Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

CHEM3050 – Kemian tekniikka ja prosessit

Mikromuoveja sisältävien vesien käsittely kylmäplasmahapetuksella

Antreas Rajamäki

Kandidaatin tutkielma
2024

Copyright ©2024 Antreas Rajamäki

Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

Tekijä Antreas Rajamäki

Työn nimi Mikromuoveja sisältävien vesien käsittely kylmäplasmahapetuksella

Koulutusohjelma Kemian tekniikan kandidaattiohjelma

Pääaine CHEM3050 Kemian tekniikka ja prosessit

Vastuuopettaja/valvoja TkT Jari Aromaa

Työn ohjaaja(t) Prof. Louhi-Kultanen, Marjatta

Päivämäärä 15.12.2024 **Sivumäärä** 39 **Kieli** Suomi

Tiivistelmä

Tässä kandidaatintutkielmassa tutkittiin mikromuovin hajottamista kylmäplasmahapetuksella. Mikromuovilla tarkoitetaan pieniä muovista irtoavia muovipartikkeleita. Muovin käyttö on lisääntynyt räjähdysmäisesti 1950-luvulta, jonka seurauksena myös mikromuovin määrä on lisääntynyt. Mikromuovilla on negatiivisia terveysvaikutuksia, jonka takia sitä kannattaa poistaa esimerkiksi juomavedestä.

Työssä tutkittiin kylmäplasmaa ilmiönä, sen tuottamista sekä kahta erilaista laitetyyppiä, joilla sitä voidaan tuottaa. Tämän lisäksi opinnäytetyössä tutkitaan kirjallisuuden avulla, mihin kylmäplasmahapetuksen kyky hajottaa orgaanisia yhdisteitä perustuu. Lisäksi mikromuovin hajoamista sekä eroja eri muovityyppien hajoamisessa tutkittiin.

Tämä opinnäytetyö on kirjallisuuskatsaus olemassa olevan tiedon pohjalta. Katsauksen perusteella kylmäplasmahapetusta voidaan käyttää mikromuovien hajottamisessa. Eroja muovityyppien hajoamisessa kuitenkin on. Polypropeeni (PP) ja matalatiheyksinen polyetyleeni (LDPE) hajoavat huonosti. Polyvinyylikloridi (PVC) sekä polystyreeni (PS) puolestaan hajoavat hyvin kylmäplasmahapetuksella.

Jotta kylmäplasmahapetusta voitaisiin soveltaa suuremmissa mittakaavoissa, tulee mikromuovien hajottamista vielä tutkia lisää. Vaikka mikromuovi hajosi tutkimusten mukaan hyvin, käsiteltiin niissä vain hyvin pieniä muovimääriä, joka ei välttämättä kuvaa mikromuovin hajoamista suuremmissa mittakaavoissa.

Avainsanat Muovi, Mikromuovi, Kylmäplasma, Kylmäplasmahapetus, AOP, Hydroksyyli, Otsoni, Vedenpuhdistus

Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

Author Antreas Rajamäki

Title of thesis Treatment of microplastic-containing waters using cold plasma oxidaiton

Programme Bachelor of chemical engineering

Major CHEM3050 Chemical and process engineering

Thesis supervisor TkT Jari Aromaa

Thesis advisor(s) Prof. Louhi-Kultanen, Marjatta

Date 15.12.2024 **Number of pages** 39 **Language** Finnish

Abstract

In this bachelor's thesis, the degradation of microplastics by cold plasma oxidation was investigated. Microplastics are defined as small plastic particles that detach from plastic materials. The use of plastics has increased since the 1950s, and as a result, the amount of microplastic has also grown. Because microplastics have negative health impacts, it is advisable to remove them, for instance from drinking water.

This work examined cold plasma as a phenomenon, its production and two different types of devices used to generate it. In addition, the thesis explores through a review of literature, the basis upon which cold plasma oxidation is able to break down organic compounds. The degradation of microplastics and differences between various plastic types vere also studies.

This thesis is a literature review based on existing information. According to this review, cold plasma oxidation can be used for degrading microplastics. Differences were observed between how well different plastic types degrade. Polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) degrade poorly, while polyvinyl chloride (PVC) and polystyrene (PS) degreade effectively under cold plasma oxidation.

To apply cold plasma oxidation on a larger scale, further research into the degradation of microplastics is needed. Although the studies indicate that microplastics do indeed break down well using cold plasma oxidation, they only involve very small amounts of plastic. This may not be representative of the degradation process on a larger scale.

Keywords Plastic, Microplastic, Cold plasma, Cold plasma oxidation, AOP, Hydroxyl, Ozone, Water purification

Sisällys

Lyhenteet 7
Esipuhe 8
1 Johdanto 9
2 Mikromuovit ja niiden ympäristö- ja terveysvaikutukset 11
2.1 Mikromuovien määritelmä ja luokittelu 11
2.2 Mikromuovien lähteet ja reitit ympäristöön 11
2.3 Mikromuovien vaikutukset ihmisen terveyteen 13
3 Kylmäplasmahapetus ja sen teoria 15
3.1 Kylmäplasmahapetus: määritelmä ja ominaisuudet 15
3.2 Kylmäplasmahapetuksen tuottaminen ja reaktiivisuus 16
3.3 Kylmäplasmahapetuksen laiteratkaisut 19
3.3.1 Sähköpurkaus dielektrisesti eristetyssä reaktorissa (DBD) 19
3.3.2 Pulssitettu koronapurkaus (PCD) 20
4 Kylmäplasmahapetuksen soveltaminen mikromuovien hajottamisessa 22
4.1 Mikromuovien hajoaminen kylmäplasmahapetuksessa 22
4.2 Kylmäplasmahapetuksen vaikutus eri muovityyppeihin 24
4.3 Plasmahapetuksen aiheuttamat muutokset kiintoaineen pinnassa. 28
5 Vertailu muihin vedenpuhdistusmenetelmiin 29
5.1 Perinteiset mikromuovien poistomenetelmät 29
5.2 Kylmäplasmahapetuksen edut ja haasteet 30
6 Yhteenveto 32
Lähdeviitteet 34

Lyhenteet

AC	Alternating Current
ACP	Atmospheric Cold Plasma
AOP	Advanced Oxidation Process
DC	Direct Current
DBD	Dielectric Barrier Discharge
FTIR	Fourier-Transform infrared spetroscopy
HPA	Hypotalamus-aivolisäke-lisämunuaiskuori (-akseli)
HVACP	High Voltage Cold Atmospheric Plasma
LDPE	Low density polyethylene
PCD	Pulsed Corona Discharge
PP	Polypropyleeni
PS	Polystyreeni
UV	Ultravioletti (säteily)

Esipuhe

Haluan kiittää professori Marjatta Louhi-Kultasta kandityöni ohjauksesta ja arvokkaasta avusta.

Antreas Rajamäki
Otaniemessä 15.12.2024

1 Johdanto

Muovin käyttö on laajentunut nopeasti 1950-luvulta alkaen. Muoveja on erilaisia ja niille on tyypillistä helppo muovattavuus, vesitiiviys, sähköneristävyys sekä keveys. Muovin raaka-aineet ovat myös erittäin halpoja tehden niiden käyttämisestsä erilaisissa tuotteissa todella kannattavaa. Suuri osa muovista ei kuitenkaan hajoa luonnossa tehden niistä ympäristöongelman.

Mikromuovit ovat muovin alakategoria, jolla tarkoitetaan erilaisten muovijätteiden partikkeleita, jotka ovat kooltaan yhdestä mikrometristä viiteen millimetriin (Uurasjärvi et al., 2021). Kaikista muovituotteista irtoaa pieniä mikromuovipartikkeleita, jotka sekoittuvat esimerkiksi vesistöihin, meriin ja sitä kautta merieläinten elimistöön ja myös maaeläinten, kuten ihmisten, ruokaan. Näin mikromuoveja päätyy myös ihmisten elimistöön. Muovin käytön lisääntyessä myös luontoon päätyvä mikromuovi lisääntyy. Mikromuoveja havaittiin ensimmäisen kerran ihmisen veressä vuonna 2022 tehdyssä hollantilaistutkimuksessa (Leslie et al., 2022). Mikromuoveja on todennäköisesti kuitenkin kerääntynyt ihmiskehoihin jo paljon kauemmin ja vaikka tarkkoja terveysvaikutuksia ei vielä tarkkaan tunneta, on mikromuovien todettu aiheuttavan haittoja esimerkiksi ihmisten ja eläinten endrokiinisissä, eli hormonitoimintaa ohjaavissa, järjestelmissä (Ullah et al., 2023).

Mikromuoveja päätyy ihmisen elimistöön myös suoraan hanavedestä ja esimerkiksi pullotetusta vedestä. Tätä hankaloittaa vielä se, että mikromuoveja on vaikea poistaa vedestä niiden koon vuoksi, varsinkaan suurissa määrissä. Tämänhetkiset metodit mikromuovin poistamiseksi vaativat kemikaaleja tai suuria määriä energiaa, tehden niistä taloudellisesti epäkannattavia. Tässä opinnäytetyössä tarkastelkaan, miten kylmäplasmahapetuksella voidaan hajottaa veden sisältämiä mikromuoveja, ja näin parantaa veden laatua. Kylmäplasmahapetuksella tarkoitetaan menetelmää, jossa kylmäplasman radikaaleja käytetään veden sisältämien orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen. Kylmäplasmahapetus on siitä erityinen puhdistusmenetelmä, että se on

täysin kemikaalivapaa eikä vaadi suuria energiamääriä, tehden siitä taloudellisesti kannattavaa. Sitä on tutkittu jo esimerkiksi lääkeaineiden hajottamisessa vedestä sekä veden steriloimisessa mikrobeista, mutta kylmäplasmahapetuksella on myös omat haasteensa (Ajo et al., 2018; Kwang-Hyun et al., 2006).

