
This is an electronic reprint of the original article.

This reprint may differ from the original in pagination and typographic detail.

Selkänaho, Jorma; Harmo, Panu; Visala, Arto; Salkinoja-Salonen, Mirja; Niiranen, Veli-Matti; Korhonen, Vesa T.; Luukkaa, Janne; Sirén, Heli M.; Lehtonen, Markus O. ; Riekkola, Marja-Liisa; Salonen, Heidi; Andersson, Maria A.; Mikkola, Raimo; Kurnitski, Jarek; Aattela, Elisa

Sähkökemiallisten antureiden ja fysikokemiallisten mittaustekniikoiden avulla uutta tietoa sisäilman altisteista

Published in:

Sisäilmastoseminaari 2019

Julkaistu: 01/01/2019

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Please cite the original version:

Selkänaho, J., Harmo, P., Visala, A., Salkinoja-Salonen, M., Niiranen, V.-M., Korhonen, V. T., Luukkaa, J., Sirén, H. M., Lehtonen, M. O., Riekkola, M.-L., Salonen, H., Andersson, M. A., Mikkola, R., Kurnitski, J., & Aattela, E. (2019). Sähkökemiallisten antureiden ja fysikokemiallisten mittaustekniikoiden avulla uutta tietoa sisäilman altisteista. teoksessa M. Ahola, & A. Merikari (Toimittajat), *Sisäilmastoseminaari 2019: Sisäilmayhdistys raportti 37* (Sivut 417-422). (SIY raportti; Nro 37). SIY Sisäilmatieto Oy.

This material is protected by copyright and other intellectual property rights, and duplication or sale of all or part of any of the repository collections is not permitted, except that material may be duplicated by you for your research use or educational purposes in electronic or print form. You must obtain permission for any other use. Electronic or print copies may not be offered, whether for sale or otherwise to anyone who is not an authorised user.

SÄHKÖKEMIALLISTEN ANTUREIDEN JA FYSIKOKEMIALLISTEN MITTAUSTEKNIKOIDEN AVULLA UUTTA TIETOA SISÄILMAN ALTISTEISTA

Jorma Selkäinaho¹, Panu Harmo¹, Arto Visala¹, Mirja Salkinoja-Salonen^{1,2}, Veli-Matti Niiranen¹, Vesa T. Korhonen¹, Janne Luukkaa¹, Heli M. Siren², Markus O. Lehtonen², Marja-Liisa Riekkola², Heidi Salonen³, Maria A Andersson³, Raimo Mikkola³, Jarek Kurnitski³ ja Elisa Aattela⁴

¹Sähkötekniikan ja automaation laitos, Aalto-yliopisto

²Kemian laitos, Helsingin yliopisto

³Rakennustekniikan laitos, Aalto-yliopisto

⁴SEA-IN, Tampere

TIIVISTELMÄ

Tutkimuskammioihin asennettiin 8 anturia: hiilidioksidi, happi, vetysyanidi, rikkivety, VOC-anturi (TVOC ja CO₂-ekvivalentti VOC), palavat kaasut, lämpötila, kosteus. Mittaustulokset tallentuivat Arduino-mikrokontrollerin kautta minuutin väliajoin PC-tietokoneelle AgilentVEE 9.3 ohjelmalla, joka toimi myös grafiikkanäyttönä. Vakavasti sisäilmahaittaisista rakennuksista peräisin olleet materiaalit kerryttivät kosteaan kammioilmaan atmosfääriin, jonka mittausvasteet poikkesivat verrokeista. Vetysyanidin lisäys kammioilmaan (> 5 ppm) pysäytti joidenkin materiaalien hiilidioksidi- ja TVOC-päästöt, mutta päästöt palautuivat, mikä viittaa päästöjä emittoivien mikrobien syaniditoleranssiin ja kykyyn tuottaa energiaa alternatiivisella oksidaasilla ympäristöissä, joissa muut mikrobit eivät menesty. Kapillaarielektroforeettinen analyysi antoi viitteitä siitä, että sisäilmaongelmaisista tiloista kerätyt tiivistevedet sisälsivät jonitonta tensidiä ja / tai kationista alkyyl ammonium kloridia, joita julkisten tilojen siivousaineet yleisesti sisältävät.

