

## SISÄILMAN EPÄPUHTAUKSIEN HAVAINNOINTI JA VÄHENTÄMINEN VESIAEROSOLIEIN AVULLA

Panu Harmo<sup>1</sup>, Jorma Selkäinaho<sup>1</sup>, Mirja Salkinoja-Salonen<sup>1,2</sup>, Heli M. Siren<sup>2</sup>, Marja-Liisa Riekkola<sup>2</sup>, Arto Visala<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Aalto-yliopisto, Sähkötekniikan ja automaation laitos

<sup>2</sup> Helsingin yliopisto, Kemian laitos

### TIIVISTELMÄ

Mittasimme aineiden (hometoksiinit; rakennus- ja saneeraustuotteiden kemikaalit, siivousaineet) kulkeutumista päästölähteistä ilmaan tutkimuskammioissa. Tutkittavat aineet annosteltiin kammioiden pohjalla oleviin avoimiin astioihin. Kammioiden ilman kosteutta säädettiin lisäämällä pohjalle vettä ja ilmankostutin- ja kuivainlaitteilla. Lämpötilaa, kosteutta ja TVOC-pitoisuutta monitoroitiin jatkuvatoimisilla antureilla. Kammioilman vesihöyry ja vesiaerosolit tiivistettiin nestemäiseksi vedeksi kuivaimen säiliöön. Kun tiivistevesi analysoitiin, havaittiin, että mikrobitoroksiinit (okratoksiini A, enniatiini B) ja siivous- ja saneeraustuotteiden sisältämät antimikrobiset (PHMG) aineet, neutraalit (polyglykoli-alkoksyylit) ja kationiset tensidit (DDDMAC) siirtyivät pinnoilta ilmaan ja sieltä ilmankuivaimen kondenssivesisäiliöön.

### TAUSTA JA TAVOITTEET

#### Tausta

Haihtuvia materiaalipäästöjä (VOC) ja mikrobien emittoimia haihtuvia orgaanisia aineita (MVOC) ja pienhiukkasia (0,01 – 10 µm) pidetään terveydelle haitallisina /1/. Kosteuden roolina pidetään sen mikrobikasvua edistävää vaikutusta. EU:n kemikaaliasetus vaatii hengityshaitallisuuden ilmoittamista teknokemian tuotteiden käyttöturvallisuustiedotteissa (KTT), mutta tämä vaatimus ei koske aineosia, joiden höyrynpaine on alhainen (<1 mmHg).

Sisäilman VOC-mittausmenetelmä on virallistettu eurooppalaisena standardina: näytteen keruu Tenax TA patruunoilla ja kaasukromatografinen analysointi massaselektiivistä detektoria käyttäen. Standardin mukainen VOC-tulos saadaan laskemalla yhteen tolueeniekvivalenteiksi muunnettuna kaikki tunnistetut yhdisteet, jotka eluoituvat välillä etikkahappo – 2,2,4-trimetyyli-1,3-penteeni-di-isobutyyraatti (286 g/mol) tai n-heksadekaani (226 g/mol).

Standardin mukainen toimintamalli jättää huomiotta sisäilman orgaanisen kuormituksen mahdollisina aiheuttajina aineet, joiden molekyylikoko ylittää > 300 g/mol. Huomiotta jäävät esimerkiksi monet homeiden tuottamina tunnetut mykotoksiinit (homemyrkyt) sekä siivouksessa ja kiinteistöjen ylläpidossa käytetyt biosidiset, antimikrobiset ja muut terveydelle haitallisina tunnetut kemikaalit.

#### Tavoitteet

Tämän hankkeen tavoitteina oli selvittää: 1. Kulkeutuvatko suurimolekyyliset terveydelle haitalliseksi tunnetut aineet, joiden oma höyrynpaine on vähäinen tai nolla, kosteuden mukana pinnoilta ilmaan? 2. Voidaanko sisäilman suhteellisen kosteuden lyhytaikaista

kasvattamista (alle kastepisteen) käyttää haitta-aineiden ”pesemiseen”? 3. Millaista tietoa sisäilman laadusta voi saada analysoimalla sisäilmasta tiivistettyä vettä?

