



VAURIOITUMATTOMIEN LATTIA- PINTAMATERIAALIEN REFERENS- SITIEDON KARTUTTAMINEN BULK-EMISSIONTUTKIMUKSILLA

Katri Härkönen

Opinnäytetyö
Marraskuu 2012
Laboratorioalan koulutusohjelma

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

HÄRKÖNEN, KATRI:

Vaurioitumattomien lattiapintamateriaalien referenssitiedon kartuttaminen bulk-emissiotutkimuksilla

Opinnäytetyö 85 sivua, joista liitteitä 31 sivua
Marraskuu 2012

Merkittävin yksittäinen, sisäilmaongelmiakin aiheuttava, haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästölähde ovat rakennusmateriaalit. Näiden materiaalien emissioita voidaan tutkia joko paikan päällä rakennuksissa tai laboratorio-olosuhteissa. Rakennuksissa emissioita tutkitaan pintaemissiotutkimuksilla, laboratoriossa voidaan tehdä joko pinta- tai bulk-emissiotutkimuksia.

Opinnäytetyö tehtiin kevään ja kesän 2012 aikana Työterveyslaitoksen kemian laboratorion tutkimusprojektina. Työn tarkoituksena oli tutkia vaurioitumattomien lattiapintamateriaalien emissioita bulk-tutkimuksina. Tavoitteena oli kartuttaa tietokantaa siitä, mitkä yhdisteet ovat näille materiaaleille normaalia emissiota. Tutkimuksen tavoitteena oli myös saada dokumentoitua tietoa siitä, mitä TVOC-arvoa voidaan pitää vaurioitumattoman lattiapintamateriaalin normaaliarvona. Työssä tutkittiin tasoitelaasteja, matto-liimoja sekä PVC- ja linoleum-mattoja. Materiaaleja testattiin sekä yksittäisinä näytteinä että yhdistelmänäytteinä. Emissiotuotenäytteet kerättiin mikrokammioimenetelmällä Tenax TA -adsorbenttiin. Näytteet analysoitiin termodesorptio-kaasukromatografia-massaspektrometria-laitteistolla.

Näytteistä saatiin onnistuneesti selvitettyä niiden emissioprofiilit. Liimanäytteistä emittoitui yllättävän suuria määriä 2-etyyliheksanolia. Kyseistä yhdistettä emittoitui myös PVC-näytteistä ja tämä johti 2-etyyliheksanolin korostumiseen yhdistelmänäytteissä. 2-etyyliheksanolia pidetään yhtenä vaurioituneen PVC-maton tunnisteyhdisteistä, joten sen löytyminen näin merkittävänä tekijänä vaurioitumattomasta materiaalista on tärkeää tietoa. Linoleum-näytteistä emittoitui odotusten mukaisesti aldehydejä sekä orgaanisia happoja. Tasoitelaastit olivat hyvin vähäpäästöisiä eikä niiden emissiosta pystytty määrittämään yksittäisiä yhdisteitä.

Saadut TVOC-tulokset olivat suurempia kuin oli odotettu, eivätkä ne olleet käyttökelpoisia TVOC:n normaalitason määrittämisessä. Tämä selittyy vanhennuksen pituudella, joka ei ollut soveltuva bulk-emissiotutkimuksiin. Lyhyen vanhennusjakson aikana näytteiden emissiotasot eivät ehtineet vakautumaan, joten saadut tulokset ovat korkeita primääriemissiotuloksia. Tutkimusta päätettiin jatkaa Työterveyslaitoksen toimesta, jolloin emissioiden vakaannuttua, mahdollisesti noin puolen vuoden vanhennuksen jälkeen, voidaan määrittää materiaalien ”normaali” TVOC-pitoisuus.

Asiasanat: materiaaliemissiot, bulk-emissiotutkimus, haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC), mikrokammio (μ -CTE)

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Science

HÄRKÖNEN, KATRI:

Accumulating Reference Data on Undamaged Floorings Using Bulk Emission Testing

Bachelor's thesis 85 pages, appendices 31 pages
November 2012

One of the most important sources of volatile organic compounds (VOCs) that can cause problems in indoor air is building materials. The emissions of VOCs from these materials can be studied either on site in buildings or in a laboratory. On site, emission studies are normally carried out using surface emission tests while, in laboratory, emissions can be studied either as surface emission or bulk emission tests.

This thesis was done during spring and summer 2012 as a research project for the chemical laboratory at the Finnish Institute of Occupational Health (FIOH). The purpose of the study was to test undamaged floorings and determine their emissions using bulk emission testing. The objective was to accumulate a database of normal emissions from these materials. The objective was also to get documented information on TVOC levels that can be considered as normal for undamaged flooring materials. The materials tested were plasters, adhesives and both PVC and linoleum floorings. All the materials were tested as individual samples as well as combinations. The emitting compounds were collected to Tenax TA adsorbents using a micro-chamber apparatus and analyzed by a thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry system.

The determination of the emission profiles was successful. The adhesives emitted surprisingly high amounts of 2-ethylhexanol. This compound was also emitted from the PVC samples and, consequently, caused 2-ethylhexanol to be emphasized in the combination samples. 2-ethylhexanol is considered to be one of the indicators of damaged PVC flooring, so finding this compound in such large amounts in undamaged material is valuable information. The linoleums emitted mostly aldehydes and organic acids as was expected. The plasters were very low emitting and no individual components of the emission could be detected.

The TVOC levels observed in this study were higher than expected and cannot be used to establish a recommended limit value for normal TVOC levels of undamaged floorings. The high concentration levels are explained by the duration of the ageing time. The ageing time was too short to stabilize the emissions to a constant level. The study was continued by the FIOH and the “normal” TVOC levels will be determined as soon as the emission levels have stabilized.

Key words: material emissions, bulk emission testing, volatile organic compounds (VOC), Micro-Chamber/Thermal Extractor (μ -CTE)

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET	7
2.1	Jaottelu	7
2.2	Alkuperä.....	9
2.3	Vaikutukset sisäilmaan ja terveyteen.....	11
2.4	Tutkimusmenetelmät	12
3	MATERIAALIEMISSIONT	14
3.1	Emissiontyypit ja niiden merkitys	14
3.2	Tutkimusmenetelmät	15
3.3	Työssä tutkittavat materiaalit.....	16
3.3.1	PVC	16
3.3.2	Linoleum	17
3.3.3	Liimat ja laastit.....	18
4	TUTKIMUSJÄRJESTELY	19
4.1	Näytteet	19
4.1.1	Valmistus ja vanhennus.....	20
4.1.2	Preparointi emissiontuotteiden keräystä varten	23
4.2	Mikrokammiolaite	24
4.2.1	Toimintaperiaate	25
4.2.2	Emissiontuotteiden keräys mikrokammiolaitteella.....	26
4.3	Termodesorptio	28
4.3.1	Toimintaperiaate	28
4.3.2	Näytteenkäsittely kaasukromatografia-massaspektrometriaa varten	29
4.4	Kaasukromatografia-massaspektrometria.....	30
4.4.1	Toimintaperiaate	30
4.4.2	Näytteiden analysointi.....	33
4.5	Tulosten laskenta ja käsittely	35
5	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	37
6	POHDINTA.....	47
	LÄHTEET	51
	LIITTEET	55
	Liite 1. Materiaalinäytteiden emissioprofiilit	55
	Liite 2. Rinnakkaisten näytteiden TVOC-arvot.....	79
	Liite 3. TVOC-pitoisuuksien aikakäyttäytyminen	85

LYHENTEET JA TERMIT

μ-CTE	Micro-Chamber/Thermal Extractor, mikrokammiolaite
GC	gas chromatography, kaasukromatografia
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell, pintaemissioiden keräyslaite
MS	mass spectrometry, massaspektrometria
MVOC	microbial volatile organic compound, mikrobiperäinen haihtuva orgaaninen yhdiste
OCIA	organic compounds in indoor air, sisäilman orgaaniset yhdisteet
SVOC	semi-volatile organic compound, puolihaihtuva orgaaninen yhdiste
TD	thermal desorption, termodesorptio
TVOC	total organic compounds, haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärä
VOC	volatile organic compound, haihtuva orgaaninen yhdiste
VVOC	very volatile organic compound, erittäin haihtuva orgaaninen yhdiste

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin kevään ja kesän 2012 aikana Työterveyslaitoksen kemian laboratorion tutkimusprojektina, jossa tekivät yhteistyötä Tampereen, Turun ja Helsingin alue-toimipisteet. Työn tarkoituksena oli tutkia vaurioitumattomien lattiapintamateriaalien bulk-emissioita mikrokammiomenetelmällä ja tavoitteena oli kartuttaa tietokantaa siitä, mikä on näille materiaaleille normaalia emissiota ja mitä voidaan näin ollen pitää epänormaalina emissiona ja merkinä vaurioituneesta materiaalista. Tutkimuksen tavoitteena oli myös saada dokumentoitua tietoa siitä, mitä TVOC-arvoa voidaan pitää vaurioitumattoman lattiapintamateriaalin normaaliarvona.

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet, joita emittoituu esimerkiksi lattiapintamateriaaleista, on yhdistetty sisäilmaongelmiin 1980-luvulta lähtien, mutta selvää yhteyttä näiden yhdisteiden ja havainnoitujen haitallisten terveysvaikutusten välille ei ole vielä kukaan pystytty määrittämään. Yleisimpiä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä ovat erilaiset hapot, alkaanit, aromaattiset hiilivedyt, alkoholit, aldehydit, ketonit, esterit, glykolit ja glykolieetterit sekä terpeenit. (Järnström 2007, 13.)

Rakennusmateriaalit ovat merkittävä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden lähde. Materiaalipäästöjen pienentäminen on yksi tapa parantaa uusien ja vastaremontoitujen rakennusten ilmanlaatua. Vähäpäästöisten, M1-luokiteltujen rakennusmateriaalien yleistymisen on parantanut rakennusten ilmanlaatua ja näiden tuotteiden määrä markkinoilla kasvaa koko ajan. Jotta saadaan tietoa näiden materiaalien yhteisvaikutuksista ja oikeiden, valmiiden rakenteiden emissioista, tarvitaan lisää tutkimuksia. (Järnström 2007, 13–14.) Tämän opinnäytetyön tavoite on kartuttaa tätä tietoa.

Materiaaliemissioita voidaan tutkia joko paikan päällä rakennuksissa tai laboratorioolosuhteissa. Rakennuksissa emissioita tutkitaan pintaemissiotutkimuksilla, yleensä FLEC-laitteistolla (Field and Laboratory Emission Cell). Laboratorio-olosuhteissa voidaan tehdä joko pintaemissiotutkimuksia tai bulk-emissiotutkimuksia. Bulk-emissiotutkimus antaa kokonaisvaltaisemman kuvan materiaalin emissioista, koska siihen vaikuttaa näytteen koko rakenteen emissiot, ei vain sen pinnan emissiot. (Backlund, Lappalainen & Kuusisto 2009.)

2 HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET

2.1 Jaottelu

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compounds, VOC) ovat orgaanisia yhdisteitä, joiden on kemiallisen rakenteensa vuoksi mahdollista olla kaasumaisessa muodossa normaalissa huoneenlämmössä ja ilmanpaineessa (USEPA 2012). Yleensä haihtuvat orgaaniset yhdisteet jaetaan neljään ryhmään niiden kiehumispisteen mukaan (taulukko 1).

TAULUKKO 1. VOC-yhdisteiden luokittelu kiehumispisteen perusteella (WHO 1989, 4; USEPA 2012).

Nimitys	Kiehumispisteväli (°C)	Esimerkkiyhdisteitä
Erittäin haihtuvat orgaaniset yhdisteet (very volatile organic compounds, VVOC)	< 0 ... 50–100	Formaldehydi, pentaani ja asetoni
Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compounds, VOC)	50–100 ... 240–260	Tolueeni, styreeni ja nonanaali
Puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet (semi-volatile organic compounds, SVOC)	240–260 ... 380–400	Ftalaatit, PCB ja PAH-yhdisteet
Hiukkasiin sitoutuneet orgaaniset yhdisteet (particulate organic matter, POM)	> 380	Torjunta-aineet

Joillekin yhdisteille on vaikeaa tai jopa mahdotonta määrittää kiehumispistettä, koska normaalissa ilmanpaineessa ne hajoavat jo teoreettista kiehumislämpötilaansa alemmissa lämpötiloissa. Tällöin yhdisteen haihtuvuuden luokittelussa voidaan käyttää sen höyrönpainetta. Erittäin haihtuvien VVOC-yhdisteiden höyrönpaine on yleensä yli 15 kPa, VOC-yhdisteiden yli 100 kPa ja puolihaihtuvien SVOC-yhdisteiden $10^{-2} - 10^{-8}$ kPa. (ISO 2004, 2.)

Standardin ISO 16000-6 mukaan VOC-alueeseen lasketaan heksaanin ja heksadekaanin välillä eluoituvat yhdisteet, mukaan lukien heksaani ja heksadekaani. Ennen VOC-alueetta eluoituvat yhdisteet ovat VVOC-yhdisteitä ja sen jälkeen eluoituvat ovat SVOC-yhdisteitä. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaispitoisuus eli TVOC lasketaan tältä väliltä tolueeniekvivalenttina. (ISO 2004, 2.) Koska TVOC-mittaustulos on yleensä melko epätarkka, ei sitä yksinään voida käyttää ilmanlaadun mittarina. Kohonnut TVOC-pitoisuus (yli 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) kertoo kuitenkin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden epänormaalin suuresta määrästä sisäilmassa, jolloin on tarpeen tehdä jatkotutkimuksia.

Normaalina sisäilman TVOC-arvona voidaan pitää pitoisuutta 200–300 µg/m³. (Asumisterveysopas 2008, 136.)

Koska muidenkin sisäilmassa olevien orgaanisten yhdisteiden, ei vain haihtuvien, on epäilty vaikuttavan ilmanlaatuun, on sisäilmassa olevien orgaanisten yhdisteiden (organic compounds in indoor air, OCIA) luokitteluun ehdotettu uutta, yhdisteen kemialliseen ja biologiseen reaktiivisuuteen perustuvaa tapaa. Tässä yhdisteet jaetaan neljään ryhmään (taulukko 2) ja yksittäinen yhdiste voi kuulua useampaankin ryhmään. (Wolkoff ym. 2006.)

TAULUKKO 2. Sisäilman orgaanisten yhdisteiden kemialliseen ja biologiseen reaktiivisuuteen perustuva jaottelu (Wolkoff ym. 2006).

Ryhmä	Erityisominaisuudet	Esimerkkiyhdisteitä
Kemiallisesti stabiilit orgaaniset yhdisteet	Yhdisteet eivät reagoi normaaliolosuhteissa radikaalien kanssa	Oktaani, tolueneeni ja butanoli
Kemiallisesti reaktiiviset orgaaniset yhdisteet	Reagoivat otsonin kanssa tai typpidioksidin kanssa valon vaikutuksesta	Styreeni ja limoneeni
Biologisesti reaktiiviset orgaaniset yhdisteet	Muodostavat kemiallisia sidoksia limakalvojen reseptorien kanssa	Formaldehydi
Orgaaniset yhdisteet, joilla on (tunnettuja) toksisia vaikutuksia	Toksiset vaikutukset kehittyvät pitkän altistuksen aikana	Pentakloorifenoli

Yksi tutkittava VOC-yhdisteiden ryhmä on mikrobien tuottamat haihtuvat orgaaniset yhdisteet (microbial volatile organic compounds, MVOCs). MVOC-yhdisteitä muodostuu mikro-organismien, kuten sienten ja bakteerien, aineenvaihdunnan sivutuotteina. MVOC-yhdisteet ovat pääasiassa alkoholeja, ketoneja, terpeenejä, estereitä, aldehydejä sekä rikki- ja typpiyhdisteitä. Yli 200 haihtuvan orgaanisen yhdisteen on tunnistettu olevan peräisin mikrobien aineenvaihdunnasta, mutta yksikään niistä ei ole yksinomaan mikrobiperäinen yhdiste. Yleensä MVOC-emissioille on olemassa jokin huomattavasti vahvempi lähde kuin mikro-organismien aineenvaihdunta. (Korpi, Järnberg & Pasanen 2006, 61.)

MVOC-yhdisteitä alettiin alun perin tutkia sisäilmasta 1990-luvulla, koska oletettiin, että sisäilman kohonnut mikrobiperäisten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuus on merkki ongelmasta, joka saattaa johtua esimerkiksi kosteusvauriosta ja aiheuttaa sisäilmaongelmia (Korpi ym. 2006, 1). Sisäilman MVOC-määrittäminen ei nykytietämyksen mukaan ole kuitenkaan luotettava indikaattori kosteus- tai mikrobivauriosta, joten MVOC-yhdisteillä ei siten ole merkitystä terveyshaitan arvioinnissa (Tuomi 2012).

2.2 Alkuperä

Sisäilmasta on tunnistettu yli 1000 haihtuvaa orgaanista yhdistettä (Salonen ym. 2011, 23). Yli puolet sisäilman VOC-yhdisteistä arvioidaan olevan peräisin rakennusmateriaaleista. Muita haihtuvien orgaanisten yhdisteiden lähteitä ovat sisustusmateriaalit, maalit, kalusteet, tekstiilit, ihmisen toiminta ja aineenvaihdunta, pesu- ja puhdistusaineet, tupakointi sekä ulkoilman saasteet ja liikenteen pakokaasut. (Rundt, Backlund & Paakkola 2005.) Yleisimpien sisäilman haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästölähteitä on kootuna taulukkoon 3.

Koska ulkoilman saasteisiin on kiinnitetty paljon huomiota ja niiden pitoisuudet ovat pienentyneet, ulkoilman merkitys haihtuvien orgaanisten yhdisteiden lähteenä on pienentynyt. Arvioidaan, että vain alle viisi prosenttia altistuksesta on peräisin ulkoilmasta. Asuinrakennusten parannetusta ilmatiiveydestä ja sisätiloissa vietetyn ajan paljoudesta johtuen sisäilman päästölähteiden merkitys kokonaisaltistuksessa korostuu. Tutkimusten mukaan työssäkäyvä suomalainen viettää keskimäärin kaksikymmentäyksi tuntia vuorokaudesta sisätiloissa, joten sisätilojen ilmanlaadulla on suuri merkitys ihmisten hyvinvointiin. (Järnström & Airaksinen 2007; Logue ym. 2011.)

TAULUKKO 3. Tyypillisiä sisäilman VOC-yhdisteiden päästölähteitä (Salonen ym. 2011, 106–108, muokattu).

Yhdisteryhmä Yleisimpiä yksittäisiä yhdisteitä	Esimerkkejä mahdollisista päästölähteistä
Aromaattiset hiilivedyt	
Tolueeni, ksyleenit ja trimetyylibentseenit	Maalit, liimat, pakokaasu, liuottimet, seinäpinnoitteet, polyuretaanit, puhdistusaineet, tietokoneet ja tulostimet
Bentseeni	Tupakointi, synteettiset kuidut, maalit, liimat, pakokaasu, liuottimet, puhdistusaineet, tietokoneet ja tulostimet
Etyylibentseeni	Pakokaasu, bensiini, tupakointi, eristeet, tulostimet, tietokoneet, kopiokoneet ja linoleum
Alkoholit	
1-Butanoli	Liuottimet, puhdistusaineet, maalit, liimat, tasoitteet, laastit, kosmetiikkatuotteet ja kuitulevyt
2-Etyyli-1-heksanoli	Muovimatot, liimat, tulostimet ja kopiokoneet
Fenoli	Liuottimet, puhdistusaineet, maalit, liimat, tasoitteet, laastit, tietokoneet, tupakointi ja PVC-pinnoitteet
Alifaattiset hiilivedyt	
Dodekaani, nonaani, pentadekaani, tetradekaani ja undekaani	Maalit, liimat, bensiini, palamislähteet, tiivisteet, kopiokoneet, tietokoneet, linoleum ja kosmetiikkatuotteet
Heksadekaani ja tridekaani	Maalit, liimat, bensiini, palamislähteet, tiivisteet, kopiokoneet, linoleum, kosmetiikka ja puun uuteaineet
Oktaani	Liimat, pakokaasut, liuottimet, polyuretaani, painetut puutuotteet, puhdistusaineet, kopiokoneet ja linoleum
Aldehydit	
Nonanaali, oktanaali ja pentanaali	Puutuotteet, lastulevy, tapetit, lattiavahat, hajusteet, linoleum, kostea mineraalivilla ja tietokoneet
Bentsaldehydi	Pakokaasut, lastu- ja kuitulevyt, värit, hajusteet, tietokoneet, kopiokoneet ja linoleum
2-Furfuraali	Tasoiteaineet, betoni, maalit, linoleum, PVC-matot, liimat, kuitulevyt ja mineraalivilla
Glykolit ja glykolieetterit	
1,2-Propaanidioli	Vesiohenteiset maalit, PVC-matot, liimat, korkki, tasoitteet, vesieristeet, laastit, vahat ja pesuaineet
1-Metoksi-2-propanoli	Liimat, vesiohenteiset maalit ja lakat sekä pehmitinaaineet
2-(2-Butoksietoksi)etanoli	Puhdistusaineet, pesuaineet, maalit, värit, musteet ja kittausaineet
Terpeenit eli isoprenoidit	
3-Kareeni	Puu- ja puupohjaiset materiaalit, hajusteet, maalit, liuottimet ja siivousaineet
Limoneeni, alfa-pineeni	Puu- ja puupohjaiset materiaalit, hajusteet, maalit, liuottimet, siivousaineet, kosmetiikka ja tietokoneet
Piiyhdisteet	
Dekametyylisyklopentasiloksaani	Kosmetiikka, saumausaineet, kosteuseristeet, tekstiilien lianhylijintäpinnoitteet ja laastit
Orgaaniset hapot	
Heksaanihappo	Linoleum, hartsit, liuotinohenteiset maalit, puun uuteaineet ja lastulevy
Etikkahappo	Tiivistemassat, kittausaineet, linoleum ja liimat
Pentaanihappo	Linoleum, hartsit ja puun uuteaineet
Esterit	
2-(2-butoksietoksi)etyyliasetatti ja n-butyyliasetatti	Muovit, kuidut, maalit, lakat, liimat, kosmetiikka ja kittausaineet
TXIB	Muovimatot, lattialiimat, pehmitinaaineet, tapetit, maalit ja keinonahkatuotteet

2.3 Vaikutukset sisäilmaan ja terveyteen

Sisäilman laatu vaikuttaa ihmisen viihtyvyyteen, terveyteen ja tuottavuuteen. Hyvän sisäilmaston kriteeri on, ettei henkilö koe ympäristössä oireita. Sisäilmaongelmat liittyy usein kosteus- ja homevaurioihin, vaikka sisäilmaongelmilla voi olla muitakin syitä. (Sisäilmayhdistys ry 2007.) Esimerkiksi joidenkin VOC-yhdisteiden on todettu voivan aiheuttaa silmien ja hengitysteiden ärsytystä sekä astmaoireita (Järnström 2005, 29–31). Haihtuvat orgaaniset yhdisteet onkin yhdistetty ”sairas rakennus”-oireyhtymään (sick building syndrome, SBS), joka on joukko erilaisia rakennuksessa koettuja oireita, jotka kehittyvät vähitellen ja häviävät joko kokonaan tai lievenevät muualla. SBS-oireita ovat esimerkiksi silmien, nenän ja kurkun ärsytysoireet; ihon ja limakalvojen kuivuus; väsymys; päänsärky sekä huimaus. (Sisäilmayhdistys ry 2007.)

VOC-yhdisteitä, joilla on todettu olevan haittavaikutuksia, ovat esimerkiksi bentseeni, etyylibentseeni, styreeni, ksyleenit ja tolueeni (Spengler, Samet & McCarthy 2001). Haittavaikutuksia aiheuttavista orgaanisista yhdisteistä bentseeni on luokiteltu ihmiselle syöpää aiheuttavaksi ja styreeni mahdollisesti syöpää aiheuttavaksi. Tolueneeni on luokiteltu lisääntymiselle vaaralliseksi aineeksi. (Työterveyslaitos 2011a.)

Tämänhetkisen tutkimustiedon perusteella terveysperustaisia ohjearvoja on pystytty asettamaan vain muutamille VOC-yhdisteille. Muiden aineiden kohdalla tavoitteena on mahdollisimman pienen altistustason saavuttaminen. (Järnström 2005, 20.) Tärkeimmät ei-karsinogeenisten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden vaikutukset kohdistuvat hengitysteihin ja hermostoon, mutta lähinnä vain pitoisuuksilla, jotka ylittävät monikymmenkertaisesti sisäilmassa tavallisesti esiintyvät pitoisuudet. (Järnström & Airaksinen 2007.)

Sisäilma on ei-reaktiivisten ja reaktiivisten yhdisteiden seos. Esimerkiksi otsoni reagoi nopeasti alkeenien, kuten limoneenin ja α -terpineolin, tyydyttymättömän hiilihiilidoksen kanssa muodostaen erilaisia hapettuneita reaktiotuotteita. (Wolkoff ym. 2012.) Näiden reaktiotuotteiden epäillään olevan todennäköisemmin syynä silmä- ja hengitystieärsytykseen kuin sisäilmasta tavallisesti löytyvien, kemiallisesti vähemmän reaktiivisten, tyydyttyneiden VOC-yhdisteiden. Reaktioiden välituotteiden, vetyperoksidijohdannaisten ja radikaalien, on epäilty myös olevan voimakkaita ärsykeitä. Väli-

tuotteiden tutkiminen on kuitenkin hyvin haastavaa, koska ne ovat niin lyhytikäisiä, ettei niitä voida detektoida nykyisillä mittausmenetelmillä. (Wolkoff ym. 1999.)

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet sisäilmassa vaihtelevat esimerkiksi vuodenaikasta riippuen. Merkittävimmät VOC-pitoisuuksiin vaikuttavat tekijät ovat ilmanvaihtojärjestelmä; lattia-, katto- ja seinäpinnoitteet; vuodenaika; sisäilman lämpötila ja kosteus sekä asukkaiden toiminta. (Järnström 2007, 5.) Erityisesti ilmanvaihto on olennainen sisäilman epäpuhtauspitoisuuksien kannalta. Ilmanvaihdon kaksinkertaistuksessa sisäilman TVOC-pitoisuus voi pienentyä jopa 60 % neljässä viikossa. Myös sisäilman suhteellisen kosteuden vaihtelu, esimerkiksi vuodenaikojen mukaan, voi vaikuttaa huomattavasti yksittäisten VOC-yhdisteiden pitoisuuteen. (Järnström 2005, 19.)

2.4 Tutkimusmenetelmät

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet tulisi määrittää sisäilmasta noudattaen joko aktiivisen näytteenoton standardia ISO 16000-6 tai passiivisen näytteenoton standardia ISO 16017-2 (Asumisterveysopas 2008, 137). Materiaaliemissioiden tutkiminen mikrokammimenetelmällä perustuu standardiin ISO 16000-6 ja Työterveyslaitos on laatinut siihen omat, standardeihin perustuvat ohjeensa ”Turun VOC-laboratorion Markes μ -CTE Micro-Chamber/Thermal Extractor käyttöohje” ja ”Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) määrittäminen ilmasta termodesorptio-kaasukromatografisella menetelmällä”.

Mikään näytteenkeräysmenetelmä ei ole yksinään tehokas keräämään kaikkia sisäilman haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Menetelmän valinta riippuu tarkastelun kohteena olevista yhdisteistä sekä valitusta analyttisestä menetelmästä. Yleinen VOC-yhdisteiden tutkimusmenetelmä on aktiivikeräys pumpun avulla joko hiili- tai polymeeripohjaiseen adsorbenttiin. On olemassa myös muunlaisia adsorbentteja erityistilanteisiin sekä passiivikeräysmenetelmiä. (Ahonen, Pääkkönen & Rantanen 2007, 72; Salonen ym. 2011, 86–87.)

Aktiivihiihiadsorbentti soveltuu erityisen hyvin esimerkiksi liuotinaineiden keräykseen, koska helposti haihtuvat VVOC-yhdisteet sitoutuvat hyvin hiihiadsorbenttiin. 2,6-difenyleenioksidipohjainen polymeeriadsorbentti Tenax TA on hyvä pienten VOC-pitoisuuksien havaitsemiseen, mutta sen soveltuvuus VVOC-yhdisteiden tutkimiseen on

huono. Tenax TA:n etu aktiivihiiileen nähden on sen hyvä lämmönkestävyys ja vedenhylkimiskyky. Johtuen Tenax TA:n lämmönkestävyydestä, sille käytetään usein herkkää termodesorptiomenetelmää. Hiilipohjaisille adsorbenteille käytetään yleensä epäherkempää liuotinuuttoa. Jos halutaan parantaa tutkimusmenetelmää VVOC-yhdisteiden osalta, voidaan käyttää yhdistelmäadsorbenttia, joka koostuu Tenax TA:sta ja aktiivihii-
lestä. Kun tähän yhdistetään termodesorptio, saadaan tutkittua hyvinkin pieniä pitoi-
suuksia. Käytettäessä yhdistelmäadsorbenttia täytyy kuitenkin termodesorptiossa ottaa huomioon aktiivihii-
len lämmönkestävyys. (Ahonen ym. 2007, 72; Salonen ym. 2011, 86–87.)

3 MATERIAALIEMISSION

3.1 Emissionityypit ja niiden merkitys

Uusissa tai vastakorjatuissa rakennuksissa rakennusmateriaaleille ominaiset emission eli primääriemission, ovat yleensä suurimmillaan. Nämä emission vähenevät merkittävästi muutamassa kuukaudessa ja yleensä noin puolen vuoden kuluttua rakennuksen valmistumisesta primääriemission ovat tasolla, josta ei enää pitäisi olla haittaa sisäilman kannalta. (Rundt ym. 2005.) Etenkin matalan kiehumispisteen liuotinyhdisteiden emission pienenevät suhteellisen nopeasti ajan funktiona, mutta korkeamman kiehumispisteen yhdisteiden emissionopeus määräytyy niiden diffuusio-ominaisuuksien perusteella (Järnström 2005, 18).

Asumisen aikana materiaaleissa tapahtuu kemiallisten ja fysikaalisten tekijöiden aiheuttamia muutoksia, jotka voivat synnyttää sekundääriemission. Näitä materiaalien hajoamista edistäviä tekijöitä ovat esimerkiksi kosteus, otsoni, kuumuus, UV-säteily, huoltotoimet sekä kuluminen. Sekundääriemission ovat yleensä määrällisesti huomattavasti primääriemission vähäisempiä. (Rundt ym. 2005.) Toisin kuin primääriemission, sekundääriemission emissionprofiili on suhteellisen tasainen ajan funktiona. Näitä emission voi esiintyä hyvin pitkälläkin aikavälillä, jopa usean vuoden ajan. (Järnström 2005, 18.)