Tässä opinnäytetyössä tehdään lyhyet katsaukset mikromuoviin sekä sen terveysvaikutuksiin, jonka jälkeen käsitellään kylmäplasmahapetusta ilmiönä sekä sen teoriaa ja kemiaa. Tämän lisäksi työssä keskitytään tutkimaan, miten kylmäplasmahapetus vaikuttaa erilaisiin muovityyppeihin ja niiden hajoamiseen. Työssä kartoitetaan myös eri teknologioita sekä verrataan erityyppisillä materiaaleilla saatuja hapetustehokkuuksia. Työ on kirjallisuuskatsaus olemassa olevan tiedon pohjalta.

2 Mikromuovit ja niiden ympäristö- ja terveysvaikutukset

Mikromuovilla tarkoitetaan pieniä muovihiukkasia. Niistä aiheutuu ongelmia esimerkiksi meren eliöstölle sekä ihmisen terveydelle. Niitä on vaikea poistaa ympäristöstä pienen kokonsa takia, jonka lisäksi ne voivat säilyä ympäristössä hajoamatta jopa satoja vuosia.

2.1 Mikromuovien määritelmä ja luokittelu

Mikromuovit voidaan jaotella kahteen eri alaluokkaan, primäärisiin ja sekundäärisiin mikromuoveihin. Primäärisiin mikromuoveihin kuuluu yhdisteet, jotka on tarkoituksenmukaisesti tuotettu alle 5 mm:n kokoisiksi. Tärkein osa primäärisista mikromuoveista ovat muovipelletit, joita tuotetaan raakamateriaaliksi muoviteollisuudelle. Tämän lisäksi primääreja mikromuoveja lisätään teollisuudessa esimerkiksi kosmetiikka- ja hygieniatuotteisiin. (Borealis, 2024.) Ne toimivat usein muovipohjaisina pehmentiminä ja voivat parantaa tuotteiden ominaisuuksia, kuten pidentää hajuveden tuoksun kestävyyttä tai parantaa tuotteen koostumusta. Sekundääriset mikromuovit ovat primäärisiä suurempikokoisia. Ne syntyvät suurempikokoisten muovikappaleiden, kuten tekstiilien ja autonrenkaiden hajotessa ja kuluessa. Myös luontoon päätyvistä muovikappaleista syntyy sekundääristä mikromuovia kappaleiden kuluessa. (GESAMP, 2016.) Ensimmäinen pääasiallinen muovikappaleita hajottava tekijä ympäristössä on UV-säteily (Andrady, 2011). Tämän lisäksi muovia hajoaa lämpöreaktioissa sekä sitä hydrolisoituu ja hajoaa mikrobien toiminnan seurauksena (Andrady, 2015). Jos olosuhteet muovin hajoamiseen eivät ole otolliset, voi muovin hajoamisessa kulua jopa satoja vuosia (Chamas et al., 2020).

2.2 Mikromuovien lähteet ja reitit ympäristöön

Muovia päätyy ympäristöön ihmisen toiminnan seurauksena. Mikromuovien löytyminen vesistöistä ja sen eläimistöstä on saanut lähivuosina paljon huomiota. Meriin päätyvän muoviroskan on arvioitu yleisesti olevan 80 %

peräisin maalta ja loppujen 20 % syntyvän merellä meriliikenteen ja kalastuksen seurauksena. Itämerellä tilanne on arvioitu hieman erilaiseksi, 70 % muoviroskasta on arvioitu olevan peräisin maalta ja 30 % syntyvän merillä. (Helmi, 2023.) Muoviroska päätyy maalta vesistöihin pääasiassa jätevedenpuhdistamojen, hulevesien, kaatopaikkojen ja roskaamisen kautta. Vesistöihin päätynyt muovi virtaa edelleen jokiin ja järviin sekä mereen. Jos hygieniatuotteet, kuten rasvat, sisältävät mikromuoveja, voivat ne imeytyä kehoon myös suoraan ihon kautta (Li et al., 2023). Myös pullotetusta vedestä on löydetty mikromuoveja verrattain paljon (Gambino et al., 2022). Taulukossa 1 esitetään Ruotsissa arvioituja mikromuovien lähteitä.

Taulukko 1. Mikromuovien lähteet ja määrät Ruotsissa. (muokattu. Magnusson et al., 2016, 75–76)

Mikromuovin lähde	**Mikromuovin määrä [t/a]**
Tien ja renkaiden kuluminen	8190
Tekonurmet	1640–2460
Pyykinpesu	8–945
Laivojen rungon kuluminen	160–740
Muovipellettien tuotanto ja käsittely	310–530
Rakennusten pinnoitteet	130–250
Kelluvien esineiden kuluminen	2–180
Henkilökohtaiset hygieniatuotteet	66
Kalastusvälineiden kuluminen	4–46
Orgaanisen jätteen käsittely	26 (> 2 mm)
Kotitalouspöly	1–19

Taulukosta huomataan, että mikromuovipartikkeleita irtoaa, jos muovipintoja hangataan tai niihin kohdistuu muita mekaanisia voimia. Ylivoimaisesti suurin mikromuovin lähde on tien ja renkaiden kuluminen.

2.3 Mikromuovien vaikutukset ihmisen terveyteen

Mikromuovien tarkkoja terveysvaikutuksia ei vielä tunneta kovin hyvin. Muovi on ollut aktiivisessa käytössä vasta noin 1900-luvun puolesta välistä, eikä mikromuovien olemassaolosta ole vielä tiedetty kauaa. Mikromuovi-termistä puhuttiin ensimmäisen kerran vuonna 2004 tehdyssä tutkimuksessa (Thompson R., 2004), jossa ”mikromuovilla” kuvattiin muutamien mikrometrien kokoisten muovipartikkeleiden pitkäaikaista kasaantumista. Ihmisverestä mikromuoveja löytyi vasta vuonna 2022 tehdyssä tutkimuksessa (Leslie et al., 2022). Mikromuovien olemassaolosta ei siis ole vielä tiedetty kauaa, jonka takia sen pitkäaikaisia terveysvaikutuksia ei ole vielä voitu tutkia laajamittaisesti.

Mikromuovien terveysvaikutuksista on kuitenkin paljon teorioita ja lyhytaikaista tutkimusnäyttöä. Mikromuovien suuri ja hydrofobinen pinta-ala tekee niistä sopivia väliaineita haitallisten aineiden, kuten hormonitoimintaa häiritsevien kemikaalien, raskasmetallien ja muiden myrkyllisten orgaanisten kemikaalien kuljetukseen nisäkkäiden, kuten ihmisen elimistöön. Tästä aiheutuva haitallisten aineiden päätyminen sekä kerääntyminen elimistöön aiheuttaa terveysongelmia. (Ullah et al., 2023.)

Mikromuovien vaikutusta endokriinisen, eli elimistön hormonitoimintaa ohjaavan, järjestelmän toimintaan on myös tutkittu. Kilpirauhanen on pitkälti vastuussa normaalista aivojen toiminnasta, kasvusta ja neurologisesta kehityksestä (Bernal J., 2007). Kilpirauhanen toimii myös osana kehon HPA-akselia (hypotalamus-aivolisäke-lisämunuaiskuori-akseli), joka säätelee kehon homonitasapainoa, vaikuttaen jokaiseen elimeen kehossa. Tämän takia häiriöt kilpirauhasen toiminnassa voivat olla hyvinkin laajoja ja aiheuttaa haittaa yksilön terveydelle. Mikromuovit voivat toimia niin sanottuina hormonihäiritsijöinä heikentäen kilpirauhasen toimintaa. (Ullah et al., 2023.) Pitkäaikaisen altistumisen mikromuoveille onkin todettu häiritsevän

kilpirauhasen toimintaa, haitaten sen kehossa olevia kasvua, kehitystä ja metaboliaa sekä lisääntymistä sääteleviä ominaisuuksia (Kloas et al., 2009).

Tämän lisäksi mikromuovien on todettu pienen koonsa ja suuren pinta-alansa vuoksi aiheuttavan kehossa oksidatiivista stressiä, eli elimistön radikaalien ja antioksidanttien epätasapainoa sekä kulkeutuvan muihin kehon kudoksiin. Mikromuovien pysyvän luonteen vuoksi keholla on haasteita niiden poistamisessa, joka voi johtaa tulehdustiloihin kehon yrittäessä päästä niistä eroon, joka taas voi lisätä syövän kehittymisen riskiä. (Ullah et al., 2023). Vuonna 2020 tehdyssä tutkimuksessa (Joana et al., 2020) myös ehdotetaan, että kasvaneella altistumisella ympäristön muovijätteelle voi olla jotain tekemistä lisääntyvien terveysongelmien, kuten hermostoa rappeuttavien sairauksien, immuunihäiriöiden ja syövän kanssa. Tutkimukset ovat myös osoittaneet, että 0,1–10 µm kokoiset mikromuovipartikkelit voivat läpäistä esimerkiksi aivoydinnesteen sekä muita biologisia kalvoja, lisäten muovin kerääntymisen mahdollisuutta sekundäärisissa kudoksissa, kuten aivoissa ja maksassa (Ullah et al., 2023).

Muovikappaleiden hajoamisessa mikromuoviksi voi mennä jopa satoja vuosia. Mikromuovin hajoamisessa ympäristöstä voi puolestaan kulua satoja tai jopa tuhansia vuosia. (Helene et al., 2021.). Kun mikromuovien haitalliset terveysvaikutukset tunnetaan, on selvää, että niiden poistaminen juomavedestä on tärkeää ja sen painoarvo tulee kasvamaan tulevaisuudessa.

3 Kylmäplasmahapetus ja sen teoria

Kylmäplasmahapetuksessa muodostuu reaktiivisia yhdisteitä, jotka kykenevät hapettamaan yhdisteiden rakenteita ja hajottmaan niitä. Kylmäplasma ei ole uusi teknologia, vaan sitä on hyödynnetty eri muodoissa jo kauan eri käyttötarkoituksissa.