## MENETELMÄT JA TULOKSET

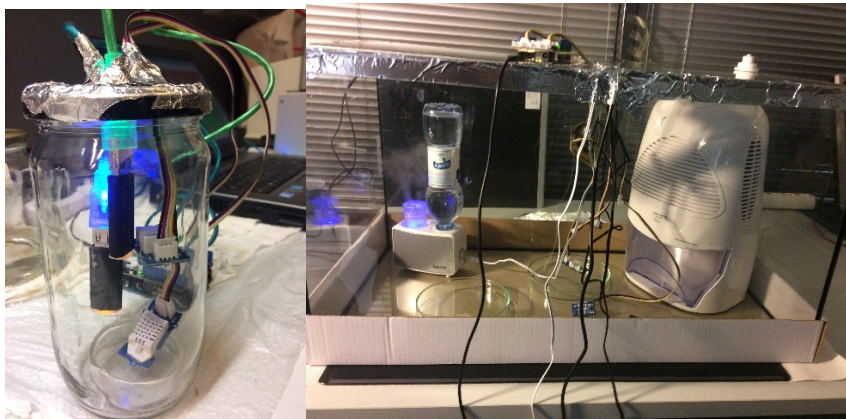
### Menetelmät

Ainevalinnat: mittauksiin valittiin mikrobitoksiinien lisäksi kemikaaleja, jotka tunnetaan rakennusmateriaalien (maalit, liimat, levytuotteet, sauma-aineet, tasoitteet, betonit) lisä- tai antimikrobisina säilytysaineina, tai joita sisältyy teho- ja säilytysaineina kiinteistön siivouksessa ja saneerauksessa käytettyihin valmisteisiin: biosideja, ionittomia tensidejä ja biosidisia kationisia tensidejä (Taulukko 1).

Mittauskammiot: pienet (1 l) ja isot (96 l) lasikammiot (kansi lasia tai peltiä) (Kuva 1) varustettiin kaksilla kosteus-, lämpötila- ja TVOC-antureilla (AMS iAM 1 litran kammiossa ja MICS-VZ-89TE 96 litran kammioissa). Yhdet anturit sijoitettiin kammion yläosaan ja toiset lähelle kammion pohjaa. Kannot tiivistettiin alumiiniteipillä. Tuulettaessa kammioiden kannot avattiin. Mittausarvot tallennettiin minuutin välein.

Taulukko 1. Aineita, joiden kulkeutumista sisäilmaan kosteuden mukana tutkittiin

Toksiinit (tuottajamikrobi)	CAS numero	Bruttokaava	moolipaino
enniatiini B	917-13-5	$C_{33}H_{47}N_3O_9$	639,8
okratoksiini A (OTA A) ( <i>Aspergillus ochraceus</i> , <i>A. westerdijkiae</i> )	303-47-9	$C_{20}H_{18}NO_6$	403,813
valinomysiini ( <i>Streptomyces griseus</i> , <i>S. albidoflavus</i> )	2001-95-8	$C_{54}H_{90}N_6O_{18}$	1111,3
kereulidi ( <i>Bacillus cereus</i> )	157-232-64-9	$C_{57}H_{96}N_6O_{18}$	1152
<i>Rakennuksien ylläpitoon ja/tai homesaneeraukseen käytettyjä kemikaaleja</i>			
PHMG (polyheksametyleeni guanidiini, biosidi)	57028-96-3	$(C_8H_{17}N_5)_n$	(500-1200)
PHMB (polyheksametyleeni biguanidi, biosidi)	27083-27-3 32289-58-0	$(C_8H_{17}N_5)_nCl$	seos (500-1500)
didekyylidimetyyli ammonium kloridi (DDDMAC, kationinen tensidi ja biosidi)	7173-51-5	$C_{22}H_{48}NCl$	362,08
isotridekyylipolyglykoli eetteri (ioniton tensidi, Genapol X080)	9403-30-5	$(C_{24}H_{48}O)_8C_{13}H_{28}O$	582,816