Sisäilmaan vaikuttavat sekä materiaalien primääri- että sekundääriemission. Vaikutukset voivat korostua, jos eri materiaalien komponentit pääsevät reagoimaan toistensa kanssa tai jos lisäksi käytetään katalyyttisiä materiaaleja. Reaktiotuotteilla saattaa olla negatiivinen vaikutus sisäilmaan johtuen niiden matalasta hajukynnyksestä, terveysvaikutuksista tai erittäin pienten partikkeleiden muodostumisesta. (Salthammer & Bahadir 2009.)

Osa materiaalien VOC-päästöistä ovat suhteellisen lyhytikäisiä, kuten esimerkiksi lakkojen ja maalien emission. Selvästi pitkäkestoisempi emissionlähde voi olla esimerkiksi linoleum-matto, josta vapautuu sisäilmaan muun muassa karboksyylihapoja, alkoholeja, ketoneja ja aldehydejä. PVC-matoista saattaa vapautua haitallisena pidettyä TXIB:tä (2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaalidilidi-isobutyraatti), joka on muovimattojen valmistuksessa käytettävä lisäaine, sekä aromaattisia ja alifaattisia hiilivetyjä. Ongelmallinen

VOC-yhdiste on myös 2-etyyli-1-heksanoli, jota emittoituu sekä PVC-matoista että esimerkiksi vesiohenteisista maaleista ja liimoista. (Asumisterveysopas 2008, 137.)

Useiden orgaanisten yhdisteiden päästöt materiaaleista lisääntyvät kosteuden noustessa. Esimerkiksi PVC-matto on altis etenkin alkaliselle kosteudelle, joka aiheuttaa maton pehmittimien kemiallista hajoamista. Toisaalta kuivissa olosuhteissa monet rakennus- ja sisustusmateriaalit kykenevät absorboimaan epäpuhtauksia ja toimimaan näin ollen pitkään epäpuhtauksien toissijaisena lähteenä. (Asumisterveysopas 2008, 137.)

Rakennuksen rakenteen emissioihin vaikuttavat kaikki sen eri komponentit eli runko, tasoite, liima sekä lattiapinnoite. Oikeasta rakenteesta mitataan usein merkittävästi korkeampia VOC-emissioita kuin yksittäisistä materiaaleista laboratorio-olosuhteissa. Lattiapinnoitteen asennuksessa käytetyn liiman vaikutus on selvästi nähtävissä niillä PVC-matoilla, jotka ovat VOC-yhdisteitä läpäiseviä. (Järnström 2007, 5.)

3.2 Tutkimusmenetelmät

Materiaaliemissiotutkimuksia voidaan suorittaa joko pinta- tai bulk-testeillä. Pintaemissiotestit antavat yksiselitteistä tietoa materiaalien pinnoilta vapautuvien kemiallisten yhdisteiden pitoisuuksista tutkittua pinta-alaa ja aikayksikköä kohti. Pintaemissiota voidaan tutkia esimerkiksi FLEC-laitteistolla (Field and Laboratory Emission Cell). (Backlund, Lappalainen & Mahmoodi 2010.)

Bulk-mittauksissa emissiot ovat peräisin tutkittavan materiaalin kaikista osista, eivät vain sen pinnasta. Bulk-emissiomittaus kertoo emissiotuotteiden suhteellisista pitoisuustasoista käytetyissä testiolosuhteissa, eikä niitä voida verrata muilla pinta- tai bulk-menetelmillä saatuihin tuloksiin. Bulk-emissiotulokset voidaan ilmoittaa joko pitoisuuksina tutkittua näytemäärää tai pinta-alaa kohti. Bulk-mittauksia voidaan tehdä esimerkiksi μ -CTE (Micro-Chamber/Thermal Extractor) -menetelmällä. (Backlund ym. 2010.)

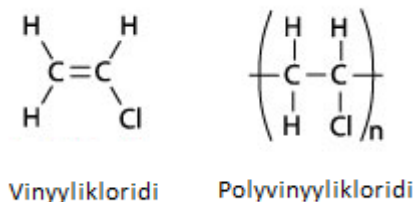
Pääsääntöisesti sisäilmaongelmatapauksissa mahdollisesti ongelman aiheuttavaa lattia-materiaalia tutkitaan paikanpäällä FLEC-laitteistolla. Tämä tutkimusmenetelmä ei kuitenkaan kerro välttämättä koko totuutta. Vaikka ongelmalähde voikin olla lattiamateri-

aali, saattaa olla, ettei siitä peräisin olevat VOC-yhdisteet emittoitu materiaalin pinnan läpi, vaan ne kulkeutuvat rakenteisiin ja emittoituvat huoneilmaan jostain muuta kautta. (Järnström 2005.) Tällöin kattavampi kuva lattiamateriaalin emissioista saadaan bulk-tutkimuksella.

3.3 Työssä tutkittavat materiaalit

3.3.1 PVC

Polyvinyylikloridi (polyvinyl chloride, PVC) on vinylikloridimonomeereista muodostuva polymeeri (kuva 1), jota käytetään monipuolisten ominaisuuksiensa takia runsaasti rakennusteollisuudessa. Suomessa suurin PVC:n käyttökohde ovat erilaiset putket, mutta sitä käytetään paljon myös pehmeissä letkuissa, sähköjohtojen ja -kaapeleiden pinnoitteissa, tapeteissa sekä lattiamatoissa. (Hyytinen ym. 2011.)



KUVA 1. Vinylikloridin ja PVC:n rakenne (Zumdahl 2009, 12, muokattu).

Puhtaassa muodossa PVC on kovaa mutta haurasta ainetta, joka hajoaa helposti sen työstämiseen vaadittavassa korkeassa lämpötilassa. Tämän takia polyvinyylikloridiin on lisättävä useita eri lisäaineita, jotta sen ominaisuudet saadaan käyttökelpoisemmiksi. Yleisimpiä PVC:n lisäaineita ovat erilaiset pehmittimet, lämpöstabilisaattorit, viskositeettin säätäjät, palonestoaineet, väriaineet sekä biosidit. (Zumdahl 2009, 12–13.)

Pehmitinaaineina käytetyt ftalaatit sekä muut PVC:n lisäaineet voivat vapautua huoneilmaan PVC-mattojen normaalissa käytössä kulumisen ja hankautumisen yhteydessä. Nämä yhdisteet ovat pääasiassa puolihaihtuvia orgaanisia yhdisteitä, joten ne sitoutuvat usein hiukkasiin eivätkä niinkään haihdu suoraan sisäilmaan. Huonon haihtuvuutensa ja

hiukkasiin sitoutumisen takia puolihaihtuvien yhdisteiden tutkiminen sisäilmasta voi olla haastavaa. (Saarela, Villberg & Järnström 2005.)

Monet yhdisteistä, joita käytetään PVC:n pehmitinaeineina, on todettu terveydelle haitallisiksi. Tämän vuoksi näille yhdisteille pyritään löytämään vähemmän haitallisia vaihtoehtoja. Lisääntymiselle vaaralliseksi luokiteltujen dietyyliheksyyliiftalaatin (DEHP), bentsyylibutyyliftalaatin (BBP) ja dibutyyliftalaatin (DBP) käyttö on luvanvaraista Euroopan unionissa vuoden 2015 helmikuusta lähtien, joten niiden käyttö tulee todennäköisesti vähenemään entisestään lähivuosina. (Hyytinen ym. 2011.)

PVC-matto saattaa hajota myös kemiallisesti tai hapettua käytön aikana, jolloin siitä syntyy uusia emissioita sisäilmaan. Näitä hapettumis- ja hajoamistuotteita kutsutaan sekundääriemissioiksi ja niiden tiedetään olevan usein erityisen ärsyttäviä. Esimerkiksi 2-etyyli-1-heksanoli ja 1-butanoli ovat PVC:n lisäaineiden hajoamistuotteita. Etenkin PVC-maton alla olevan betonin alkalinen kosteus aiheuttaa maton pehmitinaaineiden kemiallista hajoamista. (Saarela ym. 2005; Järnström 2010.)

3.3.2 Linoleum

Linoleum on lattiamattomateriaali, joka valmistetaan juuttikangaspohjalle puujauhosta, pellavansiemenöljystä, pihkasta, kalkkikivestä sekä väri- ja lisäaineista (Forbo 2005). Koska linoleum valmistetaan pääosin luonnollisista raaka-aineista, sitä pidetään ekologisempaa vaihtoehtona kuin esimerkiksi synteettistä PVC-mattoa.

Johtuen linoleumissa käytettävistä luonnollisista raaka-aineista, siitä vapautuu tasaisesti koko sen käyttöiän ajan matalan hajukynnyksen VOC-yhdisteitä, esimerkiksi heksanaalia ja orgaanisia happoja, jotka vaikuttavat negatiivisesti sisäilmaan. Biologista alkuperää olevat luonnonmateriaalit ovat usein alttiimpia haisevia VOC-yhdisteitä tuottaville hajoamisprosesseille kuin vastaavat synteettiset materiaalit. (Knudsen ym. 2007.)

3.3.3 Liimat ja laastit

Molemmat tutkimuksessa käytetyistä liimoista ovat vesipohjaisia dispersiomattoliimoja. Vesipohjaiset dispersioliimat ovat liimoja, jossa kiinteä sideaine, polymeeri, on tasaisesti sekoittuneena vesipohjaiseen faasiin. Seokseen on lisätty emulgointi- ja muita lisäaineita, jotka sitovat kiinteät sideainepartikkelit vesipohjaisen faasin kanssa. Lisäaineet estävät sideainepartikkelien tarrautumisen toisiinsa varastoinnin aikana ja pitävät liiman koostumuksen stabiilina. Liiman kuivuessa nämä lisäaineet ja vesi haihtuvat, jolloin sideainepartikkelit tarttuvat toisiinsa ja liimattaviin pintoihin. On olemassa myös muun tyyppisiä liimoja erilaisiin käyttötarkoituksiin, esimerkiksi liuotinliimoja. (Aitto-oja & Laine 2004; Adhesives and Sealant Council 2012.)

Tasoitelaastit ovat usein sementtipohjaisia, kalsiumkarbonaattia sisältäviä hienotasoitteita. Laastit ovat emäksisiä, niiden pH on noin 10–11. Laastissa sementti toimii sideaineena, täyteaineena on käytetty hiekkaa ja kalkkikiveä eli kalsiumkarbonaattia. Seokseen on lisätty lisäaineita, jotka parantavat laastin ominaisuuksia, esimerkiksi levittyvyyttä. (Kiilto Oy 2011a; Kiilto Oy 2011b; Weber Oy Ab 2012.)

4 TUTKIMUSJÄRJESTELY

4.1 Näytteet

Tutkimuksessa käytettiin tavallisia, rautakaupasta saatavia betonilaattoja (kuva 2); kahta eri valmistajan M1-luokiteltua tasoitelaastia; kahta eri valmistajan M1-luokiteltua liimaa; viittä erilaista, kahden eri valmistajan M1-luokiteltua PVC-mattoa sekä kolmea erilaista, saman valmistajan linoleum-mattoa. Kaksi linoleum-mattoa olivat ”normaaleja” ja yksi ei-liimattavaa, laminaattityyppistä linoleumia. Tätä ei-liimattavaa linoleumia ei käytetty yhdistelmänäytteissä, sitä tutkittiin vain yksittäisenä näytteenä. Ei-liimattava linoleum-näyte koostui kaksi millimetriä paksusta linoleum-kerroksesta, HDF-puukuitulevystä sekä millimetrin paksuisesta korkkikerroksesta.

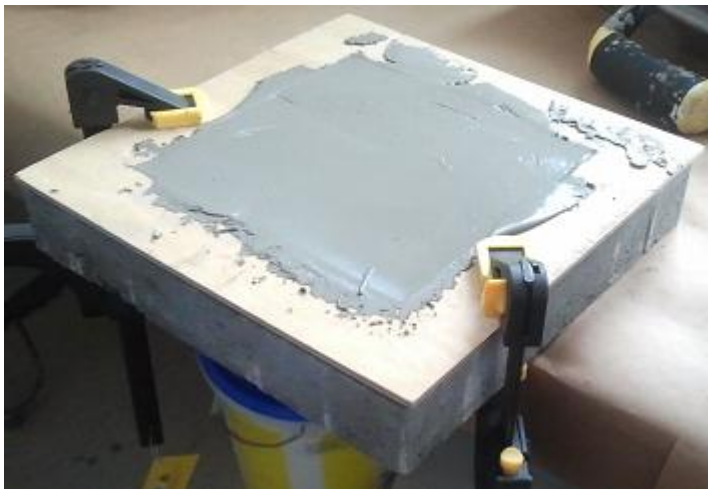


KUVA 2. Yhdistelmä- ja laastinäytteiden alustana käytettyjä betonilaattoja.

Työssä tutkittiin sekä yksittäisten laasti-, liima- ja mattonäytteiden emissioita että yhdistelmänäytteiden kokonaisemissioita. Yksittäisistä näytteistä voidaan nähdä yksittäisten materiaalien emissioprofiilit, mutta yhdistelmänäytteet vastaavat enemmän todellisuutta, koska niistä nähdään, miten käytetyt materiaalit vaikuttavat toisiinsa. Yhdistelmänäytteiden pitäisi vastata tavanomaisia asiakkaiden lähettämiä materiaalinäytteitä. Nämä näytteet koostuvat pääasiallisesti matosta, lisäksi niissä on pieniä määriä liimaa ja laastia.

4.1.1 Valmistus ja vanhennus

Yhdistelmänäytteiden valmistus aloitettiin valamalla betonilaattojen päälle muotin avulla kolme millimetriä paksu tasoitelaastikerros (20 cm x 20 cm) (kuva 3). Laastin annettiin kuivua viisi päivää, jonka jälkeen laastin päälle kammattiin ohut liimakerros. Liimakerroksen päälle asetettiin valmiiksi leikattu, laastialueen kokoinen matonpala, joka paineltiin tiukasti kiinni alustaan. Näin tehtiin jokaiselle laasti-liima-matto-yhdistelmälle ja saatiin yhteensä 28 erilaista yhdistelmänäytettä (kuva 4).



KUVA 3. Tasoitelaastin valaminen betonilaatan päälle vanerimuotin avulla.



KUVA 4. Yhdistelmänäytteiden vanhennus vakio-olosuhdehuoneessa.

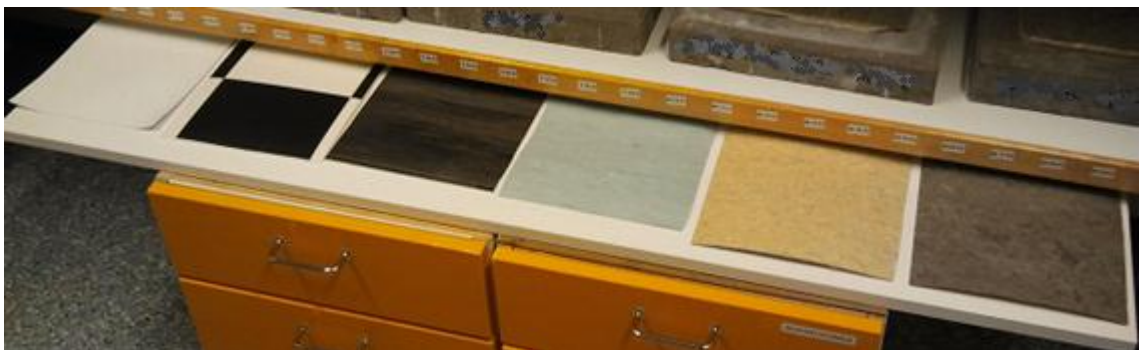
Yksittäiset liimanäytteet kammattiin A4-kokoisille lasilevyille (kuva 5) ja laastinäytteet valettiin kuten yhdistelmänäytteissä betonilaatan päälle (kuva 6). Matoista leikattiin palat (20 cm x 20 cm), jotka vanhennettiin sellaisenaan (kuva 7). Kaikkia näytteitä vanhennettiin vakio-olosuhdehuoneessa (lämpötila $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, suhteellinen kosteus $50\% \pm 5\%$) neljän viikon ajan. Olosuhteita monitoroitiin koko vanhennuksen ajan kosteus- ja lämpötilamittarilla (kuva 8).



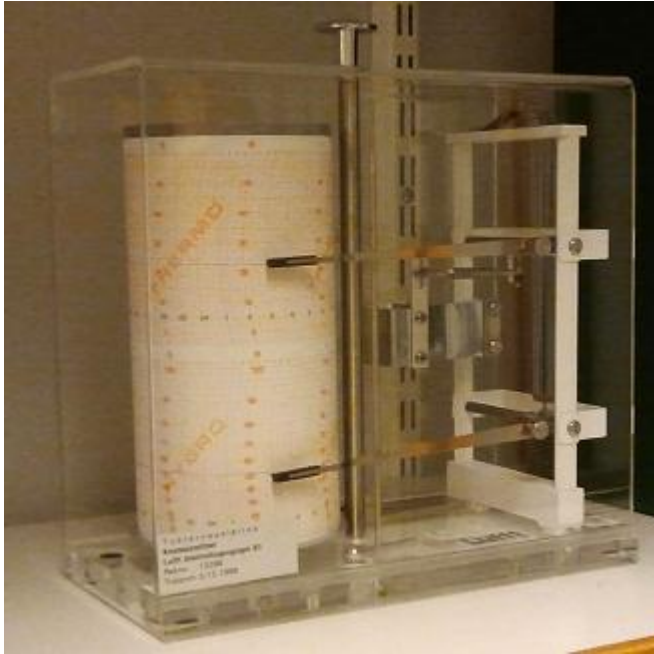
KUVA 5. Yksittäiset liimanäytteet lasilevyille kammattuna.



KUVA 6. Yksittäinen laastinäyte valettuna betonilaatan päälle.



KUVA 7. Yksittäiset mattonäytteet vanhennuksessa vakio-olosuhdehuoneessa.



KUVA 8. Vakio-olosuhdehuoneen kosteus- ja lämpötilamittari.

Neljän viikon vanhennuksen jälkeen näytteet käärittiin yksitellen folioon ja tuorekelmuun, jottei niistä enää haihtuisi orgaanisia yhdisteitä. Yksittäiset mattonäytteet käärittiin sellaisenaan, liimanäytteet raaputettiin irti lasilevyiltä ja paketoitiin, laastinäytteet irroitettiin betonilaatasta ja käärittiin folioon sekä tuorekelmuun. Yhdistelmänäytteissä matto irroitettiin laastikerroksesta, jolloin mattoon jäi vaihtelevia määriä liimaa ja laastia (kuva 9). Irroitettu matto käärittiin folioon ja tuorekelmuun.



KUVA 9. Yhdistelmänäytteen mattokerroksen irroitus muista kerroksista.

4.1.2 Preparointi emissiotuotteiden keräystä varten

Näytteiden preparointi suoritettiin soveltaen Työterveyslaitoksen asiakasnäytteiden bulk-emissiotutkimuksiin laadittua ohjetta ”Turun VOC-laboratorion Markes μ -CTE Micro-Chamber/Thermal Extractor käyttöohje”. Emissiotuotteiden keräystä varten näytteet hienonnettiin joko murskaamalla tai leikkaamalla ja punnittiin analyysivaa’alla pieniin alumiinifoliokuppeihin (kuva 10).



KUVA 10. μ -CTE:llä kerättävä PVC-mattonäyte alumiinifoliokupissa.

Yksittäisistä, murskatuista laastinäytteistä punnittiin tarkasti noin viiden gramman näytteet ja liimanäytteistä noin kolmen gramman näytteet. Liimanäytteitä ei hienonnettu, koska se osoittautui mahdottomaksi, vaan ne punnittiin pallomaisina paloina. Sekä yksittäisistä mattonäytteistä että yhdistelmänäytteistä leikattiin pala (4 cm x 4 cm), joka leikattiin pienemmiksi paloiksi (5 mm x 5 mm) foliokuppeihin (kuva 11) ja punnittiin. Ei-liimattavaa linoleumia ei pystytty leikkaamaan saksilla, joten sen paloittelussa käytettiin sahaa. Kaikkia tämän materiaalin komponentteja (linoleum, HDF-levy ja korkki) pyrittiin saamaan kerättävään näytteeseen yhtä paljon. Kaikista näytteistä tehtiin rinnakkaiset näytteenkäsittelyt, jolloin kerättävien näytteiden määrä oli kahdeksankymmentä.



KUVA 11. PVC-yhdistelmänäytteitä alumiinifoliokupeissa.

4.2 Mikrokammiolaite

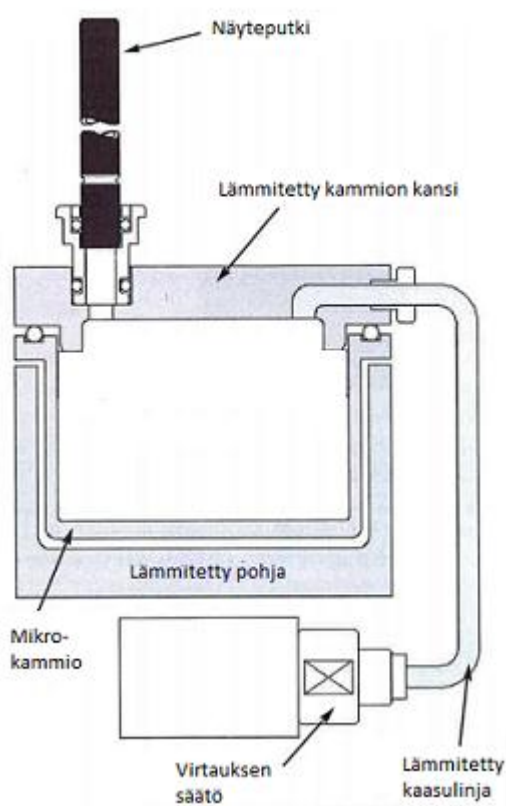
Mikroammio (Micro-Chamber/Thermal Extractor, μ -CTE) (kuva 12) on laite, jolla voidaan kerätä samanaikaisesti emissionäyte kuudesta eri kammiosta stabiilissa lämpötilassa. Laitetta voidaan käyttää erilaisiin tarkoituksiin, mutta erityisen hyvä se on bulk-materiaaliemissioiden keräykseen. Laitteella voidaan kerätä VVOC- ja VOC-yhdisteiden lisäksi myös huonosti haihtuvia SVOC-yhdisteitä, koska keräyslämpötilaa voidaan tarvittaessa nostaa. (Markes 2006, 3.)



KUVA 12. Markes International Ltd:n μ -CTE -laite.

4.2.1 Toimintaperiaate

μ -CTE:ssä inertti kaasu kulkee samanaikaisesti kuuden lämmitetyn kammion läpi, jolloin kammioon asetetun näytteen emissiot kulkeutuvat kaasun mukana kammioon liitettyyn adsorbenttiputkeen. Kuvassa 13 on nähtävissä kaaviokuva yhdestä laitteen kammiosta. Kammioiden lämpötilaa voidaan muuttaa ja tarvittaessa näytteitä voidaan kerätä korkeissakin lämpötiloissa ($\leq 120\text{ °C}$). Huoneenlämpötilassa kerättäviä emissioita varten lämpötila säädetään 25 °C :seen. Myös kammion läpi virtaavan kaasun virtausnopeutta voidaan muuttaa. (Markes 2006, 3–4.)



KUVA 13. Kaaviokuva μ -CTE-kammiosta (Markes 2006, 7, muokattu).

Näytteenottojen välissä kammioiden kupit ja tiivisterenkaat pestään huolellisesti lämpimällä vedellä ja kuivataan lämpökaapissa. Jotta kupit pysyisivät mahdollisimman hyvässä kunnossa, näytteet laitetaan kammioon alumiinifolioastiassa (kuva 14). (Markes 2006, 10; Talvitie 2010.)



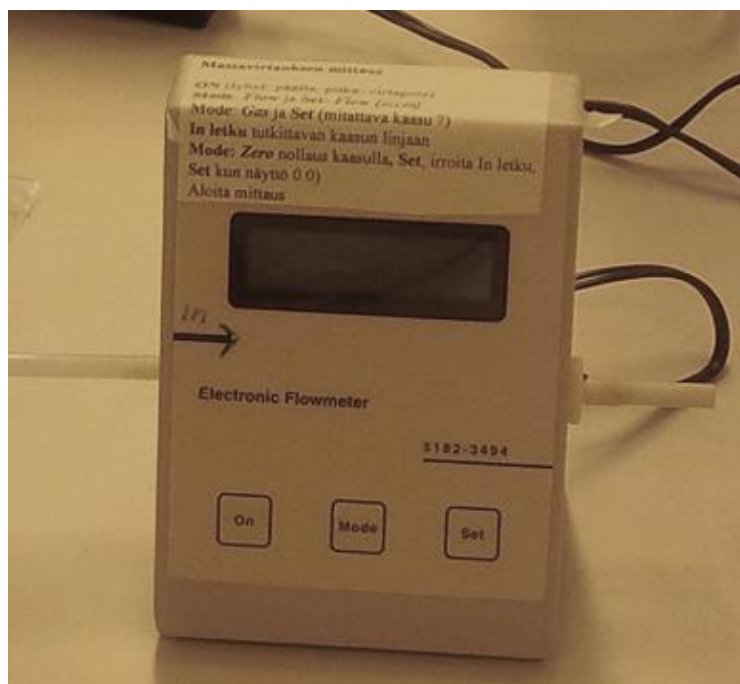
KUVA 14. PVC-yhdistelmänäyte mikrokammiossa.

4.2.2 Emission tuotteiden keräys mikrokammiolaitteella

Emissionäytteiden keräys suoritettiin Työterveyslaitoksen ohjeen ”Turun VOC-laboratorion Markes μ -CTE Micro-Chamber/Thermal Extractor käyttöohje” mukaisesti. Emission tuotteet kerättiin Markes International Ltd:n valmistamalla μ -CTE -laitteella (kuva 12) Tenax TA -adsorbentilla täytettyihin keräinputkiin (kuva 15). Keräyksessä käytettiin kantokaasuna typpeä ja sen virtaunopeus oli 75–80 millilitraa minuutissa. Virtaunopeus tarkistettiin virtausmittarilla (kuva 16) näytteenoton alussa ja lopussa ja näistä laskettiin keskiarvo, jonka mukaan laskettiin näytteen tilavuus. (Talvitie 2010.)



KUVA 15. Emissionäytteiden keräys Tenax TA:lla täytettyihin keräinputkiin.



KUVA 16. Mikroammion virtausnopeuksien tarkistukseen käytetty virtausmittari.

Näytteitä huuhdeltiin ensin kolmekymmentä minuuttia, jonka aikana emissioita ei kerätty adsorbenttiin, vaan virtauksen annettiin kulkeutua tyhjään keräinputkeen. Huuhtelun jälkeen sekä yksittäisistä laasti-, liima- ja PVC-näytteistä että PVC-yhdistelmänäytteistä kerättiin tunnin näyte adsorbenttiputkeen. Yksittäisistä linoleum-näytteistä sekä linoleum-yhdistelmänäytteistä kerättiin kolmenkymmenen minuutin näyte. Näytteenkeräyksen jälkeen adsorbenttiputkien päihin kiristettiin sulkutulpat (kuva 17) ja näytteitä säilytettiin kosteudelta suojaavissa lasipulloissa (kuva 18) jääkaapissa.



KUVA 17. Adsorbenttiputki, jossa on sulkutulpat.



KUVA 18. Emissionnäyteputkia jääkaapin kosteudelta suojaavassa lasipullossa.

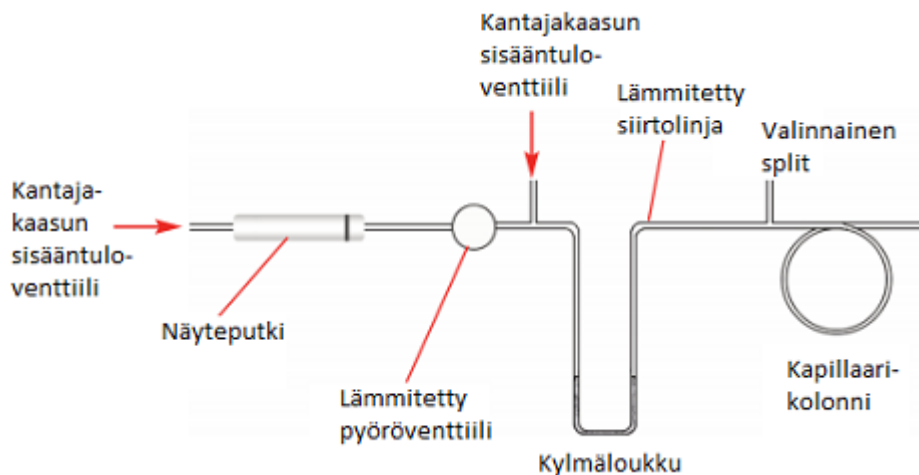
4.3 Termodesorptio

Termodesorptio (thermal desorption, TD) on usein kaasukromatografian ohessa käytetty menetelmä, jolla voidaan korvata perinteinen kaasukromatografian näytteensyöttöyksikkö. Termodesorptiomenetelmä on yleistynyt ja vakiinnuttanut asemaansa, koska se on huomattavasti herkempi desorptiomenetelmä kuin perinteinen liuotinuutto eikä se vaadi lainkaan haitallisia kemikaaleja. Termodesorptio on myös hyvin automatisoitavissa, laitteessa voi olla yli sata näytepaikkaa. Käytettäessä termodesorptiota päästään myös tulosten tulkintaa häiritsevistä liuotinainehäiriöistä. (Dean 2009, 216–218.)

4.3.1 Toimintaperiaate

Termodesorptiossa (kuva 19) adsorbenttia, johon näyte on sitoutuneena, lämmitetään inertissä kaasuvirrassa, jolloin näyte desorboituu adsorbentista ja kulkeutuu kaasuvirran mukana kylmäloukkuun. Kylmäloukussa näyte sitoutuu uudestaan adsorbenttiin, mutta koska se sitoutuu alhaisessa lämpötilassa, näyte konsentroituu. Konsentroidin ansiosta kaasukromatografiin siirtyvän näytteen tilavuus pienenee. Kun näyte on siirtynyt kyl-

mäloukkuun, loukkua lämmitetään nopeasti, jolloin näyte vapautuu loukusta ja siirtyy kantajakaasun mukana kaasukromatografian kolonniin. (Markes 2012a.)



KUVA 19. Termodesorptiolaitteiston kaaviokuva (Markes 2012b, 5, muokattu).

