



**HYDROKSYYLIRADIKAALIEN ($\cdot\text{OH}$) HYÖDYNTÄMINEN SISÄTILOISSA
MIKROBIEN DEKONTAMINAATIOSSA**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2022

Iida-Maija Sihvo

Tarkastaja: Yliopisto-opettaja Katja Kuukka

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikka

Iida-Maija Sihvo

Hydroksyyliiradikaalien ($\cdot\text{OH}$) hyödyntäminen sisätiloissa mikrobien dekontaminaatiossa

Kemiantekniikan kandidaatintyö

38 sivua, 4 kuvaa ja 7 taulukkoa

Tarkastaja: Yliopisto-opettaja Katja Kuukka

Avainsanat: hydroksyyliiradikaalit, puhdistuslaitteisto, ilmanpuhdistus

Kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää, miten vedystä ja hapesta koostuvien, ilmakehääkin puhdistavien hydroksyyliiradikaalien avulla voidaan puhdistaa sisätilojen ilmaa ja pintoja erilaisista ei-toivotuista mikrobeista ja orgaanisista yhdisteistä. Työssä tarkasteltiin sisätilojen merkittävimpiä epäpuhtauksia sekä yleisesti hydroksyyliiradikaalien toimintaa mikrobien dekontaminaatiossa ja niiden turvallisuutta sisätiloissa käytettynä. Työssä tutkittiin myös useita erilaisia menetelmiä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseksi sekä pohdittiin menetelmien toimivuutta sisätilojen puhdistuslaitteistoissa. Lisäksi työssä tarkasteltiin erilaisia kaupallisia hydroksyyliiradikaaleja hyödyntäviä puhdistuslaitteistoja sekä niiden käytöstä tehtyjen tutkimusten tuloksia.

Työ toteutettiin kirjallisuuskatsauksena. Tutkimusten perusteella tehokkaimpia menetelmiä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen puhdistuslaitteita varten ovat fotokatalyyysi, erilaiset sähkökemialliset menetelmät sekä erilaisten terpeenien ja otsonin väliset reaktiot. Menetelmiä hyödyntävistä laitteista on tehty tutkimuksia niiden toimivuuden selvittämiseksi, ja ainakin yksittäisten tutkimusten tulosten perusteella menetelmät ovat tehokkaita hajottamaan erilaisia patogeenejä.

Tulosten perusteella tutkimusta voitaisiin kuitenkin jatkaa vielä erityisesti eri materiaalien fotokatalyyysin sekä kemikaaleista vapaiden sähkökemiallisten menetelmien osalta. Fotokatalyyysin tutkimuskohteita olisivat erilaiset fotokatalyyttimateriaalien modifioinnit tähdäten mahdollisimman tehokkaaseen ja käytännölliseen materiaaliin sekä mahdollisimman pieniin sivutuotepitoisuuksiin. Sähkökemiallisia menetelmiä taas tulisi kehittää mahdollisimman vähän energiaa kuluttaviksi.

LYHENNE- JA YKSIKKÖLUETTELO

Lyhenteet

AO	Anodic oxidation, anodinen hapetus
AOP	Advanced oxidation process, tehostettu hapetusprosessi
Cb	Conduction band, johtavuusvyö
CFU	Colony-forming unit, pesäkkeen muodostavat yksiköt
FDA	Food and Drug Administration
hv	Ultravioletti säteily
OP	Ortoftaalipolyesteri
PAQ	Perceived air quality, havaittu ilmanlaatu
PEC	Photoelectrocatalysis, fotoelektrokatalyysi
PL	Puhdistuslaitteisto
PVC	Polyvinyylikloridi
RNA	Ribonucleic acid, ribonukleiinihappo
ROS	Reactive oxygen species, reaktiiviset happilajit
THL	Terveyden ja hyvinvoinnin laitos
TVC	Total viable count, kokonaispesäkeluku
UV	Ultravioletti
Vb	Valence band, valenssivyö
VOC	Volatile organic compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet
WHO	World Health Organization

Yksiköt

eV	Elektronivoltti
ppb	Parts per billion, miljardisosa
ppm	Parts per million, miljoonasosa

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Lyhenne- ja yksikköluettelo

1	Johdanto.....	6
2	Sisätilojen ilman ja pintojen saastuttajat	8
2.1	Patogeenit.....	8
2.2	Kaasumaiset yhdisteet.....	9
3	Hydroksyyli-radikaalit ($\cdot\text{OH}$).....	11
3.1	Hydroksyyli-radikaalit ja niiden toimintaperiaate mikrobien dekontaminaatiossa	11
3.2	Käytön turvallisuus	13
4	Erilaiset hydroksyyli-radikaalien tuotantomenetelmät	14
4.1	Fentonin reagenssi.....	14
4.1.1	Haber-Weiss-reaktio	15
4.1.2	Haber-Weiss-reaktioketjun toimivuus $\cdot\text{OH}$ tuotantomenetelmänä.....	16
4.2	Otsonin fotolyysi.....	16
4.3	Muita otsonireaktioita	18
4.4	Fotokatalyyysi	19
4.4.1	Titaanidioksidin fotokatalyyysi	21
4.4.2	Vismuttipohjaisten yhdisteiden ja volframitrioksidin fotokatalyyysi.....	22
4.5	Sähkökemialliset menetelmät.....	23
5	Hydroksyyli-radikaaleja hyödyntävät puhdistuslaitteistot.....	25
5.1	Wellis Air WADU-02®	25
5.2	Inov8	26
5.3	Titaanidioksidin fotokatalyyysiä hyödyntävä laitteisto	28
5.4	Molekule® Air Mini	29
6	Johtopäätökset	31
	Lähteet	33

1 Johdanto

Ilmanlaadusta ja saastumisesta muodostui ongelma erityisesti kaupungeissa sen jälkeen, kun yhteiskunta alkoi teollistua. Hyvä ilmanlaatu on tärkeää ulkona, mutta myös sisätiloissa, jossa vietämme suurimman osan päivistämme esimerkiksi opiskellen, töitä tehden ja nukkuen. Sisäilman laadusta ja lämpöviihtyvyydestä on tullut rakennustekninen ongelma esimerkiksi Aasian suurissa kaupungeissa, joissa asuintalot ovat korkeita ja rakennettu lähekkäin (Niu, 2004). Lämpöviihtyvyydellä tarkoitetaan esimerkiksi sisätilojen lämpötilan ja ilmankosteuden pysymistä siedettävissä olosuhteissa (Yu B.F. et al., 2009).

Kodin viihtyvyys ja hyvä ilmanlaatu ovat nousseet uudenlaiseen keskiöön koronapandemian myötä, kun kotonaolo on lisääntynyt muun muassa etätöiden takia. Pandemia-aikana myös pintojen ja käsien hygieniaan on alettu kiinnittää erityistä huomiota. Ilman ja pintojen hygienia- ja terveysnäkökulma on kodin lisäksi erityisen tärkeää esimerkiksi sairaaloissa, joissa halutaan välttää virusten ja bakteerien tarttuminen sairaalan työntekijöihin, potilaisiin ja vierailijoihin.

Erilaisten ilmastointilaitteiden on todettu parantavan kiinteistöjen lämpöviihtyvyyttä (Niu, 2004), mutta perinteiset ilmastointilaitteet eivät vaikuta sisäilman laatuun tai erilaisten pintojen hygieniaan. Yksi vaihtoehto sisätilojen ilman ja pintojen puhdistamiseen on vedystä ja hapestä muodostuvien, ilmakehän ”puhdistusaineiksikin” kutsuttujen (Martínez Vimbert et al., 2020) hydroksyyliiradikaalien ($\cdot\text{OH}$) käyttö. Hydroksyyliiradikaaleja esiintyy luonnossa esimerkiksi ilmakehässä ja vesistöissä (Gligorovski et al., 2015), ja ne pystyvät hajottamaan patogeenisiä mikrobeja sekä erilaisia ilmassa olevia orgaanisia yhdisteitä (Martínez Vimbert et al., 2020). Monet sairautta aiheuttavat mikrobit leviävät ihmisten mukana, ja hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävälle ilman- ja pintojenpuhdistuslaitteistolle olisikin erityisesti käyttöä julkisissa tiloissa, joissa käy päivittäin paljon ihmisiä. Laitteistoille voisi olla myös käyttöä kotitalouksissa erityisesti, jos asunnossa on ilmennyt sisäilmaongelmia tai jos asunto sijaitsee hyvin saastuneella alueella.