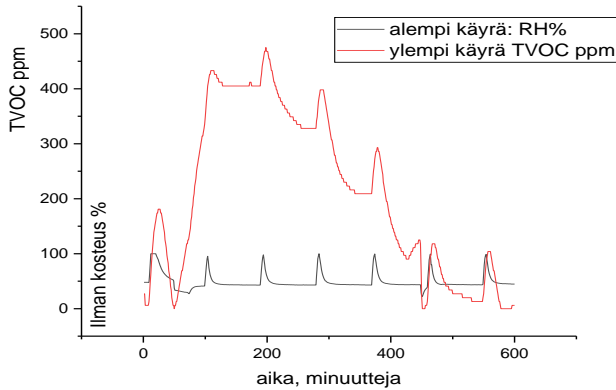
*Kuva 1. Mittauskammmiot. Vasemmalla 1 l ja oikealla 96 lkammio. Kammioilman kostuttimena oli tislattu vesi, passiivisesti pintahaihdutettuna tai ultraäänihöyrystimellä sumutettuna. Kammioilman kosteus tuuletettiin huoneilman tasolle, RH 18 – 30%, avaamalla 1 l purkin peltikansi 5 – 10 minuutiksi. Isomman kammion ilman kosteus poistettiin tiivistämällä sitä Peltier-ilmankuivaimella vedeksi. Molemmissa mittauskammiotyypeissä oli lämpötila-, kosteus- ja TVOC-anturit kammion yläosassa ja lähellä pohjaa. Tutkittava aine sijoitettiin kammion pohjalle.*

Arduino Leonardo -mikrotietokone lähetti mittaukset sarjaväylää pitkin PC-tietokoneelle, jossa Excelin PLX-DAQ makro-ohjelma kirjoitti anturien lukemat taulukkoon. Tutkittavien aineiden kulkeutumista ilmaitse kammion pohjalle asetetuista avoastioista ilmankuivaimen tiivistevesisäiliöön tutkittiin analysoimalla tiivistettyä vettä kapillaarielektroforeesiaanalysaattorilla (Agilent). Kapillaaripituus oli 45 cm, näyteputken tilavuus 0,8 ml, injektio-tilavuus 1 – 10 nl, UV-detektorin aallonpituus 214 nm ja ajopuskureina 2,0 mM trisiini- ja fosfaattipuskurit (pH 7,3 ja 7,4). Tutkimuksessa käytettiin Adler & Siren (2014) menetelmää, jossa ei tarvittu näytteiden derivatisointia tai muuta esikäsitelyä /2/. Vertailunäytteinä oli päästölähteenä käytetyn aineen kantaliuosta ja kostutinvetenä käytettyä vettä (aq.dist).

