

Tartu Ülikooli Eesti Mereinstituut

Mikro- ja makroplasti analüüsi metoodika arendamine rannikumere prügi seireks

Leping: 3-2_14/9179-3/2019

KIK projekt nr 16360

Vastutav täitja: Kaire Torn

Tallinn 2021

1.	Sissejuhatus.....	3
2.	Taust.....	3
2.1.	Prügi kategooriad	3
2.2.	Prügi suurusjaotus.....	4
2.3.	Proovikogumise meetodika kirjanduse põhjal	5
2.3.1.	Makroprügi rannas	5
2.3.2.	Mikroprügi rannas	5
2.3.3.	Mikroprügi põhjasettes	6
2.4.	Plastiku toksilisus.....	6
3.	Material ja meetodika	7
3.1.	Makroprügi.....	7
3.2.	Mikro- ja mesoprügi	10
4.	Tulemused	14
4.1.	Makropürgi.....	14
4.2.	Meso- ja mikropürgi	18
5.	Kokkuvõte.....	23
	Kirjandus.....	24

1. Sissejuhatus

Plastik on ülekaalukalt kõige levinumat tüüpi prügi Läänemeres (HELCOM, 2018). Sõltuvalt lisaainetest on plastikutüüpide toksilisus keskkonnale erinev (Rochmann jt. 2013). Projekti eesmärk on testida kiiret ning efektiivset mikro- ja makroplasti analüüsi võimalust ning seeläbi arendada plastiku analüüsi meetodikat MSRD D10 raames. Projekti käigus soetati portatiivne plastiku analüsaator MicroPHAZIR PC. MicroPHAZIR PC põhineb mitte-destruktiivsel lähi infrapuna spektroskoopiaal ning seade võimaldab eristada kuni 30 eri plastiliiki. Analüsaatori kasutamine võimaldab kiiret ja kohest plastiku tüübi määramist ka välitingimustes. Plastiku tüüpide eristamine võimaldab hinnata ohtlikumate plastide osakaalu uuritavates piirkondades, annab infot plastiku püsivuse kohta keskkonnas ning seeläbi ka kahjulikku mõju ranniku- ja merekeskkonnale. Projekti käigus arendatakse mikro-ja makroprügi koostise ja koguse ning plastiku potentsiaalse mõju hindamise meetodikat panustades seeläbi kõigi MSRD tunnus 10 kriteeriumite täitmisele.

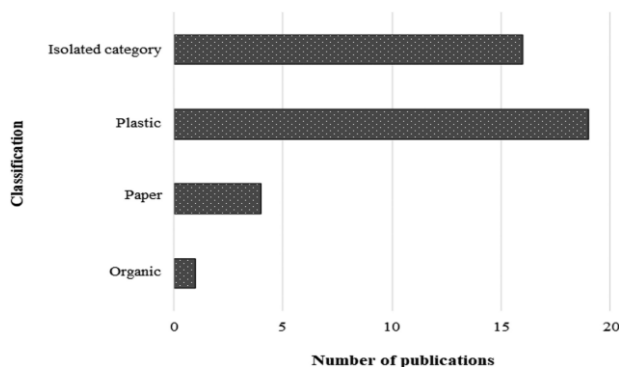
2. Taust

2.1. Prügi kategooriad

MSRD kohaseks hindamiseks tuleb jagada makroprügi vastavalt komisjoni otsuses toodud kategooriatele: kunstlikud polümeerimaterjalid, kumm, kangas/tekstiil, paber/papp, töödeldud puit/puittooted, metall, klaas/keraamika, kemikaalid, määratlemata prügi ja toidujätmed. Mikroprügi (osakesed <5 mm) klassifitseeritakse kategooriatesse kunstlikud polümeersed materjalid ja muud (Komisjoni otsus, 2017).

EL töörühma Marine Litter poolt on koostamisel prügi täpsustatud kategoriseerimise loend, mis võimaldab andmete võrreldavust (TG Marine Litter, 2020). Käesoleval hetkel on erinevalt kategoriseeritud suitsukonid, mis on valmistatud tselluloos-atsetaatkiududest. Kuna tselluloos ekstraheeritakse puidust, siis on sigareti filtrid OSPARI klassifikatsiooni järgi paber. Edasisel töötlemisel tselluloos laguneb ning saadakse polümeer ehk plast ning vastavalt EL juhendile klassifitseeritakse konid plastiku hulka (TG Marine Litter, 2013). Avaldatud uurimustes on konid jagatud erinevalt (joonis 1). Käesolevas töös liigitati konid plastiku hulka.

Projektis kogutud polümeeride lühendid on esitatud tabelis 1. Tuvastamata plastid ning plastide segud on liigitatud ühte gruppi (UN).



Joonis 1. Suitsukonide erinevaid kategooriaid kasutanud uuringute arv (1998-2018 uuringud) (Araújo ja Costa, 2019).

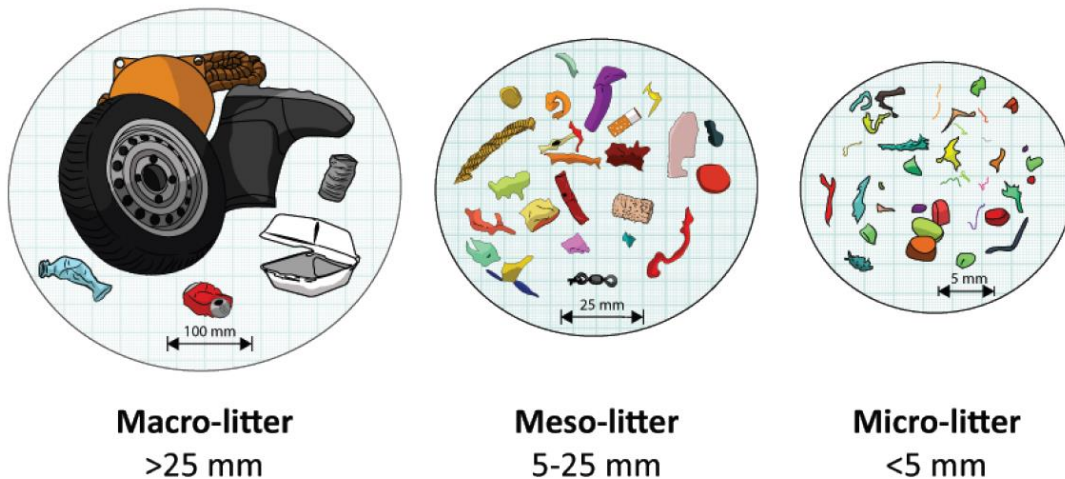
Tabel 1. Projektis määratud polümeeride nimetused.

Lühend	Nimetus
ABS	akrüülnitriilbutadieenstüreen
CA	atsetüütselluloos
PA	polüamiid (nailon)
PBT	polübutüleentereftalaat
PC	polükarbonaat
PE	polüetüleen
PET	polüetüleentereftalaat
PMMA	polümetüülmetakrülaad
POM	polüoksimetüleen
PP	polüpropüleen
PPO	polüfenüleenoksiid
PS	polüstüreen
PUR	polüuretaan
PVC	polüvinüülkloriid
SAN	stüreenakrüülnitriil
UN	tuvastamata või polümeeride segu

2.2. Prügi suurusjaotus

Merega seotud prügi jagatakse pikima mõõdu järgi suurusklassidesse enamasti järgnevalt (joonis 2, TG Marine Litter, 2013, 2020):

- mikroprügi <5 mm
- mesoprügi 5–25mm
- makroprügi >25 mm



Joonis 2. Prügi suurusjaotus (Barnardo ja Ribbink, 2020).

2.3. Proovikogumise meetodika kirjanduse põhjal

2.3.1. Makroprügi rannas

MSRD seiresoovitused põhinevad OSPAR, UNEP ja NOAA meetodikate kirjeldustel (TG Marine Litter, 2013). OSPAR meetodika standardne seireala on 100 m pikkune, kus määratakse kõik esemed. Seireala laius ulatub veepiirist kuni taimestiku alguseni. Seireala peab olema liivane või kruusane ning avanema merele, ligipääsetav seirajatele aastaringselt, aastaringsed ehitised puuduvad, puudub muu prügikorje. Prügi kategoriseeritakse vastavalt suurusklassidele: <2,5 cm, 2,5-50 cm ja >50 cm (OSPAR Commission, 2010). Väga tugevalt prügistatud piirkonnas võib seirata ka 50 m pikkusel alal. Määrata tuleks prügiühikute arv (TG Marine Litter, 2013).

Rannas madalaim registreeritav prügi suurus on ca 0,5 cm, kuid on kaheldav, et sellises suurus registreeritaks kogu prügi. Seetõttu on rannikuprügi pikima külje alammõõduks määratud 2,5 cm. See suurus hõlmab endas ka pudelikorgid ja suitsukonid (TG Marine Litter, 2013).

2.3.2. Mikroprügi rannas

Mererannast mikroprügi kogumiseks on mitmeid erinevaid lähenemisi: nt on võimalik proove kogu ranna alalt või kitsast tsoonist (peamiselt kõrgvee piirkonnast). Nii nagu ka makroprügi puhul sõltub mikroprügi akumulatsioon vee dünaamikast. Enamus randade mikroprügi uuringuid on läbi viidud liivarandadel – sõredate setete (sh liiv) puhul on mikroplasti osakeste eraldamine tiheduse ning filtratsiooni abil lihtsam, samas kui nt muda ning saviosakesed on nii peened, et ummistavad ka filtrid. TG Marine Litter (2013) soovitus on, et mikroplasti proovid kogutaks:

- 1) võimalusel liivarandadelt;
- 2) ajuranna alalt;
- 3) sette pinnalt kuni 5 cm sügavuseni;
- 4) 5 korduses;
- 5) stratifitseeritud juhuliku valiku põhimõttel kas kogu rannalt või kindlalt rannasektorilt. Proovivõtu kohtade omavaheline vahemaa võiks olla minimaalselt 5 m.

Samuti on soovitus hinnata mikroplasti kahes suuruskategoorias: 1–5 mm ning 20 µm–1 mm (TG Marine Litter, 2013).