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan sitä, miten sisätilojen ilmaa ja pintoja pystytään puhdistamaan hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävien ilman- ja pintojenpuhdistuslaitteiden avulla. Työssä tarkastellaan sisätilojen yleisimpiä patogeenejä ja ilmansaasteita, sekä tutkitaan yleisesti hydroksyyliiradikaalien toimintaa erilaisten mikrobien dekontaminaatiossa. Lisäksi tutkitaan erilaisia menetelmiä hydroksyyliiradikaalien tuottamiselle ja pohditaan niiden käytettävyyttä puhdistuslaitteistoissa. Kandidaatintyössä tarkastellaan myös erilaisia markkinoilla olevia hydroksyyliiradikaaleja hyödyntäviä laitteistoja sekä arvioidaan niiden käytöstä tehtyjen tutkimusten tuloksia.

2 Sisätilojen ilman ja pintojen saastuttajat

Koronapandemian seurauksena ihmiset ovat alkaneet kiinnittää enemmän huomiota vähintään omien käsiensä hygieniatasoon. Jokaisen kaupan ulko-ovella on käsien desinfiointipiste, ja kotiin tullessa käsienpesu on monella ensimmäinen asia mielessä. Moni käyttää myös kasvomaskia suojatakseen itseään ja muita ilman välityksellä leviäviltä bakteereilta ja viruksilta. Omasta hygieniastasosta huolehtimisen lisäksi erilaisten sisätilojen ilman ja pintojen hygieniasta on alettu huolehtimaan enemmän kuin ennen pandemia-aikaa. Koronaviruksen lisäksi sisätilojen saastuttajia ovat muut patogeenit sekä erilaiset kaasumaiset yhdisteet. Erilaisia epäpuhtauksia voi aiheutua esimerkiksi liikenteestä tai rakennusmateriaaleista, mutta myös ihmisen toiminnasta, kuten kotitalouskemikaalien käytöstä tai kynttilöiden polttamisesta (THL, 2021a).

Tässä kappaleessa käsitellään yleisimpiä sisäilman ja sisätilojen pintojen epäpuhtauksia ja niiden lähteitä. Kappaleessa käsitellään erityisesti erilaisia patogeeneja sekä sisätilojen ilmanlaatua heikentäviä kaasumaisia yhdisteitä.

2.1 Patogeenit

2020-luvulla luultavasti eniten ihmisiä kiinnostavaksi ja koskettavaksi patogeeniksi on muodostunut SARS-CoV-2, joka voi tarttua sekä ilman että pintojen välityksellä. Virus ei kuitenkaan elä pinnoilla kauaa, joten merkittävämpi tarttumisväylä on ilmateitse erityisesti huonosti ilmastoiduissa tiloissa (THL, 2021b).

Yleisimpiä sisätilojen taudinaiheuttajia ovatkin erilaiset virukset, bakteerit ja sienet (Ahmadi et al., 2021). Taulukossa 1 on esitetty sisätiloista yleisimmin löytyviä bakteereita, viruksia ja sienieliöitä sekä niiden lähteitä. Lisäksi taulukossa on tarkasteltu siinä esitettyjen patogeenien mahdollisia terveysvaikutuksia.

Taulukko 1: Sisätilojen merkittävimpiä patogeenejä, sekä niiden lähteitä ja mahdollisia terveysvaikutuksia (Muokaten (Kumar et al., 2021))

Organismi	Lähteet	Terveysvaikutukset
Bakteerit		
Mycobacterium tuberculosis	Ihminen	Tuberkuloosi
Legionella spp.	Lämpimät vedet	Keuhkokuume
Yersinia pestis	Kirput	Rutto
Bacillus anthracis	Eläinten kanssa työskentelevät ihmiset	Pernarutto
Virukset		
Influenssavirus	Ihminen	Hengitystieinfektio
Isorokkovirus	Ihminen	Vesirokko
Koronavirus (SARS-CoV-2)	Ihminen	Koronavirustauti
Sienet		
Alternaria spp.	Ulkoilma, kosteat pinnat	Astma, nuha
Histoplasma spp.	Linnun uloste	Histoplasmoosi
Nuijahomeet (alfatoksiini)	Kosteet pinnat	Syöpä
Pensselihome	Hometalot	Talaromykoosi

Taulukosta 1 huomataan, että usean bakteerin ja viruksen lähteenä on mainittu ihminen. Kodeista ja muista sisätiloista löytyvät patogeenit ovat siis pitkälti niitä, joita ihminen kuljettaa mukanaan. Osa viruksista ja bakteereista tarttuu kuitenkin esimerkiksi eläinten välityksellä, mutta voidaan todeta yleisimpien tautien kuten esimerkiksi hengitystieinfektion tai vesirokon tarttuvan suoraan ilman välityksellä tai kontaminoituneiden pintojen kautta. Erilaiset sienet taas viihtyvät paremmin kosteilla pinnoilla ja ovat yleisempiä tiloissa, joissa on mahdollisia kosteusvaurioita (THL, 2021c).

2.2 Kaasumaiset yhdisteet

Yleisimpiä sisätiloista löytyviä ilmansaasteita ovat haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC), pienhiukkaset, hiilimonoksidi (CO) ja typen oksidit (NO_x). Sisätilan saastuttajista merkittävimpiä ovat VOC-yhdisteet, joista vaarallisimpiin kuuluu esimerkiksi formaldehydi (CH₂O). (Huang et al., 2016.) Taulukossa 2 on esitetty esimerkkejä sisätilojen VOC-yhdisteistä sekä yleisimpiä lähteitä, joista niitä voi syntyä.

Taulukko 2: Sisätilojen VOC-yhdisteitä ja niiden lähteitä (Muokaten (Huang et al., 2016))

VOC	Mahdolliset lähteet
Formaldehydi	Tuholaismyrkyt, lattiamateriaalit, eristemateriaalit, puupohjaiset materiaalit, päällysteet ja maalit
Tolueeni	Tuholaismyrkyt, lattiamateriaalit, eristemateriaalit, puupohjaiset materiaalit, maalit, sidosaineet, bensiini, tulisijat
Asetaldehydi	Puupohjaiset materiaalit, lattiamateriaalit, LVI-systeemit
P-diklooribentseeni	Kattomateriaalit, puupohjaiset materiaalit, tuholaismyrkyt
Etyylibentseeni	Huonekalut, maalit, sidosaineet, bensiini, tulisijat
Dikloorimetaani	Lattiamateriaalit, huonekalut, LVI-systeemit, päällysteet ja maalit
Vinyylikloridi	Lattiamateriaalit, päällysteet ja maalit
Hiilitetrakloridi	Päällysteet ja maalit, teolliset puhdistusaineet
Kloroformi	Tuholaismyrkyt, liimat
Naftaleeni	Eristemateriaalit, seinämaalit
Muut (esimerkiksi esterit ja ketonit)	Muovit, hajuvedet, maalit

Taulukosta 2 huomataan, että formaldehydiä syntyy esimerkiksi lattia- ja eristemateriaaleista sekä maaleista. Taulukosta huomataan myös, että hyönteismyrkkyjen käytöstä voi muodostua formaldehydin lisäksi myös tolueenia ja kloroformia, jotka ovat ihmiselle haitallisia. Muita haihtuvien orgaanisten yhdisteiden lähteitä ovat esimerkiksi puupohjaiset materiaalit, bensiini ja liimat. Erilaisia aromaattisia hiilivetyjä kuten bentseeniä tai tolueenia saattaa myös kulkeutua sisätiloihin ulkoilmasta. Myös esimerkiksi tupakoinnista syntyy aromaattisia yhdisteitä sekä erilaisia aldehydejä. (Juntunen et al., 2021.)