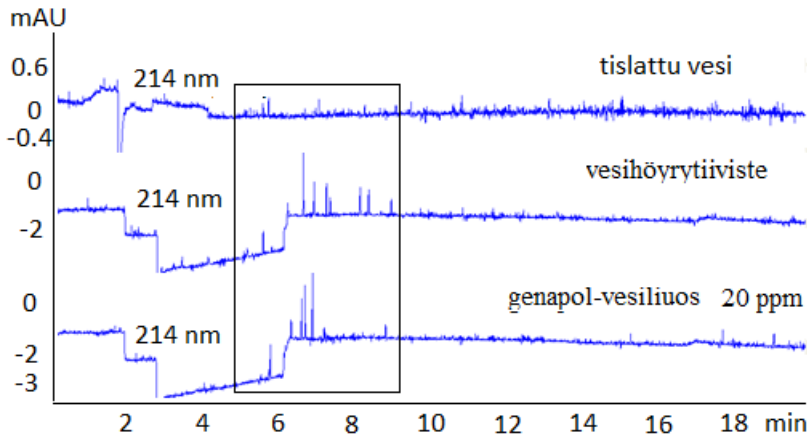
## **Tulokset**

Suljetuissa kammioissa tutkittiin yhtä ainetta (Taulukko 1) kerrallaan. TVOC-arvojen nousu kammion sisäilmassa johtuu sinne sijoitetun päästölähteen mobilisoitumista ilmaan. Kosteuden roolia tutkittiin kostutus-kuivaus-syklin avulla. Kuvassa 2 on esimerkki PHMG:n kulkeutumisesta sisäilmaan: kammion yläosasta mitattu TVOC-arvo kasvoi aina kun kosteusarvo nousi yli 60 %RH. TVOC huipun lukuarvo väheni jokaisen kosteushuipun jälkeen. 10 tunnin kuluttua (7 kostutus-kuivaus-sykliä) TVOC-arvon nousu oli enää vähäistä (Kuva 2) vaikka kosteuspulssit (35%- 99% RH) jatkuivat entisellään. Kun 10 tunnin (600 min) ajon jälkeen yläanturin TVOC-lukemat lähenivät taustalukemaa, kammio avattiin ja sinne lisättiin uusi annos PHMG-vesiliuosta. Tällöin saatiin samanlaiset tulokset (eivät näy Kuvassa 2). Kun ajojen jälkeen tutkittiin kuivaimen kertynyt tiivistevesi, ”kadonnut” PHMG löytyi sieltä.

Samankaltaisia tuloksia saatiin muilla Taulukossa 1 esitellyillä aineilla (kuvat 3 ja 4). Kammiokokeiden tulokset osoittivat, että okratoksiini A ja enniatiini B mobilisoituivat ilmankosteuden mukana, samoin kuin kaikki kolme tutkittua biosidia PHMG, PHMB, DDDMAC, ja tensidi Genapol X080.

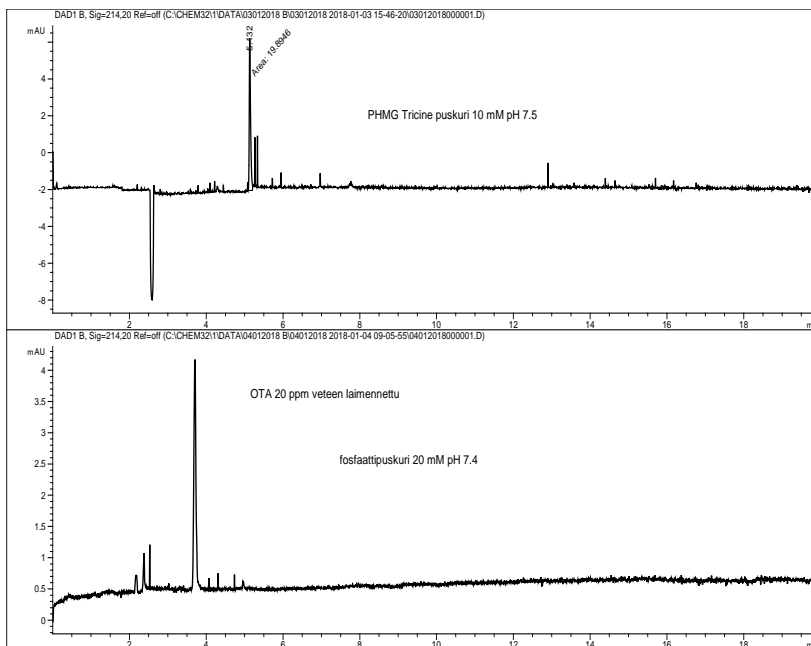


Kuva 2. PHMG:n aerosolisoituminen tutkimuskammiossa (96 l). PHMG:n vesiliuosta (25 ml, 125 mg PHMG) levitettiin kerta-annoksena tutkimuskammion pohjalle (0,24 m<sup>2</sup>). Kammioilman kosteutta lisättiin kostuttimella (Kuva 1) 5 min kostutusjakso per 90 min. Kuivain oli jatkuvatoiminen. Kuvassa näkyy kammion yläosassa sijaitsevien %RH kosteus- ja TVOC-mittausten (katso Kuva 1) arvot 10 tunnin ajalta.