4.3.2 Näytteenkäsittely kaasukromatografia-massaspektrometriaa varten

Termodesorptio suoritettiin Työterveyslaitoksen haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrittämiseen tarkoitetun työohjeen AR1204-TY-031 mukaisesti. Huoneenlämpöön tasautuneiden adsorbenttiputkien päihin vaihdettiin väliaikaiset korkit ja ne asetettiin Perkin Elmer Turbomatrix 650 -laitteen (kuva 20) näytteensyöttäjään. Laite käyttää kanto-kaasuna heliumia ja laitteen pneumatiikassa käytetään typpeä. Termodesorptio suoritettiin käyttäen ohjelmaa, jossa näyteputken desorptiolämpötila on 270 °C, desorptiovirtaus 20 cm³/min, pyöröventtiilin ja siirtolinjan lämpötila 220 °C, kylmäloukun lämpötila -30 °C, kylmäloukun desorptiolämpötila 280 °C ja kylmäloukku lämpenee 40 °C sekunnissa. Näyteputken desorptioaika on kahdeksan minuuttia ja näytettä pidetään kylmäloukun maksimilämpötilassa kaksi minuuttia. Kylmäloukun jälkeen virtaus jaetaan jakosuhteella 1:41. (Svinhufvud & Tuomi 2011.)



KUVA 20. Termodesorptiolaite Perkin Elmer Turbomatrix 650 sekä pöydällä keräin-putkia tasautumassa huoneenlämpöön.

4.4 Kaasukromatografia-massaspektrometria

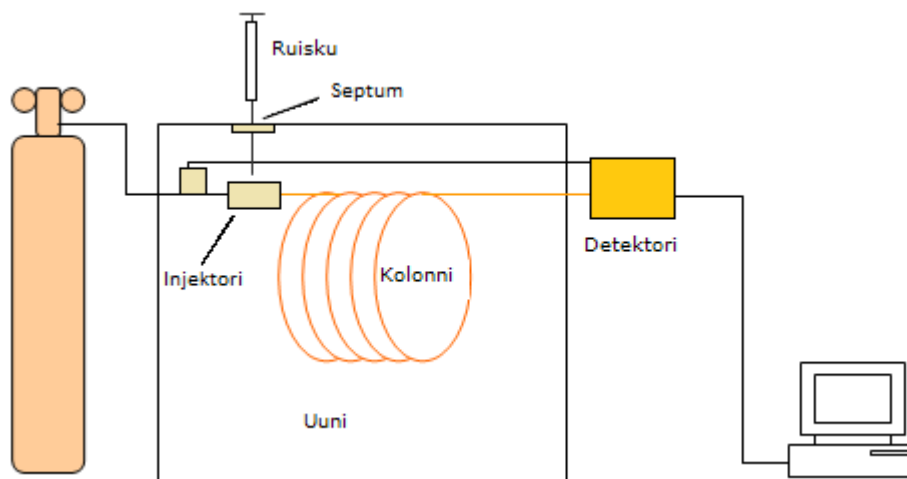
Kaasukromatografia-massaspektrometrillä (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) voidaan kaasukromatografisesti erotetut yhdisteet tunnistaa nopeasti ja luotettavasti massaspektrien avulla. Jos näyte soveltuu analysoitavaksi kaasukromatografilla, voidaan se analysoida myös massaspektrometrillä. Menetelmällä voidaan analysoida yhdisteitä, jotka höyrystyvät riittävästi ja kestävät kaasukromatografian lämpötilat. (Jaarinen & Niiranen 2008, 207.)

4.4.1 Toimintaperiaate

Kaasukromatografia (gas chromatography, GC) on orgaanisen analytiikan perustekniikka, joka soveltuu hajoamatta höyrystyvien yhdisteiden analytiikkaan. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on inertti, puhdas kaasu ja stationäärifaasina kapillaarikolonnin

pintaan sidottu neste. Yhdisteiden erottuminen kolonnissa perustuu erilaisiin höyrynpaineisiin sekä eroihin liukoisuudessa stationäärifaasiin. Mitä helpommin tutkittavat yhdisteet höyrystyvät, sitä nopeammin ne kulkevat kolonnissa, joten yhdisteet eluoituvat usein kiehumispistejärjestyksessä. Kuitenkin stationäärifaasin ominaisuuksilla, esimerkiksi poolisuudella, voidaan vaikuttaa yhdisteiden eluoitusjärjestykseen. (McMaster 2008, 4–5, 9–11.)

Perinteisessä kaasukromatografiassa analysoitava näyte syötetään kaasukromatografiin (kuva 21) kaasutiiviin septumin läpi ja näyte höyrystyy kuumassa injektorissa (McMaster 2008, 27–28). Tässä opinnäytetyössä kuitenkin käytettiin laitteistoa, jossa perinteinen näytteesyöttäjä on korvattu termodesorptiolaitteistolla, jossa näyte desorboituu adsorbentista ja höyrystynyt näyte kulkeutuu kantajakaasun mukana kolonniin.



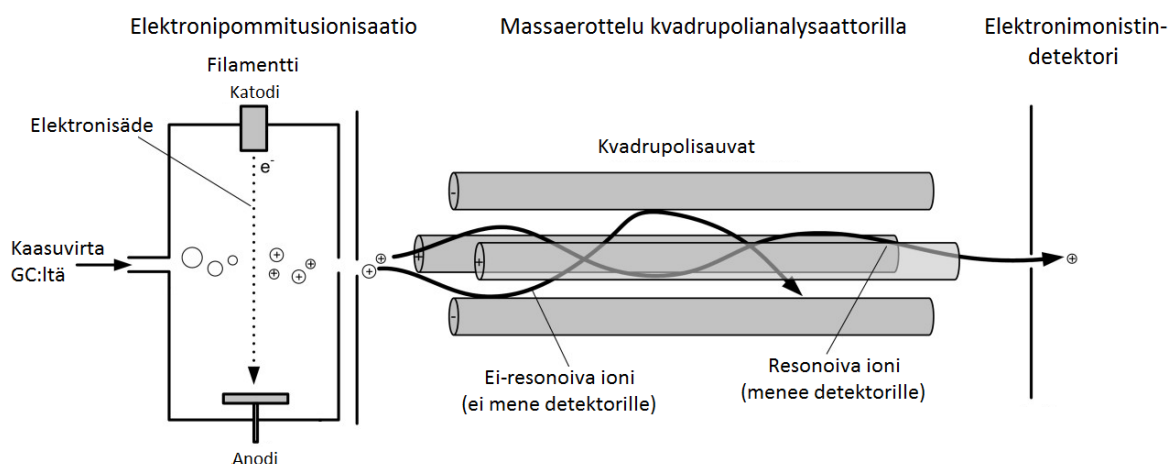
KUVA 21. Perinteinen kaasukromatografialaitteisto (Opetushallitus 2010, muokattu).

Kolonnissa näytteen yhdisteet erottuvat toisistaan ja eri komponentit kulkeutuvat detektorille. Kolonne sijaitsee kolonniuunissa, jossa sen lämpötilaa voidaan kontrolloida analyysin aikana. Lämpötilaohjelmalla on merkittävä vaikutus yhdisteiden höyrystymiseen ja niiden tasapainoon stationäärifaasin ja liikkuvan faasin välillä. Jos kromatografista erottumista halutaan parantaa, voidaan se tehdä joko muuttamalla lämpötilaohjelmaa tai vaihtamalla kolonnityyppiä. Liikkuvan faasin muutoksella ei ole merkittävää vaikutusta erottuvuuteen. (Jaarinen & Niiranen 2008, 183.)

Massaspektrometria on herkkä menetelmä ja se soveltuu hyvinkin pienten pitoisuuksien analyysiin. Tyypillisesti massaspektrometri on yhdistetty kromatografiin, jolloin yhdisteiden erottelu ja kromatografinen analyysi tukevat massa-analyysiä. Massaspektro-

metrin signaali on verrannollinen ionien määrään ja siten verrannollinen näytteen näytemolekyylien määrään. (Jaarinen & Niiranen 2008, 122.)

Massaselektiivisessä detektorissa (kuva 22) tutkittava näyte ionisoidaan ionisaattorissa, jolloin molekyylit hajoavat pienemmiksi massafragmenteiksi. Yhdisteet hajoavat tunnetulla tavalla massafragmenteiksi, joten näistä syntyvän massaspektrin avulla voidaan tunnistaa näytteessä olevat yhdisteet. Elektronipommitus (electron impact / electron ionization, EI) on yleinen ionisointimenetelmä, joka on myös tässä tutkimuksessa käytetty massadetektorin ionisointimenetelmä. On olemassa myös muita menetelmiä, kuten esimerkiksi kemiallinen ionisointi (chemical ionization, CI). (Hoffmann & Stroobant 2007, 15.)



KUVA 22. Työssä käytetyn massaselektiivisen detektorin kaaviokuva (Wittmann 2007, muokattu).

Ionisaattorilla muodostuneet ionit kiihdytetään lentämään massa-analyysaattoriin, joka erottelee ionit toisistaan niiden massa/varaus-suhteen (m/z -suhde) avulla. Massa-analyysaattorin toiminta perustuu sähkö- ja magneettikentän aiheuttamiin vaikutuksiin ionin lentoradassa. Koska ionien erottelu perustuu niiden lentoratojen eroihin, täytyy laitteessa olla mahdollisimman alhainen paine, jottei ionien lentoradat vääristy niiden törmäillessä laitteen sisällä oleviin kaasumolekyyliin. Yleinen massa-analyysaattori on kvadrupolianalyysaattori, jossa on neljä yhdensuuntaista sauvaa, kaksi positiivisesti varattua ja kaksi negatiivisesti varattua. Tietyn m/z -suhteen ionit lentävät sauvaston läpi reagoiden halutunlaisesti värähtelevään sähkökenttään ja päätyvät detektorille. Muut ionit törmäävät sauvoihin, eivätkä päädy detektorille. Muita massa-analyysaattoreita ovat muun muassa ioniloukku ja lentoaika-analyysaattori. (Hoffmann & Stroobant 2007, 85–91.)

Massaerottelun jälkeen ionit päätyvät detektorille. Yleisesti käytettävä detektori on elektronimonistin (electron multiplier, EM), jolla ionien energia muutetaan sähköimpulssiksi. Elektronimonistimen sisäpintaan kovalla vauhdilla törmäävät ionit irrottavat elektroneja, jotka lentävät monistimen takaosaa kohti ja törmäävät pian uudelleen seinämään. Uusissa törmäyksissä vapautuu lisää elektroneja, jolloin signaali vahvistuu monikymmentuhatkertaiseksi. Signaali detektoidaan ja se on verrannollinen analysaattorin läpi tulevien ionien määrään. Muita massaspektrometrian detektoreita ovat esimerkiksi elektro-optinen ionidetektori ja valokuvalevydetektori. (Hoffmann & Stroobant 2007, 175, 177.)

4.4.2 Näytteiden analysointi

Työssä käytettiin laitteistoa (kuva 23), jossa on kaasukromatografina Hewlett Packardin HP 6890 ja massadetektorina Hewlett Packardin HP 5973. Käytössä oli metyyliisiloksaanikolonni HP Ultra 1 (25 m x 200 μ m x 0,33 μ m) ja kantajakaasuna oli helium. Analyysi tehtiin noudattaen Työterveyslaitoksen työohjetta AR-1204-TY-031.



KUVA 23. Työssä käytetty Hewlett Packardin GC-MS -laitteisto.

Analyysissä käytettiin lämpötilaohjelmaa, jossa kolonnin alkulämpötila on 40 °C, jossa sitä pidetään viiden minuutin ajan. Tämän jälkeen kolonnia lämmitetään nopeudella 10 °C/min lämpötilaan 200 °C asti. Ajo-aika oli näissä olosuhteissa kolmekymmentä minuuttia. Massadetektorille menevän siirtolinjan lämpötila oli 280 °C. Massadetektorin viritettiin käyttäen standard spectra tunea eli s-tunea. Analyysin ensimmäiset 1,4 minuuttia detektorin skannaa massa-aluetta 35–400, jonka aikana standardien liuottimena käytetty metanoli kulkeutuu detektorille. Tämän jälkeen detektorin skannaa massa-aluetta 29–400. (Svinhufvud & Tuomi 2011.)

Työssä käytettiin yhdisteiden kalibrointisuorien tekoon työohjeen mukaan valmistettuja standardiliuoksia. Liuokset analysoitiin näytteiden ohessa ja niistä laadittiin jokaiselle ajosarjalle omat standardisuorat. Jotta voitiin varmistua pitkienkin ajosarjojen vasteiden hyvästä laadusta, tasaisin väliajoin näytteiden välissä analysoitiin kontrollistandardeja. Näiden kontrollistandardien avulla määritettiin myös jokaiselle näytteelle tolueenivas-teen kerroin.

Analyysin jälkeen adsorbenttiputket puhdistettiin Markesin TC-20-laitteella (kuva 24). Putkien adsorbentti puhdistettiin pitämällä niitä 300 °C:ssa 40 minuuttia, jonka aikana jokaisen putken läpi kulki heliumia 50 millilitraa minuutissa. Laitteella pystytään puhdistamaan kaksikymmentä putkea samanaikaisesti. Yksi keräinputki kestää satoja käyttökertoja ja tyhjä putki voidaan täyttää uudelleen, jos adsorbenttivaippa vaurioituu. (Svinhufvud & Tuomi 2011.)



KUVA 24. Markes International Ltd:n TC-20 adsorbenttiputkien puhdistuslaite.

4.5 Tulosten laskenta ja käsittely

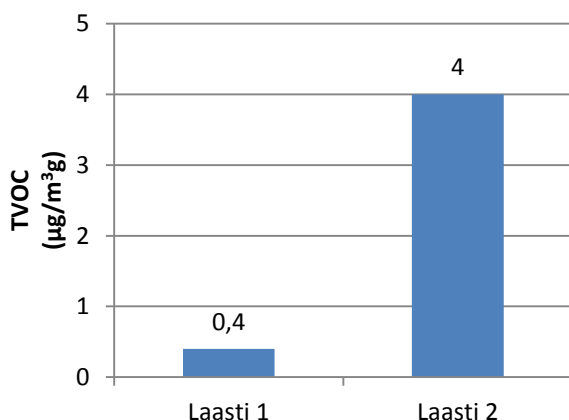
Analyysitulokset laskettiin Työterveyslaitoksen työohjeen AR-1204-TY-031 mukaisesti GC-MS-datasta Agilentin MSD ChemStation -ohjelman versiolla 01.02.16 (julkaistu 15.6.2004). TVOC-arvo laskettiin tolueeniekvivalenttina heksaanin ja heksadekaanin väliseltä alueelta, mukaan lukien heksaani ja heksadekaani. VOC-yhdisteet tunnistettiin massaspektreistä Wiley:n spektrikirjaston avulla. Standardiseoksessa mukana olleiden yhdisteiden pitoisuudet laskettiin standardisuoran avulla ja muiden merkittävien yhdisteiden pitoisuus laskettiin tolueenivasteen mukaan. Laskennassa pidettiin merkittävänä piikkejä, joiden pinta-ala oli riittävä antamaan yhdisteen pitoisuudeksi vähintään $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{g}$. Tuloksissa käytetty yksikkö ottaa huomioon sekä kerätyn emissionäytteen tilavuuden että alkuperäisen näytteen massan.

Laasti- ja liimanäytteiden sekä yksittäisten PVC-näytteiden ja PVC-yhdistelmänäytteiden laskennassa käytettiin yhtä, 82 yleistä VOC-yhdistettä sisältävää standardisuoraa. Merkittävät, standardisuoralta puuttuvat yhdisteet tunnistettiin kirjasto-ohjelmalla ja pitoisuus laskettiin tolueeniekvivalenttina. Yksittäisille linoleum-näytteille sekä linoleum-yhdistelmänäytteille käytettiin kolmea standardisuoraa. Yleisiä

VOC-yhdisteitä sisältävän standardisuoran lisäksi käytettiin orgaanisia happoja sisältävää suoraa sekä MVOC-yhdisteiden kalibrointisuoraa. Myös näissä näytteissä merkittävät, standardisuorilta löytymättömät yhdisteet tunnistettiin kirjastohauulla ja pitoisuudet laskettiin tolueenivasteen avulla. Rinnakkaisten näytteiden tulokset laskettiin erikseen, jonka jälkeen pitoisuuksista laskettiin keskiarvot.

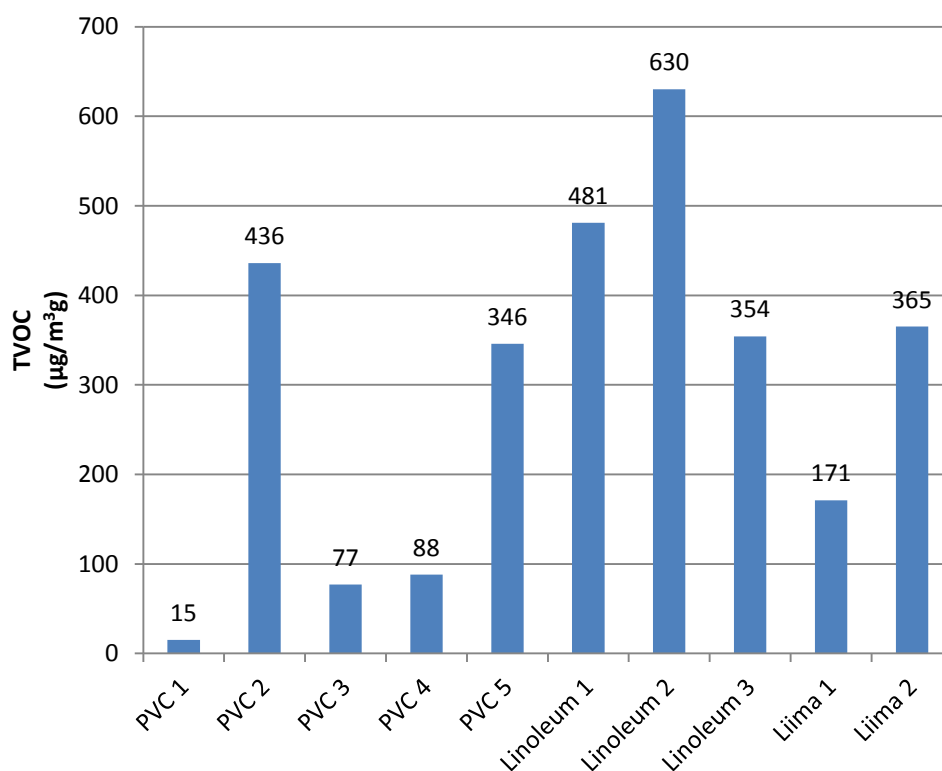
5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Odotusten mukaisesti tasoitelaastien emissiot olivat hyvin alhaiset (kuvio 1), eikä niiden analyysissä pystytty tunnistamaan yksittäisiä yhdisteitä. Saadut laastien TVOC-tulokset ovat hyvin pieniä, $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{g}$ ja $4 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{g}$, joten tasoitelaasteja ei yksinään voida pitää merkittävinä emissiolähteinä.



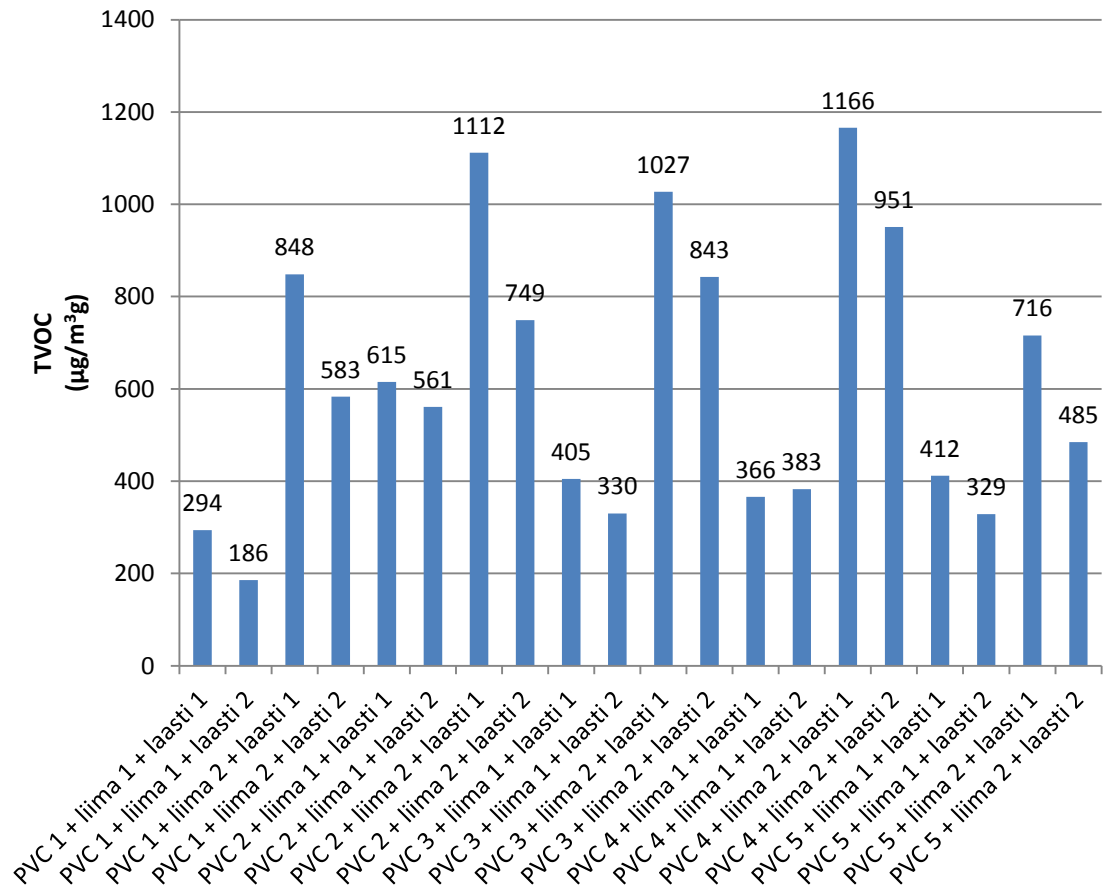
KUVIO 1. Yksittäisten laastinäytteiden TVOC-arvot neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Kuvaajan arvot on laskettu kahden rinnakkaisen määrittelyn keskiarvona.

Kokemusperäisesti lattiapintamateriaalia on pidetty vaurioituneena, jos sen TVOC-pitoisuus on ollut yli $70 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{g}$. Tämä raja-arvo ei kuitenkaan koske linoleum-näytteitä, koska yleensä niiden pitoisuudet ylittävät tämän rajan vaikkei materiaali olisikaan vaurioitunut. Yksittäisistä matto- tai liimanäytteistä suurin osa ei alittanut raja-arvoa $70 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{g}$ (kuvio 2) neljän viikon vanhennusjakson jälkeen. Vaikka sekä kaikki PVC-matot että molemmat liimat olivat M1-luokiteltuja, ainoa raja-arvon alittanut oli PVC 1. PVC 3:lla ja PVC 4:lla raja-arvon ylitys oli melko pieni. Molemmat liimanäytteet sekä PVC 2 ja PVC 5 kuitenkin ylittivät pitoisuuden $70 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{g}$ moninkertaisesti. Odotusten mukaisesti linoleum-näytteet ylittivät raja-arvon, etenkin linoleum 2 emittoi suuren määrän VOC-yhdisteitä.

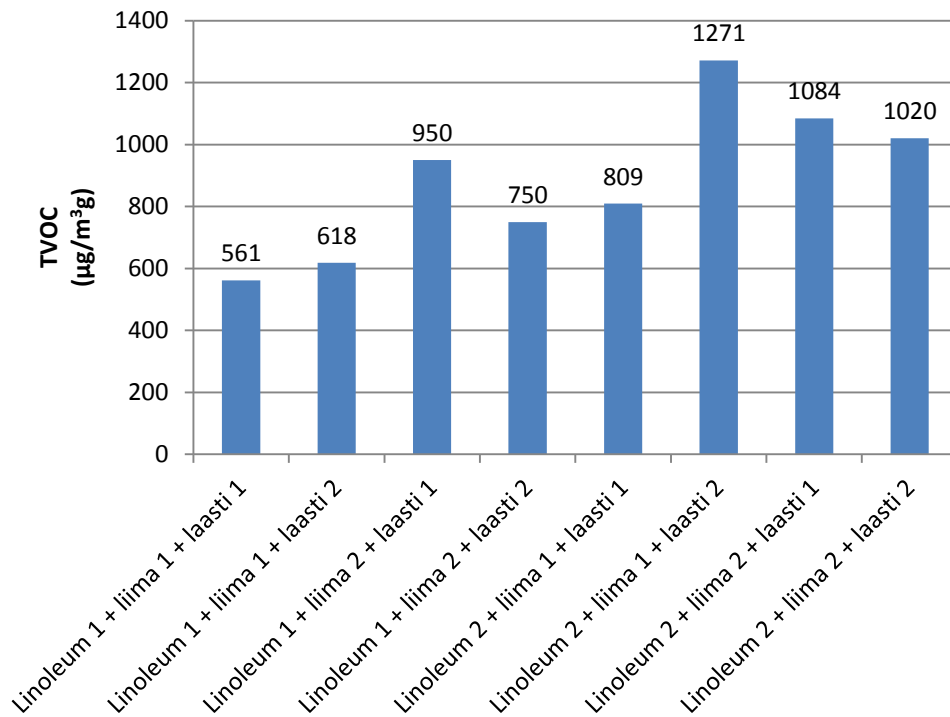


KUVIO 2. Yksittäisten materiaalinäytteiden TVOC-arvot neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Kuvaajan arvot on laskettu kahden rinnakkaisen määrittelyn keskiarvona.

Yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot (kuviot 3 ja 4) olivat neljän viikon vanhennuksen jälkeen oletettua suuremmat. Yhdistelmänäytteistä jokainen ylitti kokemusperäisen raja-arvon $70 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{g}$ selkeästi. Koska mattoon tarttuneen liiman määrää on vaikea vakioida, on yhdistelmänäytteissä voinut olla mukana enemmän liimaa kuin keskivertoasiakasnäytteessä. Tämä ei kuitenkaan täysin selitä suuria TVOC-tuloksia.



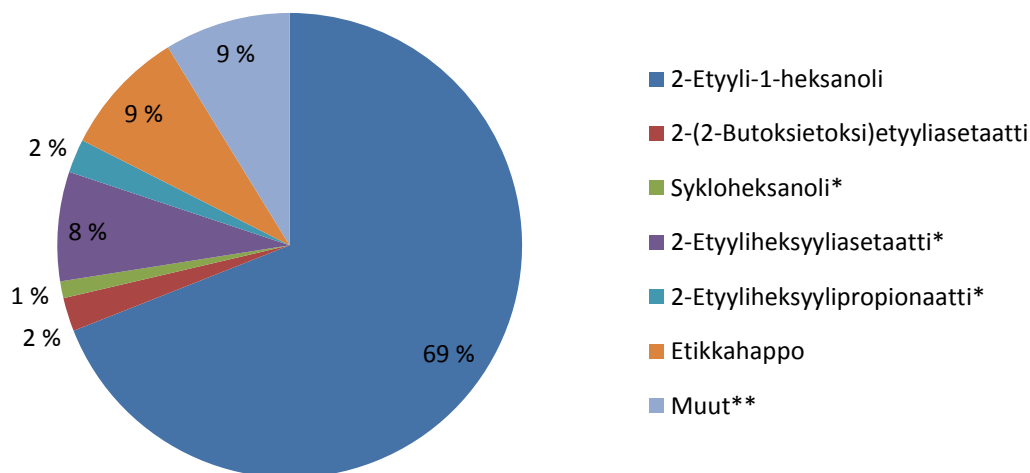
KUVIO 3. PVC-yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Kuvaajan arvot on laskettu kahden rinnakkaisen määrittelyn keskiarvona.



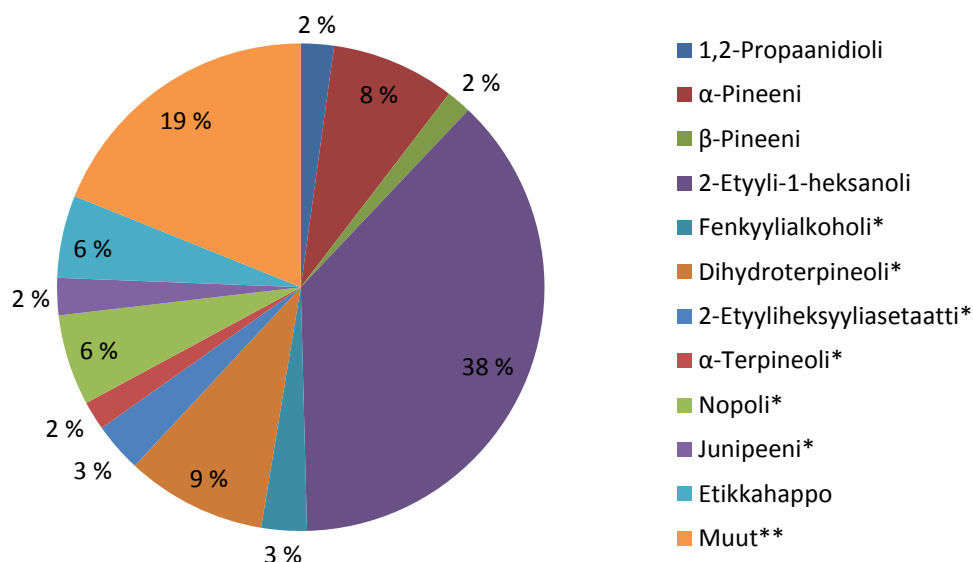
KUVIO 4. Linoleum-yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Kuvaajan arvot on laskettu kahden rinnakkaisen määrittelyn keskiarvona.

Suuret TVOC-tulokset selittyvät todennäköisesti sillä, että normaalisti tutkittavat lattiamateriaalit ovat olleet käytössä useita vuosia, jolloin korkean pitoisuuden primääriemissioiden ovat jo emittoituneet pois materiaaleista. Tällöin materiaalien emissiotasot ovat alhaisemmat kuin tutkimuksessa käytetyillä uusilla materiaaleilla, vaikka niissä olisikin tapahtunut jonkin verran hajoamista ja tästä olisi syntynyt sekundääriemissioita. Tulosten perusteella voidaan päätellä uusien materiaalien primääriemissioiden olevan monissa tapauksissa huomattavan korkeita.