TUTKIMUKSEN TOTEUTUS

Tutkimusaineisto

Tutkimuksessa käytetyt näytteet (104 kpl, 100 g – 5 kg) olivat uusia rakennusmateriaaleja tai käytössä olevista (rakennusvuosi 2008 – 2015) sisäilmaongelmaisista ja verrokkina käytetyistä rakennuksista (kouluja, toimistoja ja asuntoja Etelä-Suomesta) tutkijoiden toimesta vuosina 2015-2018 omistajan pyynnöstä tai luvalla kerättyjä materiaalinäytteitä. Näytteet säilytettiin alkuperäispakkauksissa uusissa kannellisissa lasiastioissa muovikanistereissa tai -laatikoissa Aalto-yliopiston kuivassa varastossa, mikä estä näytteiden kontaminoitumisen näytteenoton jälkeen. Näytteiden mikrobiviljelyyn käytetyt elatusaineet olivat STM:n sisäilmaohjeen mukaisia (mallasuute, mallas-agar) ja maljat olivat lasimaljoja.

Anturit, analyysit ja tutkimuskammiot

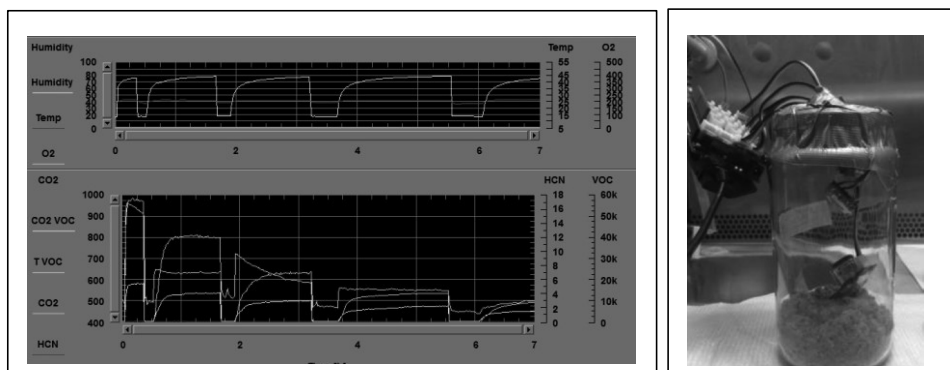
Tutkimuksessa käytettiin seuraavia mittaasantureita. Happikaasu: Winsen ME2-O2 (Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co., Ltd). Palavat kaasut: MQ5 (Hanwei

Electronics Ltd), suhteelliset herkkyydet eri kaasuille: vetykaasu (1,0), nestekaasu (0,35), metaani (0,4), etanoli (2,5) ja hiilimonoksidi (3,0). Hiilidioksidi, ilman suhteellinen kosteus ja lämpötila: Sensirion SCD30. VOC-yhdisteet: Sensirion SGP30, mittausalueet TVOC 0 – 60000 ppb ja CO₂-ekvivalentti VOC 400 – 60000 ppm. Vetysyanidi: Euro-Gas 4-HCN-50 0 – 50 ppm. Rikkivety: SPEC Sensors ULPSM-H2S 968-003. Dataa kerättiin kerran minuutissa. Mittauskammiot: 680 – 900 ml, lasia, metallikansi, antureiden läpivienti tiivistetty ilmastointiteipillä (Kuva 1). Kammioilman kosteuden hallinta: steriloitu tislattu vesi ja tuuletus. Tutkimustoimenpiteet toteutettiin koneellisesti ilmanvaihdetun laboratoriotilan vetokaapissa. Sisäilman kondenssivesinäytteet tutkittiin kapillaarielektroforeesilla käyttäen menetelmää, jonka toimivuus vesiympäristön epäpuhtauksille pitoisuustasolla ng/l oli aikaisemmin osoitettu /1/.