Sisätilojen ilmansaasteilla on lukuisia negatiivisia terveysvaikutuksia. Esimerkiksi VOC-yhdisteet imeytyvät helposti ihon ja limakalvojen läpi ja saattavat vahingoittaa ihmisen aineenvaihduntaa ja elimiä. Lisäksi formaldehydillä on karsinogeenisiä ominaisuuksia ja muita haitallisia terveysvaikutuksia. (Huang et al., 2016.) Juntunen et al. (2021) tekemän tutkimuksen mukaan VOC-yhdisteet eivät kuitenkaan usein aiheuta terveysongelmia Suomessa.

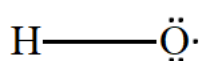
3 Hydroksyyiliradikaalit ($\cdot\text{OH}$)

Yksi vaihtoehto sisätilojen ilman ja pintojen puhdistamiseen on ilmakehästäkin löytyvien hydroksyyiliradikaalien hyödyntäminen. Hydroksyyiliradikaaleja on viime vuosina käytetty esimerkiksi orgaanisten myrkkujen saastuttamien vesien puhdistamiseen (Oturán M.A. et al., 2001), mutta niiden uudempi käyttökohde ovat kuitenkin erilaiset sisätilojen ilman- ja pintojenpuhdistuslaitteet. Hydroksyyiliradikaaleja hyödyntävien puhdistuslaitteiden avulla voidaan hajottaa esimerkiksi erilaisia VOC-yhdisteitä, viruksia ja bakteereita (Martínez Vimbert et al., 2020). Hydroksyyiliradikaalien ja erilaisten orgaanisten aineiden reaktiota kutsutaan tehostetuksi hapetusprosessiksi (AOP) (Kubo and Kawase, 2018).

Tässä kappaleessa käsitellään yleisesti hydroksyyiliradikaaleja sekä niiden toimintaperiaatetta mikrobien dekontaminaatiossa. Lisäksi tarkastellaan hydroksyyiliradikaalien käytön turvallisuutta sisätiloissa.

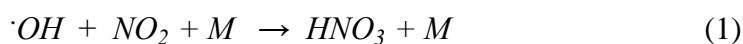
3.1 Hydroksyyiliradikaalit ja niiden toimintaperiaate mikrobien dekontaminaatiossa

Hydroksyyiliradikaalit ovat vedystä ja hapesta koostuvia, hyvin reaktiivisia happiradikaaleja. Muita tunnetuimpia reaktiivisia happilajeja (ROS) ovat superoksidi ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ja vetyperoksidi (H_2O_2) (Colivicchi, 2011). Hydroksyyiliradikaaleja voidaan löytää esimerkiksi luonnonvesistä ja ilmakehästä, ja ne reagoivat epäselektiivisesti niitä ympäröivien orgaanisten kemikaalien kanssa (Gligorovski et al., 2015). Kuvassa 1 on esitetty hydroksyyiliradikaalin molekyyilirakenne. Kuvassa nähdään radikaalin pariton ulkoelektroni, joka selittää hydroksyyiliradikaalin ja muiden reaktiivisten happiradikaalien reaktiivisuuden.

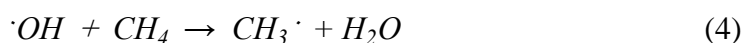


Kuva 1. Hydroksyyiliradikaalin rakennekaava, jossa on yksi vety- ja happiatomi (Muokaten (Mailloux, 2015))

Luonnossa hydroksyyliiradikaalit reagoivat esimerkiksi kasvihuonekaasujen kanssa. Hydroksyyliiradikaalit pystyvät puhdistamaan ilmaa esimerkiksi hiilidioksidista (CO_2), metaanista (CH_4) sekä typen eri oksideista (NO_x). (Martínez Vimbert et al., 2020.) Hydroksyyliiradikaalin elinikä alailmakehässä on sen korkean reaktiivisuuden takia vain sekunnin kymmenesosasta sekuntiin ja hyvin saastuneilla alueilla jopa vähemmän (Crosley et al., 2017). Yhtälössä 1 on esitetty hydroksyyliiradikaalin ja typpidioksidin välinen reaktio, jonka lopputuotteena saadaan typpihappoa (Gligorovski et al., 2015). M tarkoittaa reaktiossa reagoimatonta ainetta tai yhdistettä.



Yhtälössä 1 esitetty hydroksyyliiradikaalin ja typpidioksidin reaktio on tyypillinen hyvin saastuneilla alueilla. Saastumattomilla alueilla, joissa typpioksidien konsentraatiot ilmassa ovat alle 10 ppb hydroksyyliiradikaalit kuitenkin reagoivat pääasiassa hiilimonoksidin kanssa yhtälöiden 2–3 tapaan muodostaen hydroperoksyyliiradikaalin ($\text{HO}_2\cdot$), ja metaanin kanssa yhtälöiden 4–5 tapaan muodostaen dihydroksimetyyliiradikaalin ($\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$). (Gligorovski et al., 2015.)



Hydroksyyliiradikaalien toiminta erilaisten mikrobien ja muiden orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa perustuu siihen, että ne yrittävät muodostaa vesimolekyylejä viemällä muiden molekyylien vetyatomeja (Gligorovski et al., 2015). Käytännössä esimerkiksi bakteerin hajoaminen tapahtuu niin, että hydroksyyliiradikaali hapettaa sen ja hajottaa sen hiilidioksidiksi ja vedeksi (Kim & Vogelpohl, 1998).

3.2 Käytön turvallisuus

Hydroksyyliiradikaalien käytön voidaan olettaa olevan itsessään turvallista, sillä niitä on luonnostaan ilmakehässä. Ihminen siis altistuu hydroksyyliiradikaaleille joka kerta mennessään ulos. Hydroksyyliiradikaalien käytöstä puhdistuslaitteissa on kuitenkin tehty esimerkiksi rottakokeita. Comparative Biosciencen (2012) tekemässä tutkimuksessa rottia altistettiin eräälle hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävälle puhdistuslaitteistolle 13 viikon ajan. Tutkimuksessa vertailtiin 20 normaalissa huoneessa elänyttä rottaa sellaiseen 40 rottaan, jotka olivat eläneet huoneessa, jossa oli hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävä puhdistuslaite. Tutkimuksen tuloksena ei havaittu muutoksia rottien välillä. Neljällä rotalla todettiin erityyppisiä syöpiä, joiden kuitenkin todettiin johtuvan jostain muusta kuin hydroksyyliiradikaaleille altistamisesta, sillä niitä ilmeni myös joukossa, jossa ei oltu käytetty puhdistuslaitteistoa. Lisäksi hydroksyyliiradikaaleja hyödyntäviä laitteistoja on testattu muun muassa sairaaloissa, joten on todennäköistä, että laitteistoja markkinoivat yritykset ovat tehneet turvallisuusselvityksiä ennen laitteiden käyttöä.

Hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävien laitteistojen käytössä on kuitenkin huomioitava se, etteivät niissä käytetyt tuotantomenetelmät aiheuta ihmiselle tai ympäristölle vaaraa. On otettava huomioon esimerkiksi se, että mahdollisimman paljon reaktion lähtöaineista reagoi hydroksyyliiradikaaleiksi, jotta ylimääräisiä lähtöaineita ei joudu sisäilmaan. Lisäksi vaaraa saattaa aiheutua mahdollisista sivureaktioista ja -tuotteista sekä epätoivotuista lopputuotteista, kuten esimerkiksi otsonista.

Pitkäaikainen korkeille otsonipitoisuuksille altistuminen voi aiheuttaa esimerkiksi astmaa ja valtimotauti ateroskleroosia (Künzli et al. 2005). Maailman terveysjärjestön (WHO) (2005) julkaiseman tutkimuksen mukaan turvallinen päivittäinen maksimiarvo sisätilojen otsonipitoisuudelle on $0,1 \text{ mg/m}^3$. Luku on ilmoitettu 8 tunnin keskiarvona. Myöskään Yhdysvaltain elintarvike- ja lääkeviraston (FDA) (2022) rajoitusten mukaan sisätilan lääkinnällisten laitteiden otsonipäästöt eivät saa ylittää $0,1 \text{ mg/m}^3$.