Pääosan liimojen emissioista muodosti 2-etyyliheksanoli (kuviot 5 ja 6). Liimojen emissioprofiilit olivat samantyyppiset, suurin ero niiden välillä oli, että liima 2:sta emittoitui terpeeniyhdisteitä (α - ja β -pineeniä, dihydroterpineolia, α -terpineolia sekä junipeeniä), joita ei emittoitunut merkittävästi liima 1:stä. Tiedettiin, että liimoista emittoituu 2-etyyliheksanolia, mutta sen suuri osuus kokonaisemissioista oli yllätys.

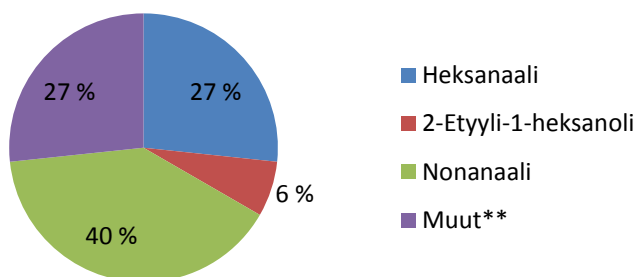


KUVIO 5. Liima 1:n emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosentiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. *:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.



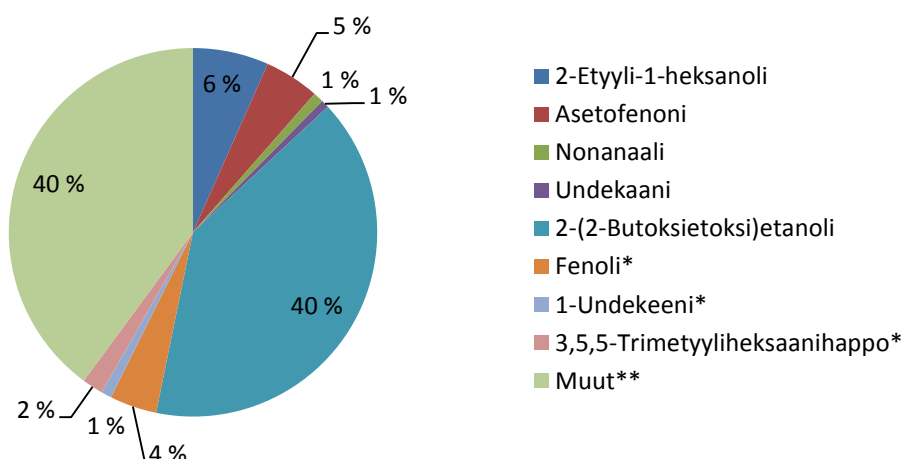
KUVIO 6. Liima 2:n emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosenttiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. *:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.

Yksittäisten PVC-mattonäytteiden emissioissa on nähtävissä kolmea erilaista emissioprofiilia. Esimerkkeinä näistä erityyppisistä emissioprofiileista ovat kuvat 7–9 ja kaikkien yksittäisten PVC-näytteiden emissioprofiilit ovat nähtävissä liitteen 1 sivuilla 3–5. PVC 1 oli PVC-matoista vähäpäästöisin (kuvio 2) ja sen emissioprofiili (kuvio 7) on hyvin selkeä, emission pääkomponentit ovat nonanaali ja heksanaali. Matosta emittoitui myös 2-etyyliheksanolia sekä pienempiä määriä muita VOC-yhdisteitä. PVC 1:stä emittoitui myös SVOC-alueen bentseeniyhdisteitä.



KUVIO 7. PVC 1:n emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosenttiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.

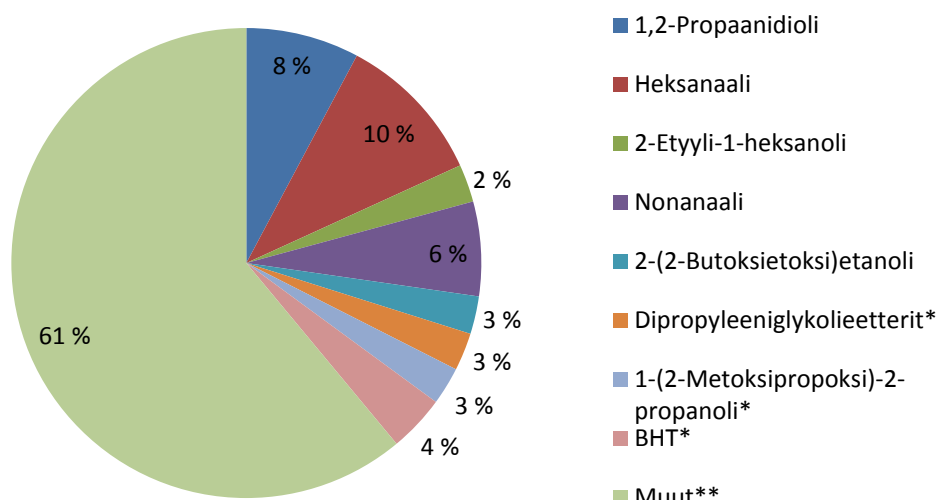
PVC 2:n emissioprofiilista (kuvio 8) voidaan tunnistaa pääkomponentiksi 2-(2-butoksietoksi)etanoli. Matosta emittoitui myös 2-etyyliheksanolia, asetofenonia sekä fenolia. Suuren osuuden (40 %) emissiosta muodostavat muut VOC-yhdisteet, joiden yksittäiset pitoisuudet ovat melko pieniä. Myös PVC 2:sta emittoitui SVOC-alueella benseeniyhdisteitä. Samantyyppinen profiili PVC 2:n kanssa on myös PVC 5:llä (liite 1, sivu 5), jonka emission pääkomponentti on myöskin 2-(2-butoksietoksi)etanoli. Edellä mainittujen yhdisteiden lisäksi siitä emittoitui 2-butoksietanolia sekä butyylihydroksitoleenia (BHT). Myös PVC 5:n emissiosta suuri osa (30 %) koostuu eri VOC-yhdisteiden pienistä pitoisuuksista. Poiketen muista PVC-näytteistä, PVC 5:n emissiossa ei havaittu SVOC-alueella yhdisteitä. Koska 2-(2-butoksietoksi)etanolin osuus emissioista on niin suuri, voidaan päätellä, että PVC 2 ja PVC 5 ovat päällystetty kyseistä yhdistettä sisältävällä aineella. Kyseessä on jokin aine, jolla matolle on saatu jokin haluttu ominaisuus, esimerkiksi lisää kulutuksen kestävyyttä.



KUVIO 8. PVC 2:n emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosenttiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. *:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.

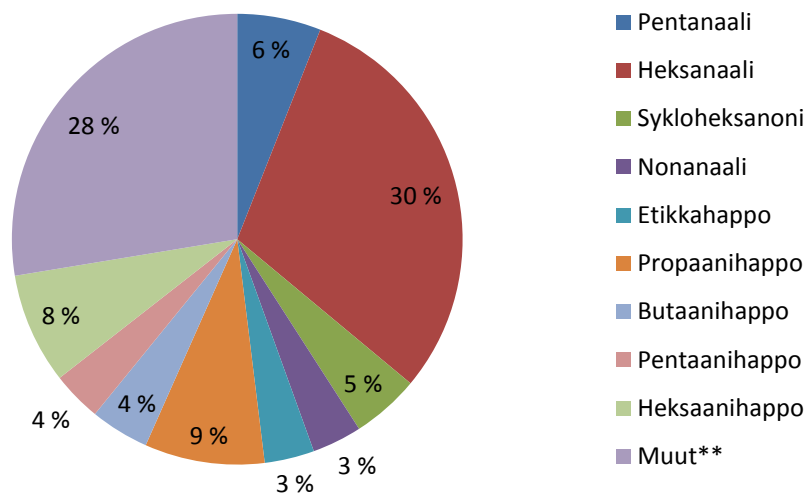
Kolmas PVC-mattojen emissiotyyppi on nähtävissä kuviossa 9. Kuviossa on PVC 3:n emissioprofiili, jossa ei ole yhtä ainoaa hallitsevaa yhdistettä, vaan emissio on jakautunut tasaisemmin usealle yhdisteelle. Suurimmat osuudet ovat heksanaalilla, 1,2-propaanidiolilla sekä nonanaalilla. Valtaosan (61 %) emissiosta kuitenkin muodostavat muut yhdisteet, joiden yksittäiset pitoisuudet ovat melko pieniä. Tätä samaa emissiotyyppiä edusti myös PVC 4 (liite 1, sivu 4). Siinä merkittävimmät yksittäiset yhdisteet olivat 1,2-propaanidioli, heksanaali, nonanaali ja 1-metyyli-2-pyrrolidinoni. Mutta kuten PVC 3:lläkin, suurin osa (37 %) emissiosta muodostuu eri VOC-yhdisteiden pie-

nistä pitoisuuksista. Sekä PVC 3:n että PVC 4:n emissioissa oli tunnistettavissa SVOC-alueen bentseeniyhdisteitä.



KUVIO 9. PVC 3:n emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosenttiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. *:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.

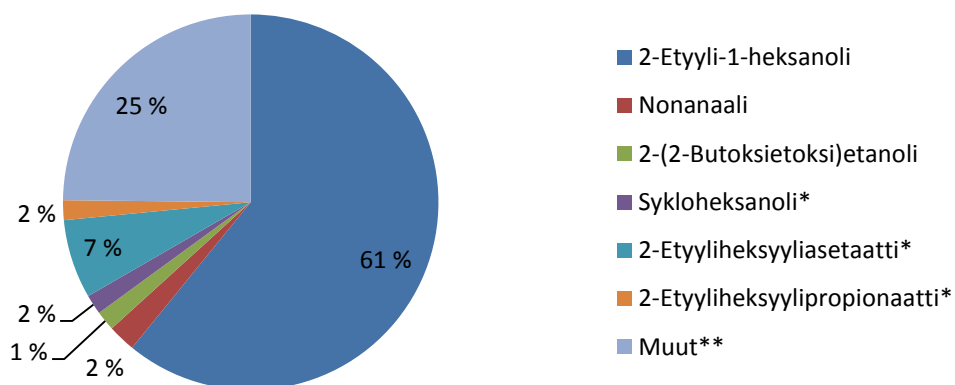
Yksittäisten linoleum-näytteiden emissiot koostuivat odotetusti pääosin aldehydeistä ja orgaanisista hapoista (liite 1, sivut 1–2). Nämä matalan hajukynnyksen yhdisteet ovat luonteenomaisia linoleumille, josta kertoo sen ominainen haju. Orgaanisten happojen pitoisuuksia tarkasteltaessa täytyy kuitenkin ottaa huomioon, että analyysin aikana muodostuneet Tenax TA:n hajoamistuotteet voivat lisätä etikkahapon pitoisuutta (Salonen ym. 2009). Esimerkkinä linoleumin emissioprofiilista on kuviossa 10 oleva linoleum 1:n emissiojakauma. Kaikki yksittäisten linoleum-näytteiden emissioprofiilit ovat nähtävissä liitteen 1 sivuilla 1–2.



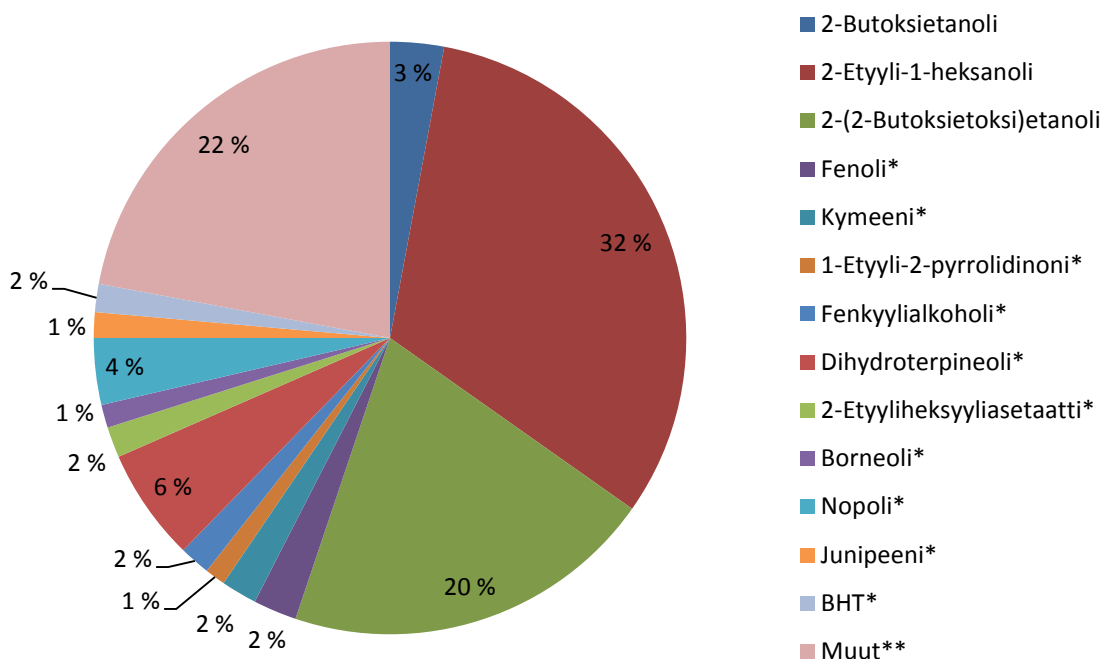
KUVIO 10. Linoleum 1:n emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosent-tiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.

Vaikka linoleum 3 oli rakenteeltaan erilainen näyte kuin kaksi muuta linoleumia, sen emissioprofiili (liite 1, sivu 2) on hyvin samanlainen kuin kuviossa 10 nähtävä linoleum 1:n profiili. Linoleum 2:sta emittoitui kahdesta muusta linoleum-näytteestä poiketen myös glykoliyhdisteitä (liite 1, sivu 2). Linoleum-näytteistä ei emittoitunut havaittavia määriä SVOC-yhdisteitä.

Kaikkien PVC-yhdistelmänäytteiden hallitsevin yksittäinen yhdiste oli 2-etyyliheksanoli. Nämä emissioprofiilit ovat kokonaisuudessaan nähtävissä liitteen 1 sivuilla 6–16 ja kuvat 11 ja 12 ovat näistä esimerkkeinä. Kuten PVC 1 + liima 1 + laas-ti 1 -yhdistelmänäytteessäkin (kuvio 11), suuressa osassa PVC-yhdistelmänäytteistä 2-etyyliheksanoli muodosti jopa yli puolet kokonaisemissiosta. Sekä PVC 2:n että PVC 5:n yhdistelmänäytteiden emissioprofiileissa (kuvio 12) korostui 2-etyyliheksanolin lisäksi 2-(2-butoksietoksi)etanoli, joka on nähtävissä myös kyseisten mattojen yksittäis-ten näytteiden emissioissa (liite 1, sivut 3 ja 5). Etenkin näissä näytteissä on selvästi nähtävissä, että yhdistelmänäytteiden kokonaisemissioprofiili on matto- ja liimanäyttei-den emissioprofiilien yhdistelmä.

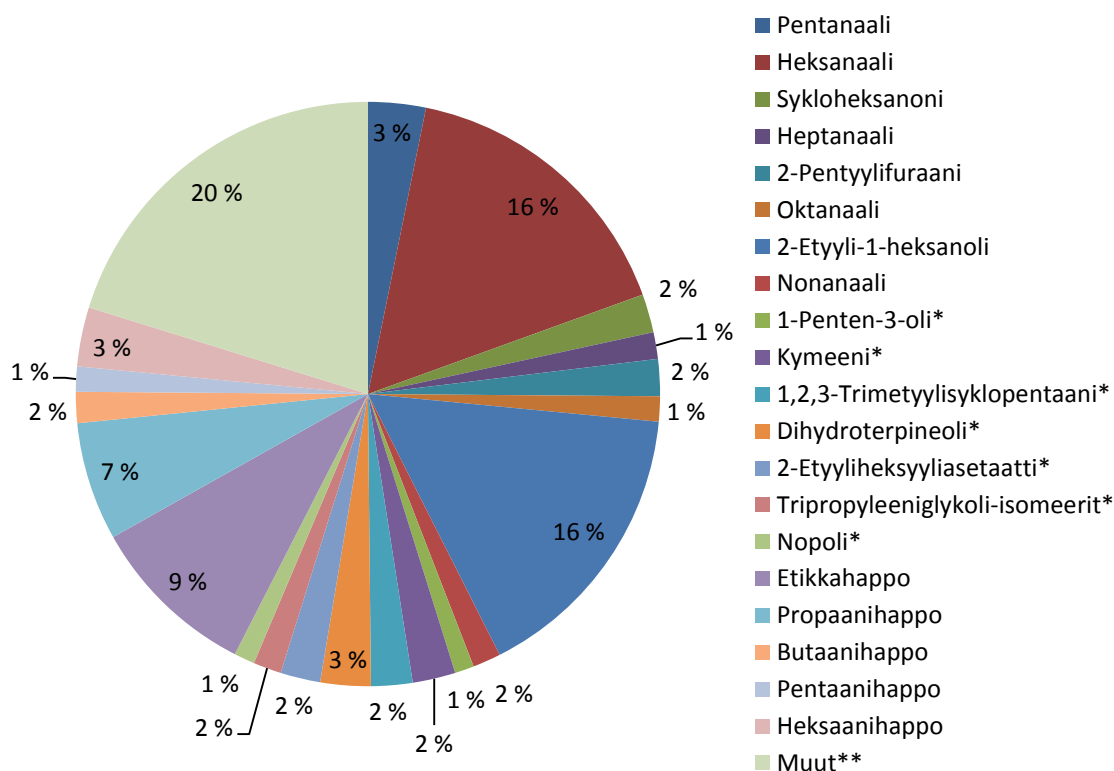


KUVIO 11. PVC 1 + liima 1 + laasti 1 -yhdistelmänäytteen emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosenttiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. *:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.



KUVIO 12. PVC 5 + liima 2 + laasti 1 -yhdistelmänäytteen emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosenttiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. *:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.

Linoleum-yhdistelmänäytteiden emissioprofiilit ovat hyvin monimuotoiset (liite 1, sivut 17–24). Niissä ei ole yhtä selvää pääkomponenttia, kuten PVC-yhdistelmänäytteissä, vaan ne koostuvat pääasiallisesti aldehydeistä ja orgaanisista hapoista (kuvio 13), kuten yksittäiset linoleum-näytteetkin (liite 1, sivut 1–2). Lisäksi niissä on nähtävissä liimojen emissioiden komponentteja, kuten 2-etyyliheksanoli ja nopoli. Yhdistelmänäytteissä on nähtävissä myös yhdisteitä, joita ei ollut merkittäviä määriä yksittäisissä linoleum- tai liimanäytteissä. Näitä ovat esimerkiksi 2-pentyylifuraani sekä 1-penten-3-oli.



KUVIO 13. Linoleum 1 + liima 2 + laasti 1 -yhdistelmänäytteen emissioprofiili neljän viikon vanhennuksen jälkeen. Prosenttiosuudet ovat yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta. *:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, **:llä merkityssä ryhmässä on sekä standardisuoran avulla laskettuja pitoisuuksia että tolueeniekvivalenttina laskettuja pitoisuuksia.

6 POHDINTA

Tutkimuksen tavoitteena oli kartuttaa tietokantaa siitä, mitä yhdisteitä vaurioitumattomista lattiapintamateriaaleista emittoituu ja mitä voidaan näin ollen pitää epänormaalina emissiona ja merkinä vaurioituneesta materiaalista. Tähän tavoitteeseen saatiin työssä vastaukset. Tasoitelaasteja ei voida pitää merkittävinä päästölähteinä, eikä niiden emissioista pystytty määrittämään yksittäisiä yhdisteitä. Mattoliimoista emittoitui pääasiallisesti 2-etyyliheksanolia. Toisesta liimanäytteestä emittoitui 2-etyyliheksanolin lisäksi merkittäviä määriä terpeeniyhdisteitä.

Yksittäisissä PVC-näytteissä oli nähtävissä kolmea eri emissioprofiilia. PVC 1:n emissioprofiili oli hyvin selkeä ja sen pääkomponentit olivat nonanaali ja heksanaali. Matosta emittoitui myös 2-etyyliheksanolia sekä pieniä määriä muita VOC-yhdisteitä. PVC 2 ja PVC 5 edustivat toista profiilityyppiä. Siinä emission pääkomponentti oli 2-(2-butoksietoksi)etanoli. Muita merkittäviä yksittäisiä komponentteja olivat 2-etyyliheksanoli ja fenoli. PVC 2 emittoi edellä mainittujen lisäksi asetofenonia, PVC 5 2-butoksietanolia, 1-etyyli-2-pyrrolidonia sekä BHT:tä. Kuitenkin molemmissa suuri osa emissiosta koostui pienten pitoisuuksien VOC-yhdisteistä. Kolmannen emissiotyyppin näytteissä, PVC 3 ja PVC 4, emissiot koostuivat tasaisemmin useista yhdisteistä, eikä pääkomponenttien osuudet kokonaisemissiosta olleet yhtä suuria kuin muissa PVC-näytteissä. Pääkomponenteiksi voidaan kuitenkin nimetä 1,2-propaanidioli, heksanaali ja nonanaali. Myös näistä näytteistä emittoitui jonkin verran 2-etyyliheksanolia, mutta sen osuus kokonaisemissioista oli pienempi kuin muilla näytteillä. Suuren osan näytteiden emissioista muodostivat muut yksittäiset VOC-yhdisteet, joiden pitoisuudet olivat melko pieniä.

Yksittäisistä linoleum-näytteistä emittoitui pääasiallisesti aldehydejä sekä orgaanisia happoja. Linoleum 1 ja linoleum 3 olivat hyvin samanlaisia emissioprofiileiltaan, vaikka linoleum 3 oli rakenteeltaan erilainen. Poiketen kahdesta muusta näytteestä, linoleum 2 emittoi aldehydien ja orgaanisten happojen lisäksi glykolyhdisteitä. Kaikkien näytteiden emissioiden pääkomponentti oli heksanaali, muita merkittäviä komponentteja olivat propaani- ja heksaanihappo. Muilta osin emissio oli jakautunut melko tasaisesti eri yhdisteiden välille.

Sekä PVC- että linoleum-yhdistelmänäytteissä on nähtävissä niin maton kuin liimankin emittoimia yhdisteitä. PVC-yhdistelmänäytteissä korostuivat 2-etyyliheksanoli ja sen johdannaiset. Niissä tapauksissa, joissa PVC-matosta emittoitui suuria määriä 2-(2-butoksietoksi)etanolia, korostui se myös yhdistelmänäytteiden emissioprofiilissa. Linoleum-yhdistelmänäytteiden emissioprofiilit olivat hyvin monimuotoiset. Niissä ei ole nähtävissä yhtä tai kahta selvää pääkomponenttia, kuten PVC-yhdistelmänäytteissä, vaan ne koostuivat pääasiallisesti aldehydeistä ja orgaanisista hapoista, kuten yksittäisten linoleum-näytteiden emissiot. Lisäksi yhdistelmänäytteissä on nähtävissä liimojen emissioiden komponentteja, kuten 2-etyyliheksanolia ja nopolia. Yhdistelmänäytteissä on nähtävissä myös yhdisteitä, joita ei ollut merkittäviä määriä yksittäisissä PVC-, linoleum- tai liimänäytteissä, joka saattaa olla merkki kemiallisesta reagoinnista materiaalien välillä.

Tärkeitä vaurioituneiden PVC-mattojen indikaattoriyhdisteitä ovat ftalaattien alkaalisessa hydrolyysissä muodostuneet alifaattiset alkoholit sekä SVOC-alueella eluoituvat isomolekyyliset alkyylibentseenit, kuten esimerkiksi C12-bentseeni-isomeerit. PVC-pehmittimenä yleisesti käytetty di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP) on viime vuosina laajasti korvattu di-isononyyli- ja di-isodekyyliftalaateilla (DINP, DIDP). Nämä ftalaatit hajoavat alkalisisä hydrolyysissä samalla mekanismilla kuin DEHP. Hydrolyysituotteina muodostuu erilaisia C9- ja C10-alkoholeja, joita voidaan käyttää uudehkojen muovimattojen kosteusvaurioindikaattoreina. (Työterveyslaitos 2011b.)

Myös 2-etyyliheksanolia voidaan kuitenkin edelleen pitää kosteusvaurioindikaattorina. Emäksisissä olosuhteissa liimojen akrylaattipohjaiset kopolymeerit hajoavat kosteuden vaikutuksesta ja lopputuotteena syntyy 2-etyyliheksanolia, 1-butanolia ja muita reaktiotuotteita. Liimojen valmistajat eivät ilmoita täsmällisesti akrylaattipohjaisten kopolymeerien koostumusta, mutta useimmiten pääkomponentit ovat 2-etyyliheksyyliakrylaatti ja butyyliakrylaatti. (Työterveyslaitos 2011b.)

Tässä tutkimuksessa ei löydetty uusien PVC-mattojen emissioista C9- ja C10-alkoholeja, joita voidaan pitää uudehkojen muovimattojen vaurioitumisindikaattoreina. Tämä vahvistaa näiden yhdisteiden asemaa kosteusvaurioindikaattoreina, koska niitä ei ole havaittavissa vaurioitumattomassa materiaalissa. 2-etyyliheksanolia ei voida pitää yhtä selvänä indikaattorina, koska sitä on havaittavissa suurinakin määrinä vaurioitumattomissa materiaaleissa. Vaurioitumattomista materiaaleista ei kuitenkaan löytynyt

merkittäviä määriä 1-butanolia, joka on 2-etyyliheksanolin ohella käytetty indikaattoriyhdiste. Lähes kaikkien PVC-mattojen emissioissa oli nähtävissä SVOC-alueen bentseeniyhdisteitä, joita voidaan pitää myös merkinä materiaalin vaurioitumisesta. Tässä tapauksessa nämä yhdisteet ovat kuitenkin todennäköisesti vain jäänteitä maton valmistusprosessista ja poistuvat primääriemissioina noin puolen vuoden aikana.

Tutkimuksen toinen tavoite oli saada dokumentoitua tietoa siitä, mitä TVOC-arvoa voidaan pitää vaurioitumattoman lattiapintamateriaalin normaaliarvona. Saadut tulokset eivät ole tämän tavoitteen kannalta käyttökelpoisia. Uusista materiaaleista saadut TVOC-tulokset olivat pääosin hyvin suuria, eikä niitä voida pitää materiaalin normaalitasona tavanomaisissa olosuhteissa, joissa materiaali on ollut käytössä vähintäänkin useita kuukausia, yleensä useita vuosia. Työssä käytetty neljän viikon vanhennusaika ei ollut riittävän pitkä, jotta materiaalien emissiot olisivat tasaantuneet niiden normaalille tasolle. Tästä syystä tutkimusta päätettiin jatkaa Työterveyslaitoksen toimesta ja emissioiden odotetaan vakautuvan noin puolen vuoden vanhennuksen jälkeen.

Saatuja tuloksia voidaan kuitenkin pitää luotettavina, sekä emissioprofiilien että TVOC-tulosten osalta. Näytteille tehtiin rinnakkaiset näytteenkäsittelyt ja analyysit. Saadut tulokset on laskettu näiden kahden määrittelyn keskiarvona. Täysin identtisiä rinnakkaisnäytteitä on mahdoton tehdä, koska materiaalinäytteet eivät ole homogeenisiä ja esimerkiksi yhdistelmänäytteeseen tarttuneen liiman määrän joutuu arvioimaan silmä-määräisesti. Tästä huolimatta vertailtaessa rinnakkaisten näytteiden TVOC-arvoja (liite 2, sivut 1–6), voidaan niitä pitää hyvinkin onnistuneina, lukuun ottamatta linoleum 2 + liima 1 + laasti 2 -yhdistelmänäytettä (liite 2, sivu 6), jossa rinnakkaisten määritysten TVOC-arvoilla on merkittävä ero. Tämä kuitenkin on vain yksittäinen poikkeama, joka todennäköisesti selittyy rinnakkaisten näytteiden eriävällä liimamäärällä sekä linoleumin heterogeenisellä koostumuksella.

Koska saadut TVOC-tulokset olivat sopimattomia työn tavoitteeseen nähden, päätettiin näytteiden vanhennusta jatkaa ja tehdä uudet TVOC-määrittelyt tietyin aikavälein. Tässä työssä tutkittujen, neljä viikkoa vanhennettujen, yksittäisten mattonäytteiden lisäksi analysoitiin vanhentamattomat mattonäytteet sekä yksitoista viikkoa vanhennettua mattonäytettä. Näistä saadut tulokset (liite 3) pääosin vahvistavat opinnäytetyön puitteissa saatujen yksittäisten mattonäytteiden TVOC-tulosten oikeellisuuden. Näytteiden PVC 5, linoleum 1 ja linoleum 2 TVOC-pitoisuudet eivät ole neljän viikon vanhennuksen jäl-

keen alhaisemmat kuin ilman vanhennusta. Kaikkien muiden yksittäisten mattonäytteiden TVOC-pitoisuudet ovat selvästi laskevia ja saadut tulokset sopivat sarjaan. Mahdollisia selityksiä tulosten epäloogisuudelle ovat materiaalien epähomogeenisuus sekä erot näytteenkäsittelyssä. Vaikka kolmen yksittäisen mattonäytteen TVOC-arvoissa olikin epäjohdonmukaisuuksia, suurin osa oli johdonmukaisia ja näin ollen tuloksia voidaan kuitenkin pitää jokseenkin oikeellisinä.

Opinnäytetyön aihe oli täysin Työterveyslaitoksen tarpeista lähtöisin oleva ja sen tavoitteet olivat koko projektin ajan selvät. Kun tulokset alkoivat hahmottua, kävi selväksi, että tutkimusta on vielä tarpeen jatkaa työn ohjaajan, Työterveyslaitoksen erikoistutkijan Peter Backlundin, toimesta. Hän jatkaa näytteiden vanhennusta ja analysoi niitä ajoittain kunnes emissiotasot ovat tasaantuneet ja TVOC-pitoisuuden normaalitaso voidaan selvittää. Samalla saadaan selville, miten emissioprofiilit kehittyvät ajan kuluessa ja korostuuko myöhemmässä vaiheessa eri yhdisteet kuin aikaisemmin. Tästä jatkotutkimuksesta huolimatta tämän opinnäytetyön tulokset tulevat Työterveyslaitoksen käyttöön. Työn tuloksilla on omat käyttökohteensa, olivat ne sitten suoraan käyttökelpoista tietoa tai pohjamateriaalina uusille tutkimuksille, joten työtä voidaan pitää onnistuneena.