TUTKIMUKSEN TULOKSIA

Eristevillan ja kipsilevyjen mikrobiologinen aktiivisuus ja päästöt

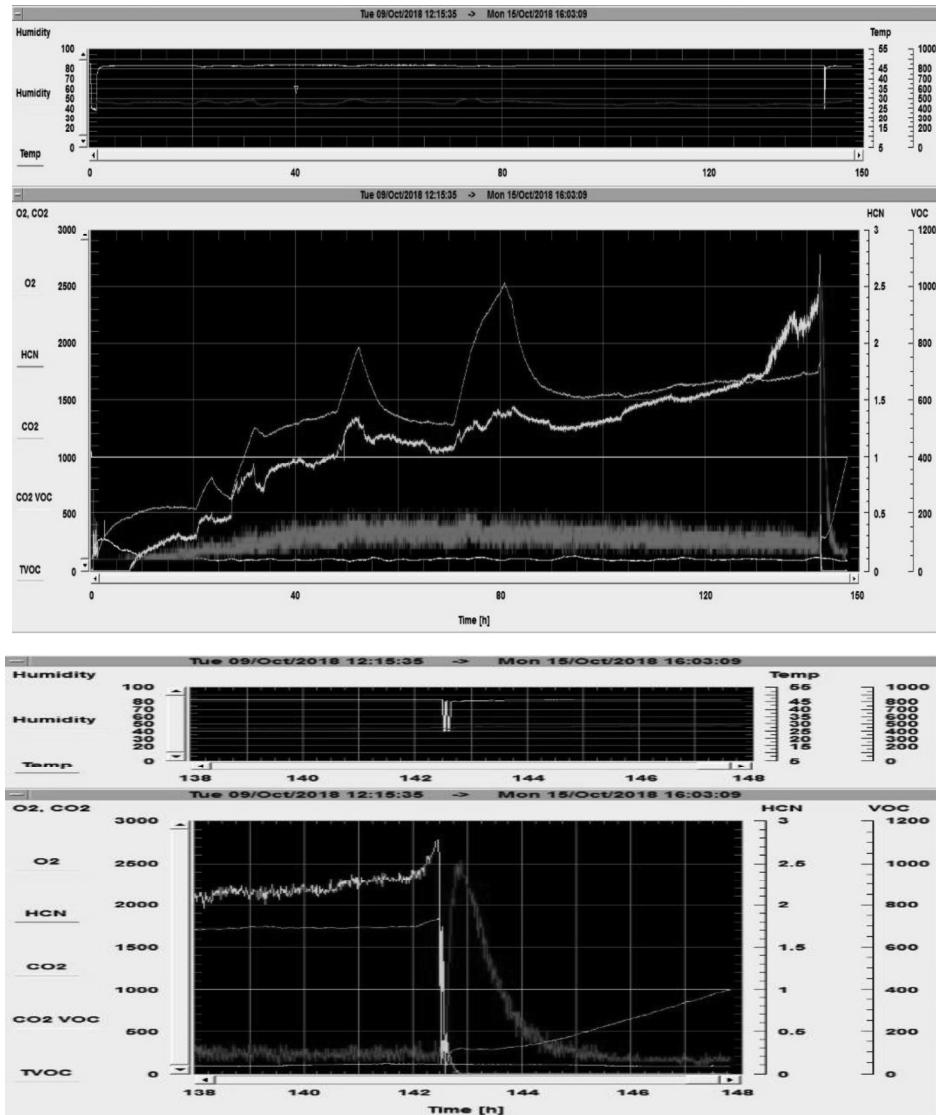
Selluloosapohjaisten eristemateriaalien ("ekovilla") päästöjä tutkittiin anturikammiossa steriilillä tislattulla vedellä kostutettuna. Tislattun veden lisäys tyhjiin puhtaaseen kammioon ei nostanut TVOC-mittausarvoa. Kuva 1 näyttää sisäilmaongelmaisesta rakennuksesta peräisin olevalla keräyskuituvillalla saadun mittaustuloksen. Pieni määrä, 5 g, villanäytettä 0,7 litran kammiossa nosti kostean kammioilman (RH 78%) TVOC-pitoisuuden välittömästi huoneilman taustatasolta (< 100 ppb) tasolle n. 55000 ppb, CO₂-ekv. VOC -pitoisuuden tasolta 400 ppm tasolle 15000 ppm ja CO₂-pitoisuuden kaksinkertaiseksi, 900 ppm (Kuva 1). Mittausjakson aikana kammiota tuuletettiin tutkimustilan vetokaapissa joka toinen tunti kansi avoinna anturit kammion ulkopuolella n. 0,5 h ajan. Tuuletuksessa anturivasteet alenivat vetokaapin ilman tasolle, mutta nousivat uudelleen korkealle tasolle, kun kansi suljettiin. Samantyyppisiä tuloksia saatiin muillakin sisäilmaongelmaisista kohteista kerätyillä villanäytteillä.