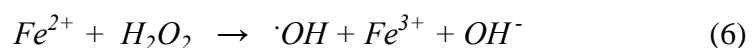
4 Erilaiset hydroksyyli-radikaalien tuotantomenetelmät

Hydroksyyli-radikaalit ovat toimiva ratkaisu erilaisia sairauksia aiheuttavien mikrobin hajottamiseen ilmasta ja pinnoilta. Ongelmana hydroksyyli-radikaalien käytössä on kuitenkin se, miten niitä saadaan tuotettua paljon ja suurilla konsentraatioilla (Martínez Vimbert et al., 2020). On myös tärkeää, että hydroksyyli-radikaalien tuottamiseen käytetty menetelmä on ihmisille, eläimille ja ympäristölle turvallinen. THL:n mukaan (2021b) esimerkiksi koronavirusta voidaan yrittää tuhota erilaisien ilmanpuhdistimien avulla, mutta niiden käytössä tulee ottaa huomioon se, ettei reaktiotuotteena synny liikaa ihmiselle haitallisia sivutuotteita. Lisäksi olisi etu, jos menetelmä olisi mahdollisimman edullinen.

Tässä kappaleessa esitellään hydroksyyli-radikaalien eri tuotantomenetelmiä ja tarkastellaan sitä, kuinka paljon ja tehokkaasti hydroksyyli-radikaaleja pystytään eri menetelmillä tuottamaan. Lisäksi tutkitaan menetelmien turvallisuutta sekä pohditaan niihin liittyviä mahdollisia ongelmia.

4.1 Fentonin reagenssi

Hydroksyyli-radikaalit löydettiin alun perin vuonna 1934 Fentonin reagenssin avulla (Gligorovski et al., 2015). Reagenssissa vetyperoksidi (H_2O_2) ja jokin rautaionin (Fe^{2+}) sisältävä yhdiste reagoivat keskenään muodostaen hydroksyyli- ja muita happiradikaaleja (Oturán M.A. et al., 2001). Yhtälössä 6 on esitetty Fentonin reaktion reaktioyhtälö. Lopputuotteena reaktiossa syntyy hydroksyyli-radikaali, kolmiarvoinen rautaioni, sekä hydroksidi-ioni (Guo et al., 2021).



Yhtälössä 6 esitetty reaktio voidaan toteuttaa myös siten, että perinteisen Fentonin reaktion lisänä on UV-säteily (Wang et al., 2016). Reaktiota, jossa UV-säteily on mukana, kutsutaan UV-Fentonin tai foto-Fentonin reaktioksi. Rauta(III)-ionikompleksit pystyvät absorboimaan

UV-säteilyä, jolloin rauta(III)-ioni pelkistyy rauta(II)-ioniksi (Gligorovski et al., 2015). Tällöin kaksiarvoinen rautaioni voi edelleen reagoida UV-säteilyn kanssa, jolloin reaktioyhtälö on muotoa (Guo et al., 2021)

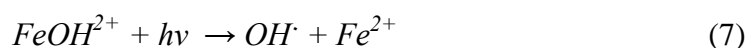
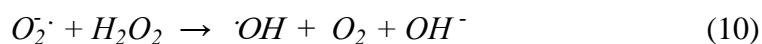
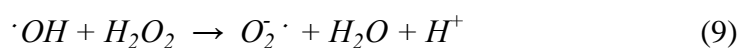
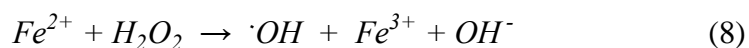


Foto-Fentonin reaktio on perinteistä Fentonin reaktiota nopeampi hydroksyyliiradikaalien tuotantomenetelmä, sillä kaksiarvoinen rautaioni voi reagoida edelleen hydroksyyliiradikaaleiksi joko yhtälön 6 tai 7 mukaisesti (Guimarães et al., 2019). Rauta(III)-ioni on reaktioyhtälössä 7 akvakompleksi $FeOH^{2+}$:na, sillä perinteisessä Fentonin reaktiossa saavutetaan paras hydroksyyliiradikaalien tuottoaste pH arvolla 3, jolloin rauta (III)-ionit ovat pääosin akvakompleksimuodossa (Gligorovski et al., 2015).

4.1.1 Haber-Weiss-reaktio

Fentonin reaktion yhteydessä puhutaan usein myös toisesta hydroksyyliiradikaaleja tuottavasta reaktiosta, jonka lähtöaineena on Fentonin reaktion tapaan vetyperoksidi. Haber-Weiss-reaktiossa vetyperoksidi reagoi superoksidin ($O_2\cdot^-$) kanssa muodostaen hydroksyyliiradikaaleja, happea ja hydroksidi-ioneja. Reaktion katalyyttinä käytetään usein rautaonia. (Kehrer, 2000.) Haber-Weiss-reaktio on osa samannimistä reaktioketjua, jonka aloittaa Fentonin reaktio. Reaktioketju on kokonaisuudessaan muotoa (Koppenol, 2001.)



4.1.2 Haber-Weiss-reaktioketjun toimivuus OH[·] tuotantomenetelmänä

Fentonin reagenssin etuja ovat (Brillas et al., 2009)

1. Yksinkertaisuus
2. Helposti käsiteltävät kemikaalit
3. Ei ylimääräistä energiantarvetta (kemiallinen Fentonin reaktio)

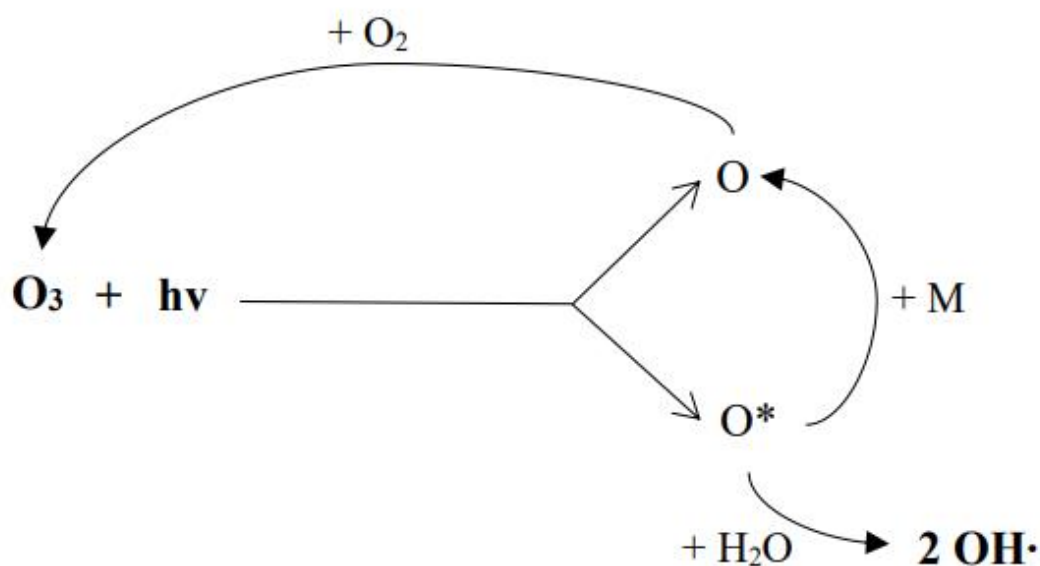
Vaikka Fentonin reagenssia on tutkittu todella kauan ja se on yksinkertainen menetelmä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen, sen hyödyntäminen sisätilojen puhdistuslaitteissa voi olla hankalaa. Tämä johtuu siitä, että Fentonin reagenssia on yleisesti hyödynnetty puhdistettavan liuoksen ollessa nestemäisessä olomuodossa (Handa et al., 2013), eikä sen käytöstä ole yhtä paljon tutkimusta kaasumaisessa olomuodossa. Handan et al. (2013) tekemän tutkimuksen mukaan UV-Fentonin reagenssilla pystyttiin kuitenkin hajottamaan VOC-yhdiste tolueenia kaasufaasissa olevasta näytteestä. Koe suoritettiin kuplakolonnireaktorissa, jossa tolueenin hajoaminen tapahtui kaasukuplien ja nesteen välisellä aineensiirrolla.