Jos tutkimus haluttaisiin toistaa tai tutkia uusia materiaaleja vastaavilla menetelmillä, tulisi tutkimussuunnitelmassa ottaa huomioon primääriemissioiden haihtumiseen tarvittava aika. Vanhennusjakson tulisi olla riittävän pitkä, vähintään puoli vuotta. Myös yhdistelmänäytteiden liimamäärän vakiointiin täytyisi kiinnittää huomiota. Olisi ihanteellista, jos jokaiseen yhdistelmänäytteeseen saataisiin sama määrä liimaa ja tämä liimamäärä vastaisi asiakasnäytteissä olevan liiman määrää. Näin saataisiin tuloksia, jotka olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia ja todenmukaisia.

LÄHTEET

- Adhesive and Sealant Council. 2012. Water-based dispersion adhesives. Luettu 23.10.2012. <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/adhesives-sealants-overview/adhesive-technologies/physically-hardening/water-based-adhesives/water-based-dispersion-adhesives>
- Ahonen, I., Pääkkönen, R. & Rantanen, S. 2007. Työhygieeniset mittaukset. Helsinki: Työterveyslaitos.
- Aitto-oja, S. & Laine, L. 2004. Liimat. Päivitetty 18.10.2004. Luettu 23.10.2012. <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/liimat/rakenne.htm>
- Asumisterveysopas. 2008. Sosiaali- ja terveysministeriön Asumisterveysohjeen (STM:n oppaita 2003:1) soveltamisopas. 2. korjattu painos. Pori: Ympäristö ja Terveys -lehti.
- Backlund, P. FT, erikoistutkija. 2012. TVOC-pitoisuuden aikakäyttäytyminen. Tiedonanto tutkittavien näytteiden lisäanalyysojen tuloksista. Työterveyslaitos.
- Backlund, P., Lappalainen, K. & Kuusisto, K. 2009. Emissiotestausmenetelmien vertailua – FLEC ja μ -CTE. Teoksessa Säteri, J. & Backman, H. (toim.) Sisäilmastoseminaari 2009. Sisäilmayhdistys raportti 27. Espoo: Sisäilmayhdistys, 351–356.
- Backlund, P., Lappalainen, K. & Mahmoodi, K. 2010. Bulk-emissiotestausmenetelmien vertailua. Teoksessa Säteri, J. & Backman, H. (toim.) Sisäilmastoseminaari 2010. Sisäilmayhdistys raportti 28. Espoo: Sisäilmayhdistys, 213–218.
- Dean, J. 2009. Extraction techniques in analytical sciences. Chichester: John Wiley & Sons.
- Forbo Flooring Systems. 2005. Safety Data Sheet: Marmoleum, Artoleum and Walton. Tulostettu 19.6.2012. <http://www.forbo-flooring.com/Commercial-flooring/Download-Samples/Downloads/Linoleum/>
- Hoffmann, E. & Stroobant, V. 2007. Mass spectrometry: principles and applications. 3rd edition. Chichester: John Wiley & Sons.
- Hyytinen, E.-R., Taxell, P., Ahonen, I. & Priha, E. 2011. PVC-muovin työstössä muodostuvien ilman epäpuhtauksien tavoitetasoperustelumuistio. Työterveyslaitos. Luettu 25.9.2012. http://www.ttl.fi/fi/tyoturvallisuus_ja_riskien_hallinta/riskien_hallinta/ohjeet_tavoitetasot_haittatekij%C3%B6ille/tavoitetasot/Documents/PVC_tavoitetasomuistio_FINAL.pdf
- International Organization for Standardization (ISO). 2004. ISO 16000-6. Indoor Air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA[®] sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID. Geneva: International Organization for Standardization.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.–6. painos. Helsinki: Edita Prima Oy.

Järnström, H. 2005. Muovimattopinnoitteisen lattiarakenteen VOC-emissiot sisäilma-ongelmatapauksissa. VTT Publications 571. Espoo: VTT.

Järnström, H. 2007. Reference values for building material emissions and indoor air quality in residential buildings. VTT Publications 672. Espoo: VTT.

Järnström, H. 2010. Kemiaalliset asumisterveystutkimukset. Luento tapahtumassa Ajan-kohtaista laboratoriorintamalla 13.10.2010. VTT. Luettu 26.9.2012.
http://www.evira.fi/files/attachments/fi/evira/esittely_toiminta_valvonta/laboratoriotointa/koulutus/jarnstrom_sisailman_kemiaalliset_epapuhauudet_131010.pdf

Järnström, H. & Airaksinen, M. 2007. Materiaalipäästöt ja niiden terveysvaikutukset. Ympäristö ja Terveys -lehti 7-8/2007 (38. vuosikerta), 30–37.

Kiilto Oy. 2011a. Kiilto 97. Päivitetty 5/2011. Tulostettu 20.3.2012.
http://www.kiilto.com/attachments/1/1/white_papers/Kiilto%2097.pdf

Kiilto Oy. 2011b. Käyttöturvallisuustiedote: Kiilto 97. Julkaistu 29.9.2011. Tulostettu 20.3.2012.
http://www.kiilto.com/attachments/1/1/safety_notices/KIILTO%2097%20%5BFIN%5D.PDF

Knudsen, H., Clausen, P., Wilkins, C. & Wolkoff, P. 2007. Sensory and chemical evaluation of odorous emissions from building products with and without linseed oil. Building and Environment 12/2007 (42nd volume), 4059–4067.

Korpi, A., Järnberg, J. & Pasanen, A-L. 2006. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. 138. Microbial volatile organic compounds (MVOCs). Arbete och Hälsa 2006:13. Stockholm: National Institute for Working Life.

Logue, J., McKone, T., Sherman, M. & Singer, B. 2011. Hazard assessment of chemical air contaminants measured in residences. Indoor Air 2/2011 (21st volume), 92–109.

Markes International Ltd. 2006. μ -CTE Micro-Chamber/Thermal Extractor operators manual. Version 2.1. Llantrisant: Markes International Ltd.

Markes International Ltd. 2012a. About thermal desorption. Tulostettu 31.7.2012.
<http://www.markes.com/Technical-Zone/About-Thermal-Desorption.aspx>

Markes International Ltd. 2012b. Analytical thermal desorption: History, technical aspects and application range. Thermal desorption technical support 12. Version 2. Llantrisant: Markes International Ltd.

McMaster, M. 2008. GC/MS: a practical user's guide. 2nd edition. Hoboken: John Wiley & Sons.

Opetushallitus. 2010. Kaasukromatografia. Päivitetty 27.3.2010. Luettu 21.8.2012.
http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html

Rundt, A-R., Backlund, P. & Paakkola, K. 2005. Sisäilman hajut ja orgaaniset epäpuh-
 taudet. Työterveyslääkäri 2/2005 (23. vuosikerta), 156–163.

Saarela, K., Villberg, K. & Järnström, H. 2005. PVC:n ja pehmittimien merkitys päästö-
 lähteenä. Ympäristö ja Terveys -lehti 8/2005 (36. vuosikerta), 75–78.

Salonen, H., Lappalainen, S., Lahtinen, M., Holopainen, R., Palomäki, E., Koskela, H.,
 Backlund, P., Niemelä, R., Pasanen, A-L. & Reijula, K. 2011. Toimiston sisäilmaston
 tutkiminen. Helsinki: Työterveyslaitos.

Salonen, H., Pasanen, A-L., Lappalainen, S., Riuttala, H., Tuomi, T., Pasanen, P., Bäck,
 B. & Reijula, K. 2009. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ja formaldehydi toimistojen si-
 säilmassa. Teoksessa Säteri, J. & Backman, H. (toim.) Sisäilmastoseminaari 2009. Si-
 säilmayhdistys raportti 27. Espoo: Sisäilmayhdistys, 125–130.

Salthammer, T. & Bahadir, M. 2009. Occurrence, dynamics and reactions of organic
 pollutants in the indoor environment. Clean 6/2009 (37th volume), 417–435.

Sisäilmayhdistys ry. 2007. Sisäilmaoireet. Päivitetty 28.2.2007. Tulostettu 31.7.2012.
http://www.sisailmayhdistys.fi/portal/terveelliset_tilat/terveysvaikutukset/sisailmaoireet/

Spengler, J., Samet, J. & McCarthy, J. (edit.) 2001. Indoor air quality handbook. New
 York: McGraw-Hill.

Svinhufvud, J. & Tuomi, T. 2011. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) määrittä-
 minen ilmasta termodesorptio-kaasukromatografisella menetelmällä. Työohje AR1204-
 TY-031. Työterveyslaitos.

Talvitie, O. 2010. Turun VOC-laboration Markes µ-CTE Micro-Chamber/Thermal
 Extractor käyttöohje. Laiteohje. Työterveyslaitos.

Tuomi, T. 2012. Asumisterveysohjeen mukaiset kemialliset analyysit. Esitelmä Työter-
 veyshuollon asiantuntijoille 10.2.2012. Työterveyslaitos. Luettu 5.11.2012.
http://www.ttl.fi/fi/koulutus/perjantaimeetingit/Documents/VOC-mittauksen%20k%C3%A4ytt%C3%B6%20ja%20tulkinta_TapaniTuomi.pdf

Työterveyslaitos. 2011a. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet – turvallisuusohjeet
 (OVA-ohjeet). Päivitetty 1/2011. Luettu 5.11.2012. <http://www.ttl.fi/ova/>

Työterveyslaitos. 2011b. Sisäilman 2-etyyli-1-heksanoli. Päivitetty 23.6.2011. Luettu
 23.11.2012.
http://www.ttl.fi/fi/tyoymparisto/sisailma_ja_sisaymparisto/terveydelliset_tekijat/sisailman_2eh/sivut/default.aspx

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2012. Volatile Organic
 Compounds (VOCs). Päivitetty 22.6.2012. Tulostettu 9.8.2012.
<http://epa.gov/iaq/voc2.html>

Weber Oy Ab. 2012. Weber Vetonit 3100. Tulostettu 20.3.2012. <http://www.e-weber.fi/lattiat/weber-opas/tuotteet/hienot-lattiatasoitteet/webervetonit-3100.html>

Wittmann, C. 2007. Fluxome analysis using GC-MS. Julkaistu 7.2.2007. Luettu 6.11.2012. <http://www.microbialcellfactories.com/content/6/1/6/>

Wolkoff, P., Clausen, P., Larsen, S., Hammer, M. & Nielsen, G. 2012. Airway effects of repeated exposures to ozone-initiated limonene oxidation products as model of indoor air mixtures. *Toxicology Letters* 2/2012 (209th volume), 166–172.

Wolkoff, P., Clausen, P., Wilkins, C., Hougaard, K. & Nielsen, G. 1999. Formation of strong airway irritants in a model mixture of (+)- α -pinene/ozone. *Atmospheric Environment* 5/1999 (33rd volume), 693–698.

Wolkoff, P., Wilkins, C., Clausen, P. & Nielsen, G. 2006. Organic compounds in office environments – sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry. *Indoor Air* 1/2006 (16th volume), 7–19.

World Health Organization (WHO). 1989. Indoor air quality: organic pollutants. Report on a WHO meeting in West Berlin 23–27.8.1987. EURO Reports and Studies no 111. Copenhagen: World Health Organization.

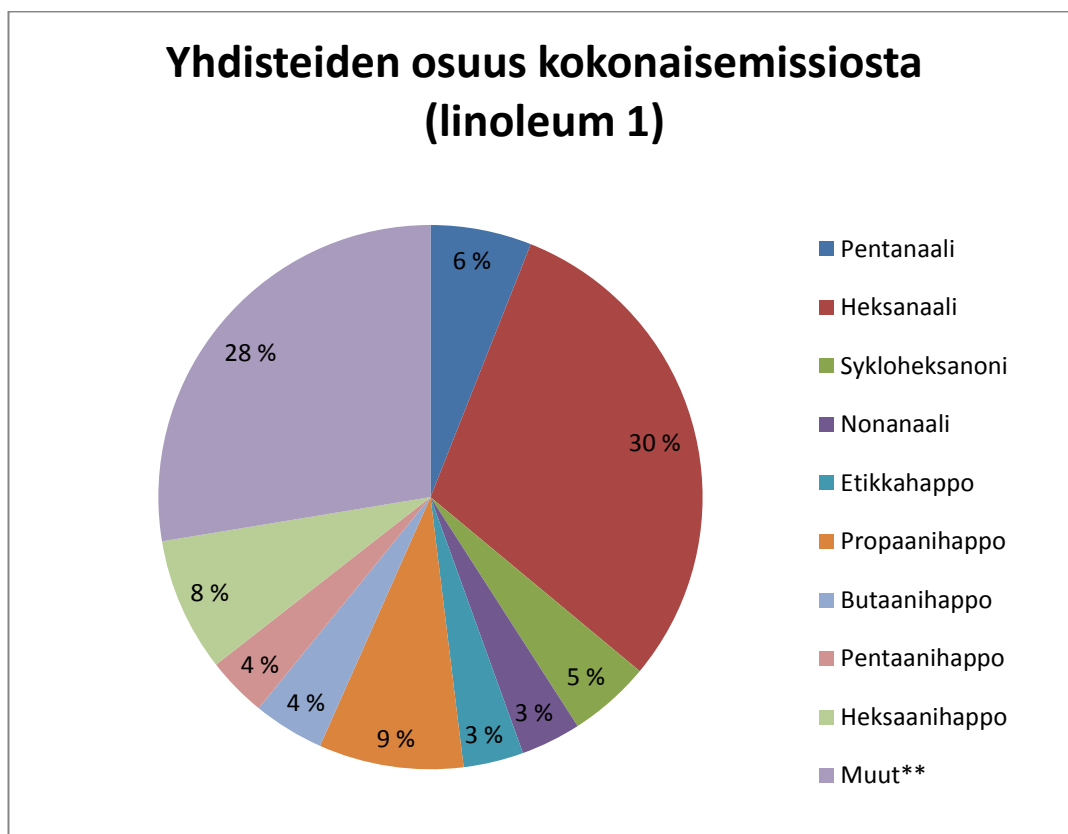
Zumdahl, S. 2009. *Chemical Principles*. 6th edition. Belmont: Brooks/Cole.

LIITTEET

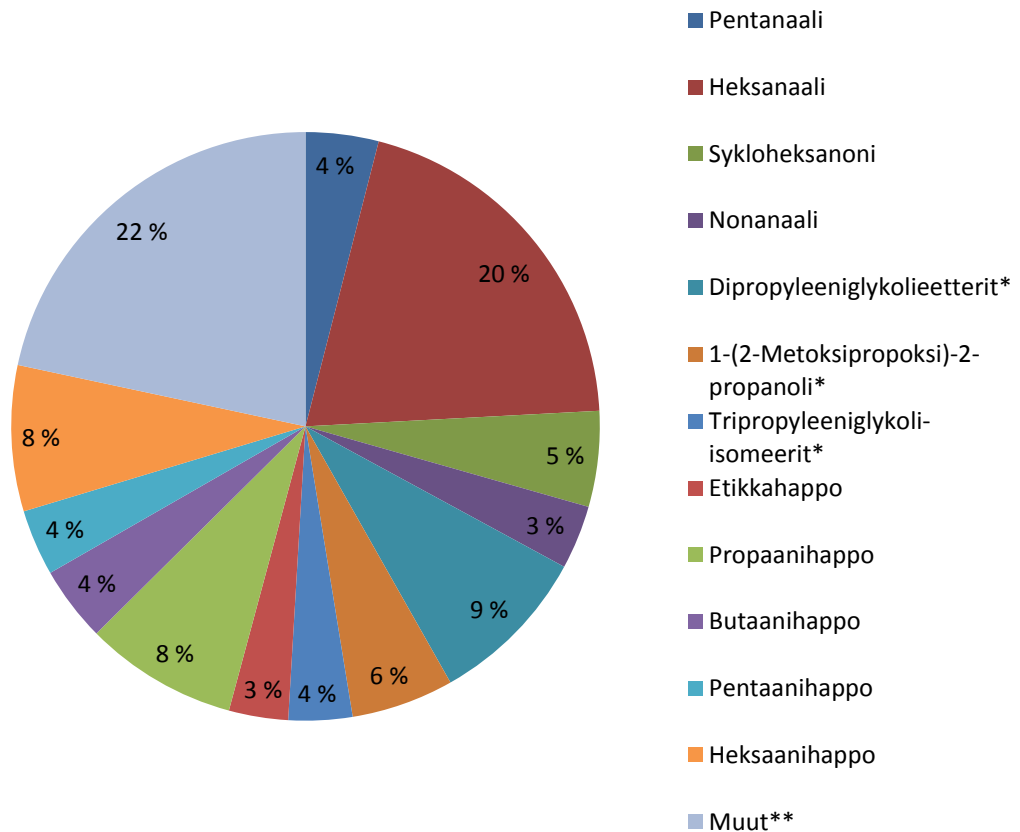
Liite 1. Materiaalinäytteiden emissioprofiilit

1(24)

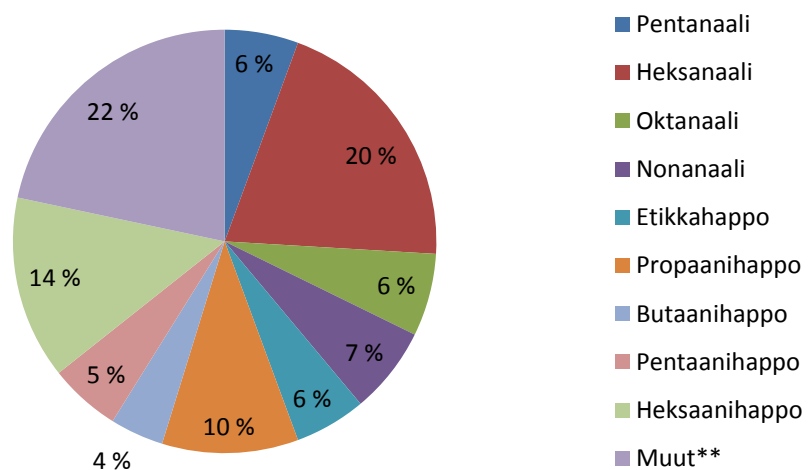
*:llä merkittyjen yhdisteiden pitoisuus on laskettu tolueeniekvivalenttina, muiden yhdisteiden pitoisuudet on laskettu standardisuoran avulla. **:llä merkityt ryhmät sisältävät sekä yhdisteitä, joiden pitoisuudet on laskettu tolueeniekvivalenttina että yhdisteitä, joiden pitoisuudet on laskettu standardisuoran avulla. Kuvaajien pitoisuudet on laskettu kahden rinnakkaisnäytteen keskiarvoina.



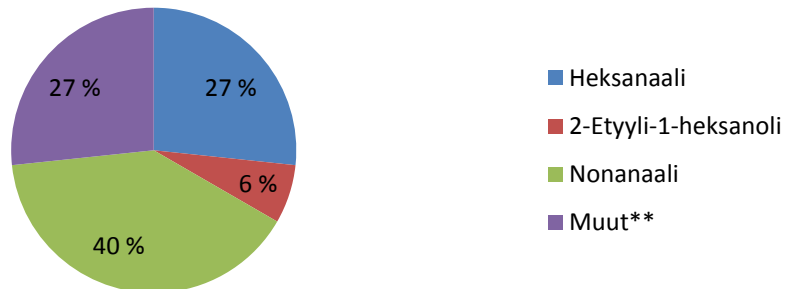
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 2)



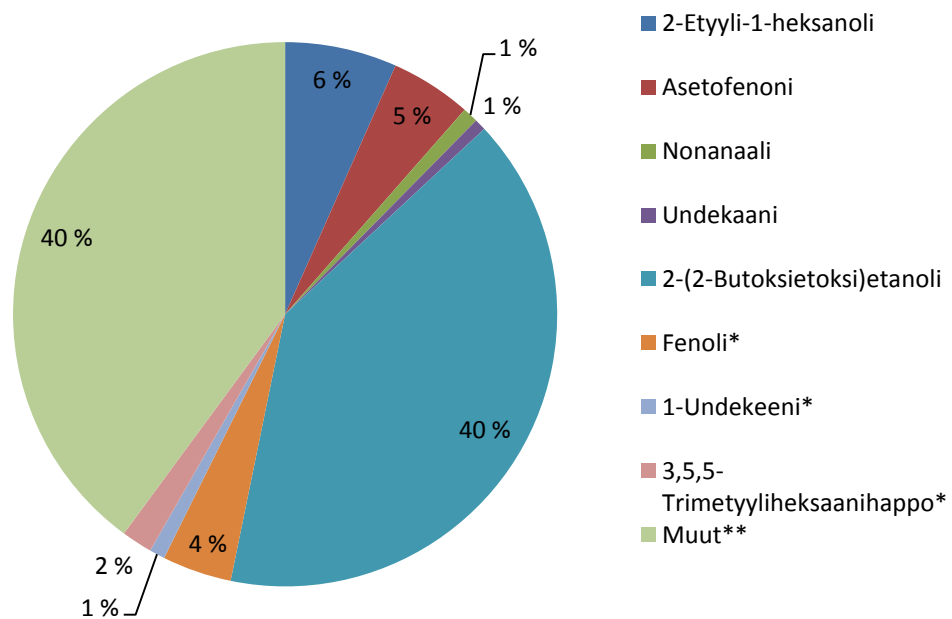
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 3)



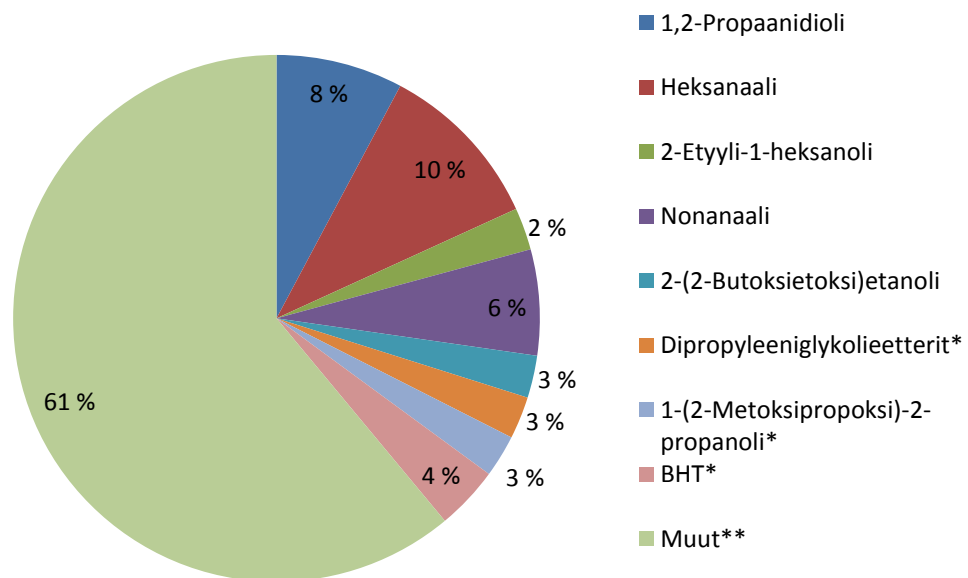
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 1)



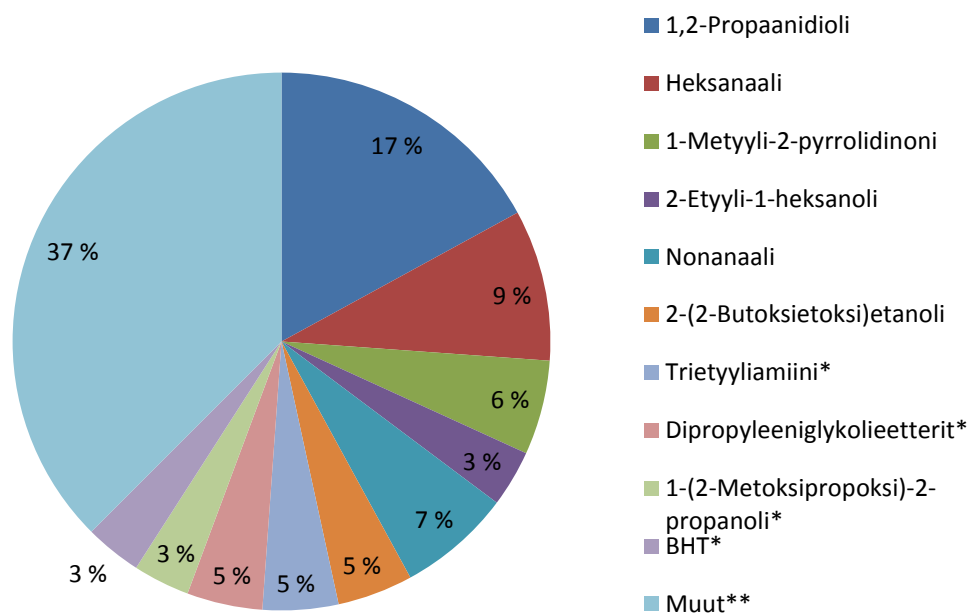
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 2)



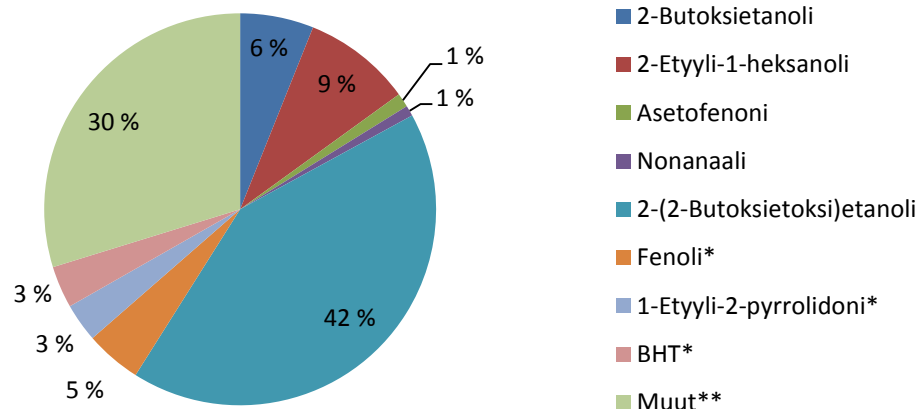
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 3)



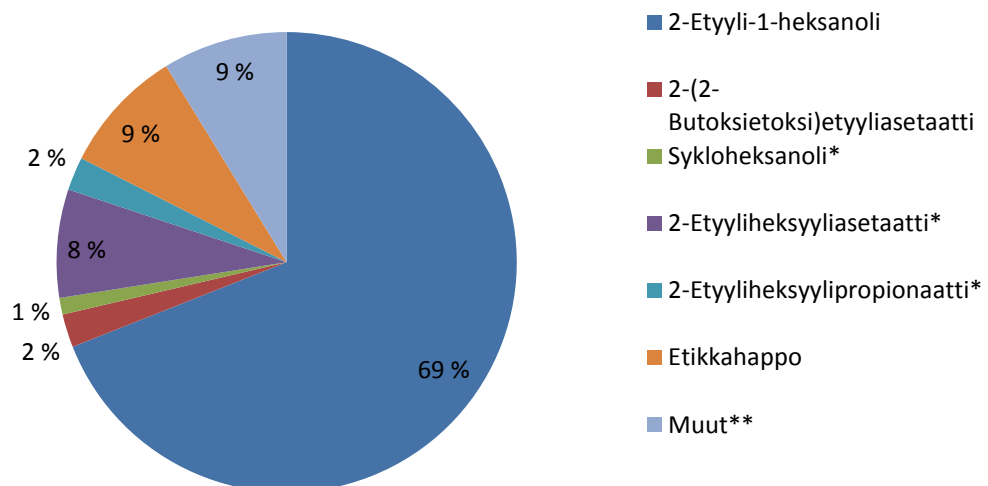
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 4)



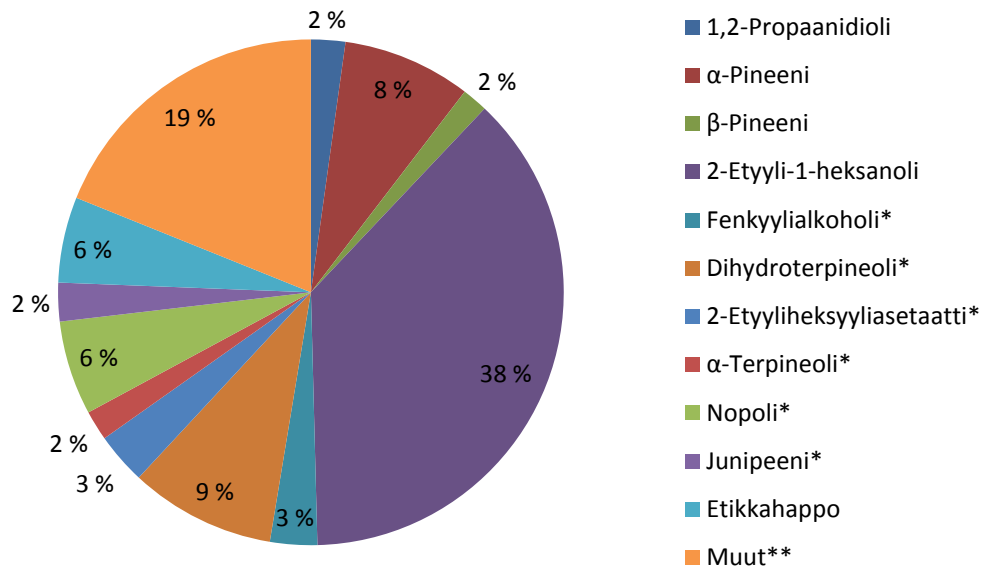
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 5)



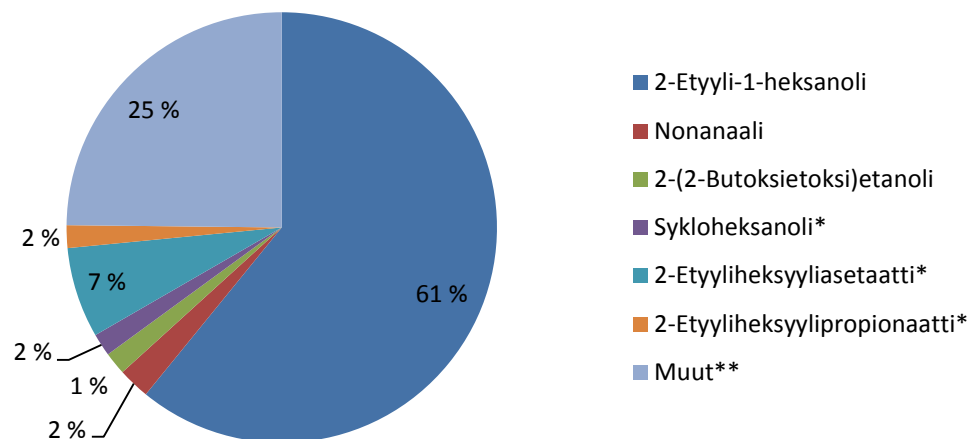
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (liima 1)