Proovid mikroplasti analüüsiks suuruses 20 µm–1 mm kogutakse pealmisest 5 cm paksusest settekihist metallist lusika vms abil. Kuna sõltuvalt vee sisaldusest varieerub sette kaal väga palju, soovitatakse koguda minimaalselt 250 ml setet, mis pakitakse metall- või klaaskonteinerisse. Mikroprügi proovi kogumine võib toimuda järgnevalt: põlvitades kogutakse enda eest käe kauguselt kaarekujuliselt alalt lusikaga proov (TG Marine Litter, 2013). Besley jt. (2017) poolt läbi viidud meta-analüüsi tulemusena on soovituslik proovikogus 100 g (liiv, märgkaal), mis on orienteeruvalt 50 ml.

Proovid mikroplasti analüüsiks suuruses 1-5 mm peaks olema kogutud eraldi pärast seda, kui väiksema mikroplasti fraktsiooni (<1 mm) analüüsideks on proovid kogutud. EL tööühma Marine Litter (2013) soovitus on, et setteproov kogutakse kas metallist lusika või kühvliga kuni 5 cm sügavuselt settest 50×50 cm suuruselt alalt. Setteproov sõelutakse läbi 5 mm ning 1 mm sõela ning sõelale jäänu pakitakse metall- või klaaskonteinerisse. Registreeritakse sõelutud liiva kogus (cm³) (TG Marine Litter, 2013). Võrdluseks: Whitmire & Bloem (2017) kasutasid Ameerika rahvusparkide randade mikroplasti

uuringutel sõelu suurusega 2 ning 4,75 mm. Bonus MiCROPOLL projekti raames sõeluti liiv 2 mm silmaga sõelaga (proovid koguti kõrgvee piirkonnast 10 m² suuruselt alalt kuni 3 cm sügavuselt) (Sabaliauskaite jt., 2018).

Samas, viies korduses 50×50 cm liiva läbisõelumine on piisavalt ajamahukas - 3-4 liikmelisel meeskonnal kulub 30 minutit kuni tund, et sõeluda läbi liivakogus, mis pärineb ühelt 50×50 cm prooviruudult (Calcutt jt., 2018). Lips (2020) aruandes on kirjeldatud mikroprügi kogumise meetodika, mida rakendati Eesti randades kasutades 25×25 cm prooviruutu. Proovid koguti 100 m pikkuse rannaala kahelt transektilt. Esimene transekt valiti ülalpool rannajoont (akumulatsiooniala piki märja liivaga rannajoont), kuhu laine regulaarselt ei ulatu ning meri on taandunud. Teise transektina valiti paralleelne kuiva liivaga rannajoon ranna keskel, enamasti ca 6 m kaugusel nn akumulatsioonialast. Mõlemalt transektilt koguti mikroplasti proovid 25×25 cm alumiiniumraami seest, kus pealmine 5 cm liivakiht sõeluti läbi 5 mm ja 1 mm silmasuurusega metallisõela (nn mesoprügi eraldamiseks). 5 mm sõela peale jäänud plastosakesed (mesoplast) koguti mini-grip kottidesse. Kui 1 mm sõelale jäi sõelme jämedusest tingituna palju materjali, siis koguti see edasiseks laboratoorseks analüüsiks klaaspurkidesse. Väiksema mikroprügi (<1 mm) analüüsimiseks koguti 1 proov raami kõrvalt otse klaaspurki (Lips, 2020).

2.3.3. Mikroprügi põhjasettes

Proove võib koguda erinevate proovivõtuvahenditega (nt erinevad kopad, põhjaammutid, torud), mis võimaldab efektiivset ning kiiret proovivõttu madalast veest. Proovid kogutakse 5 cm paksusest settekihist ning pakitakse metall- või klaaspurki (TG Marine Litter, 2013).

2.4. Plastiku toksilisus

Reeglina ei ole polümeerid ehk plastid mürgised. Enamik toksilisusega seotud probleemidest on tingitud kaasnevatest teguritest. Paljud monomeerid on mürgised, sh fenoolid, isotsüanaadid, epiklorohüdriin, formaldehüüd jt. Seepärast peavad polümerisatsiooniprotsessid olema viidud rangelt lõpuni või jääkmonomeerid eraldatud. Paljud lahustid on mürgised ja lenduvad. Ka lisandid võivad olla mürgised, sh katalüsaatorid, stabilisaatorid, värvid jt. Polümeeride lagunemisel tekkivad ühendid on mürgised (näiteks PVC-st eralduv HCl). Mürgised ühendid tekivad ka depolümerisatsioonil (PS, PMAA) (Talvari, 2006).

Polümeeri tootmisel võidakse kasutada tervet hulka erinevaid lisaaineid – plastifikaatorid, leegiaeglustid, värvained. Enamus neist lisaainetest ei ole polümeeri ahelaga seotud ning seega võivad kergemini lekkida. Mittekiulises plastis on keskmiselt 93% polümeervaiku ning 7% lisaainetemassi. Plastifikaatorid võivad olla suure osakaaluga (mõnes tootes kuni 80%). Ohtlikumad lisaained on broomitud leegiaeglustid, ftalaadid, bisfenool A (BPA), aga ka teised bisfenoolid. Pehme plast võib sisaldada kuni 50% ftalaate, laia kasutuse tõttu oleme nendega peaaegu pidevas kokkupuutes (Klein, 2019).

Probleemsemad potentsiaalselt toksilistest materjalidest koosnevad plastid on polüvinüülkloriid (PVC), polüstüreen (PS), polüuretaan (PUR) ja polükarbonaat (PC) (Rochman jt. 2013). PVC sisaldab ohtlikke ftalaate, mille kahjulike mõjude hulgas on kantserogeensus ning hormonaalsüsteemi häired. varasemalt lisati PVC-le ka pliid ja kaadmiumi, mida on kasulik teada vanade PVC toodete puhul. PS

sisaldab mitmesuguseid toksilisi aineid, teiste seas kantserogeene, neurotoksilisi, tsütotoksilisi aineid, verd ning hormonaalsüsteemi kahjustavaid aineid. PC tootmisel kasutatud toksiline bisfenool-a (BPA) on praeguseks keelustatud ning seetõttu tükkidena esineva PC plastiku BPA sisaldus ei ole teada (Kreitsberg, 2017). Kuni 1990. aastateni kasutati PUR-i vahustava lisaainena toksilist ferooni, nüüd on see asendatud veega (Korol, 2015). Loetletud plastikud on eksperimentaalsete uuringute põhjal avaldanud kahjulikku mõju ka mereelustikule (Kögel jt., 2020; Sendra jt., 2020; Zimmermann jt., 2020).

Kuna plastide potentsiaalset toksilisust mõjutab jääkmonomeeride hulk, on plaste klassifitseeritud ka valmistamiseks kasutatud ohtlike monomeeride järgi. Lithner jt. (2011) jagasid plastikud kasutatud monomeeride ohtlikkuse järgi viieks klassiks. Polüuretaan (PUR), polüakrüülnitriil (PAN), PVC, akrüülnitriilbutadieenstüreen (ABS), stüreenakrüülnitriil (SAN) ja löögikindel polüstüreen (HIPS) moodustasid kõige ohtlikumatest monomeeridest toodetud polümeerid (tabel 2).

Tabel 2. Plastikude klassifikatsioon valmistamiseks kasutatud ohtlike monomeeride järgi (Lithner jt., 2011). Suurem klass viitab ohtlikumatele monomeeridele, NC – klassifitseerimata plastikud. Tabelis esitatud vaid projektis määratud plastikud.

Klass	Plasti tüüp
5	ABS, PUR, PVC, SAN
4	PC, PMMA
3	POM, PPO
2	PA, PE, PET, PS
1	PP
NC	CA, PB, PBT, PLA

3. Material ja metoodika

3.1. Makroprügi

Välitööd viidi läbi maikuus Kakumäe ja Stroomi rannas ning Russalka piirkonnas (joonis 3, tabel 2). Prügi suurusega >2,5 cm koguti igas piirkonnas 100 m pikkusel lõigul veepiirist kuni taimestiku alguseni. Liivase rannaala laius Kakumäel oli 9-25 m, Stroomi rannas 10-13 m ning Russalka piirkonnas 17-25 m.

Proovide kogumisel järgiti OSPAR metoodikat, kus koguti kokku kogu nähtav prügi 100 m pikkusel lõigul. Erandina koguti suure hulga konide tõttu Russalka piirkonnas need 50 m pikkuselt alalt ning tulemused ekstrapoleeriti 100 m peale. Samuti koguti klaasikilde Stroomi piirkonnas 10 m ulatuses ning tulemused ekstrapoleeriti.

Kokku koguti kogu silmaga nähtav prügi. Suuremõõtmelised objektid registreeriti kohapeal. Registreeriti prügi nimetus, tüüp, suurus, värvus, materjal ja arv. Prügi registreeriti ja kategoriseeriti osaliselt kohapeal ja osaliselt laboris.

Makroprügi registreeriti vastavalt OSPARi soovitatud suurusklassidele: <2,5 cm, 2,5-50 cm ja >50 cm. Makroprügiga koos koguti kokku 100 m lõigult ka silmaga nähtav meso- ja mikroprügi (<2,5 cm), kuid arvesse tuleb võtta, et tõenäoliselt on tegelik <2,5 cm prügi hulk suurem.



Joonis 3. Uurimisalade paiknemine.