Kuva 3. Kapillaarielektroforeesianalyysi (CE) työvälineenä kammiokokeiden ainetaseiden mittaauksessa. Kuvasta näkyy, että kammiokokeissa ilman kostutukseen käytetty tislattu vesi oli puhdasta (ylin), mutta kun kammion pohjalle oli lisätty Genapolia (1000 mg / 0,24 m<sup>2</sup>), niin kuivaimeen kertyneestä tiivistevedestä (keskellä) löytyi piikkejä, joiden CE-migraatioaika (eri puskureissa) oli identtinen Genapol X080 vesiliuoksesta (alin) löydettyjen piikkien kanssa.

Toksiinien ja kemikaalien vesihöyryssä kulkeutuvuuden ainetaseita (saalis tiivistevedessä vs. kammioon panostettu annos) tutkittiin kapillaarielektroforeesimittausten avulla (CE). Vesinäytteet ladattiin CE-analyssaattorin näyteputkiin ilman esikäsitteilyä. Ajoaika 20 min/näyte (Kuva 3). Menetelmällä saatiin riittävä erotustehokkuus.



Kuva 4. Biosidisen polyguanidin, PHMG (yläpaneeli) ja terveydelle haitallisena tunnetun okratoksiini A:n (homemyrky, alapaneeli) vesiliuosten kapillaarielektroforeesitulokset.

CE soveltuu rakenteeltaan erilaisten molekyylien erotteluun ja kvantitointiin (Kuva 4). Genapol X080, jota (ja sen sukulaisaineita) siivoustuotteissa on yleisesti 10000–50000 mg/l, antoi CE-menetelmällä tunnistettavan vasteen vielä pitoisuudessa 20 mg/l (Kuva 3).

## JOHTOPÄÄTÖKSIÄ

Saadut tulokset osoittavat, että eräät haitallisina tunnetut aineet, joiden oma höyrynpaine on mitättömän (<1 mm Hg) pieni, kulkeutuvat varsin nopeasti (muutamissa tunneissa) turbulentiin, kosteaan sisäilmaan. Tässä työssä esitellyllä mittausjärjestelyllä voitiin osoittaa eräiden mikrobitoroksiinien sekä useiden sisätiloissa, rakennusmateriaaleissa ja kiinteistön hoidossa käytettyjen valmisteiden sisältämien biosidisten aineosien kulkeutumisen kosteassa ilmassa. Koejärjestelyn avulla voitiin todeta aineiden ilman kautta leviämisen riippuvan sisäilman kosteuden määrästä. Mikrobitoroksiinien leviämisestä vesihöyryn mukana on kvalitatiivisesti raportoitu *Penicillium expansum* -homeen kohdalla sekä kammiokeissa *Streptomyces griseus* bakteerin tuottaman valinomysiinin kohdalla /3,4/. Käytetty mittausmenetelmä mahdollistaa myös aineiden vesihöyryn mukana mobilisoitumisen kvantitatiivisen määrittelyn.

Kapillaarielektroforeesia (CE) on käytetty mm. hormonijäämien analyysiin luonnon- ja jätevesistä /6,7/. Tässä työssä CE oli erotuskyvyltään ja herkkyydeltään riittävä tunnistamaan tiivistevedestä useita sisäilmaan emittoituneita päästöjä, joiden sisäilmaan kulkeutuminen on jäänyt havaitsematta standardina käytetyillä, adsorbenttikeräimiin ja nestekromatografiaan perustuvilla menetelmillä /1,7/.