Fentonin reagenssi voisi siis olla toimiva ratkaisu myös kaasumuodossa olevien epäpuhtauksien hajottamiseen hydroksyyliiradikaaleilla, mutta kuplakolonnireaktorin mahduttaminen kotikäyttöiseen puhdistuslaitteeseen ei välttämättä onnistu. Reagenssin käytöstä sisätilojen puhdistuslaitteissa ei myöskään löydy tutkimustuloksia, joten voidaan päätellä menetelmän olevan sopivampi esimerkiksi jätevesien tai -kaasujen puhdistukseen. Myöskään Haber-Weiss-reaktiota ei todennäköisesti käytetä enää hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen ainakaan puhdistuslaitteita varten, sillä aiheesta ei löytynyt tuoreita tutkimustuloksia.

4.2 Otsonin fotolyysi

Hydroksyyliiradikaaleja syntyy luonnossa niin, että alailmakehän otsoni (O₃) virittyy auringon UV-säteilystä. UV-säteilystä virittyneet happiatomit reagoivat veden kanssa hajoten ja muodostaen hydroksyyliiradikaaleja. (Crosley et al., 2017.) Hajoaminen tapahtuu

useassa ketjureaktiossa, ja hydroksyyliiradikaaleja muodostuu reaktioiden aikana (Khuntia et al., 2015). Suurin osa virittyneistä happiatomeista palautuu kuitenkin takaisin otsoniksi hapen kanssa reagoidessaan (Crosley et al., 2017). Kuvassa 2 on esitetty otsonin ja UV-säteilyn reaktio alailmakehässä.

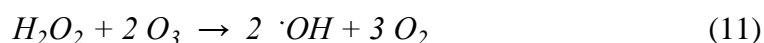


Kuva 2. Otsonin (O_3) ja UV-säteilyn ($\text{h}\nu$) reaktio. Virittyneet happiatomit O^* reagoivat veden kanssa muodostaen hydroksyyliiradikaaleja. Suurin osa happiatomeista (O) reagoi hapen (O_2) kanssa takaisin otsoniksi. (Muokaten (Arneth et al., 2010))

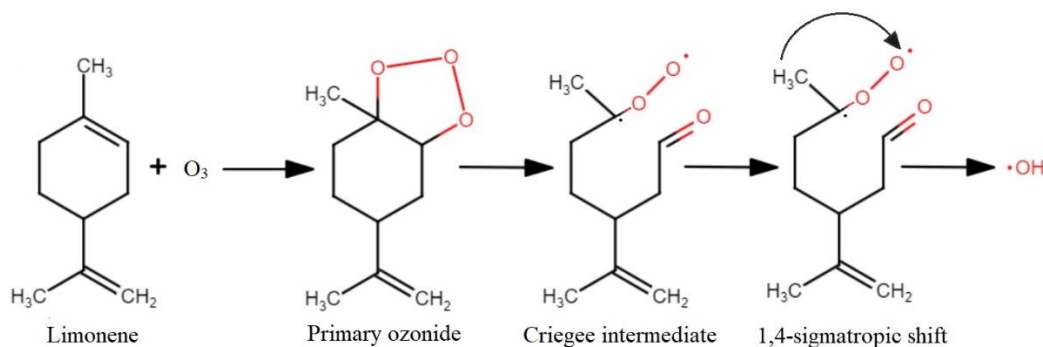
Vaikka otsonin fotolyysi vaikuttaisi kaikista luonnollisimmalta tavalta tuottaa hydroksyyliiradikaaleja, se ei kuitenkaan välttämättä ole paras vaihtoehto hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen puhdistuslaitteita varten. Tämä johtuu siitä, että suurin osa reaktiossa virittyneistä happiatomeista ei päädy hydroksyyliiradikaaleiksi asti, vaan reagoi takaisin otsoniksi. Pelkästä otsonin fotolyysistä ei myöskään löytynyt paljoa uusia tutkimustuloksia, ja reaktion lisänä oli usein käytetty jotakin muuta yhdistettä, kuten esimerkiksi titaanidioksidia (TiO_2).

4.3 Muita otsonireaktioita

Yksi uudemmissa hydroksyyli-radikaalien tuotantomenetelmistä ovat otsonin reaktiot erilaisten reaktiivisten happiyhdisteiden, kuten vetyperoksidin tai terpeenien ja terpenoidien kanssa. Terpeenit ja terpenoidit ovat yleensä hiilivetyjä, mutta voivat kuitenkin olla myös esimerkiksi aldehydejä, estereitä, ketoneita ja alkoholeja. (Forester & Wells, 2011.) Hydroksyyli-radikaalien muodostuminen tapahtuu siten, että happiyhdiste tai terpeni haihtuu ja reagoi otsonin kanssa (Martínez Vimbert et al., 2020). Yhtälössä 11 on esitetty vetyperoksidin ja otsonin välinen reaktio, jossa muodostuu hydroksyyli-radikaaleja ja happea. Reaktio on usean ketjureaktion lopputulos (Merényi et al., 2010).



Yksi esimerkki terpeenien ja otsonin välisestä reaktiosta on monosyklisen limoneenin ($C_{10}H_{16}$) ja otsonin välinen reaktio. Vetyperoksidin ja otsonin välisen reaktion tapaan reaktio on monivaiheinen. Reaktion päävaiheet on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Limoneenin ja otsonin välinen reaktio, jonka lopputuotteena syntyy hydroksyyli-radikaaleja (Muokaten (Forester & Wells, 2011))

Kuvassa 3 esitetyssä reaktiossa limoneeni ja otsoni reagoivat ensin muodostaen primäärisen otsonidin (primary ozonide). Primäärisestä otsonidista muodostuu Criegee-väliaine (Criegee intermediate), joka järjestäytyy uudelleen muodostaen hydroksyyli-radikaaleja. Väliaine voi myös hajota sarjareaktioiden kautta. (Forester & Wells, 2011.)

Otsonin ja limoneenin välistä reaktiota on tutkittu suhteellisen paljon ja sen on epäilty aiheuttavan ihmiselle ärsytysoireita sisätiloissa toteutettuna. Merkittävin syy ärsytysoireille on reaktion sivutuotteena syntyvä formaldehydi (Wolkoff, 2020). Esimerkiksi Tamásin (2006) tekemässä tutkimuksessa todetaan otsonin ja limoneenin vaikuttavan negatiivisesti havaittuun ilmanlaatuun (PAQ) ainakin lyhytaikaisesti. Tutkimuksessa saatiin kuitenkin parannettua ilmanlaatua, kun otsonin ja limoneenin välisen reaktion tuotteet suodatettiin. Tamásin tutkimuksen jälkeen reaktiota on kuitenkin tutkittu enemmän, ja esimerkiksi Wolkoffin (2020) tekemässä tutkimuksessa terpeenien, kuten limoneenin ja otsonin välisten reaktioiden ei todettu aiheuttavan ihmiselle akuutteja silmä- tai hengitysoireita 2–4 tunnin altistuksen aikana. Vähäisiä silmän ärsytysoireita kuitenkin havaittiin, kun otsoni- ja terpeenipitoisuudet olivat erittäin korkeat ja ilmankosteus alhainen. Myös Martínez Vimbertin et al. (2020) tekemän tutkimuksen mukaan limoneeniä ja otsonia hyödyntävä laitteisto olisi turvallinen 60 m³ esimerkkihuvoneistossa, kun laitteen tuottama otsonipitoisuus on alle 0,02 ppm (0,04 mg/m³) ja d-limoneenipitoisuus alle 2 ppb (11,52 mg/m³).