3.1 Kylmäplasmahapetus: määritelmä ja ominaisuudet

Kylmäplasmahapetus on prosessi, jossa matalalämpöisen plasman tuottamia yhdisteitä hyödynnetään hapettamaan erilaisia aineita normaaleissa ympäristöolosuhteissa ja matalissa lämpötiloissa. Se tunnetaan englanniksi monella nimellä, kuten ”cold plasma oxidation”, ”non-thermal plasma oxidation” tai ”atmospheric plasma oxidation”. Kaikki termit viittaavat samaan ilmöön. Kylmäplasma eroaa nimensä mukaisesti normaalista plasmasta siinä, että se ei ole kuumaa. Kylmäplasma on tyypillisesti lähellä huoneenlämpöä tai se on käytettävissä huoneenlämmössä ja toimii normaalissa ilmanpaineessa. Sen etuja normaaliin plasmaan sekä muihin metodeihin, joissa sitä sovelletaan, on esimerkiksi se, että kylmäplasman tuottaminen on energiatehokasta sekä se mahdollistaa matalan lämpötilansa ansiosta myös herkempien materiaalien käsittelyn. (Velasquez, 2023; Bárdos ja Baránková, 2010.)

Plasma tarkoittaa aineen neljättä olomuotoa kiinteän, nesteen ja kaasun lisäksi. Se koostuu osittain tai täysin ionisoituneesta kaasusta, jossa on vapaita elektroneja sekä positiivisesti varautuneita ioneja. Sitä voi muodostua mistä tahansa aineesta tarpeeksi korkeissa lämpötiloissa muuten oikeissa olosuhteissa. Kun ainetta lämmitetään tarpeeksi, sen elektronit saavat tarpeeksi energiaa ja irtoavat omista atomeistaan, eli aine ionisoituu. Näin muodostuu vapaita elektroneja sekä positiivisia ioneja. Plasma koostuu siis sähköisesti varatuista hiukkasista, mutta on kokonaisuudessa varaukseltaan pääasiassa neutraali. Vapaat elektronit pystyvät liikkumaan plasmassa vapaasti mahdollistaen plasmalle ominaisen korkean sähkönjohtavuuden. Plasman väri määräytyy sen mukaan, mistä kaasusta se on muodostunut. Plasman

hehkuminen puolestaan perustuu siihen, että kaasun elektronit siirtyvät korkeammille energiatasoille ja palaavat sieltä takaisin alkuperäisille energiatasoille, jolloin vapautuu fotoneja, jotka nähdään valona. (Bárdos & Baránková, 2010; Velasquez, 2023.)

Plasmassa elektronit ja atomit ovat samassa lämpötilassa. Kylmäplasmassa aineen elektronit ovat korkeammassa lämpötilassa kuin atomin raskaat ytimet. (Hoffmann et al., 2013.) Tämän ansiosta plasma ei ole fyysisesti kuumaa, mutta sillä on plasman kemialliset ominaisuudet. Fyysisesti havaittava lämpö perustuu hiukkasten liikkeiden nopeuteen. Mitä nopeampaa on aineen atomien liike, sitä korkeampi on aineen lämpötila. Jos elektronit saadaan kiihdytettyä tarpeeksi suureen nopeuteen ilman, että atomien liike muuttuu, muodostuu plasmaa, joka ei ole fyysisesti havaittavissa kuumaksi. Tätä kutsutaan kylmäplasmaksi. Sitä voidaan tuottaa ilman korkeita lämpötiloja ionisoimalla kaasua käyttämällä esimerkiksi korkeajännitepurkauksia (Bárdos ja Baránková, 2010). Kylmäplasman muodostuessa muodostuu myös suuri määrä erilaisia reagoivia radikaaleja ja muita hapettavia yhdisteitä (Velasquez, 2023; Rehman et al., 2016). Kylmäplasmaa sovelletaan lääketieteessä, aineiden pintakäsittelyssä ja desinfioimisessa sekä ympäristön saasteiden hajottamisessa. Lisäksi kylmäplasman ominaisuuksia voidaan hallita tarkasti tarpeiden mukaan säätämällä jännitettä, pulssin kestoa, taajuutta ja kaasun virtausta (Hoffmann et al., 2013).

3.2 Kylmäplasmahapetuksen tuottaminen ja reaktiivisuus

ACP (atmospheric cold plasma), eli normaali-ilmanpaineessa ja ympäristön lämpötilassa tuotettu kylmäplasma on yleistermi, joka sisältää kaikki erilaiset teknologiat sekä laiteratkaisut, joissa hyödynnetään ja tuotetaan kylmäplasmaa. Kirjallisuudessa ei aina kerrota tarkkaan, mikä laiteratkaisu kyseisessä tutkimuksessa on käytössä, vaan viitataan esimerkiksi ACP:n käyttämiseen. Sähköpurkaus dielektrisesti eristetyssä reaktorissa tai toiselta nimeltä dielektrinen estepurkaus (DBD) ja pulssitettu koronapurkaus (PCD)

ovat yleisimmät ACP-tyypit, joita käytetään laajasti eri aloilla, kuten lääketieteessä, elintarviketeollisuudessa ja polymeeriteollisuudessa (Bárdos & Baránková, 2010). Näissä plasmaa tuotetaan pääasiassa lyhytkestoisilla energiapurkauksilla (Velasquez, 2023). Saman lähteen mukaan myös erilaisia plasmasuihkun sovelluksia käytetään elintarviketeollisuudessa sekä erilaisten materiaalien käsittelyssä.

Kylmäplasmaa tuotetaan erilaisilla kaasuilla, niiden seoksilla sekä ilmalla. Yleisesti käytettyjä kaasuja ovat happi (O), typpi (N) ja Helium (He) (Velasquez et al., 2024; Rehman et al., 2016). Tässä työssä tutkitaan pääasiassa hapella sekä ilmalla tuotettua plasmaa. Kylmäplasman reagoidessa ilman kanssa muodostuu pitkäkestoisia yhdisteitä, kuten otsonia (O_3), vetyperoksidia (H_2O_2), typen oksideja (NO_x) sekä lyhytkestoisia yhdisteitä, kuten hydroksyyliradikaaleja (OH·) ja happea (O_2^-) (Rehman et al., 2016; Han et al., 2016; Ajo et al., 2018). Muodostuvat yhdisteet vaihtelevat määrältään riippuen siitä, mitä kaasuja kylmäplasmahapetuksessa käytetään (Antonio Velasquez, 2023). Ilmalla tuotetut yhdisteet ovat pääasiassa hyvin reaktiivisia hapettimia (Velasquez, 2023). Kylmäplasmahapetus voi myös muuttaa käsitellyn veden ominaisuuksia. Se voi esimerkiksi alentaa käsitellyn veden pH-arvoa sekä nostaa veden tyypipitoisuutta siirtämällä sitä ilmasta veteen. Myös veden sähkönjohtavuus voi nousta. (Velasquez, 2023.)

Kylmäplasmahapetuksessa on hyvä ottaa huomioon se, että siinä muodostuu otsonia (O_3). Otsoni ei pienissä määrissä ole vaarallista, mutta se on ihmisille myrkyllinen yhdiste. Sitä käytetään esimerkiksi uima-altaiden veden desinfioimisessa, joka kuvaa hyvin sen soluille haitallista vaikutusta. (Batakliev et al., 2014.) Kylmäplasmahapetusta käyttävissä laiteratkaisuissa on siksi hyvä ottaa huomioon se, että otsoni ei pääse hengitysilmaan vaan joko kerätään pois tai laitetta käytetään huoneessa, jossa on tarpeeksi hyvä ilmanvaihto.

Kylmäplasmahapetusta on tutkittu monien erilaisten orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa. Ajo et al. (2018) tutkivat sairaalan jätevesivirtojen

sisältämien lääkeyhdisteiden hajottamista käyttämällä pulssitettua koronapurkausta (PCD) pilot-mittakaavassa. Tutkimuksessa onnistuttiin poistamaan käsittelemättömästä vedestä 87-% lääkeaineista pienellä energiankulutuksella 1 kWh m^{-3}. Ainut yhdiste, joka ei kylmäplasmahapetuksessa hajonnut, oli kofeiini. Kylmäplasmahapetuksen kyky hajottaa orgaanisia yhdisteitä perustuu osittain siinä muodostuvien hapettavien yhdisteiden kykyyn hapettaa orgaanisissa yhdisteissä ilmeentyviä hiilten välisiä kaksoissidoksia (C=C) yksinkertaisiksi sidoksiksi (C-C), hajottaen yhdisteiden rakenteen (Velasquez, 2023). Lääkeyhdisteissä on yleensä useampia hiilten välisiä kaksoissidoksia, mutta kofeiinissa niitä on vain yksi. Tämä voi osittain selittää, että miksi kofeiini ei hajonnut kylmäplasmahapetuksen seurauksena, mutta lääkeyhdisteet hajosivat. Tutkimuksen mukaan myös kofeiinin hiilityppisidokset (C=N) sekä muu rakenne vaikeuttaa yhdisteen hajoamista.

Kylmäplasmahapetusta bakteerien ja hiivojen sterilisoimisessa on myös tutkittu. Lee et al. (2006) tutki, että miten E. coli, S. auerus, S. cerevisiae ja B. subtilis reagoivat vaihtovirralla 10 kHz, 6 kV ja heliumin (He) sekä hapen (O_2) seoksella tuotettuun kylmäplasmaan. E. coli, S. auerus sekä S. cerevisiae sterilisoituivat kokonaan 30–180 sekunnissa, mutta B. subtilis ei osoittanut täyttä sterilisoitumista edes 60 minuutin käsittelyllä. Relyon-plasma GmbH (2024) mukaan kylmäplasman korkeaenergiset ionit sekä elektronit hajottavat vetysidoksia orgaanisissa yhdisteissä. Tämänkaltaiset yhdisteet muodostavat solukalvoja, jonka takia kylmäplasma kykenee hajottamaan niitä. Tämän lisäksi kylmäplasmassa muodostuvat hapettavat yhdisteet, kuten vetyperoksidi (H_2O_2) sekä otsoni (O_3) kykenevät hajottamaan elävien organismien soluseiniä. Tämän lisäksi muodostuvat reaktiiviset typpiyhdisteet omaavat antimikrobiaalisia ominaisuuksia, eli niillä voidaan teoriassa desinfioida esimerkiksi mikrobeja sisältäviä vesiä. Vaikka ne eivät ole yhtä reaktiivisia kuin happiyhdisteet, kykenevät ne pitkän kestävyytensä ansiosta pääsemään syvemmälle kudoksiin, mahdollistaen sisäisten rakenteiden hajottamista.