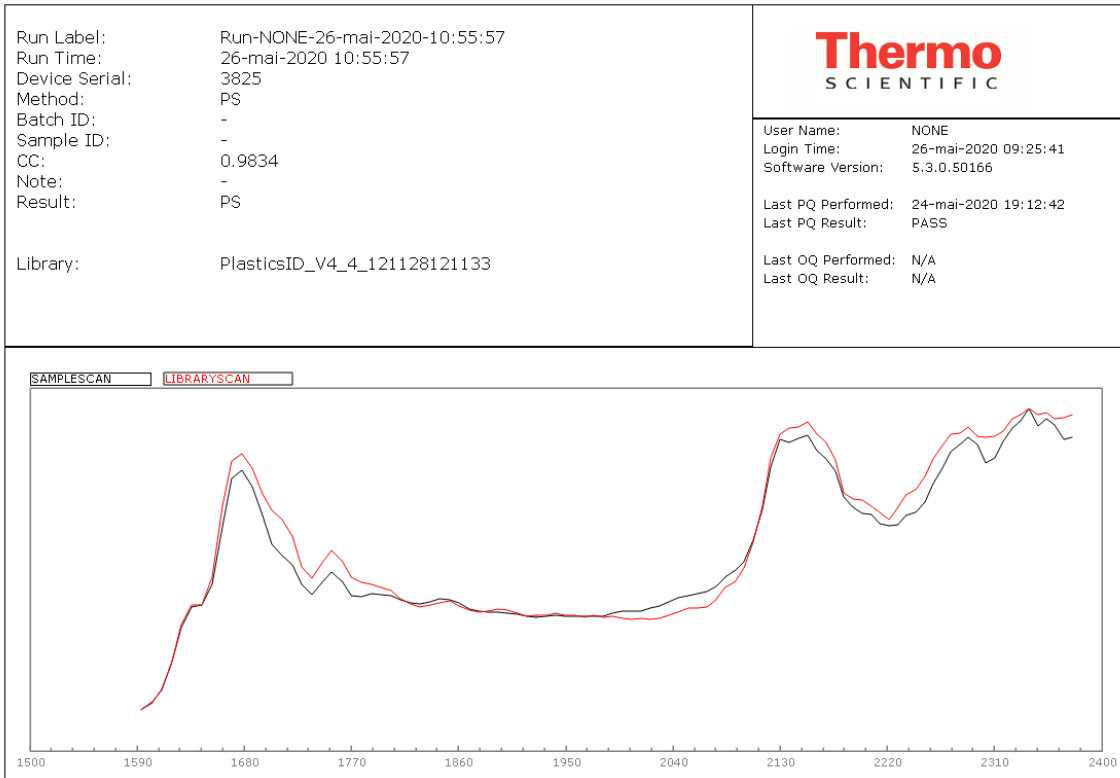
Tabel 2. Proovide kogumise lõigu (100 m) koordinaadid.

Piirkond	N_alg	E_alg	N_lõpp	E_lõpp
Kakumäe	59,450723	24,576027	59,449883	24,575684
Stroomi	59,446440	24,684390	59,447353	24,684059
Russalka	59,443446	24,790849	59,443904	24,792441

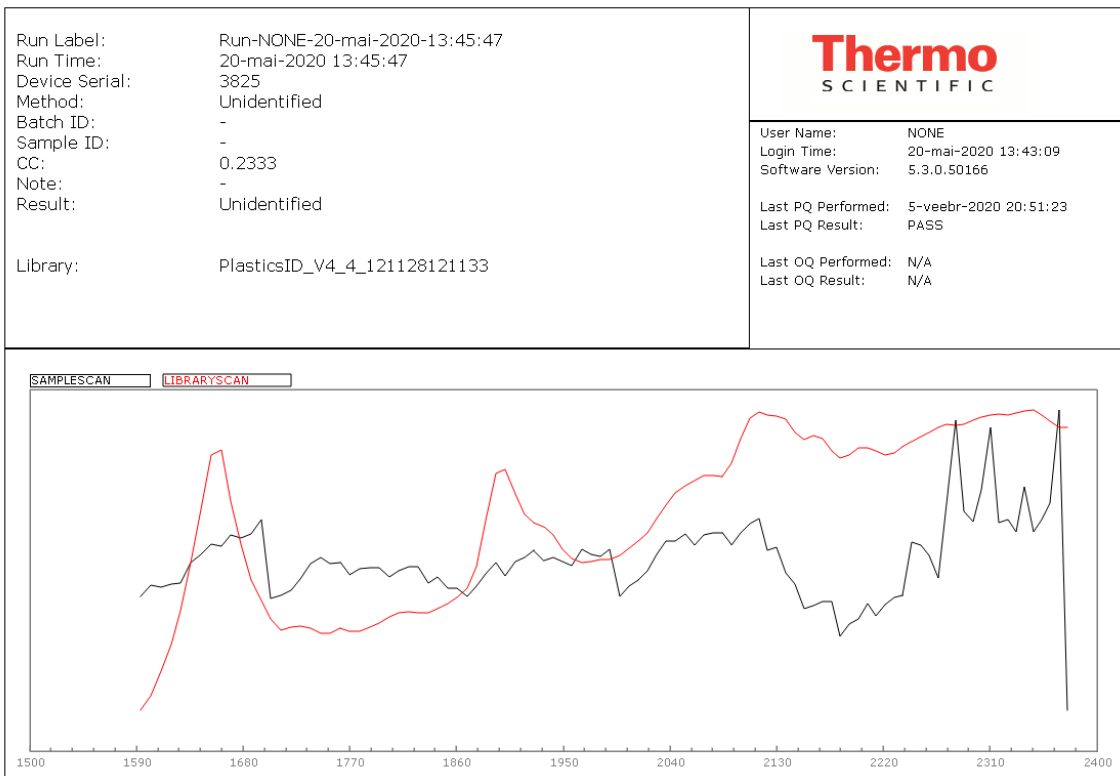
Plastiku materjal määrati portatiivse plastiku analüsaatoriga MicroPHAZIR PC (joonis 4), mis põhineb lähiihfrapuna (NIR spektroskoopia) ja võimaldab eristada ca 30 plastiliiki. Plasti analüüsil võrreldakse analüüsitava materjali seadmes olevate plastide spektritega (joonis 5). Kui tegemist oli seguga või puudub seadmes vastava plasti spekter, jäi plasti tüüp tuvastamata (UN) (joonis 6).



Joonis 4. Plastiku analüsaator MicroPHAZIR PC ja selle rakendamine välitöödel.



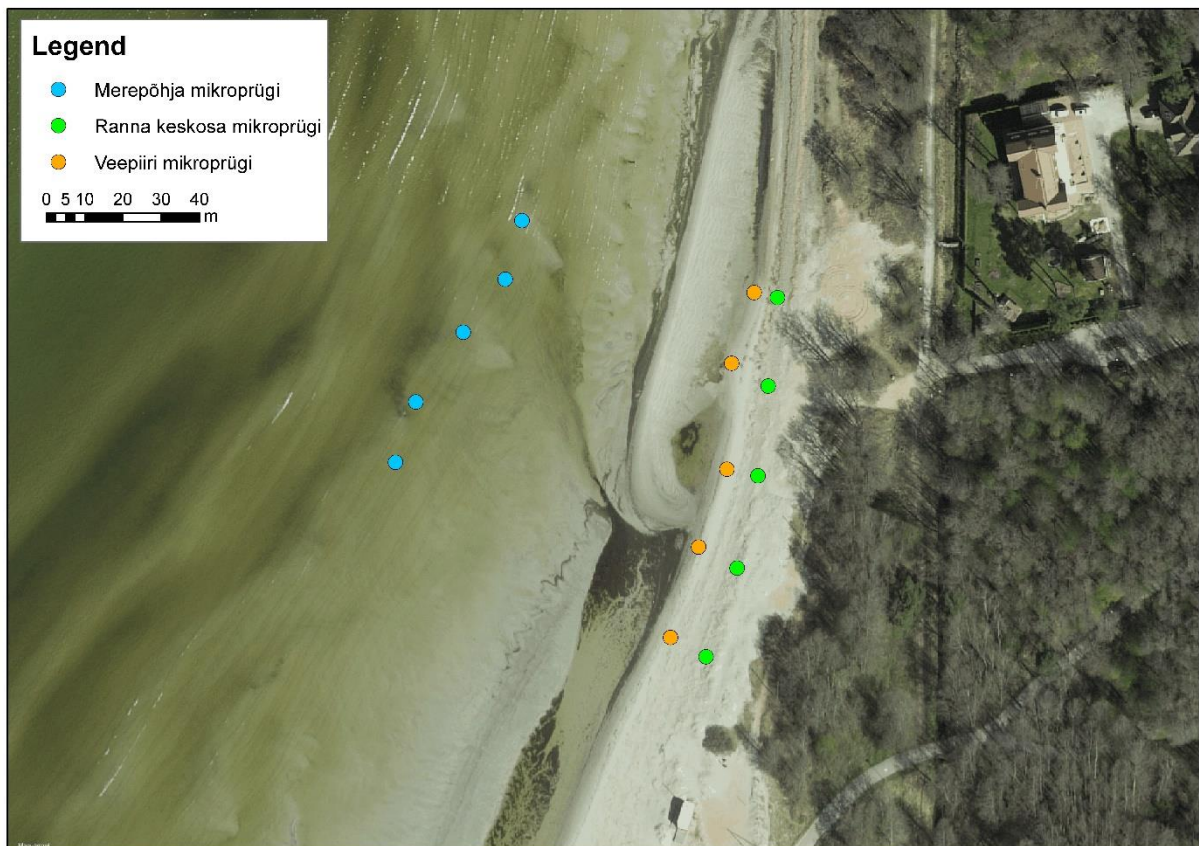
Joonis 5. Spekteranalüüsi tulemus: punane plasti võrdlusjoon seadme spektroteegist, must joon analüüsitava plasti (PS) spektrijoon.



Joonis 6. Spekteranalüüsi tulemus: punane plasti võrdlusjoon seadme spektroteegist, must joon analüüsitava plasti (tuvastamata, UN) spektrijoon.