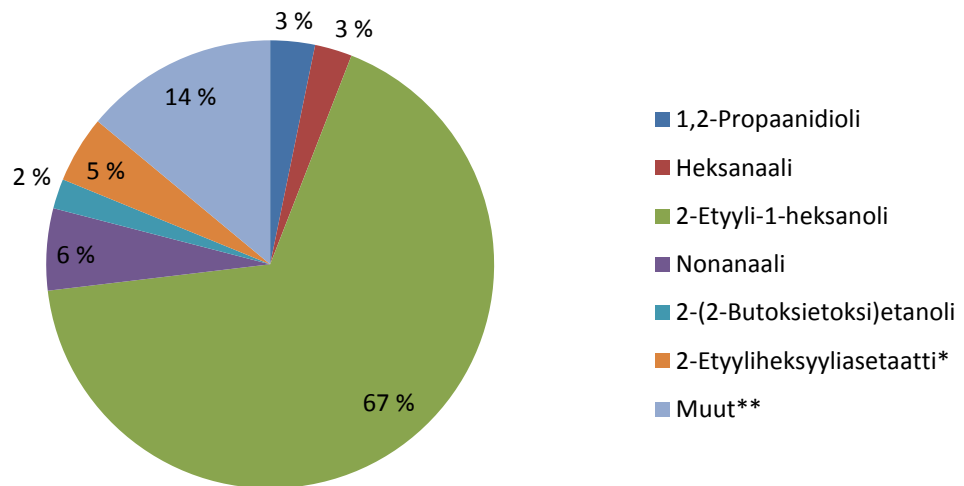
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (liima 2)



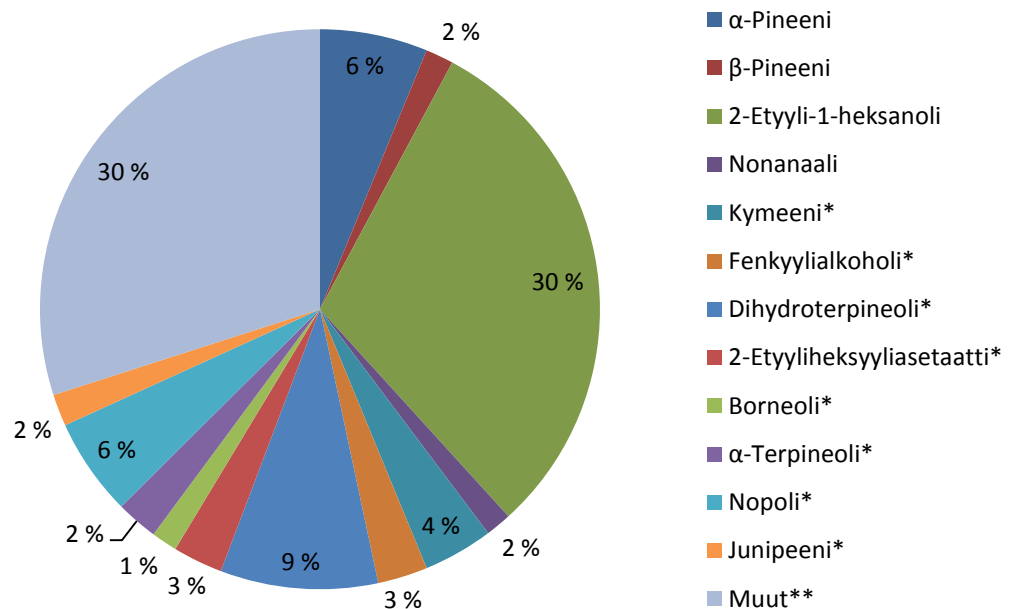
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 1 + liima 1 + laasti 1)



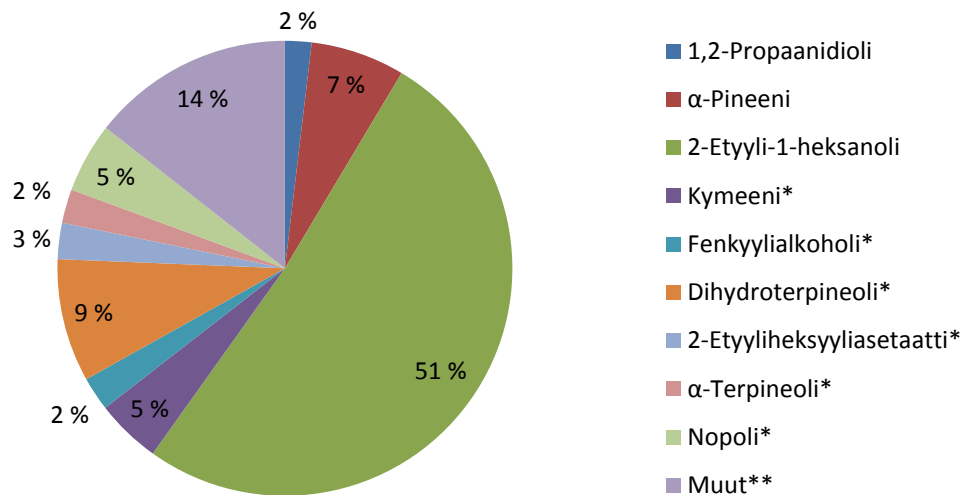
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 1 + liima 1 + laasti 2)



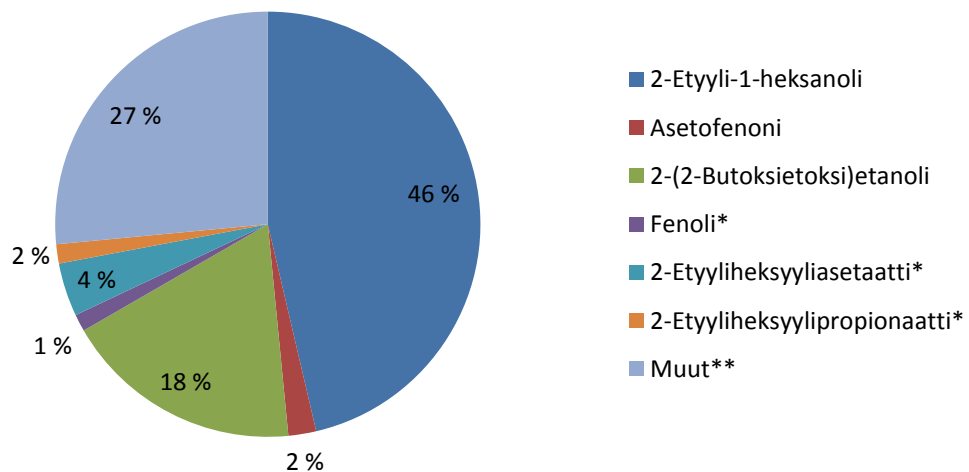
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 1 + liima 2 + laasti 1)



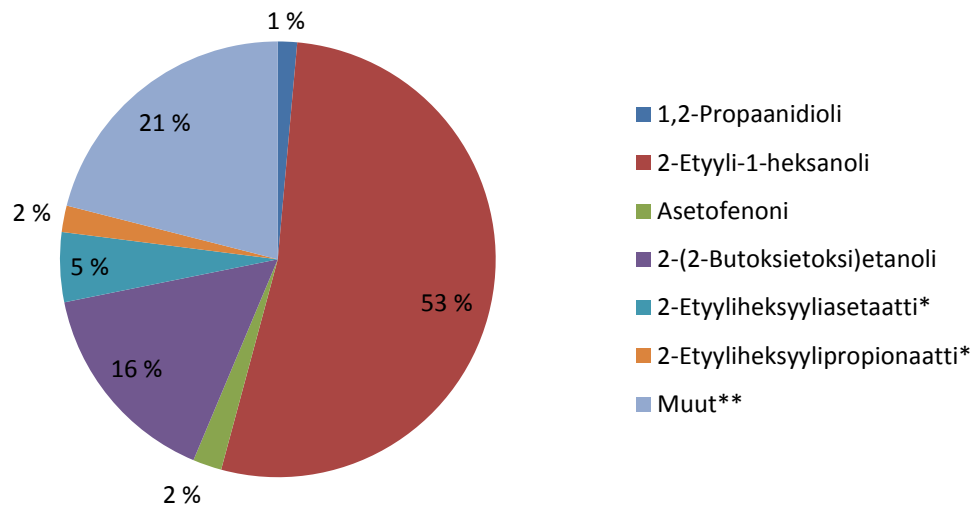
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 1 + liima 2 + laasti 2)



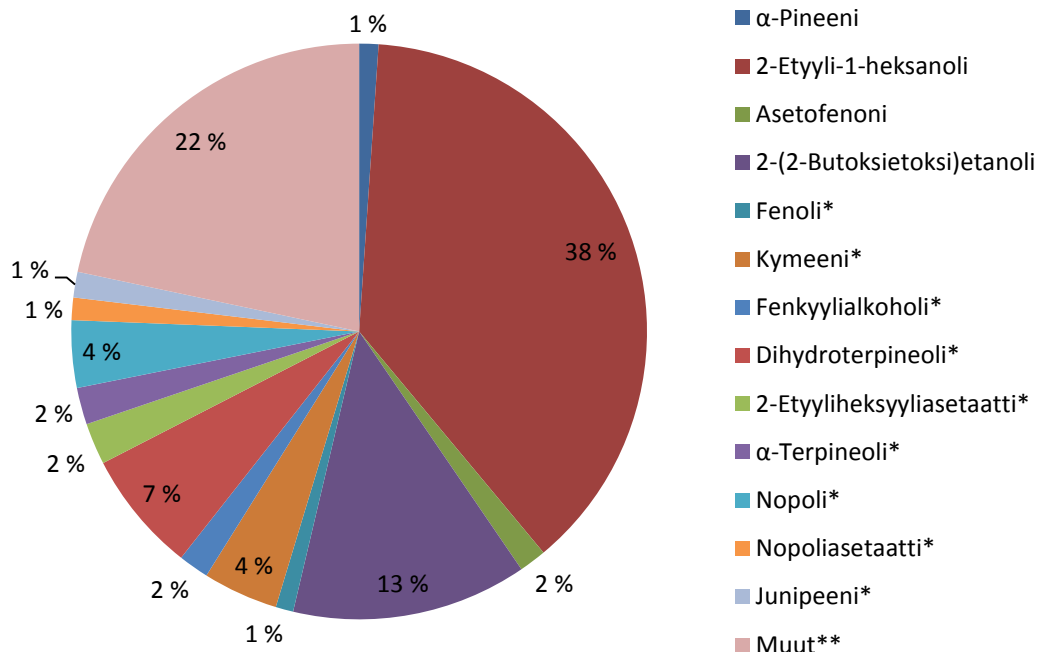
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 2 + liima 1 + laasti 1)



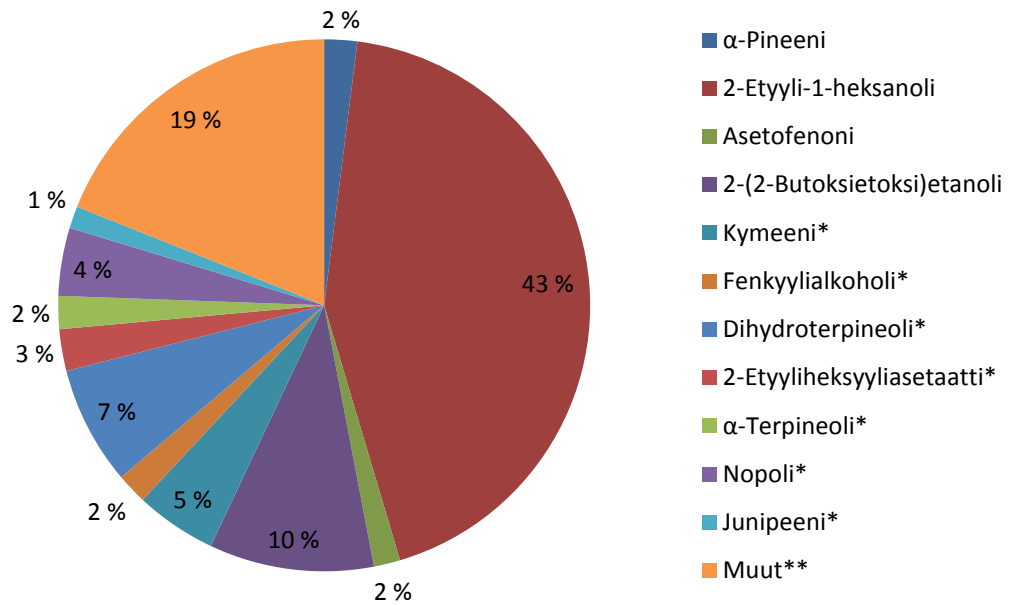
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 2 + liima 1 + laasti 2)



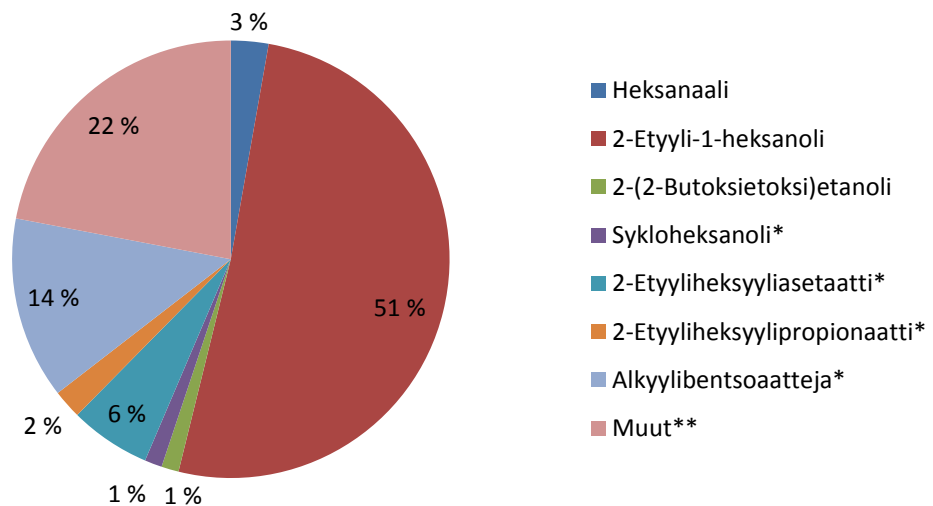
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 2 + liima 2 + laasti 1)



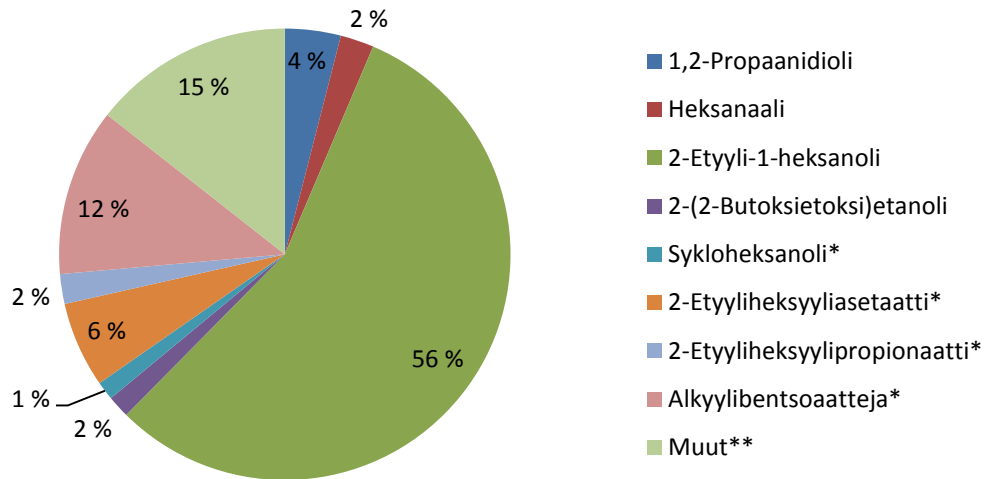
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 2 + liima 2 + laasti 2)



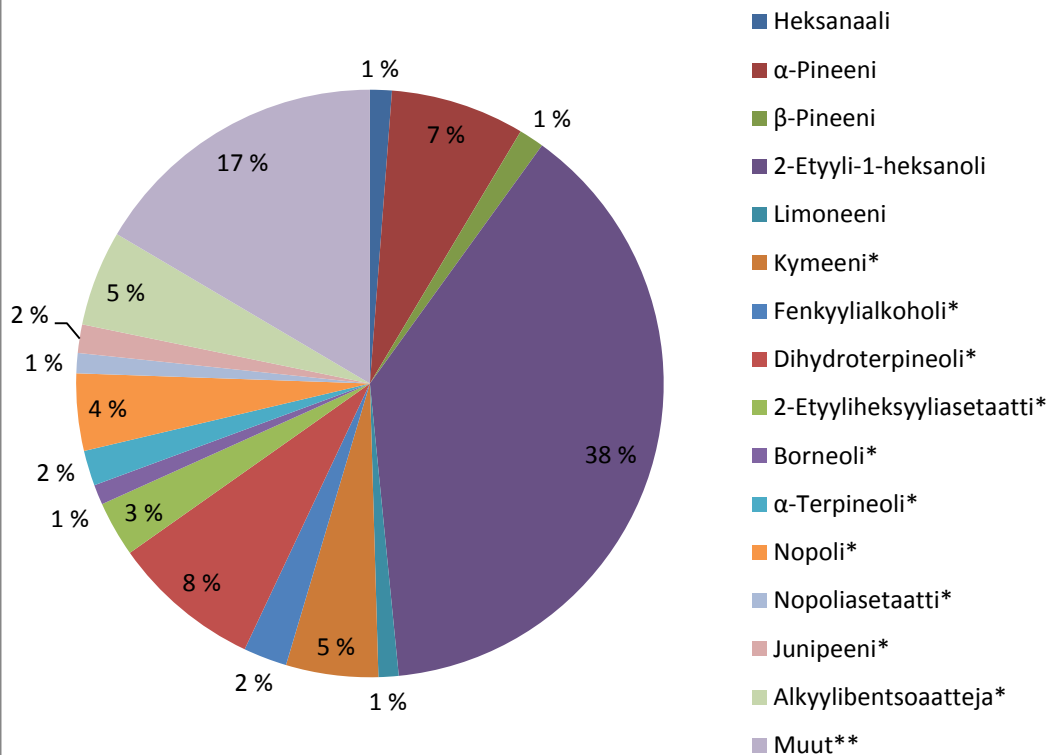
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 3 + liima 1 + laasti 1)



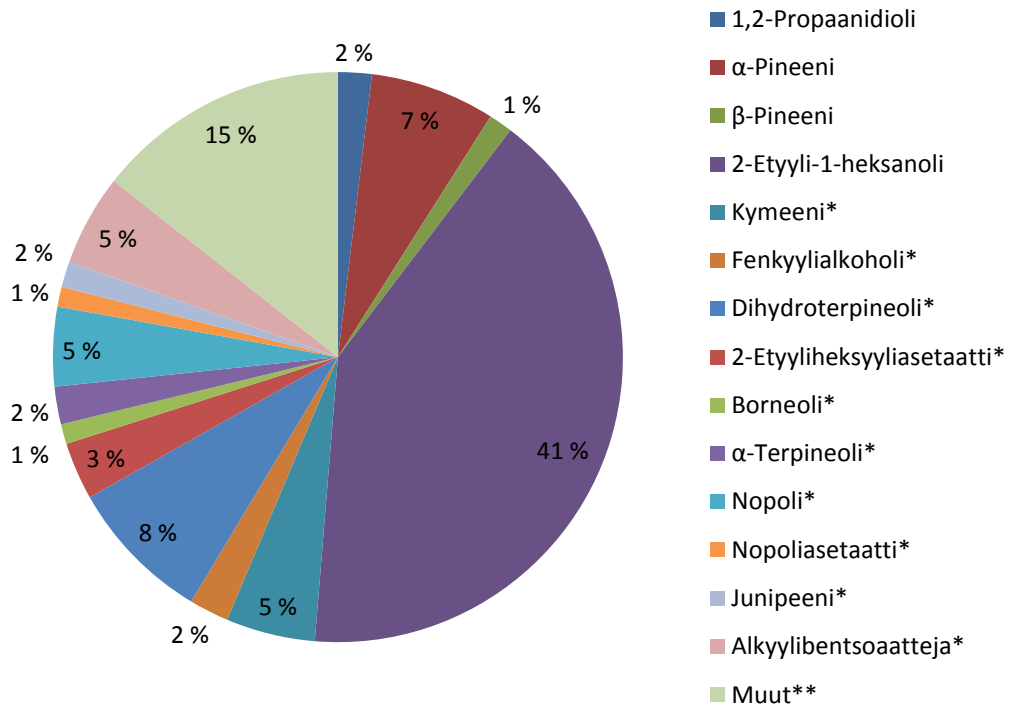
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 3 + liima 1 + laasti 2)



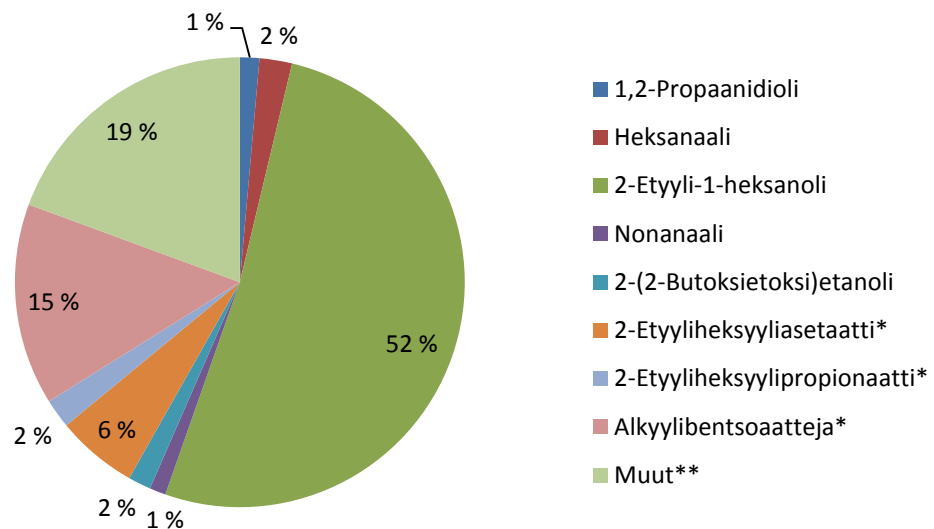
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 3 + liima 2 + laasti 1)



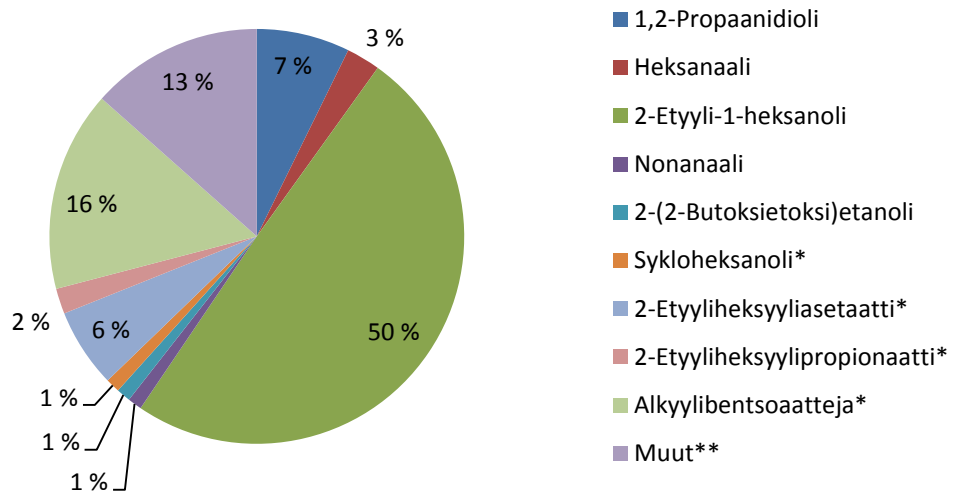
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 3 + liima 2 + laasti 2)



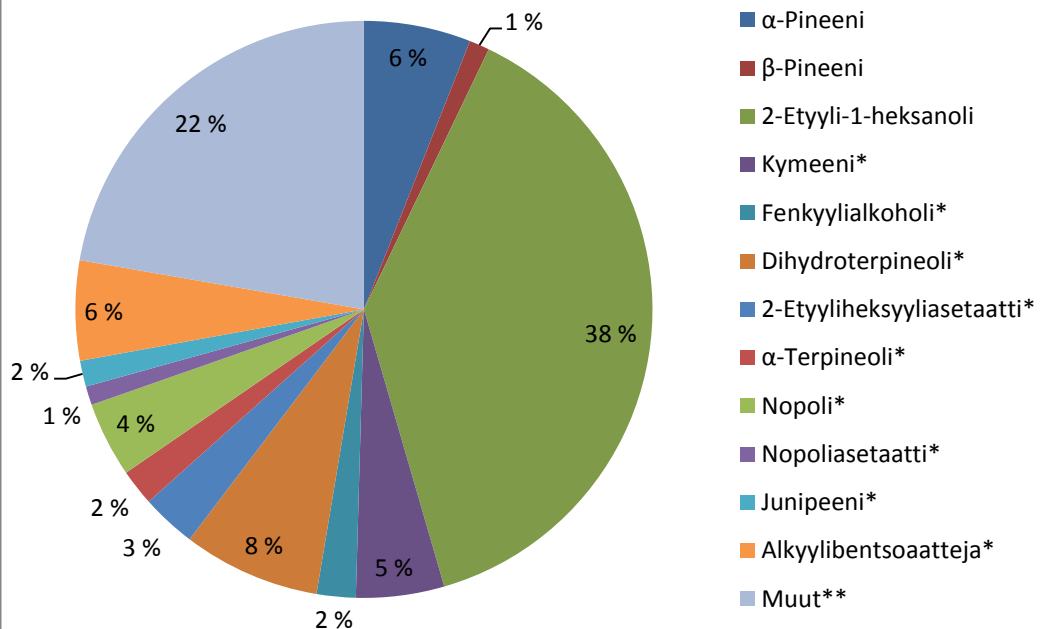
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 4 + liima 1 + laasti 1)



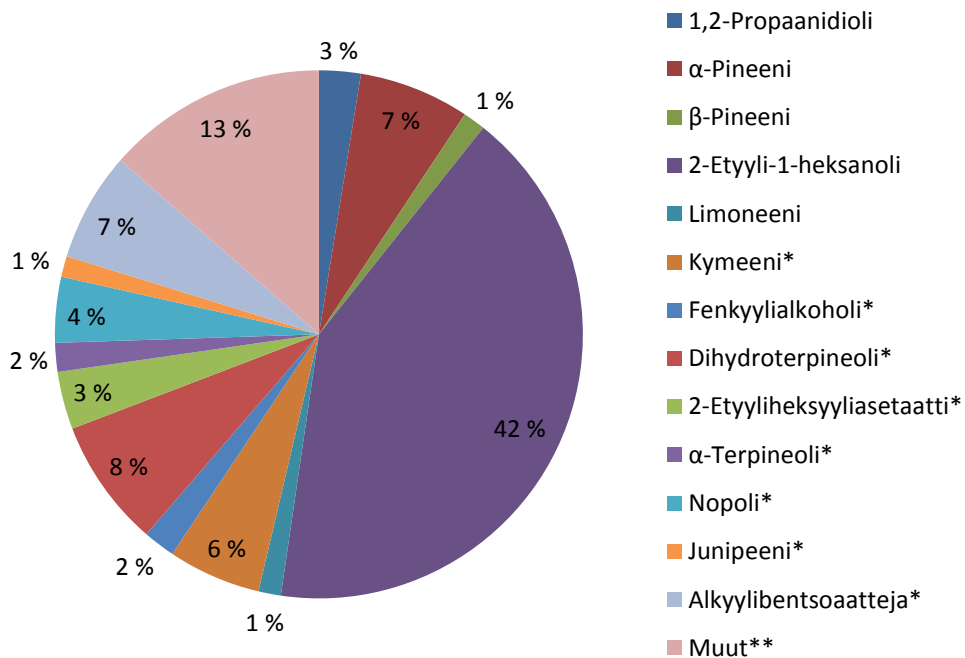
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 4 + liima 1 + laasti 2)



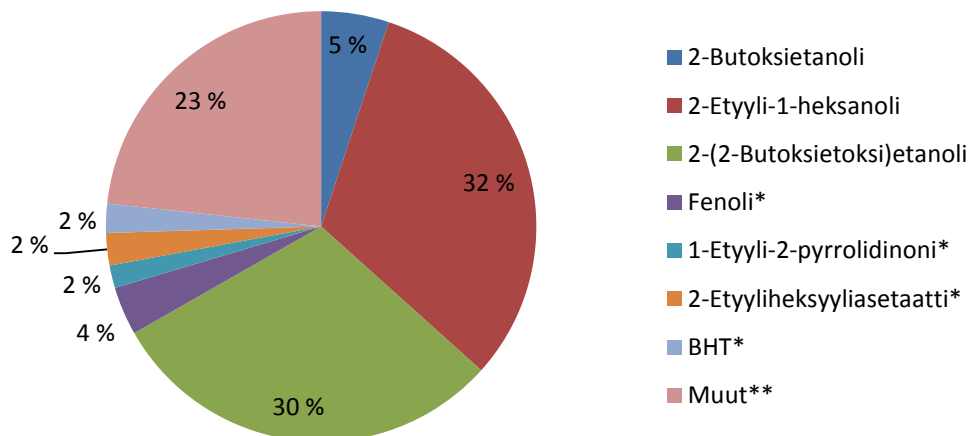
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 4 + liima 2 + laasti 1)



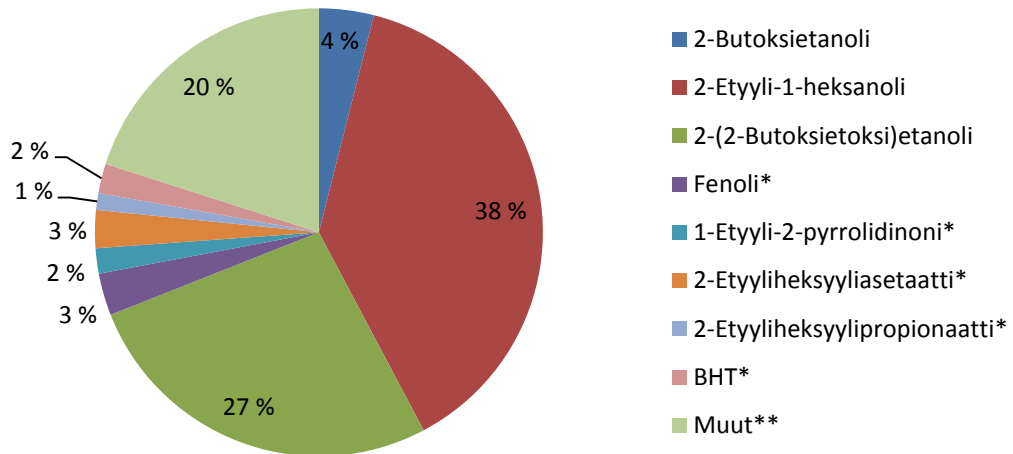
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 4 + liima 2 + laasti 2)