Kuva 1. Vakavasti sisäilmahaittaisen (terveysviranomaisen asumiskieltopäätös) omakotitalon (rak. vuosi 2011) yläpohjan lämpöeristevillasta otetun näytteen TVOC, CO₂-ekv. VOC- ja CO₂-päästöt anturikammiossa mitattuina. Villanäyte ("ekovilla"), 5,0 g, sijoitettiin anturikammioon, 0,7 l. Kammioilma: 24°C, O₂ 20 ± 0,7 %. Kun kammiota tuuletettiin, anturit ulkona kammioista, RH% laski tasolta 75% tasolle 20%), 7 h mittausjakson aikana 4 kertaa 20 –40 min ajan.

Kuvassa 2 on esimerkki kostuneiden kipsilevyjen päästömittauksista. Kuvassa (ylempi, 2A) nähdään, että kostea kipsilevy emitti hiilidioksidia: CO₂-pitoisuus kammiossa nousi

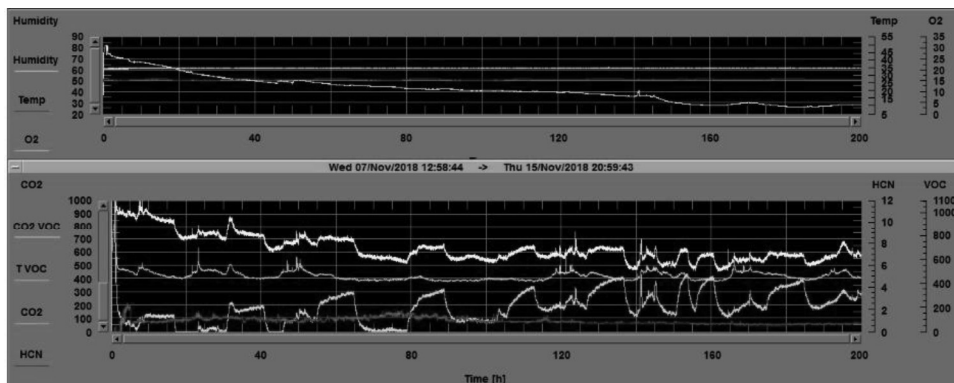
140 tunnin ajon aikana vetokaappi-ilman tasolta 450 ppm tasolle 2500 ppm. TVOC-arvo pysyi alle 1000 ppm. Syanidianturi antoi matalan ($< 0,5$ ppm), mutta selvästi havaittavan signaalin koko mittauksen (160 h) ajalta. Syanidianturin vasteen kalibrointia varten ajon lopussa kammioon injektioitiin kaliumsyanidin vesiliuosta ($1,6 \text{ mg CN}^-$), joka nosti kammioilman syanidipitoisuuden lukemaan 2,5 ppm. Hiilidioksidin tuotto jatkui syanidinjektion jälkeenkin (Kuva 2B). Hiilidioksidikäyrän (sininen, ylin) laskut kuvassa 2A saattavat liittyä vetokaapin suurempaan alipaineisuuteen yöaikaan (Kuva 3).



Kuva 2. Kostuneen kipsilevyn (12 g, kosteana, 0,84 l kammio) päästöt anturiteknikalla havainnoituna. 2A, yläkuvan 160 h seuranta näyttää hiilidioksidin (ylin, sininen käyrä) kertymän 2500 ppm pitoisuuteen asti. TVOC-anturi (vihreä, hiilidioksidikäyrän alapuolella) näyttää samanaikaisen VOC-kertymän 1000 ppb (=1 ppm). 2B, alakuva esittää yläkuvan 2A yksityiskohtaa 10 tunnin ajanjaksolta 138 h – 148 h. Siitä näkyy, että CO_2 :n tuotanto käynnistyi uudelleen heti kun syanidikaasun pitoisuus alitti 0,5ppm.

Alipaineisuuden vaikutus rakennusmateriaalien päästöihin

Kuvassa 3 on 9 vuorokauden anturikammiodata kostuneen kipsilevyn päästöistä sisätilan ilmanpaineolosuhteiden vaihdellessa. Vetokaapin ilmanpoistoteho oli vakio, kun taas korvausilman tulo IV-kanavasta oli passiiviaikana säästökäynnillä (yöt / viikonloput). Suurentunut paine-ero imi kammioista VOC-yhdisteitä ja kosteutta. Anturijohtojen läpivienti oli tiivistetty ilmastointiteipillä (Kuva 1), mutta läpivienti saattoi vuotaa enemmän paine-eron kasvaessa.