3.2. Mikro- ja mesoprügi

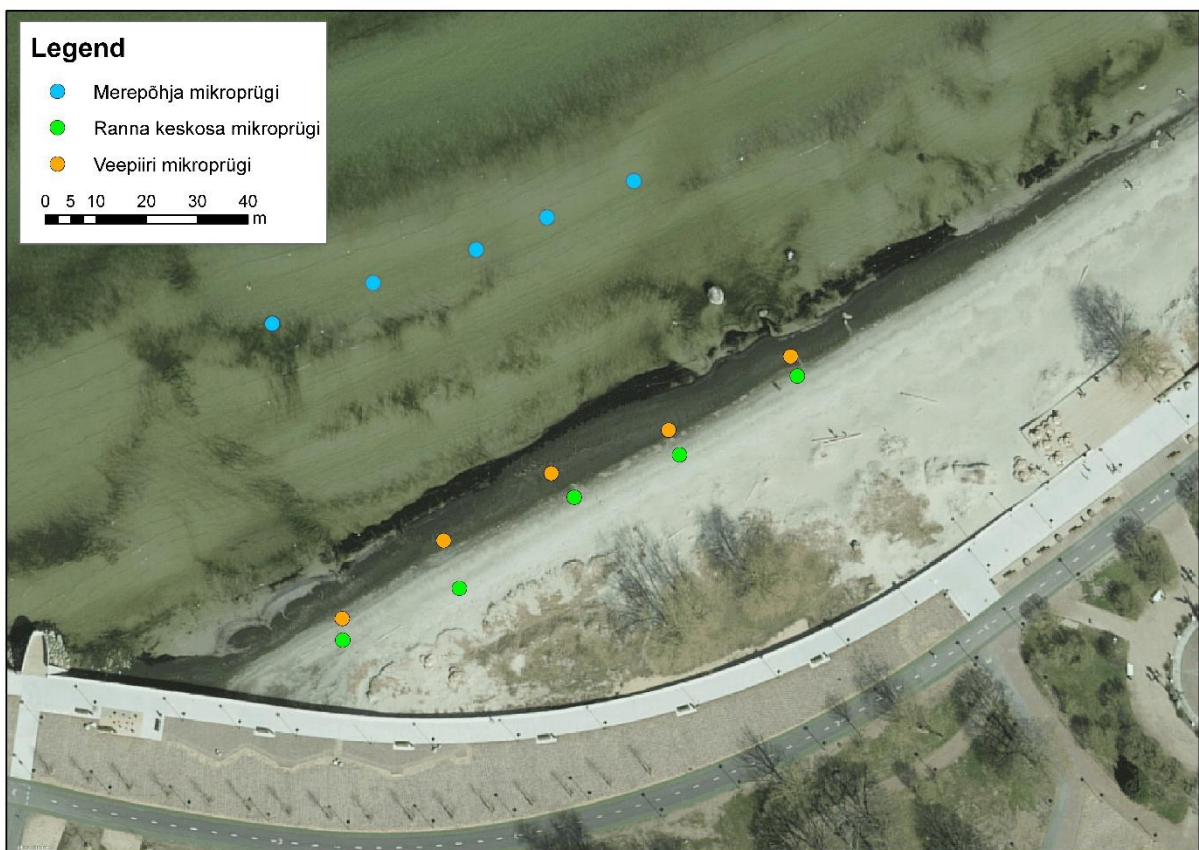
Proovid koguti 100 m pikkuselt rannalõigult kolmelt pikki rannajoont paiknevalt transektilt: madalast rannikuveest (0,5-0,7 m), rannalt veepiiri lähedalt (rannaesi) ja ranna keskosast (joonis 7-9). Igast proovipunktist koguti eraldi proovid väiksema mikroprügi (<2 mm) ning suurema mikro- ja mesoprügi (2-25 mm) analüüsiks. Proovid koguti makroprügiga samalt lõigult enim makroprügi kogumist. Iga ranna kolmelt transektilt koguti proovid viies korduses.



Joonis 7. Proovipunktide paiknemine Kakumäe rannas.



Joonis 8. Proovipunktide paiknemine Stroomi rannas.



Joonis 9. Proovipunktide paiknemine Russalka piirkonnas.

Väiksema mikroprügi proovid rannast koguti käe kauguselt kaarekujuliselt alalt metallist lusikaga. Igas proovipunktis kogutud lusikatäite integreeriti üheks prooviks. Madala rannikumere setetest koguti proove 5st proovipunktist. Igas proovipunktis koguti settetoruga (läbimõõt 15 mm) 6 torutäit merepõhja setet, mis integreeriti proovivõtul üheks prooviks. Setted koguti kuni 5 cm sügavuseni. Proovid pakiti ning säilitati tavakülmikus (temperatuuril +4°C) kuni laboratoorsete analüüsideni. Kokku koguti igast rannast 15 väiksema mikroprügi proovi. Kahe erineva väiksema mikroprügi proovianalüüsi metoodikate võrdlemiseks koguti Kakumäe ranna igalt transektilt veel lisaks 3 kordusproovi, kokku 9 proovi.

Suurema mikroprügi (2-5 mm) ja mesoprügi (5-25 mm) andmete jaoks koguti kasutades 25×25 cm prooviraami. Proovid koguti 100 m pikkuse rannaala veepiiri lähedalt ja ranna keskosa transektidelt viiest proovipunktist. Metallist kühvliga koguti sete prooviraami seest kuni 5 cm sügavuselt (joonis 10). Setteproov sõeluti läbi 5 mm ja seejärel läbi 2 mm sõela (joonis 11). 5 mm avaga sõelale jäänud mesoprügi eraldati settest visuaalsel vaatlusel ning pakiti. 2 mm avaga sõelale jäänud mikroprügi (2-5 mm) pakiti koos sõelale jäänud settega. Proovid säilitati tavakülmikus (temperatuuril +4°C) kuni laboratoorsete analüüsideni.



Joonis 10. Mikro- ja mesoprügi kogumine 25×25 cm prooviraami seest.



Joonis 11. Sette sõelumine 2 mm ja 5 mm avaga sõelaga Stroomi rannas. Veepiiril paikneval transektil esines lisaks liivale ohtralt kiviklibu.

Sõelutud proovide analüüs

Rannas sõelalt kogutud prügi (> 5mm) analüüsiti laboris, kus registreeriti prügi tüüp, suurusklass, värvus, materjal, plastiku tüüp ja arv. 2–5 mm prügi sorteeriti settest 2× suurendusega luubi abil visuaalsel teel. Prügi materjali kontrolliti binokulaari all. Proovides esinenud plastik analüüsiti laboris plastikuanalüsaatori microPHAZIR PC abil. Tulemused on esitatud 5 ruudu keskmistena arvatuna m² kohta.

Mikroprügi hindamine settest visuaalsel teel

Setetes leiduva väiksema mikroprügi analüüsimiseks kogutud proov homogeniseeriti laboris hoolika segamise teel. Seejärel kaaluti proovist Petri tassile 100 g setet (mikrokaal KERN Alt 310-4, täpsus 0,1 mg), mis kaeti klaaskaanega. Proov analüüsiti osade kaupa teisel klaasist Petri tassil. Edasi teostati mikroprügi hindamiseks analüüs visuaalsel teel binokulaari all. Mikroplastiku osakeste tuvastamiseks kasutati “kuuma nõela” testi. Kõik leitud mikroprügi osakesed mõõdeti ning liigitati suurusklassi, kuju ja värvi alusel.

Tihedusel põhinev plasti eraldamine settest

Stroomi ranna merepõhjust kogutud setteproovidega testiti paralleelselt ka tihedusel põhinevat plasti eraldamist settest. Mikroprügi analüüsiks võeti igast, eelnevalt hooliga homogeniseeritud, proovist 100 g märga setet ning mikroprügi settest eraldamiseks lisati sellele 300 ml NaCl lahust, tihedusega 1,2 g/cm³. Proovid asetati mõõtkolbidega automaatloksutile ja loksutati orbitaalsel rotatsioonil kiirusega 200 rpm juures 2 minutit. Pärast loksutamist lasti proovidel settida ning sette pinnale jäänud proovivesi pipeteeriti klaas-membraanfiltritele (Whatman GF/F, 47 mm, 0,45 µm) kasutades vaakumpumpa. Seejärel lisati settele veel kord sama kogus NaCl lahust ning korrati toimingut. Mõlemal juhul asetati filter Petri tassile ning kaeti klaaskaanega. Enne Petri tassi avamist teostati esmane vaatlus binokulaariga, et loendada, mõõta ning määrata osakeste arv ning asukoht filtril. Edasi teostati

mikroprügi hindamiseks analüüs visuaalsel teel binokulaari all. Järelejäänud sete loputati Milli-Q veega Petri tassile ning analüüsiti binokulaari all.

Keskonnast tingitud saastumise kontrollimiseks kasutati igas analüüsi etapis nn “tühjasid” proove. Õhus levivate osakeste kontrolliks: a) filtreerimise ajal asetati lähedale puhas filter Petri tassile ning b) asetati puhas filter Petri tassile ja tõsteti mikroprügi analüüsiproovi visuaalse vaatluse ajal stereomikroskoobi lähedale. Kontrollahuste ning filtrite puhul järgiti samu analüüsietappe kui proovide puhul, analüüsimisel leitud mikroprügi osakesi võrreldi samaaegselt proovis leituga ning sarnasuste esinemise korral vastavad osakesed likvideeriti tulemustest. Lisaks, saastumise vältimiseks/vähendamiseks proovide analüüsimise ajal suleti laboris aken ja/või konditsioneer ning vähendati analüüsi toimumise ajal laboris töötavate inimeste arvu. Mikroprügi analüüside teostamisel kanti ainult puuvillaseid riideid ja kitlit. Kõik kasutatud anumad ja seadmed loputati enne uue proovi analüüsimist Milli-Q veega.

Analüüsimisel leiti mikroprügi osakeste arv settes ning sette pinnalt eemaldatud vees. Tulemused summeeriti ning esitati mikroprügi osakeste arv 100 g sette märgkaalu kohta.