4.4 Fotokatalyyysi

Fotokatalyyysi on tehostettu hapetusprosessi, jota käytetään laajasti muun muassa erilaisten saasteiden hajottamiseen (Sibhatu et al., 2022). Fotokatalyysissä jokin fotokatalyytti reagoi UV-säteilyn kanssa muodostaen reaktiivisia happiyhdisteitä. Eniten tutkittuja fotokatalyyttejä ovat titaanidioksidi (TiO₂) ja sen muunnokset, vismuttipohjaiset (Bi) yhdisteet, sekä volframitrioksidi (WO₃). Fotokatalyyysi on toimiva vaihtoehto sisätilojen ilman- ja pintojenpuhdistukseen, sillä sen avulla voidaan poistaa alle ppm-pitoisuuksissa olevia epäpuhtauksia, mihin tavalliset adsorptiosuodattimet eivät pysty. (Weon et al., 2019.) Taulukossa 3 on esitetty erilaisia fotokatalyyysin käyttökohteita sekä esimerkkejä sen mahdollisista sovelluksista.

Taulukko 3: Fotokatalyyysin käyttökohteita erilaisissa puhdistusmenetelmissä (Muokaten (Fujishima et al., 2007))

Käyttökohte	Sovellus
Ilmanpuhdistus	Sisätilojen ilmanpuhdistuslaitteet esimerkiksi kotitalouksiin tai tehtaisiin
Vedenpuhdistus	Juomavesi eri luonnonvesistä, teollisuuden jätevesi, uima-altaat
Itsepuhdistuvat pinnat	Materiaaleja kotitalouksiin ja julkisiin tiloihin esimerkiksi keittiö- ja kylpyhuonekomponentit
Itsesteriloituvat pinnat	Materiaaleja esimerkiksi sairaaloihin, kuten leikkaussalien pinnat tai sairaalavaatteet

Taulukosta 3 huomataan, että fotokatalyyssillä on useita eri käyttökohteita, ja että se soveltuu laajasti erilaiseen puhdistukseen. Ilmanpuhdistuksen lisäksi mielenkiintoisia fotokatalyyysin tulevaisuuden sovellutuksia voisivat olla erityisesti julkisten tilojen itsepuhdistuvat pinnat.

Fotokatalyyysin etuja ovat (He et al., 2021):

1. Ei tarvetta kemikaaleille tai ulkoisille energialähteille valonlähteen lisäksi.
2. Turvallinen käyttö vallitsevissa ympäristöolosuhteissa, sekä kosteudelle suhteellisen epäherkkä toiminta.
3. Fotokatalyyysin avulla voidaan hajottaa VOC-yhdisteet kokonaan hiilidioksidiksi ja vedeksi.

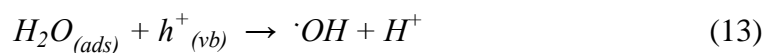
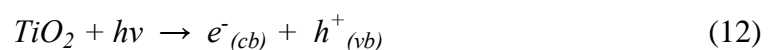
Hen et al. (2021) tutkimuksessa fotokatalyyysin eduksi oli mainittu sen turvallisuus. Kuitenkin esimerkiksi THL (2021b) toteaa verkkosivullaan, että fotokatalyyttisten ilmanpuhdistuslaitteiden sivutuotteena syntyy esimerkiksi formaldehydiä, typen oksideja ja otsonia. Yun W. et al. (2021) tekemän tutkimuksen mukaan sivutuotteita vaikuttaisi syntyvän niissä tapauksissa, kun reaktio ei reagoi loppuun asti. Tutkimuksen perusteella fotokatalyyssimenetelmän käyttöä erityisesti sisätiloissa tulisi harkita kriittisesti sivutuotteiden mahdollisen syntymisen ja kerääntymisen vuoksi. Fotokatalyyttisen ilmanpuhdistuksen ongelma on myös se, että fotokatalyytti muuttuu toimintakyvyttömäksi pitkäaikaisessa käytössä (Weon et al., 2019). Toimintakyvyttömyys johtuu siitä, että pitkäaikaisessa käytössä fotokatalyyysin sivutuotteita alkaa kerääntymään katalyytin pinnalle (Cao L. et al., 2000).

Fotokatalyyysi voisi olla lupaava tuotantomenetelmä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen sisätilojen puhdistuslaitteita varten, mikäli ei-halutut sivutuotteet onnistuttaisiin esimerkiksi suodattamaan. Lisäksi katalyytin materiaalia tulisi kehittää sellaiseksi, että sen pinnalle ei kerääntyisi sivutuotteita pitkäaikaisessa käytössä. Lisäksi menetelmä tarvitsisi käytännön tutkimusta, sillä laboratorioympäristössä saadut tulokset eivät automaattisesti tarkoita sitä, että fotokatalyyysiä hyödyntävä puhdistuslaite tai muu sovellus toimisi käytännössä (Weon et al., 2019).

4.4.1 Titaanidioksidin fotokatalyyysi

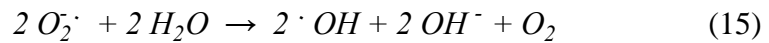
Titaanidioksidin fotokatalyyysi on tutkituin fotokatalyyssimenetelmä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen. Titaanidioksidi on fotokatalyyttinä lähes myrkytön, edullinen ja stabiili. Se ei kuitenkaan sovellu käytettäväksi sellaisenaan esimerkiksi itsestään desinfioituvien pintojen materiaaliksi, sillä sen energiavyö on niin suuri (3,2 eV), että pelkkä luonnonvalo ei riitä fotokatalyyysin toteutumiseksi. Titaanidioksidin näkyvän valon adsorptiota voidaan kuitenkin parantaa esimerkiksi sekoittamalla sitä metalleihin kuten hopeaan (Ag) tai rautaan (Fe), tai epämetalliin, kuten johonkin tyypipohjaiseen yhdisteeseen. (Weon et al., 2019.) Energiavyön suuruus ei kuitenkaan luultavasti olisi ongelma, mikäli titaanidioksidia käytettäisiin puhdistuslaitteissa, sillä laitteen rakenne olisi todennäköisesti sellainen, että sopiva valonlähde olisi laitteiston sisällä.

Fotokatalyyysissa titaanidioksidi altistetaan UV-valolle, jolloin muodostuu hydroksyyliiradikaaleja. Yhtälöissä 12 ja 13 on esitetty hydroksyyliiradikaalien muodostumiseen liittyvät reaktioyhtälöt, kun on hyödynnetty titaanidioksidin fotokatalyyysiä. (Eremia et al., 2008.)



Yhtälöissä 12 ja 13 esitetty hydroksyyliiradikaalien muodostuminen perustuu siihen, että sopivan energiatason omaavan UV-valon (hν) vaikutuksesta titaanidioksidin valenssivyöllä

(vb) sijaitsevat elektronit (e) virittyvät sen johtavuusvyölle (cb) (Khalil et al., 2002). Elektronien virittymisen takia valenssivyölle muodostuu aukkoja ($h^+_{(vb)}$), jotka hapettavat vettä muodostaen hydroksyyliiradikaaleja. Johtavuusvyölle virittyneet elektronit voivat edelleen reagoida Haber-Weiss-reaktiossakin esiintyväksi superoksidiksi, joka veden kanssa reagoi muodostaen lisää hydroksyyliiradikaaleja. (Eremia et al., 2008.)



Titaanidioksidia ja sen eri modifikaatioita on tutkittu fotokatalyytteinä todella paljon, joten sen fotokatalyyysi olisi potentiaalinen vaihtoehto hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävälle puhdistuslaitteistolle. Titaanidioksidia tulisi kuitenkin modifioida ja laitteisto rakentaa niin, että fotokatalyysireaktio tapahtuisi mahdollisimman täydellisesti, jotta ei-toivottuja sivutuotteita ei syntyisi.