3.3 Kylmäplasmahapetuksen laiteratkaisut

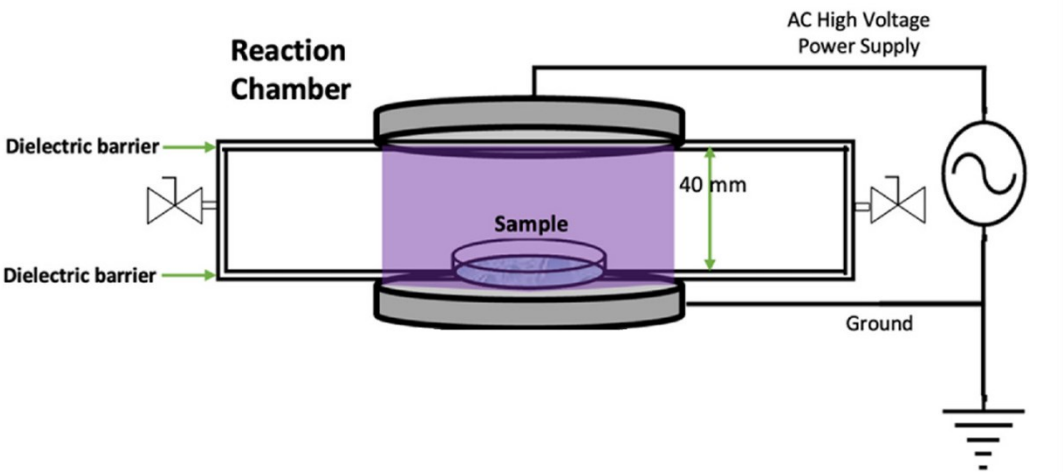
Kylmäplasmaa hyödyntäviin laiteratkaisuihin, joita käytetään yhdisteiden hapettamiseen, viitataan kirjallisuudessa yleensä AOP:ksi (Advanced Oxidation Process). Kylmäplasmaa hyödyntäviä laiteratkaisuja on monia, mutta tässä opinnäytetyössä perehdytään tarkemmin vain dielektriseen estepurkaukseen (DBD) sekä pulssitettuun koronapurkaukseen (PCD). Hajottavat reaktiot tapahtuvat pääasiassa kaasufaasin sekä nestepinnan välissä nesteen pinnalla.

3.3.1 Sähköpurkaus dielektrisesti eristetyssä reaktorissa (DBD)

Dielektrisessä estepurkauksessa käytetään kahta levyelektrodia, jotka on päällystetty dielektrisellä materiaalilla. Elektrodien väliin syötetään kaasua, joka ionisoidaan plasman muodostamiseksi. Toinen elektrodi on korkeajännite-elektrodi ja toinen on maadoitettu elektrodi. Plasmaa muodostetaan levyjen välillä tuotetuilla purkauksilla, joiden muodostaminen vaatii korkean jännitteen. Vaadittava jännite on pääasiassa vaihtovirtaa (AC) korkeilla, jopa kilohertsien taajuuksilla (kHz). (Hoffmann et al., 2013; Bárdos & Baránková, 2010.)

Kaikki dielektrisen estepurkauksen laiteratkaisut eivät ole samanlaisia, mutta niiden perusperiaatteet ovat aina samat. Elektrodit voivat esimerkiksi olla erimuotoisia levyjen sijaan tai vain toinen elektrodi on päällystetty dielektrisellä materiaalilla. Toinen elektrodi ei myöskään välttämättä tarvitse olla maadoitettu, vaan se voi olla niin sanotusti ”aktiivinen”, joka tarkoittaa sitä, että esimerkiksi ihmisen iho tai jokin näyte voi toimia toisena elektrodina. (Hoffmann et al., 2013; Bárdos & Baránková, 2010.) Dielektrisessä estepurkauksessa tuotetulla plasmalla käsitellään laitteen sisälle asetetussa näyteastiassa olevaa näytettä. Prosessi ei siis varsinaisesti ole jatkuvatoiminen eikä sillä voida käsitellä kovin suuria näytemääriä kerralla.

Kuvassa 1. esitetään dielektristä purkausta (DBD) hyödyntävän kylmäplasman laiteratkaisun kaavio. Siinä puhdistettavalla vedellä ei ole jatkuvaa syötettä, vaan puhdistettavasta vedestä tehdään näyte, joka asetetaan petrimaljaan. Plasmakammio suljetaan, kaasun syöttö aloitetaan ja virtalähde käynnistetään. Dielektrisessä estepurkauksessa ei siis voida käsitellä kovin suuria määriä vettä, mutta sillä voidaan saavuttaa hyvinkin korkeita mikromuovin hajotusasteita (Ren et al., 2022).



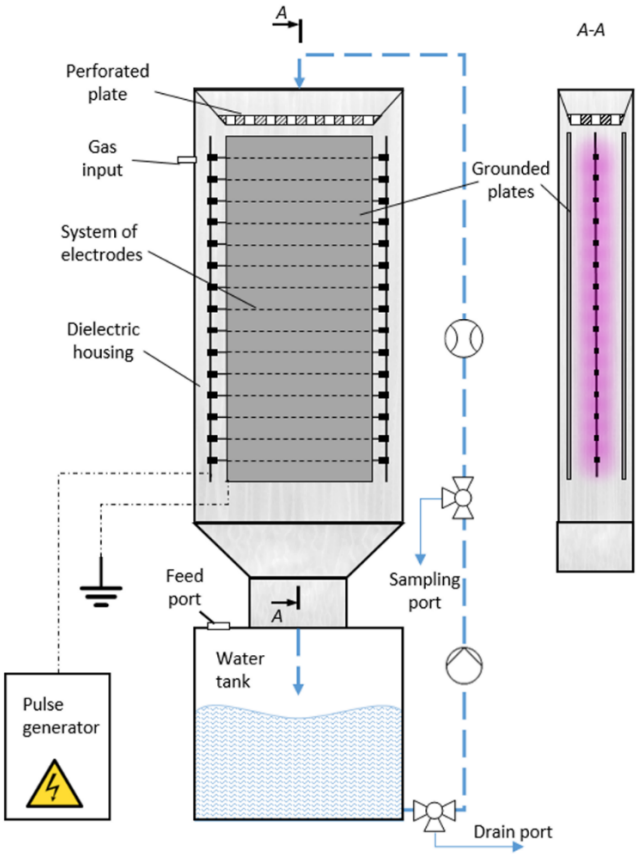
Kuva 1. Atmosfääristä kylmäplasmaa (ACP) tuottava DBD-kaavio. (Muokattu. Velasquez et al., 2024)

3.3.2 Pulssitettu koronapurkaus (PCD)

Pulssitettu koronapurkaus perustuu veden sekä pulssitetuilla sähköpurkauksilla muodostetun plasmakentän kontaktiin. Kaasuna käytetään pääasiassa ilmaa ja hapettuminen tapahtuu normaalissa ilmanpaineessa. Muodostuvat hapettavat radikaalit hajottavat vedessä olevia orgaanisia yhdisteitä. Jännitelähteellä luodaan korkeajännitteisiä pulsseja, joilla muodostetaan kylmäplasmaa elektrodien väliin syötetystä kaasusta. Kylmäplasmahapetuksessa muodostuvat hapettavat yhdisteet eivät ole kovin pitkäikäisiä. Muodostuvista yhdisteistä hydroksyyliradikaalit (OH·) omaavat kaikista voimakkaimman hapetuspotentiaalin, mutta ne ovat kaikista epästabiileimpia ja hajoavat nopeasti. Jotta hydroksyyliradikaalit pääsisivät reagoimaan

mahdollisimman paljon nesteen kanssa, tulee niitä tuottaa paljon sekä veden ja plasman kontaktipinta-ala tulee olla mahdollisimman suuri. Pulssien määrä plasman tuottamisessa voidaan säätää tarvittavien ominaisuuksien mukaan. Jotta hapettavia yhdisteitä muodostuu tarpeeksi, voi pulssien määrä sekunnissa olla tuhansissa, eli kilohertsien (kHz) tasoa. Pulssitettu koronapurkaus on yleensä jatkuvatoiminen prosessi, jossa käsiteltävää nestettä voidaan kierrättää plasmakammion läpi suuria määriä. (Sokolov et al., 2018.)

Kuvassa 2 esitetään pulssitettua koronapurkausta (PCD) hyödyntävän kylmäplasman laiteratkaisun kaavio. Siinä käytetään rinnakkain kytkettyjä elektrodilankoja, jotka sijaitsevat maadotettujen levyelektrodien välissä. Käsiteltävää vettä kierrätetään elektrodijärjetelmän/reaktorin läpi pumpulla. Vettä voidaan tällä tekniikalla käsitellä suuria määriä jatkuvatoimisesti.



