

Kloorianisoliien määrittäminen sisäilmasta

Jani Mäkelä, Tiina Kanninen ja Marja Hänninen
Sisäilmastoseminaari 2019



Kloorianisolit

- // mikrobien tuottamia VOC yhdisteitä kloorifenolipohjaisista puunsuoja-aineista, joita on ennen käytetty estämään puun lahoamista, sinistymistä ja homeen muodostumista
 - // kloorifenoleja käytetty Suomessa pääosin vuosina 1930-80 (kauppanimi KY-5) Erilaisia käyttötapoja ovat olleet mm. painekyllästys ja maalaus.
 - // mm. kattotuoleissa, runkorakenteissa ja ikkunakarmeissa painekyllästyksellä ja maalauksella
- // muodostumisen edellytykset ovat kosteus, mikrobit ja kloorifenolit
- // löytyminen ei välttämättä indikoi vakavia kosteus- tai homeongelmia rakennuksessa
- // useimpien kloorianisoliin hajukynnys on hyvin matala



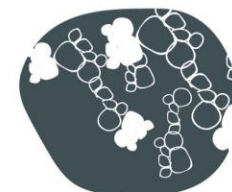
Tutkimuksen tarkoitus

- // kloorianisoleista ei arvella nykytiedon mukaan olevan toksikologista varaa mitatuilla pitoisuuksilla
- // kuitenkin paha, tunkkainen haju, joka usein tulkitaan homeen hajuksi, aiheuttaa huolta tilan käyttäjissä
- // Tutkimuksen tavoitteena oli kehittää näytteenotto- ja analysointimenetelmä, jolla olisi mahdollista todentaa kloorianisoliin esiintyminen sisäilmassa
- // määrittämissä rajojen tuli olla alle ilmoitettujen hajukynnysarvojen.



Käytetyt kloorianisolikongeneerit

| | CAS # | molekyylipaino |
|-----------------------------------|-------------|----------------|
| 2,6-dikloorianisoli | 1984-65-2 | 177,03 |
| 2,3-dikloorianisoli | 1984-59-4 | 177,03 |
| 2,4,6-trikloorianisoli | 87-40-1 | 211,49 |
| 2,3,6-trikloorianisoli | 50375-10-5 | 211,49 |
| 2,4,5-trikloorianisoli | 6130-75-2 | 211,49 |
| 2,3,4-trikloorianisoli | 54135-80-7 | 211,49 |
| 2,3,5,6-tetrakloorianisoli | 6936-40-9 | 245,92 |
| 2,3,4,6-tetrakloorianisoli | 938-22-7 | 245,92 |
| 2,3,4,5-tetrakloorianisoli | 938-86-3 | 245,92 |
| pentakloorianisoli | 1825-21-4 | 280,36 |
| 2,4,6-trikloorianisoli D5 | 352439-08-8 | 216,45 |



Aineisto ja menetelmät

- // kirjallisuuden perusteella päätettiin testata kahta eri lähestymistapaa näytteenottoon
 1. näytteenotto XAD[®]-adsorbenttiin, uutto dikloorimetaanilla ja analysointi GC-MS:llä.
 2. näytteenotto TENAX TA[®]-adsorbenttiin ja näytteen analysointi suoraan adsorbentista TDU-GC-MS-menetelmällä.
- // Laskettiin määrittämissuhteet oletettua näytetilavuutta kohden standarditasoista asettamalla määrittämissuhteen S/N suhteeksi 6



Menetelmien määrittämissrajat

| | määrittämissraja $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | |
|-----------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------|
| | XAD [®] -menetelmä | TENAX-TA [®] -menetelmä | Hajukynnys |
| | 500 litran näyte | 12 litran näyte | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| 2,6-dikloorianisoli | <0,007 | <0,002 | 0,60 |
| 2,3-dikloorianisoli | <0,003 | <0,002 | 17 |
| 2,4,6-trikloorianisoli | <0,007 | <0,003 | 0,005 |
| 2,3,6-trikloorianisoli | <0,01 | <0,005 | 0,03 |
| 2,4,5-trikloorianisoli | <0,006 | <0,003 | 5,1 |
| 2,3,4-trikloorianisoli | <0,006 | <0,003 | 30 |
| 2,3,5,6-tetrakloorianisoli | <0,003 | <0,001 | 3,9 |
| 2,3,4,6-tetrakloorianisoli | <0,003 | <0,002 | 0,01 |
| 2,3,4,5-tetrakloorianisoli | <0,005 | <0,001 | 5,7 |
| pentakloorianisoli | <0,002 | <0,001 | 2,2 |