4.4.2 Vismuttipohjaisten yhdisteiden ja volframitrioksidin fotokatalyyysi

Titaanidioksidin jälkeen tutkituimpia fotokatalyyttejä ovat vismuttipohjaiset yhdisteet, kuten vismuttivanadaatti ($BiVO_4$), vismuttioksidi (Bi_2O_3) ja vismuttivolframaatti (Bi_2WO_6), sekä volframitrioksidi (WO_3). Yhdisteiden fotokatalyyysi toimii samalla periaatteella kuin titaanidioksidin fotokatalyyysi, eli niiden valenssivöiden elektronit virittyvät niiden johtavuusvyölle.

Titaanidioksidin verrattuna vismuttiyhdisteillä on pienempi energiavyö (2,4 eV), joka mahdollistaa sen fotokatalyysin ilman erillistä valonlähdettä pelkän luonnonvalon avulla. (Weon et al., 2019.) Lisäksi ainakin vismuttivanadaatti on lähes myrkytön (Deebasree et al., 2022). Volframitrioksidilla on vismuttipohjaisten yhdisteiden tapaan pieni energiavyö (2,4–2,8 eV), joka mahdollistaa sen fotokatalyysin luonnonvalolla (Weon et al., 2019). Ilman erillistä valonlähdettä käytettynä volframitrioksidi vaatii kuitenkin rinnalleen jonkin toisen katalyytin kuten kuparin (Cu), platinan (Pt) tai palladiumin (Pd) (Arai et al., 2008). Volframitrioksidia käytetäänkin laajasti näkyvän valon fotokatalyyttinä, sillä se on

edullinen, termodynaamisesti ja fysikaaliskemiallisesti stabiili sekä lähes myrkytön. (Weon et al., 2019).

Titaanidioksidin tapaan vismuttipohjaiset yhdisteet ja volframitrioksidi olisivat mahdollisia materiaaleja hydroksyyliiradikaaleja hyödyntäviin puhdistuslaitteistoihin. Yhdisteisiin liittyvää tutkimusta tulisi kuitenkin lisätä, sillä verrattuna titaanidioksidiin, yhdisteistä löytyvä tutkimustieto varsinkin ilmanpuhdistuksessa oli vähäistä.

4.5 Sähkökemialliset menetelmät

Hydroksyyliiradikaaleja voidaan tuottaa myös erilaisin sähkökemiallisin menetelmin. Yksi suosituimmista sähkökemiallisista menetelmistä on anodinen hapetus (AO), jota on pääasiassa käytetty orgaanisten yhdisteiden saastuttaman veden puhdistukseen (Mo et al., 2019). Toinen tutkituimmista sähkökemiallisista menetelmistä on fotoelektrokatalyysi (PEC), joka yhdistää fotokatalyysin ja elektrolyysin niin, että fotokatalyysissä käytetyt puolijohteet kuten titaanidioksidi ovat elektrolyysikennon elektrodina (Bessegato, 2015). Zangin et al. (2018) tekemässä tutkimuksessa todetaan, että esimerkiksi VOC-yhdisteiden hajottamista on tutkittu käyttäen fotoelektrokatalyysiä, mutta se ei ole ollut tehokas menetelmä edes pienien orgaanisten kaasuyhdisteiden hajottamiseen. Kuitenkin kaksi vuotta myöhemmin tehdyssä Balarashtin ja Conleyn (2020) tutkimuksessa osoitettiin, että fotoelektrokatalyysiä hyödyntävällä puhdistuslaitteistolla voidaan tuhota tehokkaasti esimerkiksi viruksia.

Tuoreemmissa tutkimuksissa on todettu, että myös sähkökemiallisten tehostettujen hapetusprosessien avulla voitaisiin hajottaa kaasumaisia orgaanisia yhdisteitä. Tutkimuksissa on onnistuttu tuottamaan hydroksyyliiradikaaleja vesihöyrystä käyttäen sähkökemiallista hapetusta sekä hajottamaan kaasumuotoista bentseeniä, tolueenia ja oksyyleeniä. (Zhang et al., 2018.)

Sähkökemialliset hapetusprosessit ovat tehokkaita ja edullisia menetelmiä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen ja täten orgaanisten epäpuhtauksien hajottamiseen. Sähkökemiallista hapetusta voidaan hyödyntää sekä suoran että epäsuoran elektrolyysin avulla. Suorassa elektrolyysissä orgaaniset yhdisteet siirtävät elektroneita elektrolyysikennon anodin kanssa. Epäsuorassa elektrolyysissä elektronit siirtyvät

elektrolyysikennossa syntyneiden elektroaktiivisten aineiden välityksellä. (Panizza & Cerisola, 2009.)

Erilaiset sähkökemialliset menetelmät ja erityisesti sähkökemiallinen hapetusprosessi ovat potentiaalinen vaihtoehto hydroksyyli-radikaalien tuottamiseen erityisesti sen takia, että niihin ei tarvita elektrolyytin lisäksi erillisiä kemikaaleja tai valonlähdettä. Menetelmän haittapuolena ja kehityskohteenä saattaa olla se, että se vaatii toimiakseen suhteellisen paljon energiaa (Mo et al., 2019).

5 Hydroksyyiliradikaaleja hyödyntävät puhdistuslaitteistot

Hydroksyyiliradikaaleja hyödyntävät ilmaa ja pintoja puhdistavat laitteistot ovat suhteellisen uusia. Laitteita on markkinoilla jonkin verran, mutta niistä saatavat tiedot perustuvat usein niitä markkinoivien yritysten kotisivuihin, jolloin varteenotettavien tutkimustulosten löytäminen voi olla hankalaa. Tärkeintä on tarkastella laitteiden turvallisuutta eli esimerkiksi sitä, tuottaako laitteeseen valittu hydroksyyiliradikaalien tuotantomenetelmä mahdollisesti joitakin haitallisia sivutuotteita, ja pysyvätkö sivutuotteiden määrät ihmisille ja eläimille turvallisissa rajoissa.

Tässä kappaleessa esitellään joitakin markkinoilla olevia hydroksyyiliradikaaleja hyödyntäviä puhdistuslaitteistoja, joista on löytynyt yliopiston tai jonkin muun tahon tekemiä tutkimuksia. Lisäksi kappaleessa esitetään laitteistojen toimintaperiaatteet sekä niiden käytöstä tehtyjä tutkimuksia mikrobien dekontaminaatiossa.

5.1 Wellis Air WADU-02®

Yksi markkinoilla olevista hydroksyyiliradikaaleja hyödyntävistä sisätiloihin suunnitelluista puhdistuslaitteista on Wellis Airin WADU-02. WADU-02 tuottaa hydroksyyiliradikaaleja joko vetyperoksidin tai d-limoneenin ja otsonin välisellä reaktiolla. Laitteen otsonipäästöistä tehdyn tutkimuksen mukaan sen aktiivi- ja yötilan otsonipäästöt eivät ylittäneet $0,04 \text{ mg/m}^3$, joten sen otsonipäästöt ovat WHO:n ja FDA:n asettamissa rajoissa. (Martínez Vimbert et al., 2020.) Taulukossa 4 on esitetty WADU-02:n tehokkuudesta tehtyjen tutkimusten tuloksia. Tutkimuksissa WADU-02-laitteistoa käytettiin sellaisissa tiloissa, joissa oli erilaisia taudinaiheuttajia. Tutkimuksissa hydroksyyiliradikaalien tuotantomenetelmänä oli limoneenin ja otsonin välinen reaktio. (Martínez Vimbert et al., 2020.)