4. Tulemused

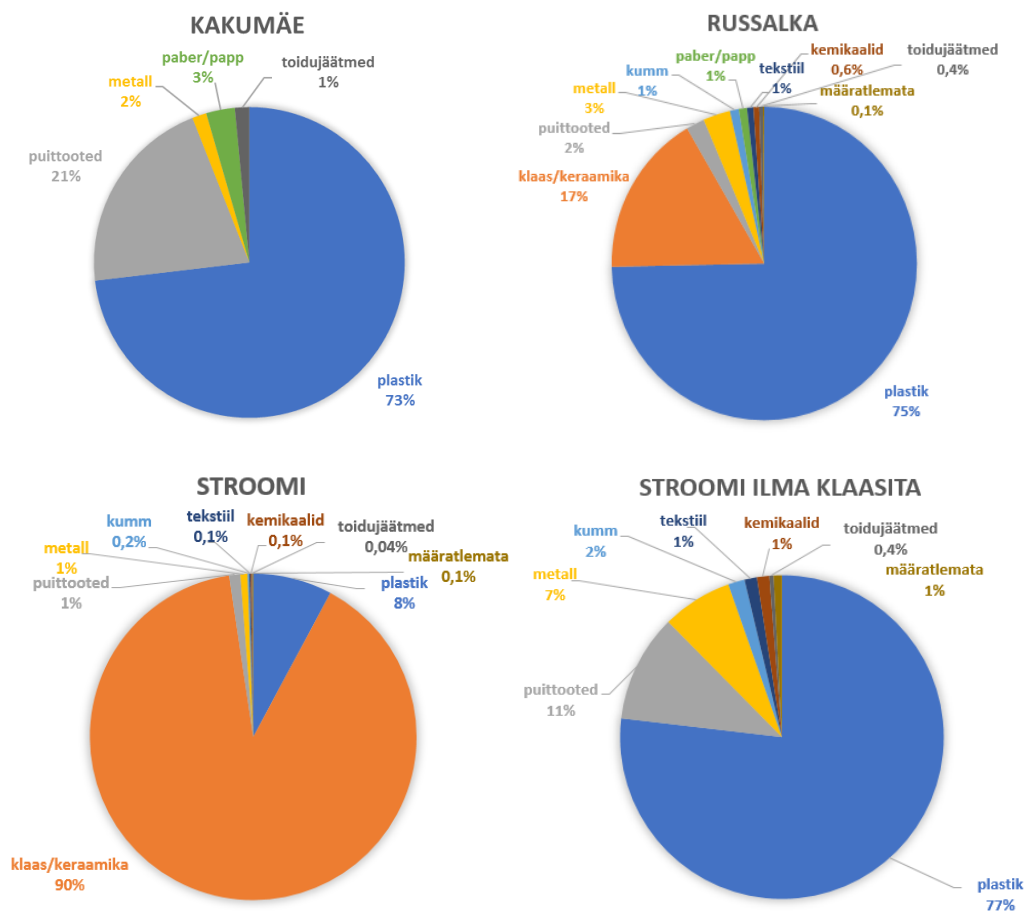
4.1. Makroprügi

Makroprügi (>2,5 cm) esines enam Stroomi rannas ja Russalka piirkonnas, oluliselt vähem prügi oli Kakumäe rannas (tabel 3). Stroomi ranna eripäraks on suure hulka klaasikildude esinemine, mis on tõenäoliselt valdavas enamuses nõukogudeaegse klaasitehase päritolu (ERR uudised, 2019). Klaasikilde on sõelutud rannast järjepidevalt, kuid neid kantakse rannale pidevalt juurde. Arvestades tänapäevast prügistamist on uuritud piirkondadest kõige prügistatum Russalka.

Tabel 3. Prügi esinemine (tk) 100 m pikkusel rannalõigul vastavalt suurusjaotusele. Sulgudes on esitatud Stroomi rannas esinenud prügi kogus ilma klaasikildudeta.

Rand	Mesoprügi 0,5-2,5 cm	Makroprügi 2,5-50 cm	Makroprügi >50 cm
Kakumäe	12	65	2
Russalka	469	1486	6
Stroomi	1681 (171)	2372 (332)	2

Kõige enam esinevaks makroprügi tüübiks MSRD jaotuse järgi oli plastik. Erandiks oli Stroomi rand, kus 90% makroprügist moodustas klaas. Ilma selle erandita moodustas plastik 73-77% makroprügist (joonis 12). Ohtramalt esines ka klaasi, töödeldud puitu ja metalli.



Joonis 12. Makroprügi jaotus vastavalt MSRD kohase raporteerimise kategooriatele.

Makroprügi esemete või tükide ohtrus varieerus piirkonniti. Kakumäel esines enam kile- ja kilepakendite tükke (n=15), töödeldud puitu (lauad, prussid, n=14), ning nõori tükke (n=14). 100 m ulatuses leiti 3 suitsukoni ning kommipaberid puudusid. Russalka piirkonda iseloomustas oli ääretult suur konide arv. Makroprügi mõõdus (>2,5 cm) konisid ja ümbriseta filtreid leiti 100 m pikkuselt lõigult 481, lühemaid filtreid (1,5-2,5 cm) 94 tk. Ohtralt leidis ka kilekotte, -tükke ja -pakendeid (n=274), kommipabereid (n=82), klaasikilde (n=89), ehtusmaterjali – nt. eterniidi tükke vmt. katusematerjali (n=107), telliseid (n=42). Üllatavalt suur oli ka hügieenisidemete/pesukaitsete arv (n=22). Stroomi rannas domineerisid klaasikillud (n=2040) (joonis 13, 14). Ohtralt esines ka keramiliste nõude kilde (n=85), konisid (n=64), kiletükke ja -pakendeid (n=40).



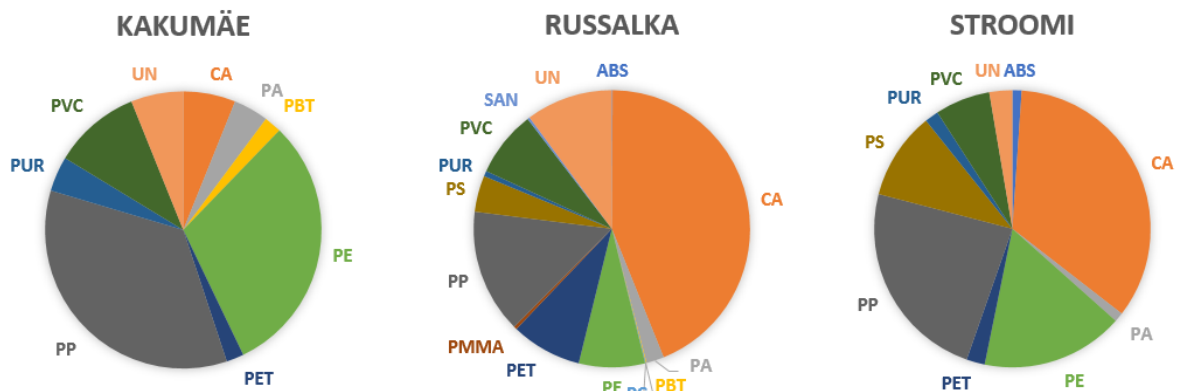
Joonis 13. Tüüpiline Stroomi rand. Klaasikildude esinemine märgitud punaste ringidega.



Joonis 14. Stroomi rannast 10 m pikkuselt lõigult kogutud klaasi ja keraamika kildude hulk, kokku 2035 g.

Makroprügi analüüsil määrati plastikutüüp 92% juhtudest. Plasti analüüsimine on küllalt ajamahukas, kuna ese tuleb eelnevalt analüüsitavast kohast puhastada liivast ning vajadusel ka kuivatada. Niiske või märg ese andis sagedamini tulemuseks tuvastamata. Raskemini on tuvastatavad musta ja halli värvi

plastikud. Kakumäel olid plastikust levinumad PP (enamasti kilepakendid ja nõör) ja PE (plastiku fragmendid). Russalka ja Stroomi rannas domineeris CA (enamasti sigareti filtrid) (joonis 15).



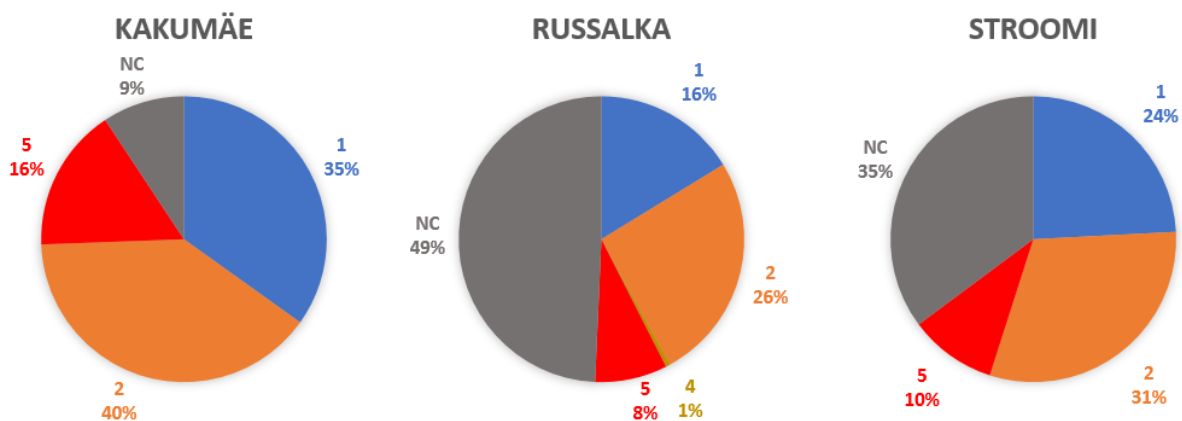
Joonis 15. Makroprügi plastikutüüpide jaotus uurimisaladel.

Määratud plastik jaotati potentsiaalse ohtlikuse järgi kahel viisil (vt. ptk. 2.4): 1) potentsiaalselt toksilistest materjalidest koosnevad plastid on PVC, PS, PUR ja PC (Rochman jt., 2013), 2) polümeeri tootmisel kasutatud monomeeride ohtlikkuse järgi (Lithner jt., 2011). Nelja potentsiaalselt toksilise plasti hulk uuritud piirkondades oli 4-18% (joonis 16). Stroomi rannas esines teistest piirkondadest enam PS sisaldavat penoplasti.



Joonis 16. Potentsiaalselt toksilistest materjalidest koosneva plasti osakaal makroprügis.

Kuigi ohtlike monomeeride osakaal plasti hulgast oli kõrgeim Kakumäel, oli leidude arv väike – PVC materjalist prügi 5 tk ja PUR materjalist 2 tk. Klass 4 plaste leidis vähesel määral makroprügi hulgas vaid Russalka piirkonnas ning klass 3 hulka kuuluvad plastid puudusid. Enim esines klassi 1 või 2 kuuluvaid või klassifitseerimata plaste (joonis 17).



Joonis 16. Plastide jaotus valmistamiseks kasutatud monomeeride ohtlikkuse järgi. Kõige ohtlikumad on klass 5, NC – klassifitseerimata plastid. Täpsem jaotus tabelis 2, ptk 2.4. Kakumägi n=43, Russalka n=990, Stroomi n=182.