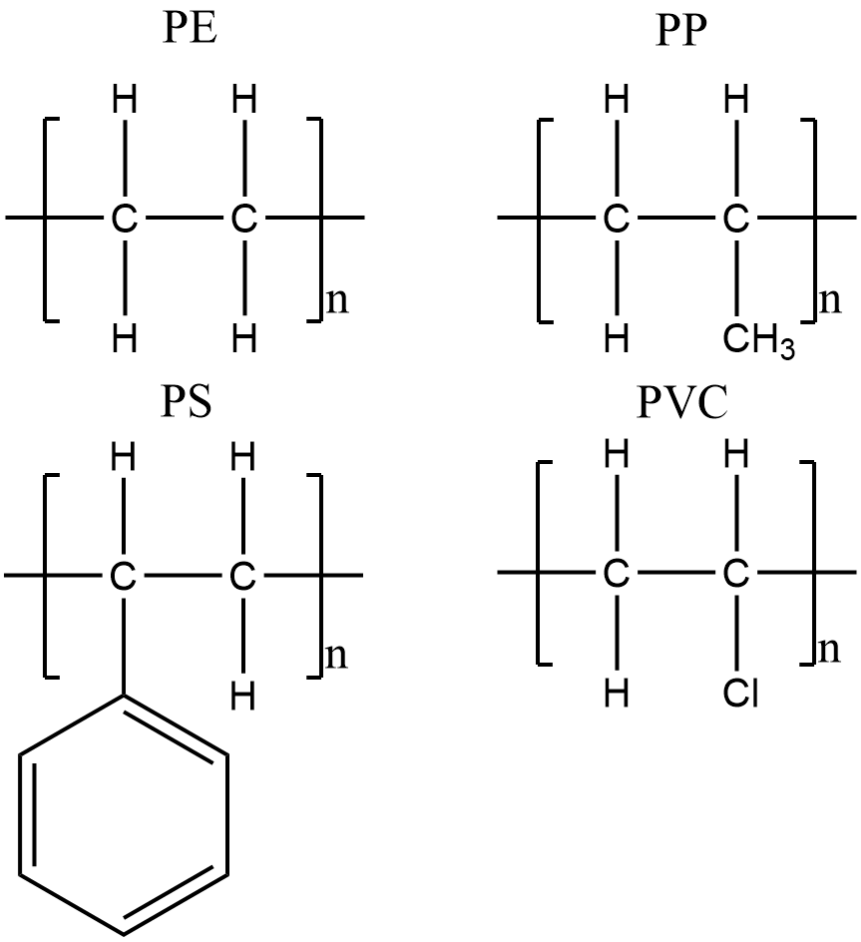
Kuva 2. Atmosfääristä kylmäplasmaa (ACP) tuottava PCD-kaavio. (Sokolov et al., 2018)

4 Kylmäplasmahapetuksen soveltaminen mikromuovien hajottamisessa

Kylmäplasmahapetusta voidaan käyttää orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa. Tämän takia se voisi soveltua myös mikromuovien hajottamiseen.

4.1 Mikromuovien hajoaminen kylmäplasmahapetuksessa

Muovit koostuvat pitkistä polymeeri- tai kopolymeeriketjuista. Mikromuovia muodostuu, kun muovista irtoaa pienempiä muovipartikkeleita. Vaikka mikromuovipartikkeleiden koko ei ole sama kuin muovin, koostuvat ne myös polymeeriketjuista. Kuvassa 3 esitellään PE, PP, PS sekä PVC polymeerirakenteet.



Kuva 3. Muovien polyetyleeni (PE), polypropeeni (PP), polystyreeni (PS) sekä polyvinyylikloridi (PVC) polymeerirakenteet.

Pääasialliset polymeereja hajottavat mekanismit perustuvat hydrolysoimiseen ja hapettamiseen (Fotopoulou ja Karapanagioti, 2019). Kylmäplasmahapetuksessa muodostuvat hapettavat happi- ja typpiyhdisteet hajottavat polymeerien rakennetta hapettamalla niitä. Velasquezin (2023) mukaan reaktiivisista happi- ja typpiyhdisteistä otsonilla on merkittävä rooli polymeerien hajottamisessa, koska se voi ”hyökätä” polymeerien kimppuun otsonolyysillä. Otsonolyysillä tarkoitetaan reaktiota, jossa otsoni hajottaa yhdisteen alkyynin tai alkeenin hiili-hiilisidoksen (C=C; C≡C), jolloin muodostuu karbonyyliyhdiste (Murray, 1968). Olwenik et al. (2013) tutki otsonin vaikutusta kopolymeerien rakenteeseen ja termisiin ominaisuuksiin. Tutkimuksessa käytettiin FTIR-spektroskopiaa muokattujen polymeerien rakenteen analysoimiseen. Tuloksissa huomattiin muun muassa, että otsonoinnin seurauksena esterisidosten (C=O) määrä polymeeriketjuissa väheni huomattavasti. Tarkkaa syytä tälle ei osattu sanoa, mutta syiksi esitettiin esimerkiksi hiilidioksidin (CO_2) muodostumista tai aldehydi-, ketoni-, tai karboksyylihapporyhmien irtoamista polymeerista. Tämän lisäksi otsoni voi hajottaa polymeerin sisäisiä kaksoissidoksia, jonka seurauksena toistuva polymeerirakenne voi hajota. Tämän seurauksena polymeerien molekyylipaino voi vähentyä huomattavasti (Antonio Velasquez, 2023; Crawford ja Quinn, 2017).

Velasquezin (2023) mukaan kylmäplasmahapetuksessa muodostuvat happi- ja typpiyhdisteet muokkaavat muovin polymeerirakennetta polymeeriketjujen lyhentyessä, muuttamalla C=O sidoksia C-O sekä C-OH sidoksiksi, jonka seurauksena polymeereista muuttuu hydrofiilisempiä. Kun polymeeri altistuu plasmalle sekä vedelle, voivat plasman sekä veden kontaktissa muodostuvat yhdisteet pilkkoa muovien kemiallisia sidoksia esimerkiksi hydrolysoimalla niitä. Muovin rakenteiden hajotessa irtoavat vetyionit voivat myös aiheuttaa hajoamisreaktioita, joissa vetyionit katkaisevat primaaristen polymeeriketjujen sidoksia, edistäen hajoamista sekä aiheuttaen jopa silmin nähtäviä halkeamia sekä reikiä polymeerien pintarakenteessa. Myös muut kylmäplasmahapetuksessa muodostuvat hapettavat yhdisteet toimivat pitkälti samojen periaatteiden mukaisesti muovin hajottamisessa kuin otsoni.

4.2 Kylmäplasmahapetuksen vaikutus eri muovityyppeihin

Erilaisilla kylmäplasmahapetusmenetelmillä, käytettävillä kaasuilla sekä muovityypeillä voidaan saavuttaa suuria eroja siinä, kuinka tehokkaasti mikromuovi hajoaa. Taulukossa 2 vertaillaan erilaisia kylmäplasmahapetuksella saavutettuja muovien hajotusmääriä. Taulukossa on esitetty käsitelty mikromuovi, käytetty käsittelymenetelmä sekä käsittelyaika ja poiston tehokkuus. Vertailussa on mukana myös muita mikromuovien hajottamiseen käytettäviä metodeita: elektro-Fenton menetelmä sekä peroksimonosulfaatin aktivointi, jossa muodostuu mikromuovia hajottavia reaktiivisia yhdisteitä.

Taulukko 2. Mikromuovien hajottaminen eri käsittelymenetelmillä. (muokattu. Ren et al., 2022)

Mikromuovi	Käsittelymenetelmä	Käsittelyaika (min)	Hajoamistehokkuus (%)	Viite
PVC	elektro-Fenton-menetelmä	360	56	Miao et al., 2020
Kasvojen puhdistusvoiteesta eristetyt mikromuovit	Peroksimonosulfaatin aktivointi	480	50	Kang et al., 2018
PVC	DBD plasma	100	85,9	Ren et al., 2022
PP	DBD plasma	30	3,05–9,92	Juan et al., 2024
LDPE	DBD plasma	30	1,43–1,50	Juan et al., 2024
PS	PCD plasma + mikrosuodatus	30	99,9	Kim et al., 2023
PS	DBD plasma	60	98,7	Sima et al., 2024
PE, PP, PS ja PVC	DBD plasma	30	96,5*	Sima et al., 2023

Taulukosta huomataan, että DBD-menetelmällä saavutettiin erittäin korkeita poistotehokkuuksia. PCD:tä hyödyntäviä tutkimuksia, joilla tutkittiin mikromuovin hajottamista, löytyi kirjallisuudesta vain vähän. Elektro-

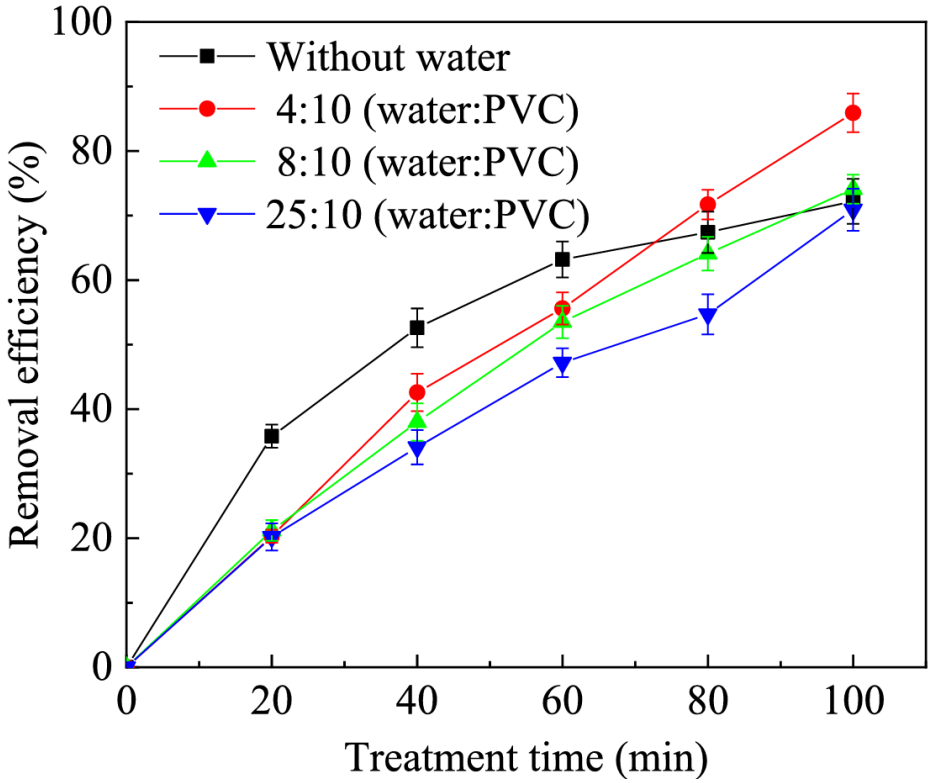
fenton menetelmällä sekä katalyyttisellä peroksimonosulfaatin aktivoinnilla saavutettiin paljon matalampia 50–56 % poistotehokkuuksia. Hajoamistehokkuuksiin vaikuttaa monta tekijää ja tutkimuksien ilmoitettu hajoamistehokkuus (%) on ilmoitettu parhaana hajoamistehokkuutena, johon tutkimuksessa päästiin. Vaikka käsittelymenetelmä on nimellisesti sama, voi tutkimuksissa käytetyt laiteratkaisut erota toisistaan. Myös käytetty jännite, aika sekä plasman tuottamiseksi käytetty kaasu voivat vaikuttaa oleellisesti hajoamistehokkuuteen (Velasquez, 2023). Tämän lisäksi on hyvä ottaa huomioon, että käsiteltyjen muovien tyyppi, määrä sekä käsittelyaika vaihtelee tutkimusten välillä, millä voidaan osittain selittää eroja tutkimuksissa.