Menetelmän kehitys (TENAX-TA[®]-menetelmä)

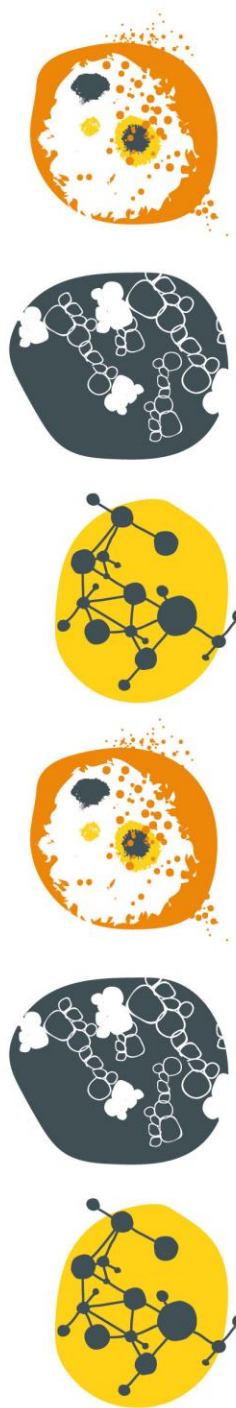
- // Kaikkien kongeneerien vasteiden havaittiin olevan lineaarisia pitoisuusalueella 0,1-0,4 ng/putki.
($R^2 > 0,995$)
- // Koska pitoisuudet todellisissa näytteissä pieniä, tämän todettiin riittävän.
- // Analysointi SIM-moodissa spesifisillä ioneilla => selektiivisyys riittää.
- // TENAX-TA[®] adsorbentin kapasiteetti riittää suurimman standardin pitoisuustasolla.



Menetelmän kehitys (TENAX-TA[®]-menetelmä)

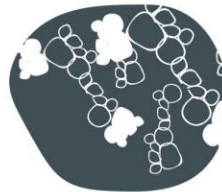
// Näytteenoton toistettavuus määritettiin kuudella rinnakkaisella näytteellä todellisesta kohteesta.

| Tulos, µg/m ³ | näyte 1 | näyte 2 | näyte 3 | näyte 4 | näyte 5 | näyte 6 | RSD |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| 2,4,6-trikloorianisoli | 0,0032 | 0,0040 | 0,0032 | 0,0036 | 0,0031 | 0,0032 | 9,7 |
| 2,3,4,5-tetrakloorianisoli | 0,0074 | 0,0072 | 0,0073 | 0,0078 | 0,0075 | 0,0078 | 2,9 |
| näytetilavuus (litraa) | 12,2 | 12,0 | 12,0 | 11,4 | 12,0 | 11,4 | |



Todellisista kohteista otettujen näytteiden tulokset

| Tulos, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| kohde nro. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 2,6-di | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| 2,3-di | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| 2,4,6-tri | <0,003 | <0,003 | <0,003 | 0,004 | <0,003 | <0,003 | <0,003 |
| 2,3,6-tri | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| 2,4,5-tri | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 |
| 2,3,4-tri | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 |
| 2,3,5,6-tetra | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| 2,3,4,6-tetra | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| 2,3,4,5-tetra | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,008 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| penta | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| näytetilavuus (L) | 11 | 12 | 11 | 11 | 12 | 12 | 12 |



Johtopäätökset

- // Tässä tutkimuksessa kehitettiin näytteenotto- ja analysointimenetelmä tietyille kloorianisolikongeneereille
- // Menetelmän näytteenotto on hyvin yksinkertainen ja verrattavissa esim. VOC-näytteenottoon
- // Menetelmän määrittämissä rajat ovat useita kertaluokkia pienemmät kuin useimpien kloorianisoliin hajukynnykset ja myös pienimmän hajukynnyksen omaavalla 2,4,6-trikloorianisolilla päästiin määrittämissä rajassa alle sen hajukynnyksen.
- // Todellisten kohteiden analyysitulosten perusteella voidaan erottaa kohde, jossa on kloorianisoliin aiheuttama hajuhaitta.
- // Menetelmä tarjoaa näin rakennusten tutkijoille työkalun todentaa/poissulkea ns. mummonmökkin tai vanhan talon hajun aiheuttaja



KIITOS!