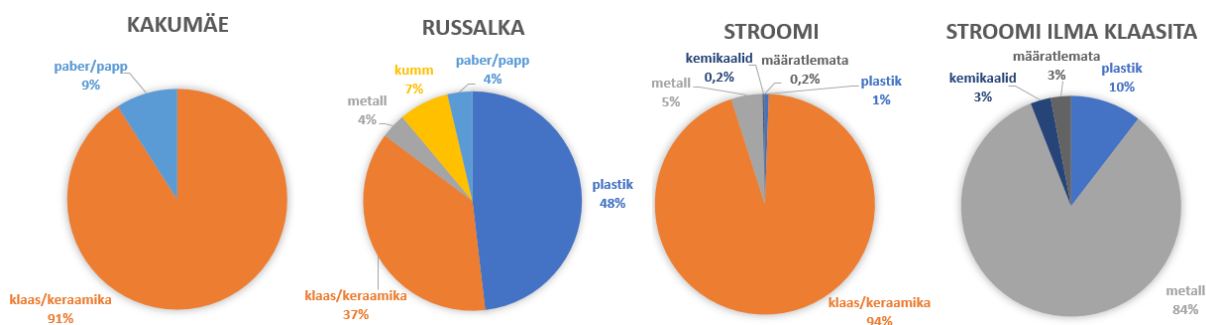
4.2. Meso- ja mikropürgi

Rannas analüüsiti mesoprügi (5-25 cm) ja suurem mikropürgi (2-5 mm) kahelt transektilt: ranna keskosast ja veepiiri lähistelt (rannaesi). Üldjuhul esines prügi enam veepiiri lähedal olevas nõ kuhjevööndis võrreldes ranna keskosaga (tabel 4).

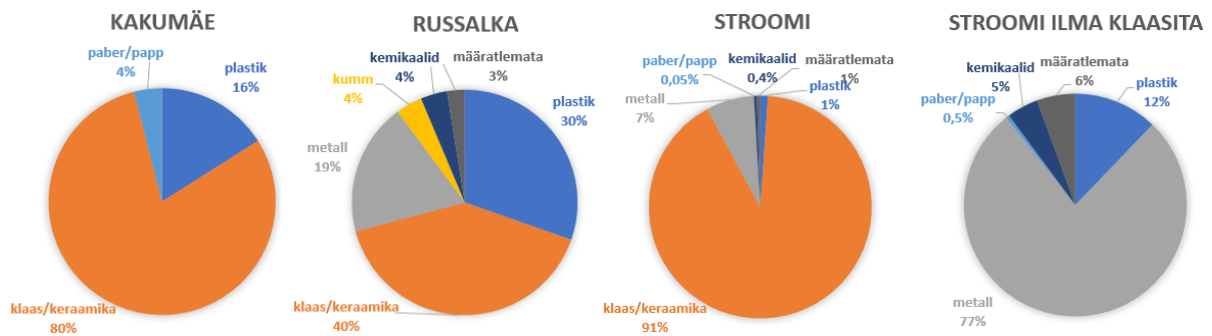
Tabel 4. Mikro- ja mesoprügi keskmised väärtused tk/m² kohta (n=5).

	2-5 mm		5-25 mm	
	Ranna keskel	Veepiiril	Ranna keskel	Veepiiril
Kakumäe	11,2	8,8	2,4	6,4
Russalka	16	47,2	8	13,6
Stroomi	160	1589,6	158,4	812

Mikropürgi ja mesoprügi jaotuses MSRD raporteerimise kategooriate järgi suuri erinevusi prügi suurusklasside vahel polnud (joonis 17-18). Üldjuhul domineeris klaas. Russalka piirkonnas oli suur ka plasti osakaal. Stroomi ja Russalka piirkonnas esines väikesi metallitükke. Keeruliseks osutus raskete mineraalide eristamine metallitükkidest (joonis 19).



Joonis 17. Mesoprügi (5-25 mm) jaotus vastavalt MSRD kohase raporteerimise kategooriatele.

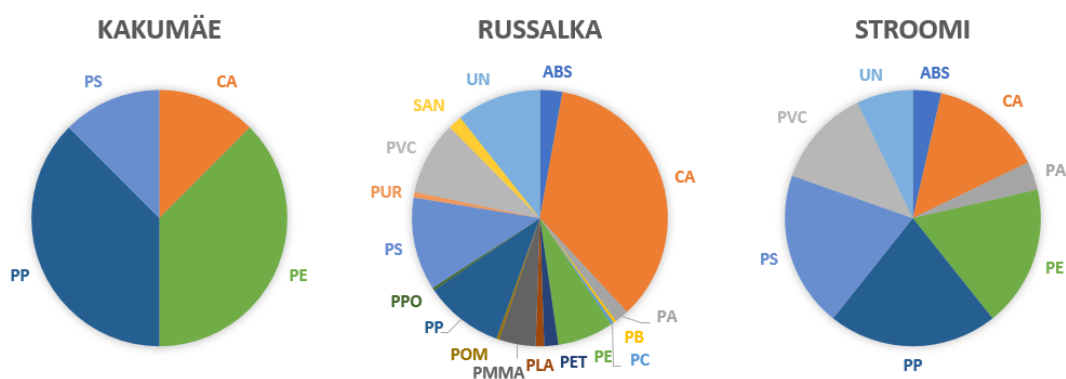


Joonis 17. Suurema mikroprügi (2-5 mm) jaotus vastavalt MSRD kohase raporteerimise kategooriatele.



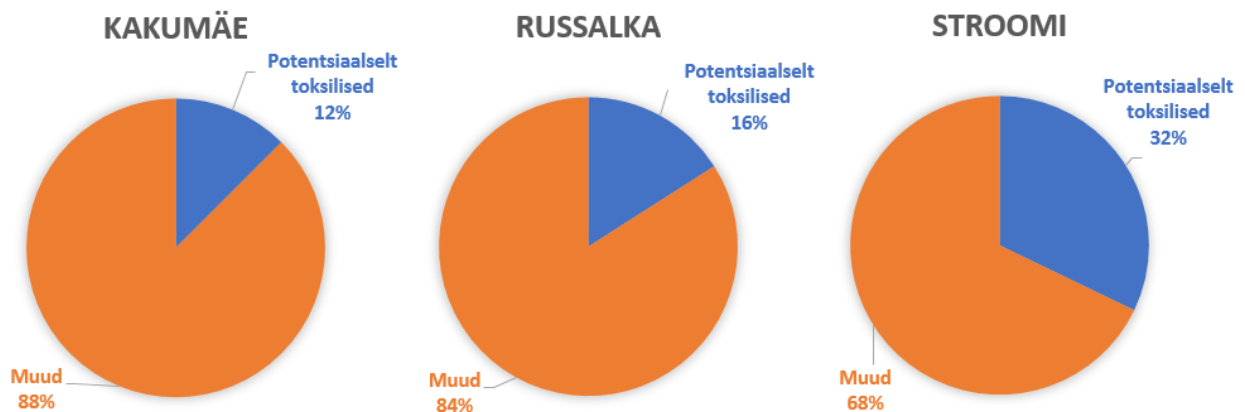
Joonis 18. Raske mineraal settes. Vasakul joonisel Stroomi, paremal Russalka proov.

Kui mesoprügi plastiku tüüp määrati analüsaatori abil 90% juhtudest, siis suurema mikroplastiku puhul määrati 56% plastidest. Analüsaator võimaldab määrata kuni 2,5 mm väikseid esemeid, kui eseme külge on sile. Mesoprügi plastide analüüsil koondati nii rannast kui raamidest kogutud plastide andmed. Kakumäel esines 8 ühikut neljast eritüübist plastikut. Russalkas domineeris plastikutüüpidest CA (sigaretifiltrid), järgnesid PS (nt penoplast, joogitops, tuvastamata esemete fragmendid) ja PP (erinevate esemete fragmendid). Stroomis moodustasid kolm plastikutüüpi (PS, PP, PE) enam kui 50% analüüsitud plastist (joonis 19).



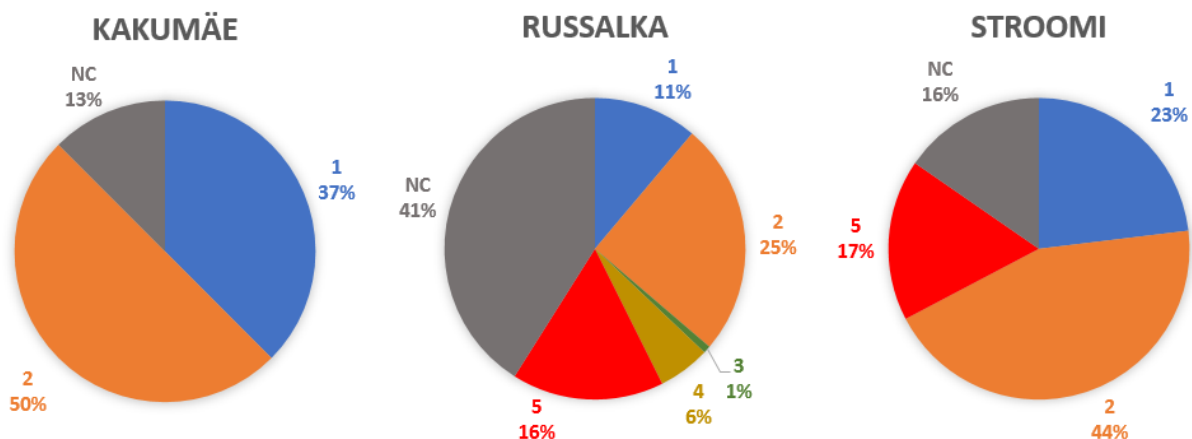
Joonis 19. Mesoprügi plastikutüüpide jaotus uurimisaladel. Kakumägi n=8, Russalka n=282, Stroomi n=56.

Nelja potentsiaalselt toksilise plasti (PVC, PS, PUR, PC) hulk uuritud piirkondades oli 12-32%, mis oli veidid kõrgem võrreldes makroplastiga (joonis 16). Potentsiaalselt toksilistest plastidest 70% moodustas PS, 23% PVC, teiste plastide osakaal oli väga väike.