Tämän työn tulokset osoittivat, että tutkimuskammion sisäpinnalle kertyneiden aineiden määrää voitiin pienentää kostuttamalla kammioilmaa, jonka kosteus sittemmin kerätään pois kammioilmasta ilmankuivaimella tiivistevedeksi jäädytettynä. Jos sama onnistuisi

rakennusmittakaavassa, tämä mahdollistaisi sisätilapintojen puhdistamisen mikrobitorjunta-aineista ja muista haitallisista aineista. Tällaisia terveydelle haitallisia aineita ovat biosidit PHMG/PHMB /8/, joita on saneerausmielessä levitetty tuhansiin sisätiloihin Suomessa, sekä myös haitallisiksi osoitettuja kationeja /9/ ja neutraaleja tensidejä (wetting agents /10/), joita käytetään julkisten rakennusten siivouksessa.

### Kiitokset

Tekijät kiittävät tuesta TEKESiä (Sisäilmäpoliisi 4098/31/2015) ja Suomen Akatemian huippuyksikköä projekti 272041. Käytännön avusta kiitoksemme Kirsi-Marja Nykäselle (HY) ja Vesa T. Korhoselle. (Aalto).

### LÄHDELUETTELO

1. Rakennusmateriaalien ja kalusteiden M1 luokitusperusteet ja toteuttaminen. Mittausmenetelmät, luku 3.1.3, s. 38-9. Sisäilmastoluokitus 2017 (luonnos) <http://m1.rts.fi> ja Standardi EN 16516:2017, CEN/TC351)
2. Adler H., Siren H. (2014) Study on dicarboxylic acids in aerosol samples with capillary electrophoresis. Journal of Analytical Methods in Chemistry, Vol 2014, Article ID 498168, 10 p, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/498168>.
3. Salo J, Andersson M. A., Mikkola R., Kredics L., Viljanen M., Salkinoja-Salonen, M. 2015. Vapor as a carrier of toxicity in a health troubled building. Proceedings of Healthy Buildings 2015–Europe (ISIAQ International), Eindhoven, The Netherlands, May 18 -20, 2015, Paper ID526, 8 pp E.1 Sources & Exposure, Source control.
4. Andersson M.A., Mikkola, R., Rasimus, S., Hoornstra D., Salin, P., Rahkila R., Heikkinen M., Mattila S., Peltola J., Kalso S., Salkinoja-Salonen M.S. 2010. Boar spermatozoa as a biosensor for detecting toxic substances in indoor dust and aerosols. Toxicology in Vitro 24, 2041-2052.
5. Benedek K., Guttman A. 2009. High performance capillary electrophoresis: an overview. Teoksessa: J.K. Swadesh (toim.) , HPLC Practical and Industrial Applications. 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, New York , Washington DC., s. 385-441.
6. Siren H., El Fellah S. 2016. Steroids contents in waters of waste water purification plants: determination with partial-filling micellar electrokinetic capillary chromatography and UV detection. Internat. J. of Environmental Analytical chemistry, 96 (11) 1003-1021.
7. Siren H., Väntsi S. 2002. Environmental water monitoring by capillary electrophoresis and result comparison with solvent chemistry techniques. Journal of Chromatography A, 957, 17-26.
8. Salkinoja-Salonen M. 2016. Sisätiloissa käytetyn polyguanidiini-homeenesto- ja desinfiointiaineen aiheuttamat terveystahdit. Sienet ja Terveyst (Lääketieteellisen Mykologian Seuran julkaisu) 18 (3) pp 2-4.
9. Wessels S, Ingmer H. 2013. Modes of action of three disinfectant active substances:A review. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 67, 456-467
10. Haishima Y., Hasegawa C., Nomura Y. ym. 2014. Development and performance evaluation of a positive reference material for hemolysis testing. J of Biomedical Materials Research B. 102B (8) 1809-1816.