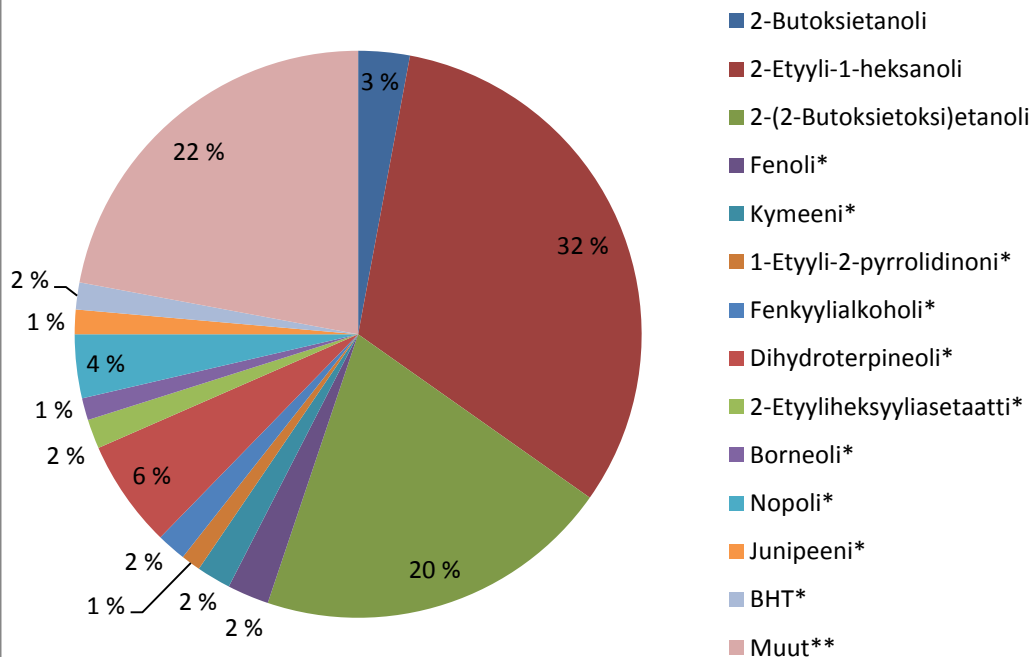
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 5 + liima 1 + laasti 1)



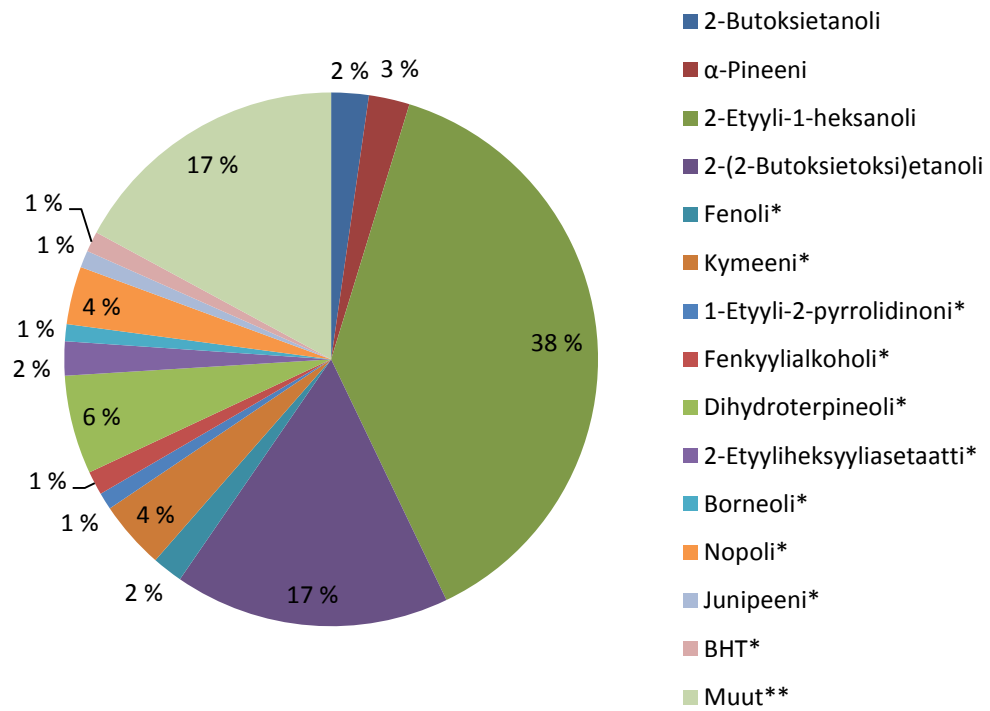
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 5 + liima 1 + laasti 2)



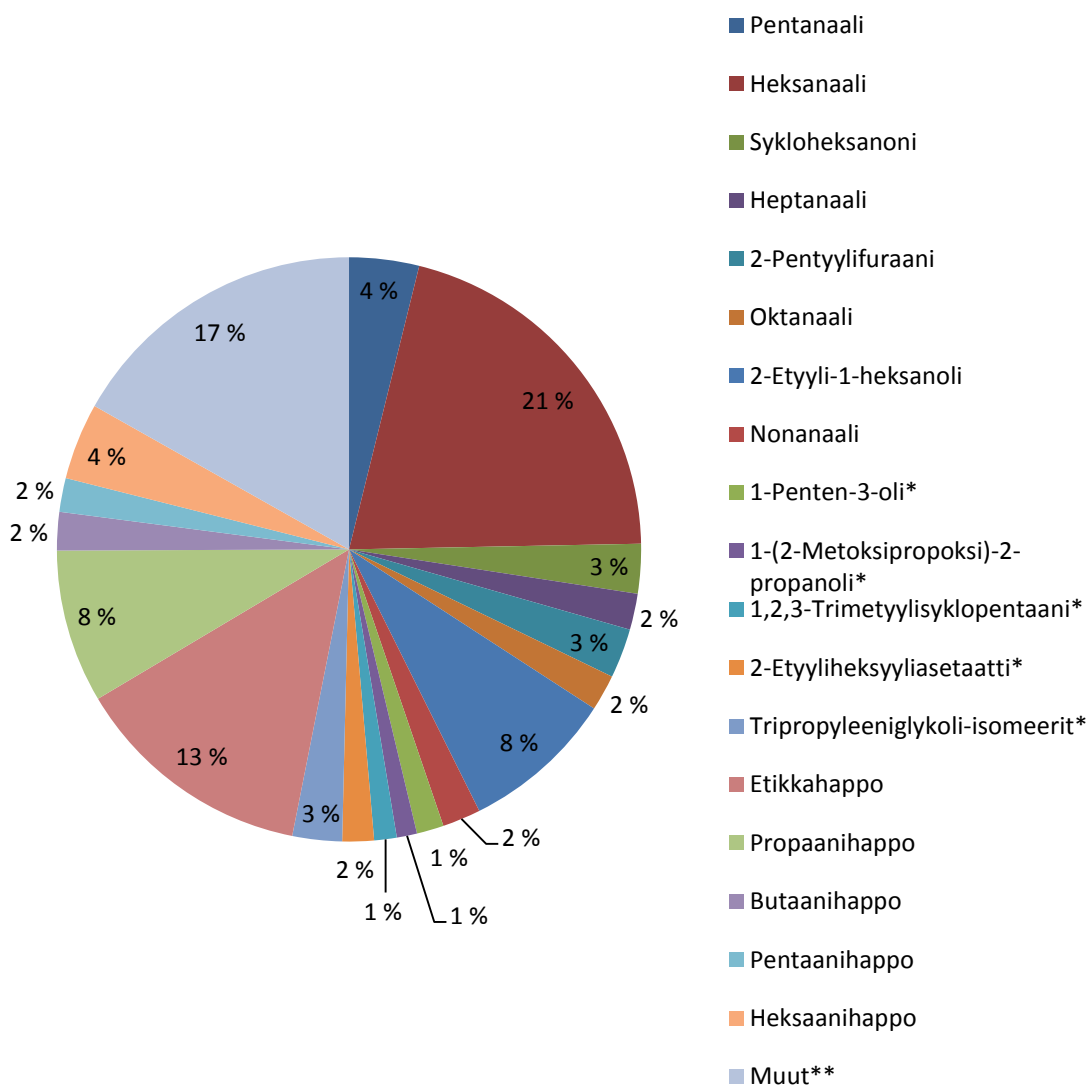
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 5 + liima 2 + laasti 1)



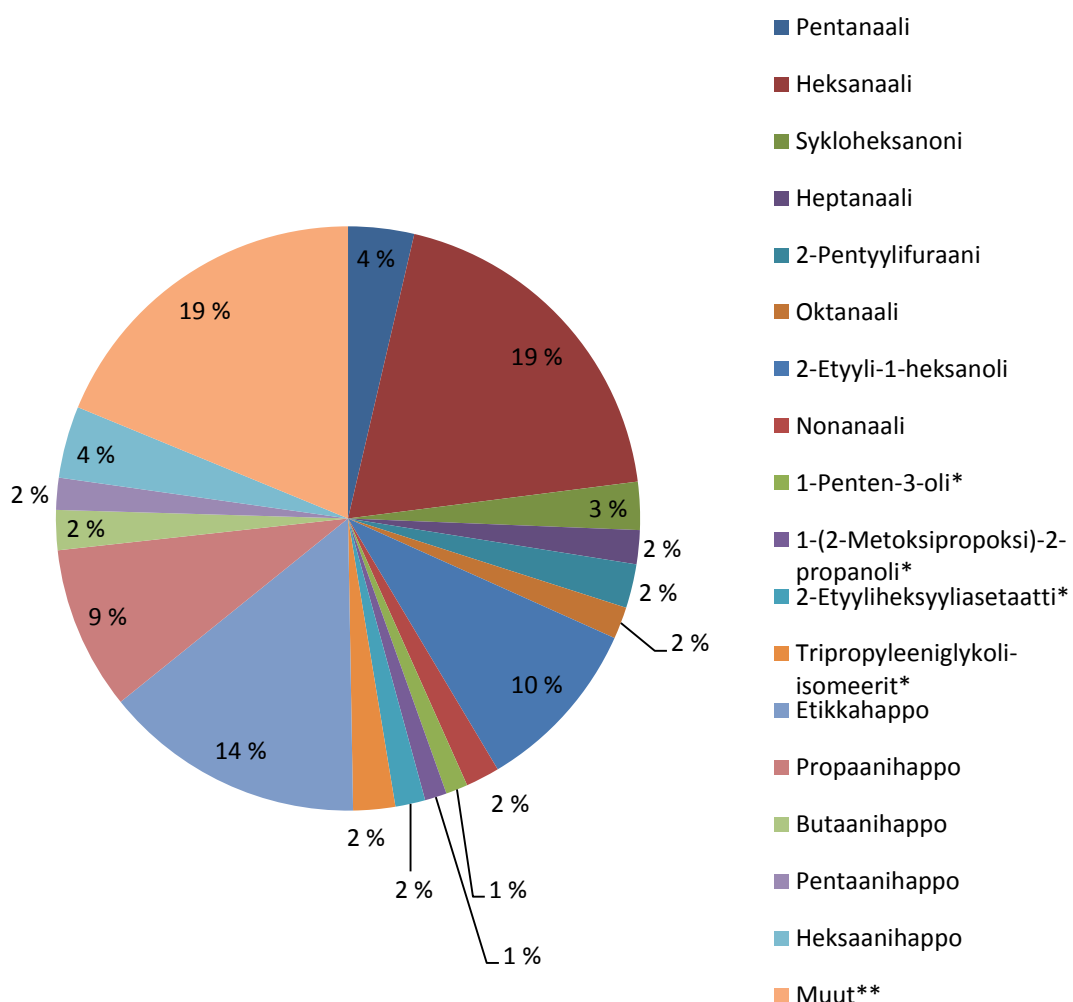
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (PVC 5 + liima 2 + laasti 2)



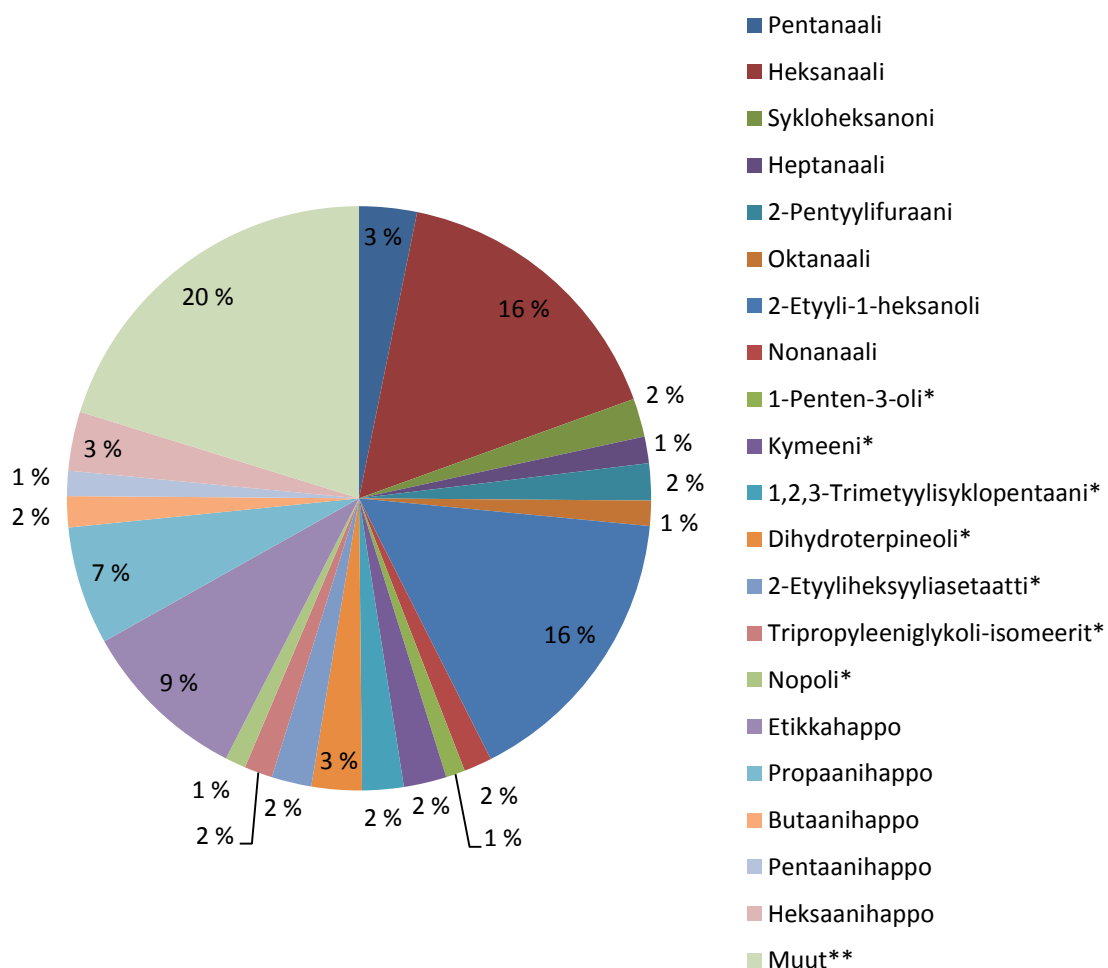
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 1 + liima 1 + laasti 1)



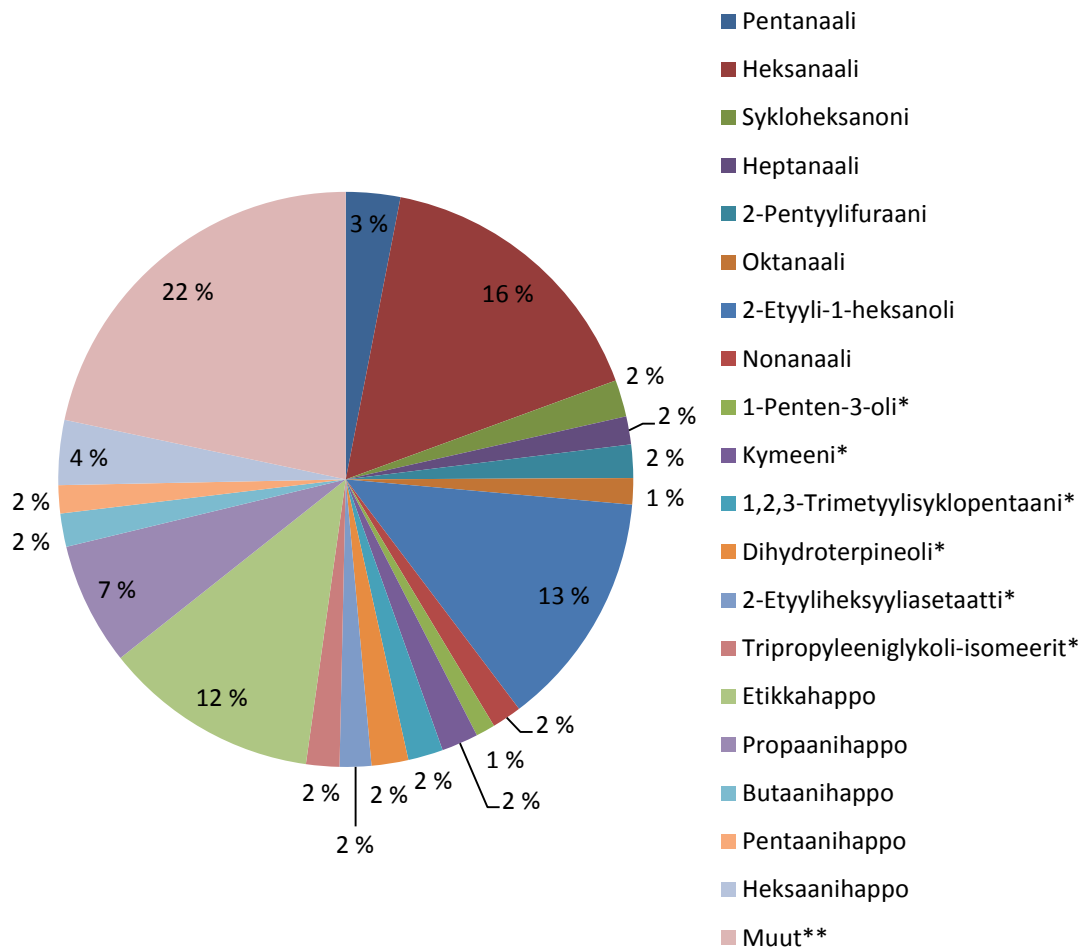
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 1 + liima 1 + laasti 2)



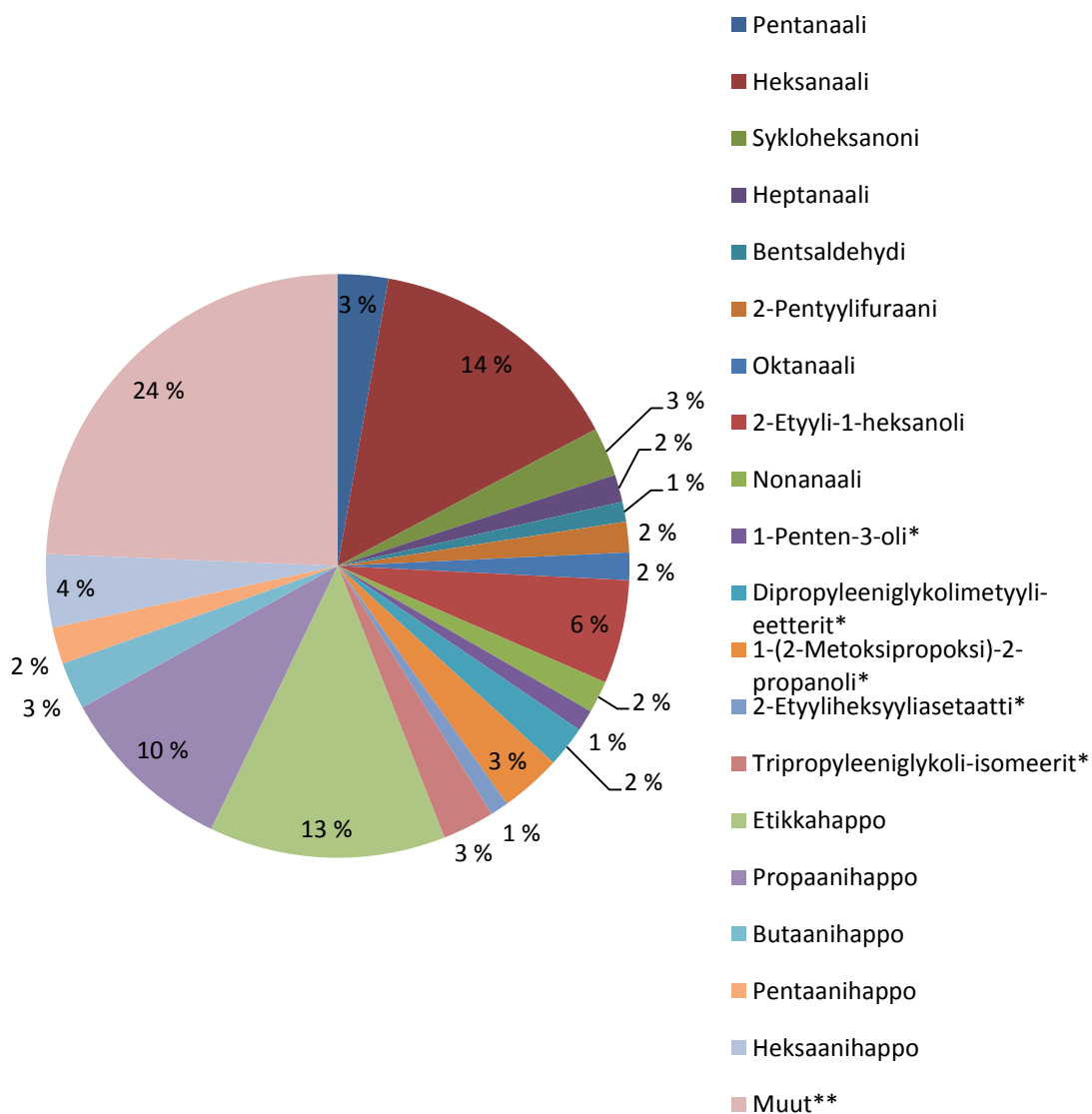
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 1 + liima 2 + laasti 1)



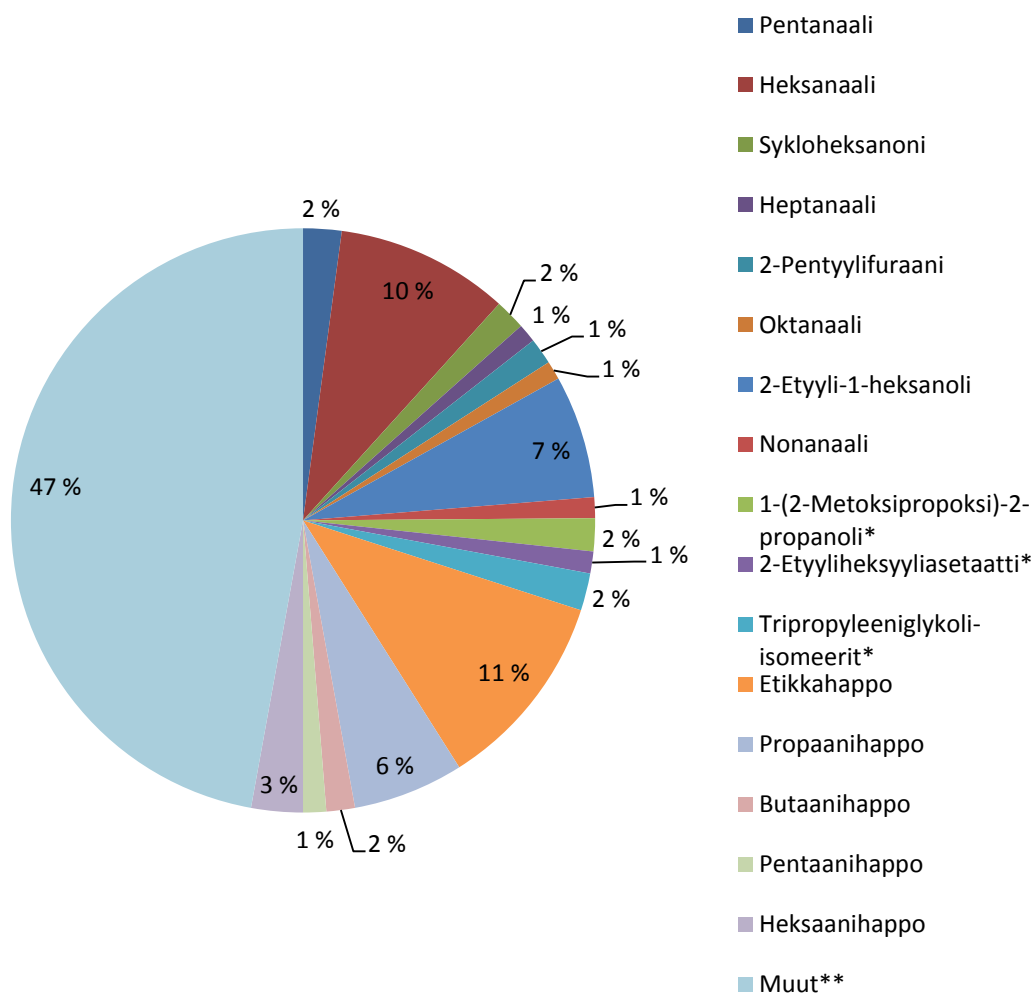
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 1 + liima 2 + laasti 2)



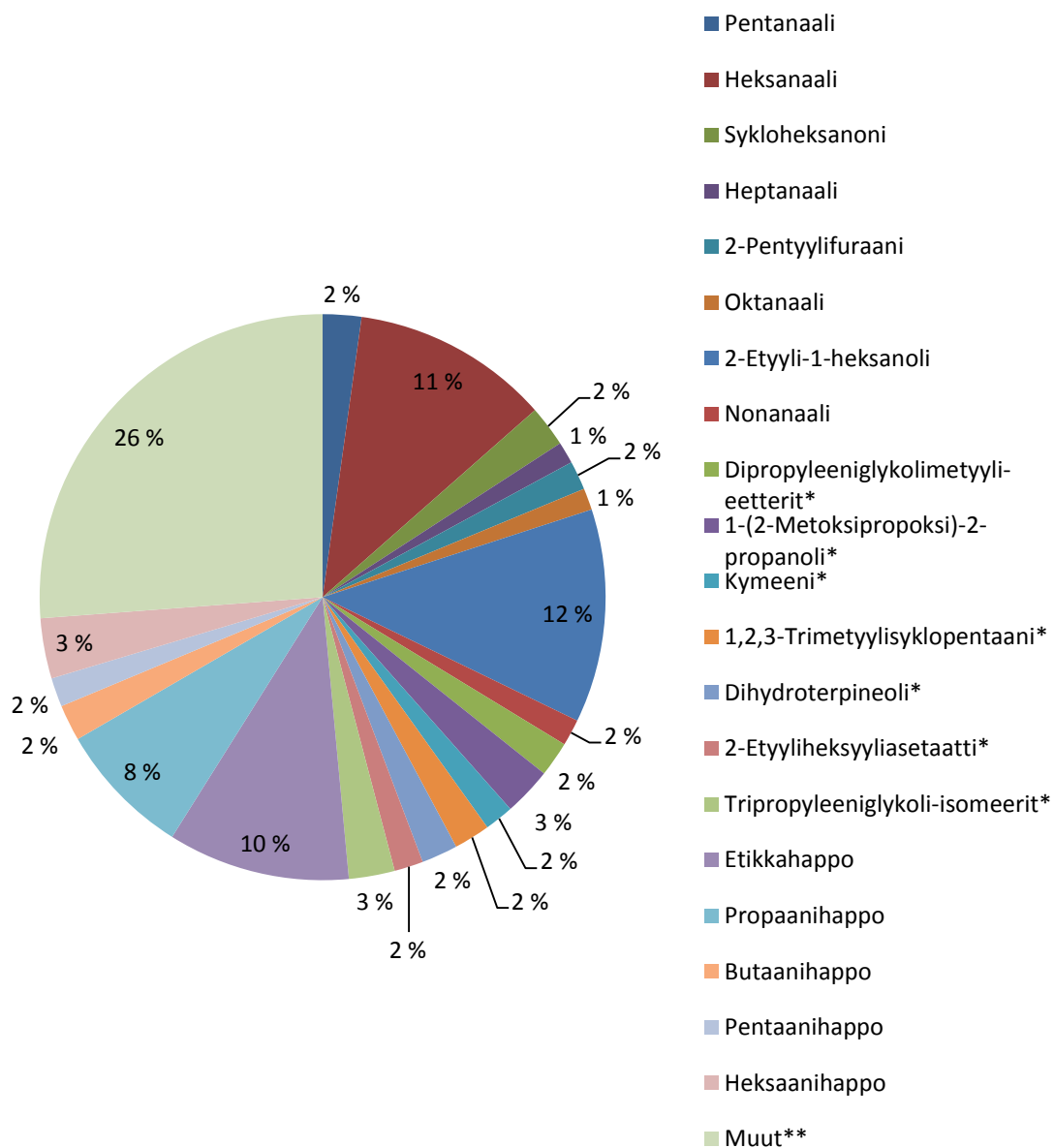
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 2 + liima 1 + laasti 1)