Juan et al. (2024) tutkimuksessa mikromuovia saatiin hajotettua huomattavasti vähemmän (3,05–9,92 %; 1,43–1,50 %), kuin muissa DBD-menetelmää hyödyntävissä tutkimuksissa (85,9–99,9 %). Tämä johtuu siitä, että tutkituilla muovityypeillä on suuria eroja siinä, että miten ne hajoavat kylmäplasmahapetuksella. Taulukosta 2 huomataan, että polypropeeni (PP) sekä matalatiheyksinen polyetyleeni (LDPE) saavuttavat matalia muovin hajotusasteita (3,05–9,92 %; 1,43–1,50 %). Saavutettuihin hajotustehokkuuksiin viitataan tutkimuksessa hyvinä, mutta ne eivät todellisuudessa ole kovin suuria. Käytetty hajotusmenetelmä on sama kuin muissa tutkimuksissa, josta voidaan päätellä, että PP sekä LDPE eivät hajoa kokonaan kylmäplasmahapetuksella. Niiden hajottamiseen ja/tai erottamiseen vedestä tarvitaan todennäköisesti muita menetelmiä.

Sima et al. (2024) tutkivat polystyreenin hajottamista kylmäplasmahapetuksella. Tutkimuksessa polystyreenistä saatiin hajotettua korkeat 98,7 %. Tutkimuksessa käytettiin DBD-menetelmää. Kylmäplasmahapetus on tutkimuksen mukaan tehokas tapa hajottaa polystyreeniä. 17,7 % kaikesta havaitusta mikromuovista on polystyreeniä (Cenye et al., 2020). Suuri osa mikromuovista on siis polystyreeniä, jonka takia kylmäplasmahapetus on hyvin lupaava tapa mikromuovin ja varsinkin polystyreenin hajottamisessa.

Sima et al., vuonna 2023 tehdyssä tutkimuksessa puolestaan tutkittiin maaperänäytteessä olevien mikromuovien hajottamista. Näytteessä määriteltiin olevan neljää eri mikromuovia: PE, PP, PS ja PVC. Hajotetusta näytteestä ei pystytty erottelemaan eri mikromuovien osuuksia näytteessä. Tutkimuksesta ei siis voida erotella kylmäplasmahapetuksen hajotyskykyä eri mikromuovien välillä, mutta korkea 96,5 % hajotusaste kuvaa hyvin kykyä hajottaa mikromuoveja kokonaisuutena.

Polyvinyylikloridin (PVC) käsitteleminen on ongelmallista, koska se ei ole biohajoavaa, uudelleen muokattavaa ja sen palaessa muodostuva kloorikaasu on ihmisille myrkyllistä sekä vaurioittaa jätteiden polttolaitosten koneistoa (Buekens ja Cen, 2011). Tämän takia polyvinyylikloridia olisi hyvä pystyä hajottamaan muuten kuin polttamalla. Miao et al. (2020) tutkivat elekto-fenton-menetelmää polyvinyylikloridin hajottamisessa. 360 minuutin käsittelyllä näytteestä saatiin hajotettua 56 %. Tämä on jo hyvin lupaava menetelmä polyvinyylikloridin hajottamisessa. Kuitenkin vielä tehokkaammaksi ilmeni Ren et al. (2020) tutkima kylmäplasmahapetuksen käyttäminen polyvinyylikloridin hajottamisessa. Tässä tutkimuksessa PVC:stä saatiin hajotettua 85,9 % vain 100 minuutin pituisella käsittelyllä. Kuvassa 4 esitetään tutkimuksessa esitelty kuvaaja, josta huomataan, että varsinaista suurinta hajoamistehokkuutta ei välttämättä vielä saavutettu, vaan PVC:tä olisi voinut vielä hajota lisää, mikäli käsittelyaika olisi ollut pidempi.



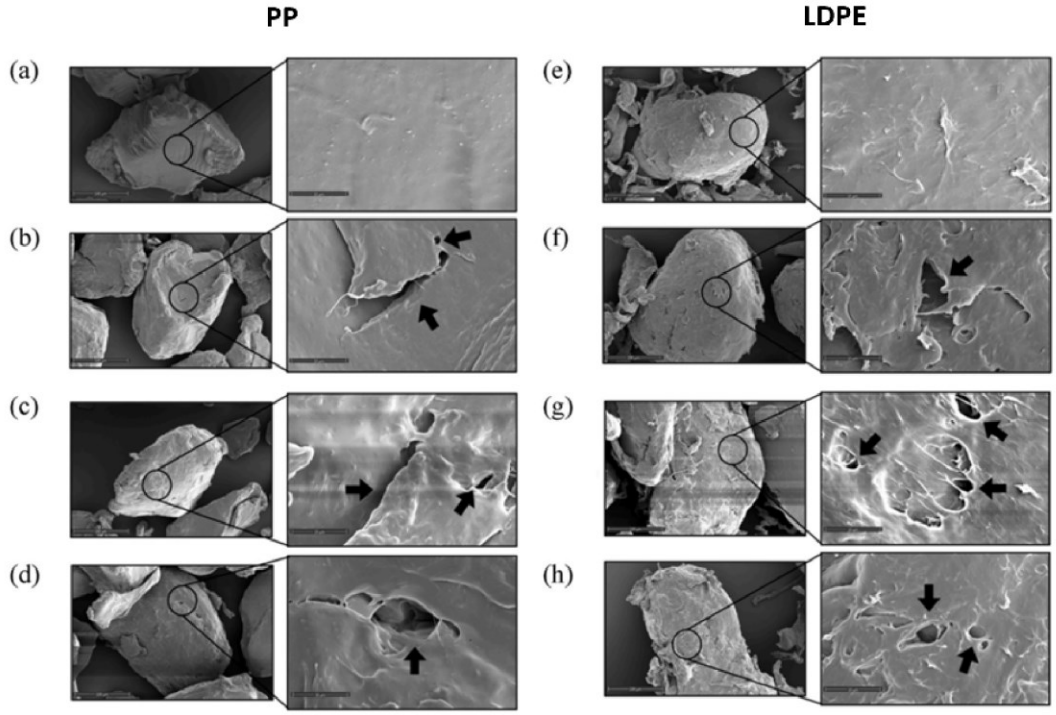
Kuva 4. Polyvinyylikloridin (PVC) hajotus DBD-menetelmällä. Purkausjännitys 16.8 kV, taajuus 7 kHz, PVC näytteen massa 0.1 g (Miao et al., 2020).

Kaikista suurimpaan mikromuvien poistotehokkuuteen päästiin Kim in et al. (2023) tekemässä tutkimuksessa, jossa kylmäplasmahapetuksen lisäksi mikromuovin poistamisessa käytettiin mikrosuodatusta. Lopullinen mikromuovin poistotehokkuus oli hyvin korkeat 99,9 %. On kuitenkin hyvä pitää mielessä, että polystyreeni hajoaa melkein kokonaan jo pelkällä kylmäplasmahapetuksella. Mikrosuodatuksella vain poistettiin vedestä viimeiset mikromuovipartikkelit.

Taulukon perusteella PS sekä PVC hajoavat hyvin kylmäplasmahapetuksella. Polystyreenin rakenteessa olevat bentseenirenkaat hajoavat kylmäplasmahapetuksella. Polyvinyylikloridin hajoaminen puolestaan perustuu todennäköisesti jotenkin hiilen ja kloorin väliseen sidokseen.

4.3 Plasmahapetuksen aiheuttamat muutokset kiintoaineen pinnassa.

Muovin pinnan rakenne muuttuu kylmäplasmahapetuksen seurauksena. Kuvassa 5 on esitetty Velasquezin et al. (2024) tutkimuksessa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) otettuja kuvia muovin pintarakenteesta. Tutkimuksissa ei saavutettu kovin suuria mikromuovin hajotusasteita. Mikromuovia onnistuttiin kuitenkin hajottamaan kylmäplasmahapetuksella. Kuvista huomataan, että kontrollinäytteet ovat täysin ehjiä, mutta plasmalla käsitellyt muovinäytteet ovat täynnä erilaisia onkaloita sekä reikiä. Tätä voidaan selittää sillä, että plasman tuottamat hapettavat yhdisteet ovat hajottaneet muovin rakennetta. On myös mahdollista, että muovipartikkeleiden pintarakenteen muuttuminen vaikuttaa muovin ominaisuuksiin. Voi olla mahdollista, että esimerkiksi muovin hydrofiilisyys sekä staattiset ominaisuudet muuttuvat pinnan rakenteen hajotessa.



Kuva 5. SEM-analyysi: (a) Kontrolli PP Mikromuovi. PP mikromuovi, joka on käsitelty (b) O2-, (c) N2-, ja (d) O/N-ACP; (e) Kontrolli LDPE mikromuovi. LDPE Mikromuovi, joka on käsitelty (f) O2-, (g) N2-, ja (h) O/N-ACP. Nuolet osoittavat halkeamiin ja onkaloihin mikromuovien pinnalla. Kuva ja tiedot on saatu suoraan (Velasquez et al., 2024). Kuvaa on muokattu.