Kuva 3. Kostuneen kipsilevyn (paperipäällysteinen, 12 g) palasia sijoitettiin anturimittauskammioon (840 ml). Alapaneelin käyrät alhaalta ylös: rikkivety ppm (violetti, ei nousua nollatasosta), vetysyanidi (punainen), TVOC ppb (vihreä, polveileva käyrä), hiilidioksidi (sininen, ppm, toiseksi ylin), CO₂-ekv. VOC ppm (keltainen, ylin). Yläpaneeli: RH% keltainen (laskeva, alin); lämpötila, punainen (lähes vaakasuora); happikaasu tilavuus % (sininen, vaakasuora).

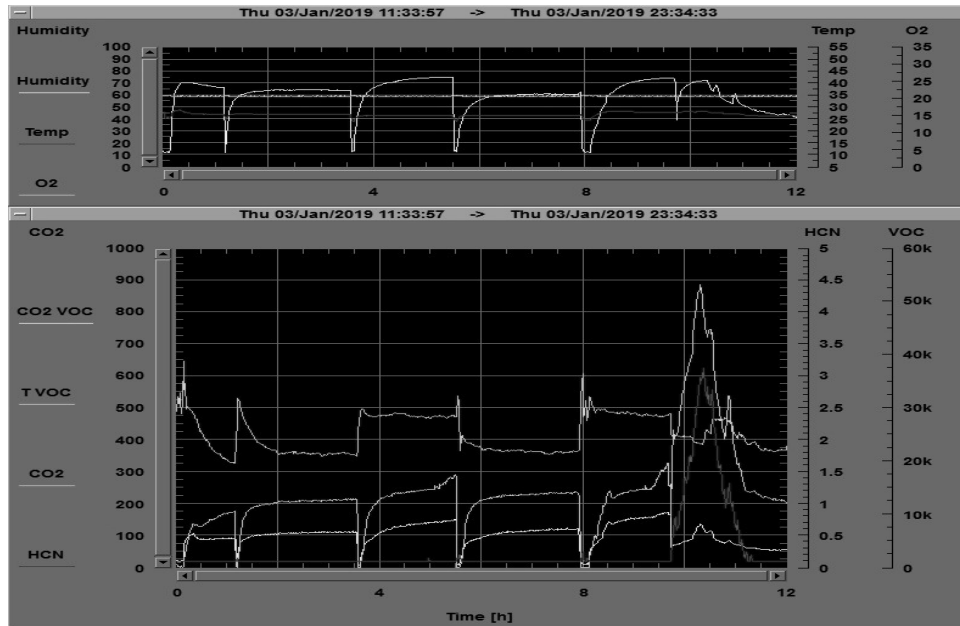
Kammiotekniikka paljasti IV-koneen suodattimiin kertyneen mikrobiston toleranssin syanidille

Erään suuren tutkimus- ja opetuslaboratorion rakennuksen (jossa useita toimistoja oli otettu pois käytöstä työntekijän sairastumisen vuoksi) poistoilmakoneen suodattimien päästöjä ja suodatinten mikrobistoja tutkittiin anturikammioilla. Vuonna 2015 IV-koneen suodatinten vaihdon yhteydessä irrotetusta suodattimesta leikattiin palasia ja aseteltiin kasvamaan mallas-agarille. Kun näiden neljä viikkoa mallas-agarilla kasvaneiden mikrobien syaniditoleranssia tutkittiin kammiokokein, havaittiin (Kuva 4), että vetysyanidi (oikeassa reunassa) ei estänyt vaan 2½ -kertaisesti lisäsi näiden mikrobikasvustojen TVOC-päästöjä. Useita kertoja toistettua viljelyä (2 – 3 /vuosi) osoittivat suodattimesta kasvaneet viljelmät syaniditoleranteiksi (viljelyagar sisälsi 500 - 1000 ppm syanidia). Syaniditoleranssi ei suodattimen säilytysajan (max. 3 v) kuluessa havaittavasti vähentynyt. Syanidia suosivat mikrobit siis olivat peräisin IV-koneen suodatinpalasista. Muidenkin rakennusten IV-koneiden suodattimista leikattuja palasia steriilillä vedellä kostutettuna tutkittiin kammiokokein ilman viljelyä ja havaittiin, että syanidi lisäsi niidenkin TVOC-päästöjä. Autoklavoidut näytteet eivät synnyttäneet kasvustoa mallas-agar-maljoilla eivätkä tuottaneet TVOC-päästöjä kammiokokeissa.

