	2	1.5	1	0.5	0.1
Tva-1	99	99	100	99	98	96	90	79	62	56	47	32	26
Tva-2	100	100	99	99	98	95	88	76	57	51	41	24	11
Tva-3	99	99	100	100	99	97	89	79	59	53	43	26	18
Tva-4	101	101	101	100	99	97	88	77	57	51	42	25	19
Tva-5	100	100	99	99	100	96	89	78	60	54	45	29	22
Tva-6	100	100	100	99	98	96	89	80	63	58	50	35	28
Tva-7	99	99	99	99	98	95	87	77	61	55	47	32	21
Tva-8	99	99	99	99	98	95	87	78	63	58	50	34	24
Tva-9	99	99	100	100	98	94	87	77	60	55	47	31	25
Tva-10	99	99	99	100	99	95	88	78	62	56	48	33	24
Tva-11	100	100	100	100	99	95	89	80	64	59	51	36	27
Tva-12	99	99	100	100	99	95	88	79	64	59	52	37	27
Tva-13	99	99	99	98	97	95	88	79	63	58	51	35	27
Tva-14	100	100	100	100	99	96	90	81	66	61	53	38	31
Tva-15	100	100	100	100	99	97	90	79	62	56	48	32	20
Tva-16	100	100	100	100	99	98	92	82	66	61	54	39	30
Tva-17	100	100	100	100	100	97	90	80	63	58	50	35	27
Tva-18	99	99	99	99	99	97	91	80	63	58	50	35	25
Tva-19	99	99	99	99	99	100	99	93	71	62	49	25	15
Tva-20	99	99	99	99	99	99	99	94	72	63	50	26	17
Minimi	99	99	99	98	97	94	87	76	57	51	41	24	11
Maksimi	101	101	101	100	100	100	99	94	72	63	54	39	31
Mediaani	99	99	100	99	99	96	89	79	63	58	49	33	24
LL7-1	101	101	101	100	98	99	95	83	59	51	39	19	7
LL7-2	98	97	98	99	100	100	98	94	71	62	48	23	16
LL7-3	100	100	100	100	101	99	99	95	74	66	54	28	13
LL7-4	102	101	100	98	97	98	99	93	70	61	48	21	13
LL7-5	101	100	100	99	99	99	100	94	71	63	50	25	13
LL7-6	101	100	100	99	99	99	100	94	71	63	50	25	13
LL7-7	99	99	100	101	101	100	99	93	72	65	52	28	18
LL7-9	99	99	99	100	100	99	99	94	72	63	50	24	16
LL7-10	98	98	99	99	99	99	99	94	74	65	53	25	15
Minimi	98	97	98	98	97	98	95	83	59	51	39	19	7
Maksimi	102	101	101	101	101	100	100	95	74	66	54	28	18
Mediaani	100	100	100	99	99	99	99	94	71	63	50	25	13

Liite 6.

Viivadiagrammi kuvaa raekokojakaumaa Tvärminnen näytesarjassa. Y-akselilla prosenttiosuus, x-akselilla μm koko. Alhaalla on selitteet kullekin viivalle.



Liite 7.

Viivadiagrammi kuvaa raekokojakaamaa LL7-näytesarjassa. Y-akselilla prosenttiosuus, x-akselilla μm koko. Alhaalla on selitteet kullekin viivalle.