5 Vertailu muihin vedenpuhdistusmenetelmiin

Mikromuovin hajottamista kylmäplasmahapetuksella on tutkittu vasta lähivuosina, jonka takia sitä ei ole vielä käytetty suuremmissa mittakaavoissa veden puhdistamisessa. Vedenpuhdistuksessa käytetään pääasiassa muita menetelmiä, kuten suodatusta. Mikromuovien hajottamisella kylmäplasmahapetuksella on kuitenkin monia etuja verrattuna perinteisiin poistomenetelmiin.

5.1 Perinteiset mikromuovien poistomenetelmät

Mikromuovilla on negatiivisia terveysvaikutuksia, joten sitä on yhä kasvava tarve poistaa vedestä (Ullah et al., 2023). Mikromuovin poistomenetelmät perustuvat joko mikromuovin erottamiseen vedestä tai mikromuovin hajottamiseen (Jing et al., 2023). Kun mikromuovia erotetaan vedestä, pitää erotettu mikromuovi varastoida jotenkin. Se ei varsinaisesti siis ratkaise sitä ongelmaa, että mikromuovia muodostuu jatkuvasti lisää. Pahimmassa tapauksessa vedestä erotetut muovit voivat periaatteessa päätyä takaisin vesistöihin sekä muualle ympäristöön. Mikromuovin hajotusmenetelmät puolestaan tyypillisesti vaativat erikoistunutta välineistöä. Niillä pyritään hajottamaan mikromuoveja, jolloin ne eivät enää pääse esimerkiksi takaisin ympäristöön.

Kylmäplasmahapetus on siitä varteenotettava käsittelymenetelmä, että mikromuovit saadaan hajotettua harmittomiksi hiili- ja vety-yhdisteiksi sekä esimerkiksi hiilidioksidiksi (Velasquez, 2023; Sima et al., 2024). Mikromuoveja poistetaan vedestä pääasiassa suodattamalla. Tämänhetkiset jätevesien käsittelylaitokset kykenevät poistamaan vain noin 98 % mikromuovista, joka kuvaa tarvetta paremmille mikromuovin poistomenetelmille (Simon et al., 2018). Mikromuovin poistaminen tarpeeksi aikaisin estää muovia hajoamasta entistä pienemmiksi osiksi, jolloin se olisi entistä vaikeampaa poistaa vedestä. (Fotopoulou ja Karapanagioti, 2019; Velasquez, 2023.)

Suodatus on kaikista yleisin tapa poistaa mikromuoveja. Siinä mikromuoveista kontaminoitunut vesi johdetaan läpi filtteristä, joka päästää läpi ainoastaan vettä. Näin ollen mikromuovit saadaan eristettyä pois vedestä. Suodatus perustuu käytettävän suodattimen sisältämien pienten reikien kokoon. Mitä pienempi reikä, sitä enemmän mikromuovia saadaan suodatettua pois. (Velasquez et al., 2024.) Muita erottamiseen perustuvia mikromuovin poistomenetelmiä ovat esimerkiksi Rischin ja Adlhartin (2021) kehittämä ostereiden suodatuskyvystä inspiroitu nanokuitu-sieni-filtteri sekä elektrokoagulaatioon perustuva mikromuovien erotus vedestä (Maocai et al., 2022). Myös elektrokatalyysiin perustuvaa elektro-fenton-menetelmää on tutkittu mikromuovin hajottamisessa (Miao et al., 2020).

5.2 Kylmäplasmahapetuksen edut ja haasteet

Mikromuovin poistomenetelmät voivat vaatia suuria energiamääriä, kemikaaleja tai hyvin erikoistuneita instrumentteja, kuten todella pienikokoisia nanosuodattimia tai elektrolyysijärjestelmiä. Kylmäplasmahapetuksen käyttäminen mikromuovien hajottamisessa omaa isoja etuja sekä vain pieniä haasteita verrattuna muihin menetelmiin. Taulukossa 3 esitellään kylmäplasmahapetuksen etuja sekä haasteita.

Taulukko 3. Kylmäplasmahapetuksen edut sekä haasteet.

Kylmäplasmahapetuksen edut	Kylmäplasmahapetuksen haasteet
1. Tarvitsee vähän energiaa verrattuna kuumentamalla tuotettuun plasmaan ja on siten taloudellisempaa.	1. Kiintoaineen sekä puhdistettavan veden kontakti-pinta-ala pitää olla tarpeeksi suuri, koska esim. hydroksyyliradikaalit hajoavat nopeasti.
2. Ei tarvitse kemikaaleja.	2. Erityisesti PCD-menetelmässä voi vesiliuoksen sähkönjohtavuus rajoittaa käsiteltävien liuosten käyttöä. Erittäin väkevillä elektrolyyttiliuoksilla voi sähköpurkaus olla liian voimakas. Esimerkiksi Roxia-yrityksen kehittämälle CPO-laitteistolle liuoksen sähkönjohtavuuden tulisi olla alle 2 mS/cm.
3. Herkempiä materiaaleja voidaan käsitellä alemmissa lämpötiloissa.	3. Muodostuva otsoni voi olla haitallista suurissa määrissä. Myös saadut välihapetustuotteet voivat olla haitallisia. Tilan tuuletus kannattaa olla hyvä ja esim. otsoni tarvittaessa kerätä pois.
4. Ei tuota suuria määriä vaarallisia sivutuotteita.	4. Voi aiheuttaa veden typpipitoisuuden lisääntymistä (Velasquez 2023).
5. Muodostuvat hapettavat komponentit hajoavat itsestään eivätkä ole pitkäkestoisia.	5. Käsiteltävän veden pH voi pienentyä. (Velasquez 2023).
6. Korkea hapetuspotentiaali, voidaan hapettaa ja hajottaa monia erilaisia orgaanisia yhdisteitä.	6. Infrastruktuuri veden puhdistukseen pitää rakentaa sekä ylläpitää.

6 Yhteenveto

Kylmäplasmahapetus on lupaava tapa hajottaa mikromuoveja. Sillä voidaan saavuttaa hyvin korkeita hajotusasteita tietyillä mikromuovityypeillä. Kylmäplasmahapetus on myös energiatehokas sekä ympäristöystävällinen menetelmä mikromuovin hajottamiseen. Tästä opinnäytetyöstä voidaan tehdä johtopäätöksiä mikromuovista, kylmäplasmahapetuksesta sekä sen käyttämisestä mikromuoveja sisältävien vesien käsittelyssä.

a. Mikromuovit ovat uusi sekä vähän tutkittu terveys- sekä ympäristöongelma. Mikromuovit voivat häiritä elimistön hormonitoimintaa sekä mahdollistaa esimerkiksi haitallisten orgaanisten yhdisteiden sekä raskasmetallien kulkeutumisen ihmiskehoon. Tämän takia keinoja mikromuovin hajottamiseksi tarvitaan.

b. Kylmäplasmahapetusta voidaan käyttää erilaisten orgaanisten yhdisteiden, kuten lääkeyhdisteiden hajottamisessa. Tämän lisäksi sitä voidaan käyttää esimerkiksi nesteiden sterilisoimisessa mikrobeista.

c. Kylmäplasmahapetuksella voidaan hajottaa mikromuoveja hyvin lyhyillä, jopa 30 minuutin käsittelyillä. Sen kyky hajottaa mikromuoveja perustuu kylmäplasmahapetuksen kylmäplasman yhteydessä muodostuvien reaktiivisten yhdisteiden, kuten otsonin (O_3), vetyperoksidin (H_2O_2), hapen (O_2) sekä hydroksyyliradikaalien (OH·) muodostumiseen ja kykyyn hajottaa orgaanisten yhdisteiden rakennetta hapettamalla niitä.

d. Muodostuvat reaktiiviset yhdisteet, kuten hydroksyyliradikaalit (OH·) ovat lyhytkestoisia, jonka takia käsiteltävän nesteen sekä muodostuvan plasman välinen kosketuspinta-ala pitää olla suuri sekä yhdisteitä tuotettava mahdollisimman paljon.

e. Eri mikromuovit eroavat merkittävästi siinä, miten ne hajoavat kylmäplasmahapetuksessa. Esimerkiksi Polypropeeni (PP) sekä matalatiheyksinen polyetyleeni (LDPE) eivät hajoa kovin hyvin kylmäplasmahapetuksella (3,05–9,92 %; 1,43–1,50 %). Polystyreeni (PS) sekä Polyvinyylikloridi (PVC) puolestaan hajoavat hyvin kylmäplasmahapetuksella (98,7–99,9 %; 85,9 %).

Muutama asia on kuitenkin hyvä pitää mielessä. Mikromuovien hajottamista tutkineissa tutkimuksissa hajotettiin hyvin pieniä määriä mikromuovia. Se ei välttämättä vastaa kapasiteettia hajottaa mikromuovia teollisissa mittakaavoissa, eli tutkittuja laiteratkaisuja ei välttämättä pystytä hyödyntämään mikromuovien poistamiseksi esimerkiksi yhdyskuntien juomavesistä.

Kylmäplasmahapetuksella on kuitenkin hyvin suuri potentiaali esimerkiksi polyvinyylikloridin hajottamisessa. Polyvinyylikloridi on ongelmajätettä, joka vapauttaa ihmiselle vaarallisia sekä laitteistoja vahingoittavia kaasuja, kun sitä hävitetään polttamalla. Kylmäplasmahapetus tarjoaakin hyvin lupaavan vaihtoehdon polyvinyylikloridin hävittämiselle verrattuna tavalliseen polttamiseen.

Kylmäplasmahapetuksella on etuja sekä haasteita. Sitä ei ole vielä tutkittu laajamittaisesti mikromuovien hajottamisessa, mutta se on tähän mennessä osoittanut omaavansa hyvin suuren potentiaalin mikromuovien hajottamisessa. Jotta aihetta voitaisiin soveltaa arjessa esimerkiksi yhdyskuntien juomavesien käsittelyssä, vaatii se vielä jatkotutkimusta.