VOC-anturivasteiden kalibrointi

Tässä työssä käytetyt hinnaltaan edulliset TVOC-anturit eivät ole ainespesifisiä. Sisäilman TVOC-mittausten tulokset ilmoitetaan standardin ISO16000-6 mukaan

tolueeni-ekvivalentteinaeli mikrogrammoina/m³. Kun tässä tutkimuksessa käytettyyn tutkimuskammioon annosteltiin 1 mikrolitra (0,9 mg) puhdasta tolueenia, käytössä olleella TVOC-anturilla (Sensirion SGP30) saatiin TVOC-vaste >60 000 ppb (kuvassa 60k).



Kuva 4. IV-puistoilmakoneen suodattimesta mallasagarille viljellyn mikrobiston vetycyanidin sietokyvyn mittaus anturoidulla kammiolla. Viljelty petrimalja (Ø 50 mm) asetettiin tutkimus kammion (0,84 l) pohjalle. Kammiota tuuletettiin (näkyv yläpaneelissa RH% käyrän alenemisina tasolta RH% 70, tasolle 10 -20%. Tuuletus toistettiin 2 h välein, 10 h ajan. Tämän jälkeen kammion pohjalle injektointiin 10 mg kaliumsyaniidia (4 mg syaniidia, vesiliuos). Kuvasta nähdään, että syanidilisäyksen (punainen käyrä) jälkeen TVOC-päästö (alapaneeli, keskimäinen, vihreä käyrä) lisääntyi tasolta 15 000 ppb tasolle >54 000 ppb. Käyrien selitykset, ks. kuvat 2,3.

Sisäilman epäpuhtauksien tutkiminen kondenssivesinäytteistä

Sisäilman vesihöyryyn on todettu aerosolisoivan toksiineja ja kemikaaleja; myös sellaisia, joilla ei ole omaa höyrynpainetta tai joiden höyrynpaine on matala /2, 3/. Kahden sisäilmahaittaisen koulun luokkatilojen ilmasta kerätyistä kondenssivesistä etsittiin kapillaarielektroforeesianalyysillä /1/ kahta ainetta: Genapol X080 tensidiä (polyetyleeniglykolin alkanolieetteri), joka on monien siivoustuotteiden pääkomponentti, ja maalien ja liimojen pinnoille leviämistä sekä betonin ja kipsivalmisteiden ilmapitoisuutta lisäävä lisäaine. DDMAC (didekyyli-dimetyyliammoniumkloridi), ”kvatti”, on tensidi ja teknokemian tuotteissa yleisesti käytetty antimikrobinen biosidi. Tuloksena tutkituista 47 näytteestä 15:llä löytyi piikit, joiden migraatio aika oli sama kuin näiden kemikaalien puhtasaineilla. Piikkien pinta-aloista lasketut pitoisuudet olivat 2,5 – 1029 ng/ml.

JOHTOPÄÄTÖKSIÄ

Tutkimustulokset, joista muutamia esimerkkejä on tässä esitelty, osoittavat, että sisäilmahaitasta epäillyn rakennuksen materiaalien päästöjä ja niiden päästölähteitä voi jäljittää monianturiteknikalla. Koska anturitekniset mittaustulokset voidaan etälukea /5/, ja tuloksen saamisen tarvitaan vain vähän (muutamia millilitroja) kaasua, mittauspisteet sisäilman seurantaan varten voisi sijoittaa myös tutkittavaan rakennukseen tehtäviin pistoreikiin. VOC-aineiden lisääntyntä purkautumista huonetilaan on raportoitu passiivivaiheena (yöt, viikonloput) /5,6/. Vastaavasti koulun sisäilman häiritsevien (toksiineja tuottavat homeet ja TVOC) pitoisuudet alenivat, kun ilmanvaihdon alipaineisuus vaihdettiin lieväksi (3 – 8 Pa) ylipaineisuudeksi /6/.