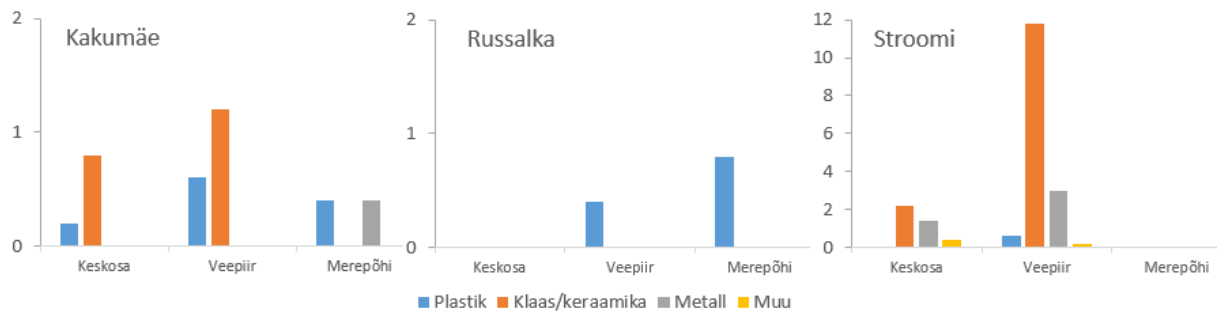
Joonis 20. Potentsiaalselt toksilistest materjalidest koosneva plasti osakaal mesoprügis.

Kui makroplasti hulgas oli plasti valmistamiseks kasutatud ohtlike monomeeride klassifikatsiooni järgi ohtlikuma klassi esinemise osakaal suurim kakumäel, siis mesoplastis esines Kakumäel vaid klassi 1 ja 2 kuuluvaid plaste (joonis 21). Russalka ja Stroomi piirkonnas oli klassi 5 kuuluvate plastide osakaal sarnane.

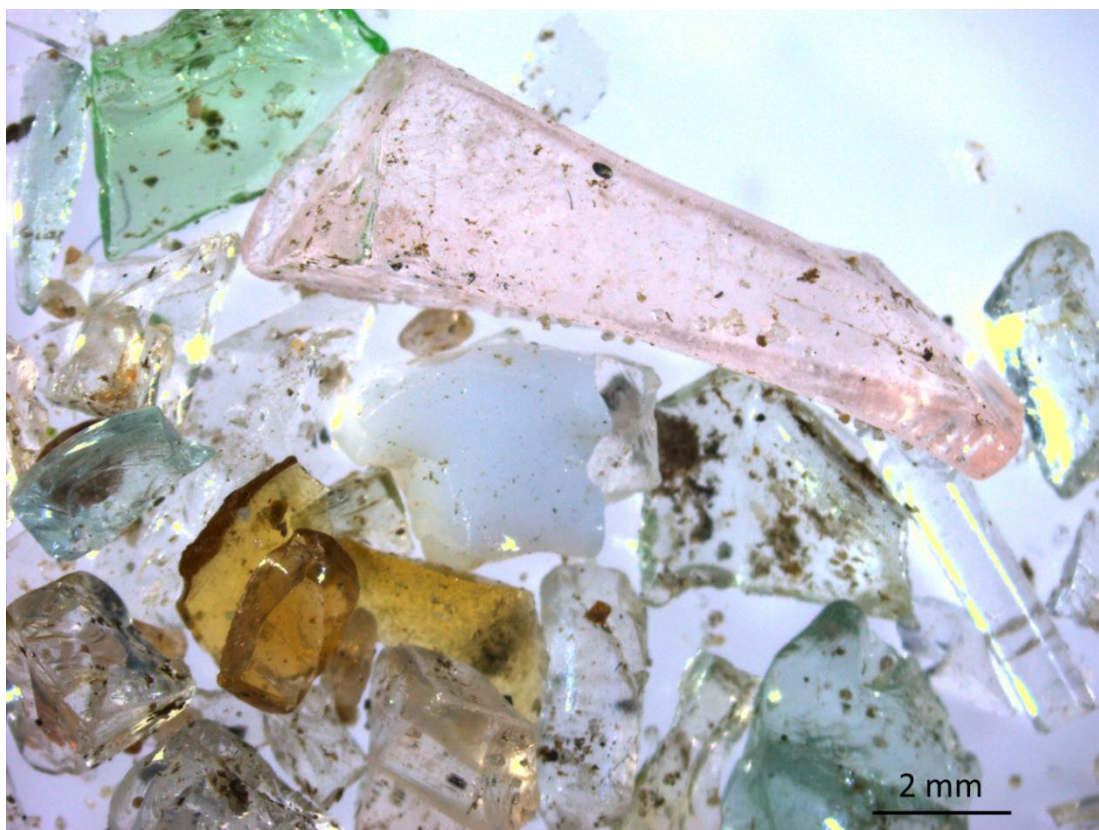


Joonis 21. Plastide jaotus valmistamiseks kasutatud monomeeride ohtlikkuse järgi. Kõige ohtlikumad on klass 5, NC – klassifitseerimata plastid. Täpsem jaotus tabelis 2, ptk 2.4. Kakumägi n=43, Russalka n=990, Stroomi n=182.

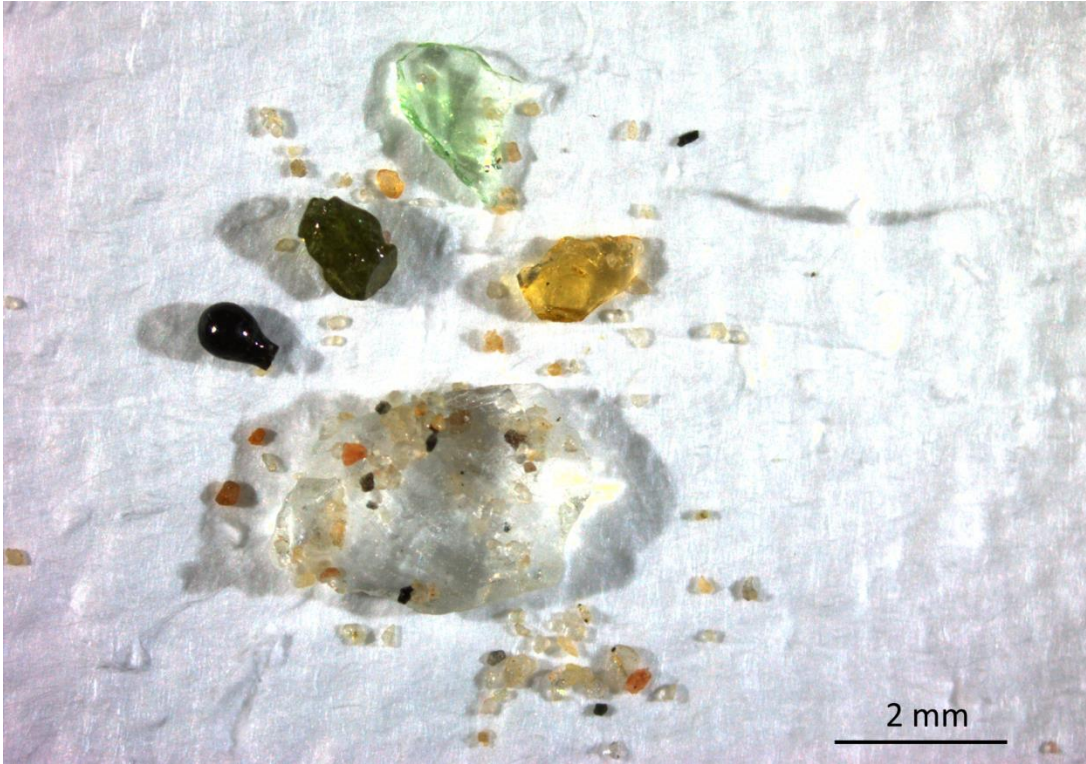
Setteturu ja lusikaga kogutud mikroprügi viie proovi keskmised kogused uurismisala eri piirkondades olid väiksed (joonis 22). Erandiks oli Stroomi ranna veepiir, kus ühes kordusproovis oli 54 klaasi- ja 14 metallitükki (joonis 23). Stroomi veepiiri teistes proovides oli 0-5 ühikut prügi (joonis 24). Suur erinevus on tõenäoliselt tingitud kas proov on võetud veepiiril olevast suurema fraktsiooniga sette kuhjevallist või selle vahetust lähedusest. Mikroprügi osakaalust moodustasid suurima osa klaas ja plastik. Plastik esines nii tükidena kui kiududena (joonis 25).



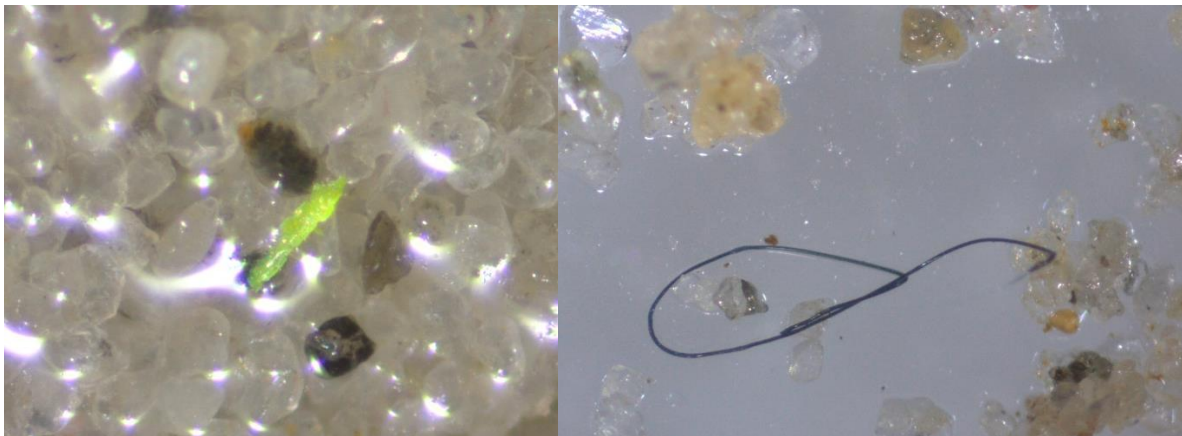
Joonis 22. Keskmine väiksema mikroprügi (<2 mm) kogus (tk/100 g sette kohta, n=5).



Joonis 23. Klaasikillud Stroomi ranna veepiiril.



Joonis 24. Klaasikillud ja metallitükk Stroomi ranna veepiirilt kogutud proovis (5 tk/100g).



Joonis 25. Plastikutükk (Russalka) ja kiud (Kakumäe).

Metoodika testimiseks analüüsiti Kakumäe setteproove kolmes korduses kasutades plasti eraldamiseks NaCl lahust ning lahuse filtreerimist. Filtritelt on mikroprügi küll parem analüüsida, kuid meie tulemustel esineb prügi siiski ka veel peale kahte filtreerimist järelejäänud settes. See tähendab, et soolalahus ei seo mikroprügi nii hästi, et sel metoodika oleks efektiivsem. Pigem suurendab proovi mitmekordne filtreerimine ja töötlemine saastumise riski.