Lähdeviitteet

Ajo, P., Preis, S., Vornamo, T., Mänttäri, M., Kallioinen, M., & Louhi-Kultanen, M. (2018). Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(2), 1569–1577.* https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.007

Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine pollution bulletin, 62(8), 1596–1605.* https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030

Andrady, A. L. (2015). Persistence of plastic litter in the oceans. *Marine anthropogenic litter, 22(1), 58–74.* https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_3

Bárdos, L., & Baránková, H. (2010). Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films, 518(23), 6705-6713.* https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.044

Batakliev, T., Georgiev, V., Anachkov, M., & Rakovsky, S. (2014). Ozone decomposition. *Interdisciplinary toxicology, 7(2), 47-59.* https://doi.org/10.2478/intox-2014-0008

Bernal, J. (2007). Thyroid hormone receptors in brain development and function. *Nature clinical practice Endocrinology & metabolism, 3(3), 249–259.* https://doi.org/10.1038/ncpendmet0424

Borealis (n.d.). Mikromuovit. Haettu 2.10.2024. https://www.borealis-group.com/finland/vastuullisuus/n%C3%A4kemyksi%C3%A4mme/mikromuovit

Buekens, A., & Cen, K. (2011). Waste incineration, PVC, and dioxins. *Journal of material cycles and waste management*, *13*, 190-197. https://doi.org/10.1007/s10163-011-0018-9

Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health. *International journal of environmental research and public health, 17(4), 1212.* https://doi.org/10.3390/ijerph17041212

Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., ... & Suh, S. (2020). Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustainable*

Chemistry & Engineering, 8(9), 3494-3511. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635

Cooper, D. A., & Corcoran, P. L. (2010). Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine pollution bulletin, 60(5), 650–654.* https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026

Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). Physiochemical properties and degradation. *Microplastic pollutants, 4, 57-100.* https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9

Criegee, R. (1975). Mechanism of ozonolysis. *Angewandte chemie international edition in English, 14(11), 745-752.* https://doi.org/10.1021/ar50010a004

Fatyeyeva, K., Dahi, A., Chappey, C., Langevin, D., Valleton, J. M., Poncin-Epaillard, F., & Marais, S. (2014). Effect of cold plasma treatment on surface properties and gas permeability of polyimide films. *RSC advances, 4(59), 31036–31046.* https://doi.org/10.1039/C4RA03741C

Fotopoulou, K. N., & Karapanagioti, H. K. (2019). Degradation of various plastics in the environment. *Hazardous chemicals associated with plastics in the marine environment, 71–92.* https://www.researchgate.net/publication/316040856_Degradation_of_Various_Plastics_in_the_Environment

Gambino, I., Bagordo, F., Grassi, T., Panico, A., & De Donno, A. (2022). Occurrence of microplastics in tap and bottled water: Current knowledge. *International journal of environmental research and public health*, *19*(9), 5283. https://doi.org/10.3390/ijerph19095283

GESAMP (2016). "Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment" (Kershaw, P.J., and Rochman, C.M., eds). *Rep. Stud. GESAMP No. 93, 220 p.* http://www.gesamp.org/site/assets/files/1275/sources-fate-and-effects-of-microplastics-in-the-marine-environment-part-2-of-a-global-assessment-en.pdf

Goswami, S., Adhikary, S., Bhattacharya, S., Agarwal, R., Ganguly, A., Nanda, S., & Rajak, P. (2024). The alarming link between environmental microplastics and

health hazards with special emphasis on cancer. *Life Sciences, 122937.* https://doi.org/10.1016/j.lfs.2024.122937

Goldman, M., Goldman, A., & Sigmond, R. S. (1985). The corona discharge, its properties and specific uses. *Pure and Applied Chemistry, 57(9), 1353-1362.* https://doi.org/10.1351/pac198557091353

Helmi. (2023). Suomi ja Itämeren roskaantuminen. https://www.plasthouse.fi/suomi-ja-itameren-roskaantuminen/

Hoffmann, C., Berganza, C., & Zhang, J. (2013). Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology. *Medical gas research, 3, 1–15.* https://doi.org/10.1186/2045-9912-3-21

Kang, J., Zhou, L., Duan, X., Sun, H., Ao, Z., & Wang, S. (2019**).** Degradation of cosmetic microplastics via functionalized carbon nanosprings. *Matter*, *1*(3), 745-758. https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.06.004

Kim, H. J., Lee, U., Lee, I., Hong, Y., & Lee, J. (2023). Enhancement of polystyrene microplastic removal by near dissolved organic matter microfiltration (NDOM MF) coupled with cold plasma treatment. *Journal of Water Process Engineering, 54, 103901.* https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103901

Kloas, W., Urbatzka, R., Opitz, R., Würtz, S., Behrends, T., Hermelink, B., ... & Lutz, I. (2009). Endocrine disruption in aquatic vertebrates. *Annals of the New York Academy of Sciences, 1163(1), 187-200.* https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2009.04453.x

Kwang-Hyun, P., & Won-Tae, J. (2006). Sterilization of bacteria, yeast, and bacterial endospores by atmospheric-pressure cold plasma using helium and oxygen. *Journal of Microbiology, 44(3), 269–275.* https://koreascience.kr/article/JAKO200631036987577.page

Leslie, H. A., Van Velzen, M. J., Brandsma, S. H., Vethaak, A. D., Garcia-Vallejo, J. J., & Lamoree, M. H. (2022). Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment international*, *163*, 107199 doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199

Li, M., Pan, Y., Hou, Z., Wu, Z., Zeng, Z., & Wang, B. (2023). Plastic or plastic-free life: From formation to removal. *Science of The Total Environment, 890, 164359*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164359

Magnusson, K., Eliaeson, K., Fråne, A., Haikonen, K., Olshammar, M., Stadmark, J., & Hultén, J. (2016). Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment. *IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd. Number C 183. SwedenS. 88 s*. https://www.ivl.se/download/18.694ca0617a1de98f473b16/1628417679619/FULLTEXT01.pdf

Ma, J., Gong, Z., Wang, Z., Liu, H., Chen, G., & Guo, G. (2022). Elucidating degradation properties, microbial community, and mechanism of microplastics in sewage sludge under different terminal electron acceptors conditions. *Bioresource Technology, 346, 126624*. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126624

Miao, F., Liu, Y., Gao, M., Yu, X., Xiao, P., Wang, M., ... & Wang, X. (2020). Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO2/graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials, 399, 123023*. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123023

Olewnik, E., Nowaczyk, J., Garman, K., & Czerwinski, W. (2013). Influence of ozone treatment on structure and thermal properties of bis-2-hydroxyethyl terephthalate-based copolymers. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, *112*, 697-702. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2608-8

Rehman, M. U., Jawaid, P., Uchiyama, H., & Kondo, T. (2016). Comparison of free radicals formation induced by cold atmospheric plasma, ultrasound, and ionizing radiation. *Archives of biochemistry and biophysics*, *605*, 19–25. https://doi.org/10.1016/j.abb.2016.04.005

Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Science of the Total Environment, 702, 134455*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455

Relyon-plasma GmbH. Lähde noudettu 22.11.2024. https://www.relyon-plasma.com/disinfection/?lang=en

Ren, J., Li, J., Zhen, Y., Wang, J., & Niu, Z. (2022). Removal of polyvinyl chloride microplastic by dielectric barrier discharge plasma. *Separation and Purification Technology, 290, 120832*. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120832

Risch, P., & Adlhart, C. (2021). A chitosan nanofiber sponge for oyster-inspired filtration of microplastics. *ACS Applied Polymer Materials, 3(9), 4685–4694*. https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00799

Shen, M., Zhang, Y., Almatrafi, E., Hu, T., Zhou, C., Song, B., ... & Zeng, G. (2022). Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal, 428, 131161*. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131161

Simon, M., van Alst, N., & Vollertsen, J. (2018). Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research, 142, 1–9*. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019

Sima, J., Wang, J., Song, J., Du, X., Lou, F., Zhu, Y., ... & Huang, Q. (2024). Efficient degradation of polystyrene microplastic pollutants in soil by dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Hazardous Materials, 468, 133754*. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133754

Sima, J., Wang, J., Song, J., Du, X., Lou, F., Pan, Y., ... & Zhao, G. (2023). Dielectric barrier discharge plasma for the remediation of microplastic-contaminated soil from landfill. *Chemosphere*, *317*, 137815. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137815

Su, J., Li, T., Xie, W., Wang, C., Yin, L., Yan, T., & Wang, K. (2023). Emerging technologies for waste plastic treatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 11(22), 8176–8192*. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c07462

Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., ... & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science, 304(5672), 838–838*. https://doi.org/10.1126/science.1094559

Ullah, S., Ahmad, S., Guo, X., Ullah, S., Ullah, S., Nabi, G., & Wanghe, K. (2023). A review of the endocrine disrupting effects of micro and nano plastic and their

associated chemicals in mammals. *Frontiers in Endocrinology, 13, 1084236*. https://doi.org/10.3389/fendo.2022.1084236

Uurasjärvi, E., Raninen, K., & Koistinen, A. (2021). Mikromuovien vaikutuksista ihmisen terveyteen tiedetään hyvin vähän. *Kehittyvä elintarvike*.

Velasquez, J. A. (2023). Novel Microplastics Remediation Strategy Using High-Voltage Atmospheric Cold Plasma. *Doctoral dissertation, Purdue University Graduate School, 79 s*. https://doi.org/10.25394/PGS.22693417.v1

Velasquez, J. A., Bao, Y., & Huang, J. Y. (2024). Atmospheric cold plasma as a novel approach to remediating microplastics pollution in water. *Environmental Pollution, 356, 124390*. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124390

Wiesinger, H., Wang, Z., & Hellweg, S. (2021). Deep dive into plastic monomers, additives, and processing aids. *Environmental Science & Technology, 55(13), 9339–9351*. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00976

Xu, C., Zhang, B., Gu, C., Shen, C., Yin, S., Aamir, M., & Li, F. (2020). Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? *Journal of Hazardous Materials, 400, 123228*. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123228