Tehdyt havainnot viittaavat siihen, että rakennusmateriaaleihin voi pesiä syanidi-tolerantteja, mahdollisesti myös syanidia tuottavia mikrobeja. Syanidin tuottajina tunnetaan kasvimateriaaleissa yleiset *Bacillus* suvun bakteerit ja muutamat gram-negatiiviset bakteerit /7/. Syaniditoleranttien homeiden havaittiin kolonisoineen mm. sisäilmaongelman rakennuksen IV-koneen poistoilmasuodattimen. Homeiden syaniditoleranssin biologia perustuu vaihtoehtoihin mitokondrioihin, joissa alternatiivinen oksidaasi, *aox*, korvaa syanidi-inhibitoivat sytokromit /8/. *Aox*-mitokondriot liittyvät homeiden sekundääristen aineenvaihduntatuotteiden kuten toksiinien tuottoon, homeiden kykyyn sietää rakennustuotteiden korkeaa booripitoisuutta ja teknokemian tuotteisiin sisältyviä antimikrobisia kemikaaleja, sekä kuivuus- ja kylmäsiiteisuuteen, koska ne tuottavat tarvitsemansa metabolisen lämmön itse /8/.

KIITOKSET

Tekijät kiittävät Sisäilmapoliisi-hankkeen rahoittajia, Business Finlandia ja projektiin osallistuneita yrityksiä, kiinteistöjen omistajia, Ilmakehätutkimuksen huippuyksikköä (SA) ja käytännön avusta Matti Jussilaa, Mika Kalsia ja Kirsi-Marja Nykästä (HY).

LÄHDELUETTELO

1. Siren H, El Fellah S. (2017). Androgens, oestrogens, and progesterone concentrations in wastewater purification processes measured with capillary electrophoresis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* vol. 24, s. 16765-16785 DOI 10.1007/s11356-017-9060-z
2. Harmo, P, Selkäinaho J, Salkinoja-Salonen M, Siren H.M., Riekkola M-L, Visala A. (2018). Sisäilman epäpuhtauksien havainnointi ja vähentäminen vesiaerosolien avulla. *SIY Raportti 36*: 413-418. Sisäilmatieto Oy, Espoo. ISBN 978-952-5236-46-02.
3. Selkäinaho J, Harmo P, Salkinoja-Salonen M, Luukkaa J, Siren H.M., Riekkola M-L, Andersson M.A., Mikkola R., Salonen H., Kurnitski J., Visala A. (2018). *Proceedings of RoomVent & Ventilation, Excellent Indoor Climate and High Performing Ventilation*. pp 91–96. R Kosonen, M Ahola, J Narvanne, Indoor Air Information Oy. Helsinki ISBN 978-952-5236-8-43
4. Harmo P., Puusa J., Lehtinen S., Selkäinaho J., Aattela E., Visala A., Salkinoja-Salonen M. (2017). Mikrobin tuottamat haitalliset rikkijyhdisteet sisäilmassa: uusi on-line sovellettava mittaustekniikka. *Sisäilmatieto OY SIY Raportti 35*, 233-238. ISBN 978-952-5236-45
5. Toivanen, J. (2017). Esineiden internet-pohjainen sisäilmaston laadun mittausjärjestelmä. Diplomityö. Aalto-yliopisto, Automaatiotekniikka (Koodi AS-B4), 4+87 s.
6. Vornanen-Winqvist C., Salonen H., Järvi K., Andersson M.A., Mikkola R., Marik T., Kredics L., Kurnitski, J. (2018) Effects of ventilation improvement on measured and perceived indoor air quality in a school building with a hybrid ventilation system. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15, 1414 – 1512
7. Zdor R.E. (2014) Bacterial cyanogenesis: impact on biotic interactions. *J. Appl. Microbiol.* 118, s.267-274 ja Castric K.F. & Castric P.A. (1983) Method for rapid detection of cyanogenic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 45, s 701-702.
8. Salkinoja-Salonen, M. (2017). Alternatiivinen oksidaasi – patologinen piirre sienillä? (kirjallisuuskatsaus). *Sienet ja Terveys* 19(2) 3-6, Suomen Lääketieteellisen Mykologian Seura, Helsinki, ISSN 1456-3533.