5. Kokkuvõte

Projekti käigust koguti ja analüüsiti makro-, meso- ja mikroprügi kolmes Tallinna rannapiirkonnas: Kakumäe, Russalka ja Stroomi.

- Selle töö tulemused ei sobi rannaprügi MSRD kohaseks hindamiseks, kuna viidi läbi urbaniseerunud piirkondades, kuis toimuvad aeg-ajalt koristustööd. Hinnanguks sobivad rannikupiirkonnad, kus koristustöid ei toimu. Tööd viidi läbi potentsiaalselt kõrge prügireostusega piirkondades (avalikud rannad enim kevadist puhastust), et saada ülevaade selliste randade prügistatusest ning testida plastiku analüsaatorit.
- Makroprügi (>2,5 cm) esines 100 m lõigul enam Stroomi rannas ja Russalka piirkonnas, oluliselt vähem prügi oli Kakumäe rannas. Stroomi ranna eripäraks on suure hulka klaasikildude esinemine, mis on tõenäoliselt valdavas enamuses nõukogudeaegse klaasitehase päritolu. Arvestades tänapäevast prügistamist on uuritud piirkondadest kõige prügistatum Russalka. Russalka piirkonda iseloomustas oli ääretult suur konide arv, 100 m pikkusel lõigul oli 575 sigareti filtrit.
- Mikro- ja mesoprügi kogused oli veepiiril kõrgemad võrreldes ranna keskosaga. Madalas rannikumeres Stroomi piirkonnas mikroprügi ei leitud, Kakumäel ja Russalkal leiti mikroprügi vähesel määral üksikutes proovides.
- Kõige enam esinevaks makroprügi tüübiks MSRD jaotuse järgi oli plastik. Plastik moodustas 73-77% makroprügist (arvestamata erandlikku Stroomi klaasi kogust). Suurema mikroprügi (2-5 mm) ja mesoprügi (5-25 mm) jaotuses MSRD raporteerimise kategooriate järgi domineeris klaas, Russalka piirkonnas oli suur ka plasti osakaal.
- Makroprügi analüüsil määrati plastikutüüp 92% juhtudest. Kakumäel olid plastikust levinumad PP (polüpropüleen, enamasti kilepakendid ja nõör) ja PE (polüetüleen, plastiku fragmendid). Russalka ja Stroomi rannas domineeris CA (atsetüültselluloos, enamasti sigareti filtrid). Mesoprügi plastiku tüüp määrati analüsaatori abil 90% juhtudest, suurema mikroplastiku puhul määrati 56% plastidest. Analüsaator võimaldab määrata kuni 2,5 mm väikseid esemeid, kui eseme külj on sile. Kakumäel esines 8 ühikut nelja eri tüüpi plastikut. Russalkas domineeris plastikutüüpidest CA (sigaretilfiltrid), järgnesid PS (polüstüreen, nt penoplast, joogitops, tuvastamata esemete fragmendid) ja PP (erinevate esemete fragmendid). Stroomis moodustasid kolm plastikutüüpi (PS, PP, PE) enam kui 50% analüüsitud plastist.
- Potentsiaalselt toksilised plastid (PVC (polüvinüülkloriid), PS, PUR (polüuretaan), PC (polükarbonaat)) moodustasid makroplastist 4-18%, mesoplastist 12-32%.
- Prügi suurusfraktsioonide eraldamiseks kasutati 2 ja 5 mm avadega sõelu. TG Marine Litter (2013) soovib sõelumiseks 1 ja 5 mm avadega sõelu, kuna prügi sõelutakse väga peene settefraktsiooniga randades (sette \varnothing 0,1 – 0,0125 mm). Meie randades võib esineda suurema fraktsiooniga setet (eriti veepiiril, kus on ka suuremad mikroprügi kontsentratsioonid), mis muudab sõelumise 1 mm sõelaga võimatuks. Samuti soovitame suurema settesuuruse ja sellest tingitud sõelumise keerukuse tõttu koguda proov 25×25 cm suurusest prooviruudust 50×50 cm suuruse prooviruudu asemel. Täheleandmisi, et 5 mm sõelast lähevad pikuti läbi ka >5 mm tükid, eriti piklikud. 2 mm sõelale võib vähesel määral jääda ka väiksemaid kui 2 mm suuruseid prügitükke.
- Setteproove analüüsiti kasutades kahte meetodit: 1) mikroprügi hindamine settest osade kaupa visuaalselt teel binokulaari all, 2) tihedusel põhinev plasti eraldamine settest NaCl lahusega ning seejärel mikroprügi hindamine filtrilt ja settelt visuaalselt teel binokulaari all. Filtrilt on mikroprügi küll parem analüüsida, kuid meie tulemustel esineb prügi siiski ka veel peale kahte filtreerimist järelejäanud settes. See tähendab, et soolalahus ei seo mikroprügi nii hästi, et sel meetodika oleks efektiivsem. Pigem suurendab proovi mitmekordne filtreerimine ja töötlemine saastumise riski.

- Senini kasutatav rannaprügi seiremetoodika Eestis kogub konide andmed vaid 10 m alal, mitte 100 m alal nagu soovitatakse vastavalt TG Marine Litter (2013) juhistele ning teeb andmestiku teiste riikidega mittevõrreldavaks.

Kirjandus

Araújo, M.C.B, Costa, M.F. 2019. A critical review of the issue of cigarette butt pollution in coastal environments. *Environ. Res.* 172, 137–149.

Barnardo, T., Ribbink, A.J. (toim.) 2020. African Marine Litter Monitoring Manual. African Marine Waste Network, Sustainable Seas Trust. Port Elizabeth, South Africa.

Besley, A., Vijver, M.G., Behrens, P., Bosker, T. 2017. A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand. *Marine Pollution Bulletin* 114/1, 77-83. doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.055>

Calcutt, J., Nussbaumer, A, Sluka, R. 2018. Guidelines for sampling microplastics on sandy beaches. A Rocha International. 44p.

ERR uudised, 2019. Meri uhub Stroomi randa kunagisest klaasitehasest pärit kilde. <https://www.err.ee/949253/meri-uhub-stroomi-randa-kunagisest-klaasitehasest-parit-kilde>

HELCOM, 2018. State of the Baltic Sea – Second HELCOM holistic assessment 2011-2016. BSEP 155. <https://helcom.fi/baltic-sea-trends/holistic-assessments/state-of-the-baltic-sea-2018/reports-and-materials/>

Klein, K. 2019. Kemikaalid plastis - oht meie tervisele ja keskkonnale. http://www.roheline.ee/userfiles/Kemikaalid%20plastis%2029_11_2019%20Rohev%C3%A4ljakutse.pdf

Komisjoni otsus, 2017. Komisjoni otsus (EL) 2017/848, 17. mai 2017, millega nähakse ette mereala hea keskkonnaseisundi kriteeriumid ja meetodikastandardid ning seire ja hindamise spetsifikatsioonid ja standardmeetodid ning millega tunnistatakse kehtetuks otsus 2010/477/EL. Euroopa Liidu teataja, L125/43. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017D0848&from=EN>

Korol, K. 2015. Lubage tutvustada – polüuretaan! Eesti Rahva Muuseumi ajaveeb. <https://blog.erm.ee/?p=7137>

Kreitsberg, R. 2017. Juhend: milline on ohutu plastik. ERR veebileht Novaator, Keskkond. <https://novaator.err.ee/588257/juhend-milline-on-ohutu-plastik>

Kögel, T., Bjørøy, Ø, Toto, B., Bienfait, A.M., Sanden, M. 2020. Micro- and nanoplastic toxicity on aquatic life: Determining factors. *Science of The Total Environment*, 709, 136050.

Lips, I. 2020. Mikroplastiku allikad ja levikuteed Eesti rannikumerre, potentsiaalne mõju pelaagilistele ja bentilistele organismidele. Aruanne. https://www.envir.ee/sites/default/files/leping_4-1-18-30_lopparuanne_mikroplast_metoodikaga_02.11.2020.pdf

Lithner, D., Larsson, Å., Dave, G. 2011. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total Environ.* 409, 3309–3324.

OSPAR Commission, 2010. Guideline for Monitoring Marine Litter on the Beaches in the OSPAR Maritime Area. <https://www.ospar.org/documents?v=7260>

Rochman, C.M., Browne, M.A., Halpern, B.S., Hentschel, B.T., Hoh, E., Karapanagioti, H.K., Rios-Mendoza, L.M., Takada, H., Teh, S., Thompson, R.C. 2013. Classify plastic waste as hazardous. *Nature* 494, 169–171.

Sabaliauskaite, V., Lauciute, L., Balciunas, A., Kataržyte, M., Schernewski, G. 2018. Training material online for beached litter monitoring. Report. 6pp. <https://www.io-warnemuende.de/plastic-sampling-7130.html>

Sendra, M., Carrasco-Braganza, M.I., Yeste, P.M., Vila, M., Blasco, J. 2020. Immunotoxicity of polystyrene nanoplastics in different hemocyte subpopulations of *Mytilus galloprovincialis*. *Scientific Reports* 10:8637.

Zimmermann, L., Göttlich, S., Oehlmann, J., Wagner, M., Völker, C. 2020. What are the drivers of microplastic toxicity? Comparing the toxicity of plastic chemicals and particles to *Daphnia magna*. *Environ. Poll.*, 267, 115392.

Talvari, A. 2006. Ohtlikud ained. Siekaiakadeemia, Tallinn. 227 lk. <https://digiriul.siekaitse.ee/bitstream/handle/123456789/2024/Ohtlikud%20ained%20%202.%20tr%c3%bckk.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

TG Marine Litter, 2013. Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas. MSFD TG Marine Litter 2013. Joint Research Centre. Publications Office of the European Union. JRC83985. <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/11111111/30681>

TG Marine Litter, 2020. A Joint List of Litter Categories for Marine Macrolitter DRAFT. Joint Research Centre technical reports, GES_23-2020-09

Whitmire, S.L., Bloem, S.J. 2017. Quantification of Microplastic on National Park Beaches. 01.06.2015-31.05.2017. Report. National Oceanic and Atmospheric Administration, contract no GSI-CU-1505. 28 pp.