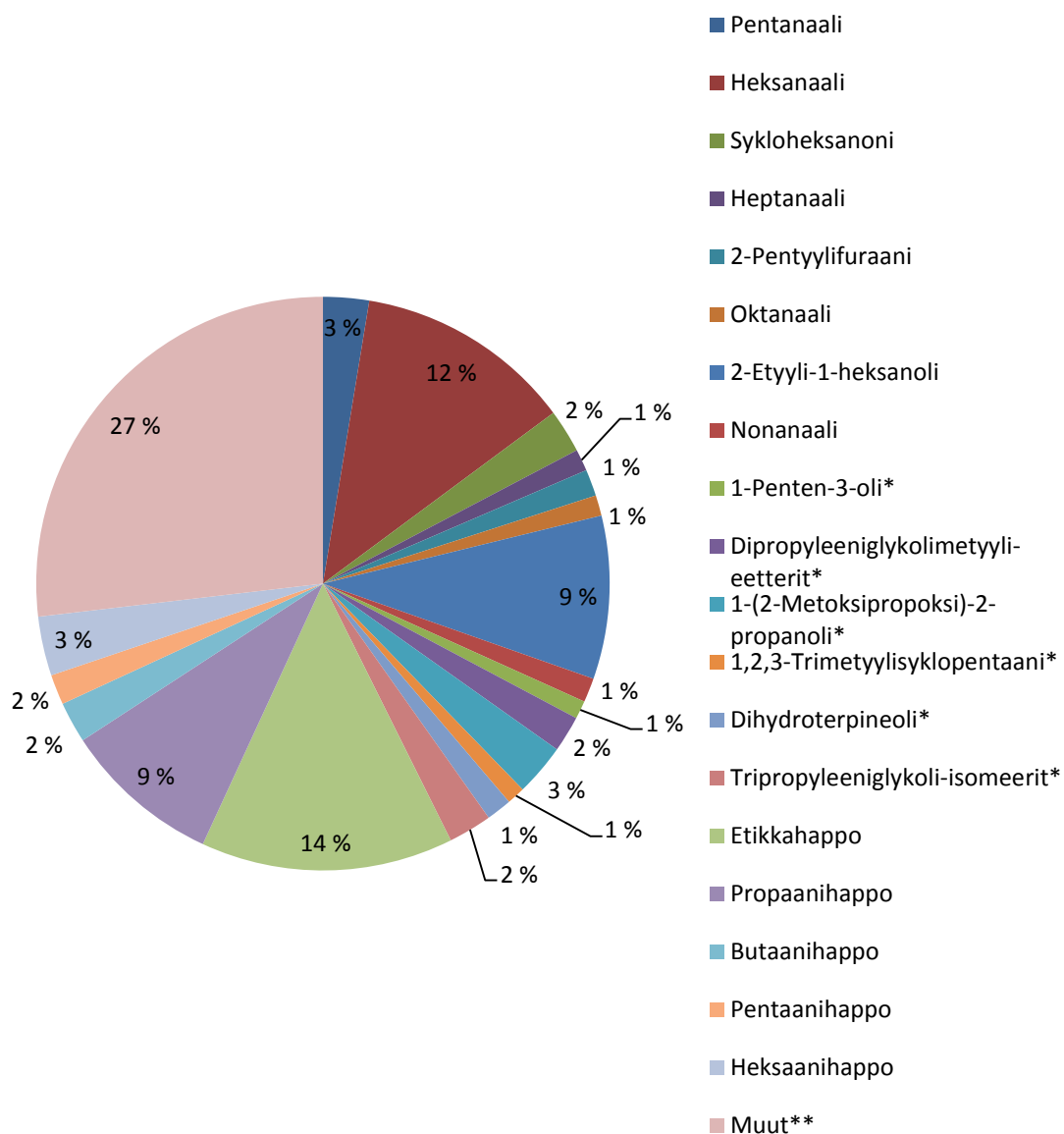
Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 2 + liima 1 + laasti 2)



Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 2 + liima 2 + laasti 1)

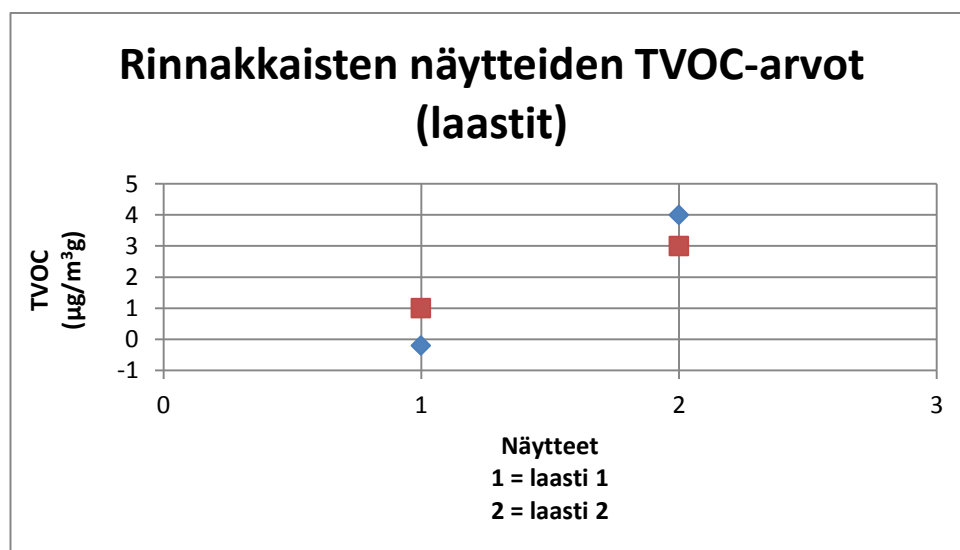
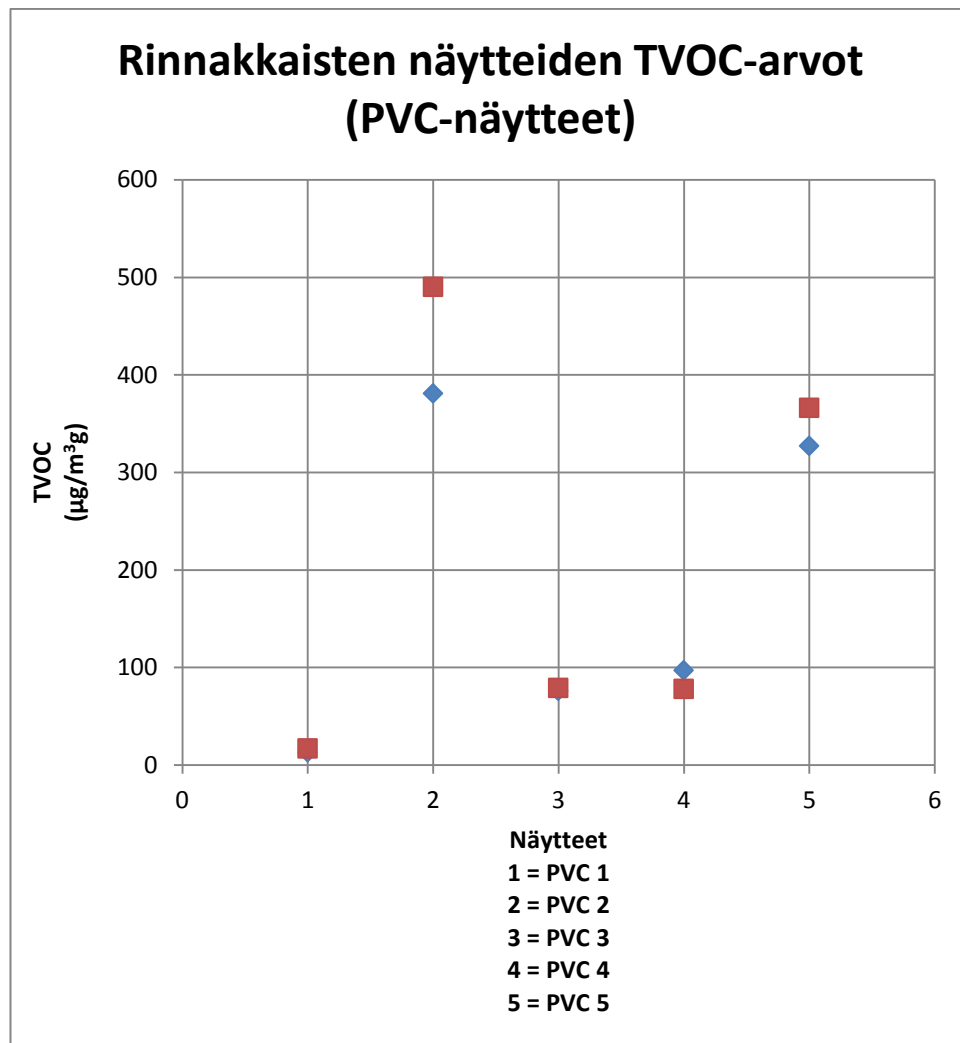


Yhdisteiden osuus kokonaisemissiosta (linoleum 2 + liima 2 + laasti 2)

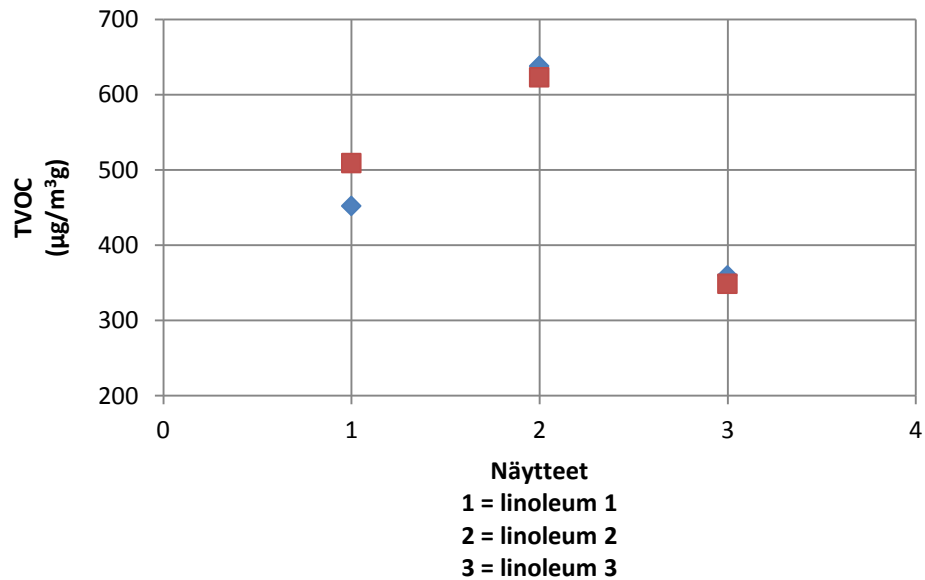


Liite 2. Rinnakkaisten näytteiden TVOC-arvot

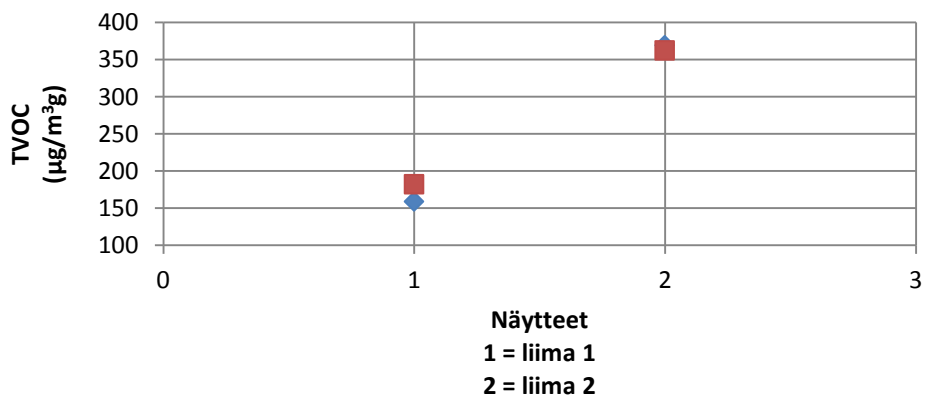
1(6)



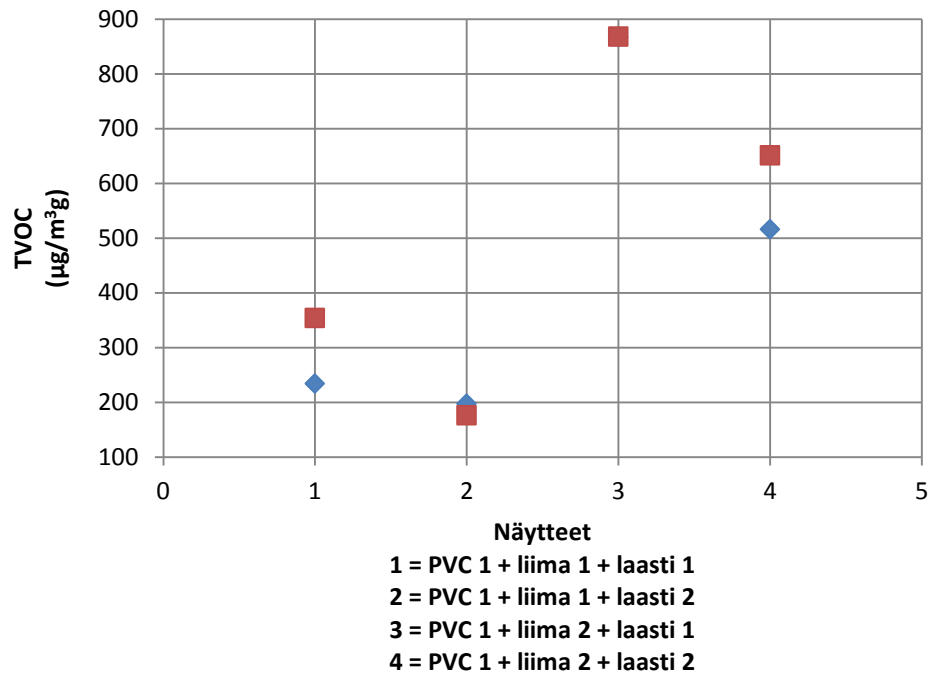
Rinnakkaisten näytteiden TVOC-arvot (linoleum-näytteet)



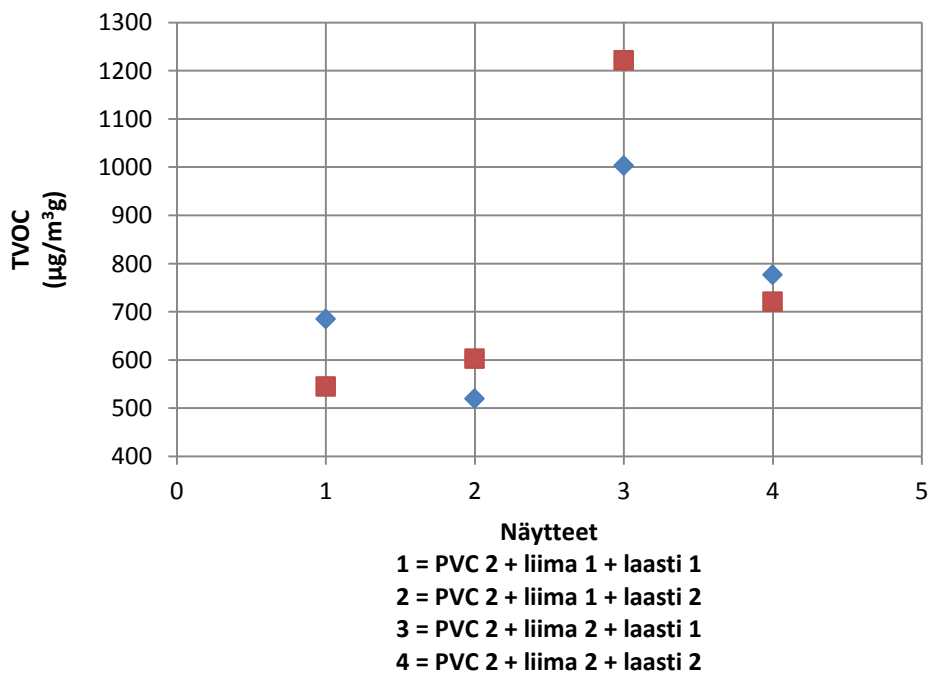
Rinnakkaisten näytteiden TVOC-arvot (liimat)



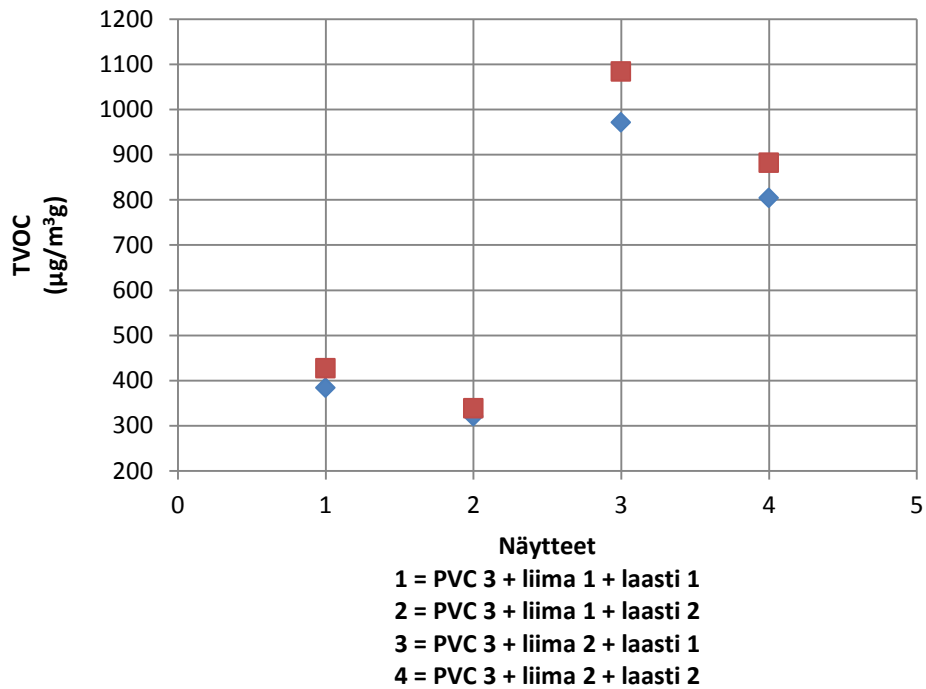
Rinnakkaisten yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot (PVC 1)



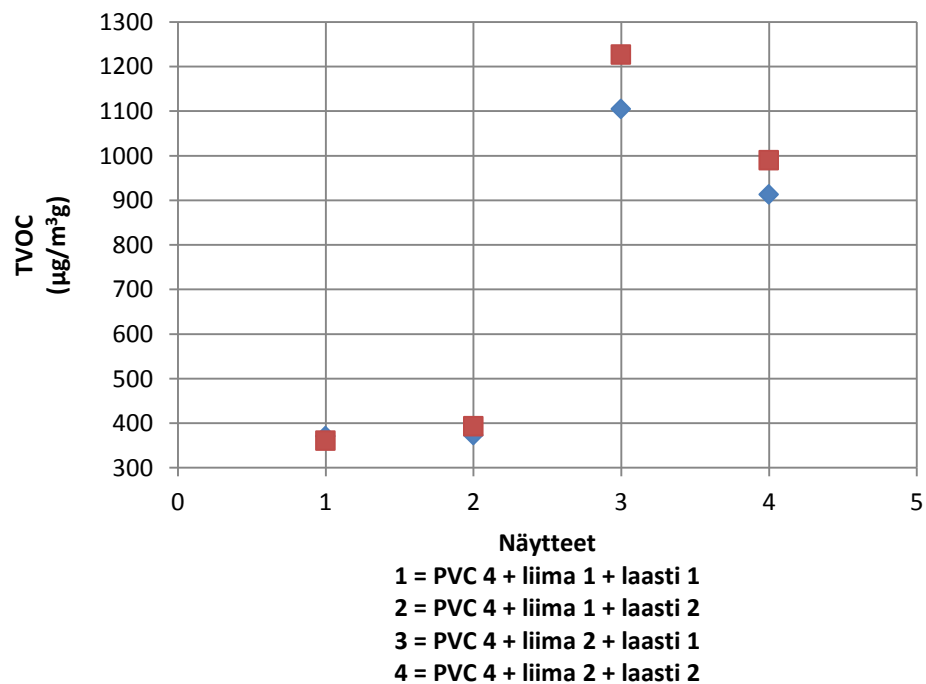
Rinnakkaisten yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot (PVC 2)



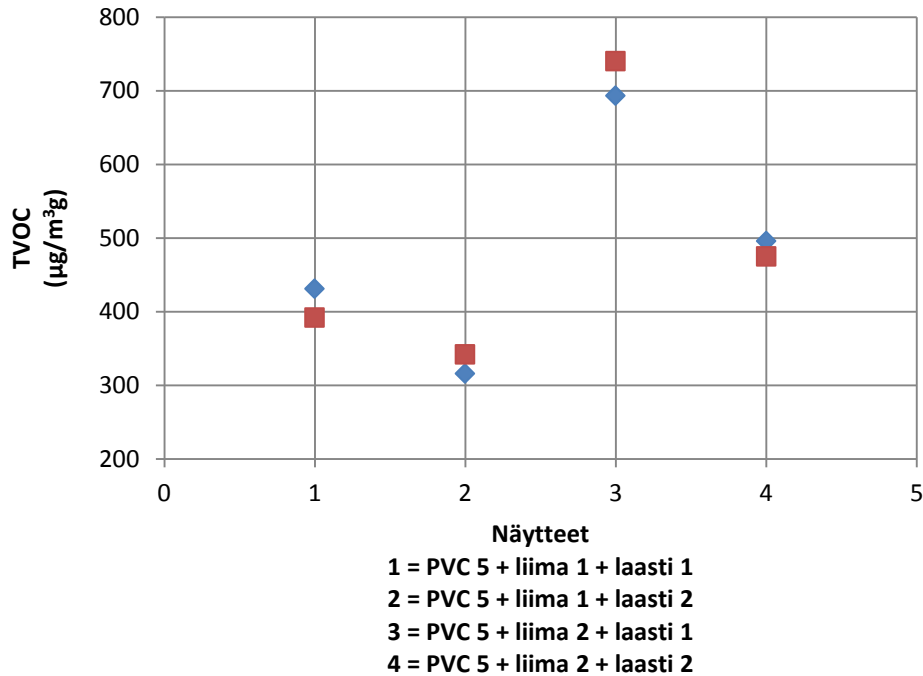
Rinnakkaisten yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot (PVC 3)



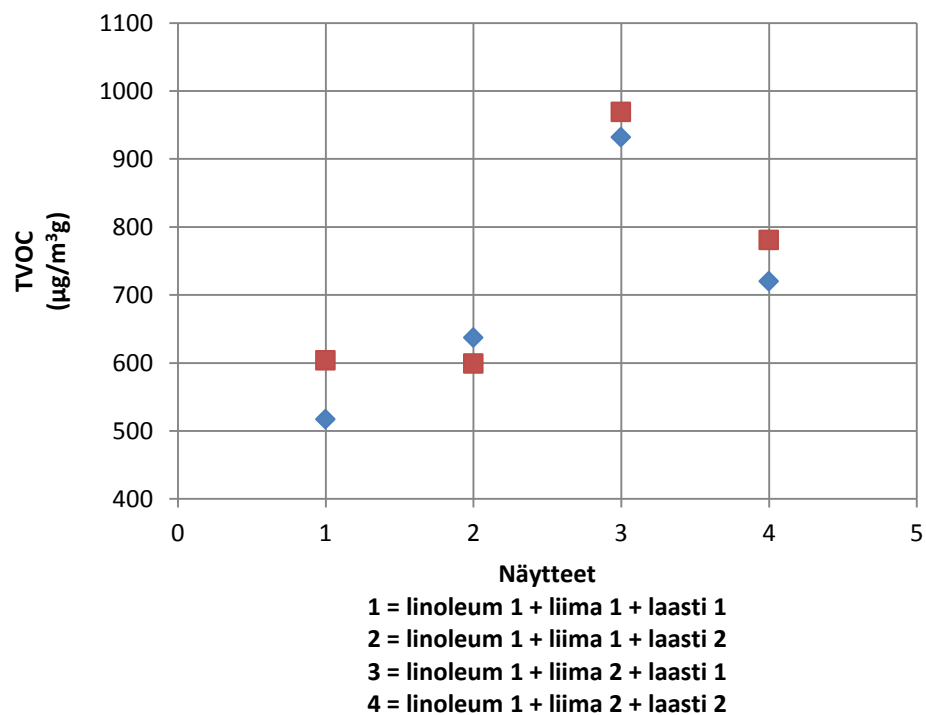
Rinnakkaisten yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot (PVC 4)

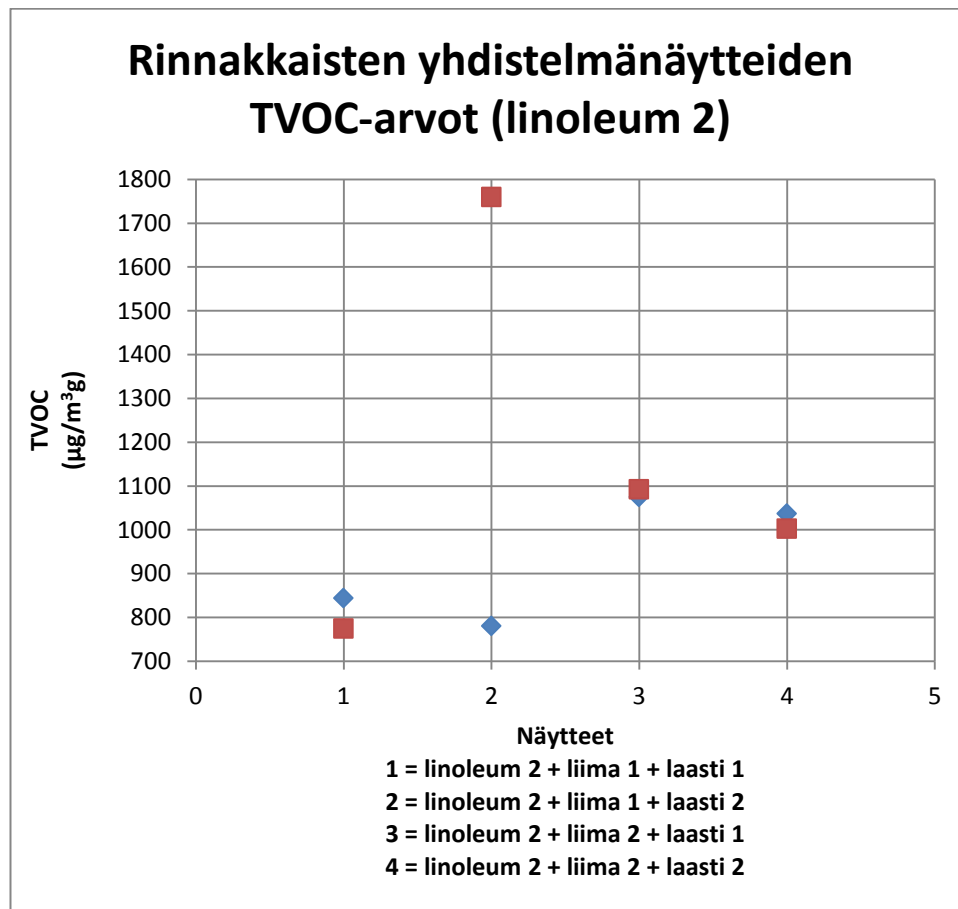


Rinnakkaisten yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot (PVC 5)



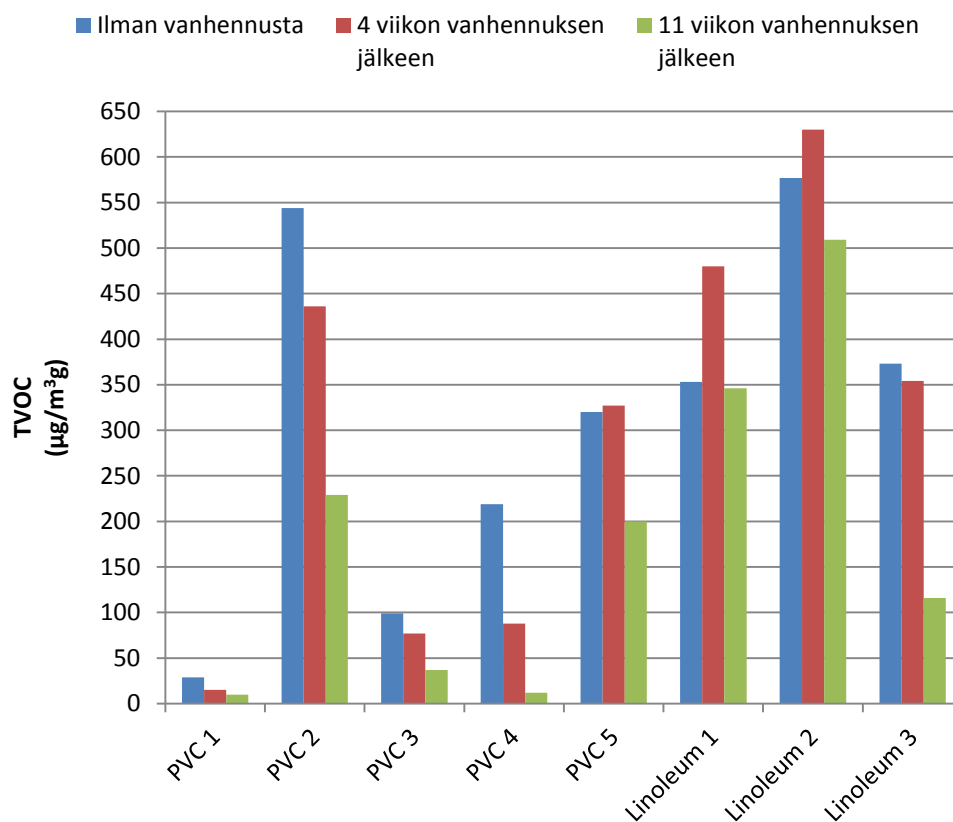
Rinnakkaisten yhdistelmänäytteiden TVOC-arvot (linoleum 1)





Liite 3. TVOC-pitoisuuksien aikakäyttäytyminen

Yksittäisten mattonäytteiden TVOC-pitoisuuden kehitys on nähtävissä alla olevassa kuvaajassa. Pitoisuudet on mitattu ilman vanhennusta, neljän viikon vanhennuksen jälkeen sekä yhdentoista viikon vanhennuksen jälkeen. Ilman vanhennusta ja yhdentoista viikon vanhennuksen jälkeen mitatut pitoisuudet on määritetty Turussa opinnäytetyön tutkimusten lisäksi, neljän viikon vanhennuksen jälkeen mitatut pitoisuudet on analysoitu tämän opinnäytetyön kokeellisen osan puitteissa.



KUVIO 1. Yksittäisten mattonäytteiden TVOC-pitoisuuden aikakäyttäytyminen (Backlund 2012).