Taulukko 4: Puhdistuslaite WADU-02[®]:n tehokkuus eri patogeenisten mikrobin hajottamisessa, kun hydroksyyliiradikaaleja tuotettiin limoneenin ja otsonin välisellä reaktiolla (Muokaten (Martínez Vimbert et al., 2020))

Patogeeni	Tutkimuskohde	Altistusaika (h)	Tuhotut mikrobit (%)
Bacillus subtilis	Pinta	1	99,4
	Ilma	0,33	99,6
Staphylococcus aureus	Pinta	4	99,9
	Ilma	1	99,9
Staphylococcus aureus (MRSA)	Pinta	4	99,9
	Ilma	4	99,9
Pseudomonas aeruginosa	Pinta	4	99,9
Salmonella	Pinta	4	99,9
Klebsiella	Pinta	4	99,9
	Ilma	4	99,9
Kolibakteeri	Pinta	4	99,9
	Ilma	0,33	99,9
Influenssavirus (vaipallinen virus)	Märkä	0,5	86
	Kuiva	0,5	38
RS-virus (vaipallinen virus)	Märkä	2	99
	Kuiva	2	92
Rotavirus (vaipaton virus)	Märkä	2	37
	Kuiva	2	99

Taulukosta 4 huomataan, että limoneenin ja otsonin välisellä reaktiolla tuotetut hydroksyyliiradikaalit ovat tehokkaita tuhoamaan erilaisia patogenejä. Tulokset ovat yleisesti hyviä, mutta vaipallisesta kuivasta influenssaviruksesta ja vaipattomasta märestä rotaviruksesta onnistuttiin hajottamaan vain alle 40 %. On hankalaa päätellä sitä, miksi kyseisten virusten hajoamisprosentit jäivät niin alhaiseksi, sillä toinen viruksista on vaipallinen ja kuivassa ympäristössä, ja toinen vaipaton ja märässä ympäristössä. Limoneenin ja otsonin välinen reaktio vaikuttaa kuitenkin tutkimustulosten perusteella potentiaaliselta menetelmältä, mikäli otsoni- ja limoneenipitoisuudet pystytään pitämään turvallisissa rajoissa.

5.2 Inov8

Inov8 on kaupallinen hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävä puhdistuslaitteisto. Inov8 tuottaa hydroksyyliiradikaaleja otsonin ja vesihöyryn välisellä reaktiolla, jonka katalyyttinä käytetään d-limoneeniä. Laitteistosta tehdyn tutkimuksen mukaan Inov8-laitteistolla

onnistuttiin vähentämään ilmassa olevia mikrobeja. Tutkimus toteutettiin sairaalaympäristössä 16 päivän aikana ja siinä tarkasteltiin sairaalan sisäilmasta otettuja näytteitä, sekä agarliuoksella täytettyjen petrimaljojen mikrobikantoja. Tuloksia vertailtiin niin sanottuihin kontrollituloksiin, jotka oli kerätty, kun laitteisto ei ollut käytössä. (Wong et al., 2011.) Taulukossa 5 on esitetty tutkimuksen tuloksia yhden potilaan tehosastohuoneesta. Mikrobien määrä on ilmoitettu itiöiden kokonaispesäkelukujen (TVC) keskiarvona, kun ilmasta otettiin päivittäin 17 näytettä 1 m³ alueelta ja 40 petrimaljaa altistettiin neljän tunnin ajan kunakin mittauspäivänä (Wong et al., 2011).

Taulukko 5: Inov8-laitteistolla saatuja tuloksia sairaalaympäristössä. PL viittaa taulukossa puhdistuslaitteistoon (Muokaten (Wong et al., 2011))

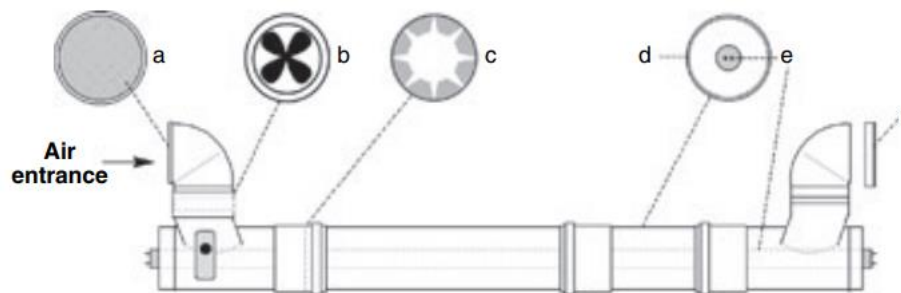
Tutkimuspäivät	Näyte	TVC, ilman PL	TVC, PL päällä
1–2	Ilma	349	162
	Petrimalja	93	32
3–4	Ilma	323	157
	Petrimalja	94	31
5–6	Ilma	110	104
	Petrimalja	52	40
7–8	Ilma	79	41
	Petrimalja	35	33
9–10	Ilma	42	56
	Petrimalja	14	18
11–12	Ilma	395	56
	Petrimalja	118	32
13–14	Ilma	90	38
	Petrimalja	29	18
15–16	Ilma	73	46
	Petrimalja	71	28
Keskiarvo	Ilma	183	83
	Petrimalja	63	29

Taulukosta 5 huomataan, että tutkimuksen tuloksissa oli vaihtelevuutta. Esimerkiksi päivinä 11–12 mikrobien määrässä oli merkittävä ero normaaliin, kun oli käytetty Inov8-laitteistoa. Päivinä 5–6 laitteistolla saavutettu mikrobien väheneminen oli kuitenkin vähäistä, ja päivinä 9–10 mikrobien määrä jopa kasvoi niissä mittauksissa, jotka oli tehty laitteiston ollessa päällä. Pelkästään tämän tutkimuksen perusteella on siis vaikeaa päätellä, toimiiko laitteisto täysin säännöllisesti, vaikka mittausten keskiarvon perusteella laite onnistuikin vähentämään mikrobien määrää. Wong et al. (2011) esittää kuitenkin tutkimuksessaan, että sairaalan

tehokas ilmanvaihto on saattanut vähentää hydroksyyli- ja radikaalien pitoisuutta sisäilmassa ja täten vaikuttaa tutkimustuloksiin. Lisäksi todettiin, että mittausten aikana vallinneet olosuhteet eivät olleet säännölliset ja että esimerkiksi lämpötilassa, ilmankosteudessa sekä huoneessa vierailevien ihmisten määrässä saattoi olla vaihtelevuutta. Myös Inov8-laitteistossa tulee WADU-02-laitteiston tapaan ottaa huomioon otsonin ja limoneenin pitoisuudet, jotta ihmiselle haitallisilta vaikutuksilta vältyttäisiin.

5.3 Titaanidioksidin fotokatalyysiä hyödyntävä laitteisto

Yksi mahdollinen tekniikka ilman- ja pintojenpuhdistuslaitteelle on titaanidioksidin fotokatalyysi. Paschoalinon & Jardim (2008) tekemässä tutkimuksessa valmistettiin prototyyppi titaanidioksidia hyödyntävästä puhdistuslaitteistosta, jonka tarkoituksena oli vähentää sisätiloista löytyviä bakteereita ja sieniä. Tutkimuksessa käytetty laitteisto oli rakennettu polyvinyylidikloridiputkeen (PVC-putki), jonka seinämä oli päällystetty ortoftaalipolyesterillä (OP), jonka joukkoon oli sisällytetty titaanidioksidia (kuva 4). Laitteistossa käytetty UV-lamppu oli 30 W ja säteilyn aallonpituus oli 254 nm.



Kuva 4. Titaanidioksidin fotokatalyysiä hyödyntävä laitteisto. Kuvassa on esitetty ilma-aukon suulla oleva suojaava verkko (a), jäähdytін (b), vaimennin (c), OP/Titaanidioksidipäällysteinen seinämä (d), UV-lamppu (e) ja mikrobeja keräävä petrialja (f) (Paschoalino & Jardim, 2008.)

Tutkimus suoritettiin ilmastoidussa, tilavuudeltaan 67 m³ huoneessa käyttäen kolmea eri laitteistoa. Yksi laitteistoista oli kuvassa 4 esitetty laitteisto, toinen niin sanottu vertailulaitteisto, jossa UV-lamppu ei ollut päällä, ja kolmas fotokatalyysiä hyödyntävä laite, jossa oli UV-lamppu, mutta ei OP/titaanidioksidipäällystettä. Tutkimushuoneessa vieraili

tutkimusten aikana noin 15 ihmistä. (Paschoalino & Jardim, 2008.) Taulukossa 6 on esitetty tutkimuksen perusteella saatuja tuloksia, kun koe suoritettiin kaksi kertaa.

Taulukko 6: Titaanidioksidin fotokatalyysiä hyödyntävän laitteiston toiminnasta saatuja tuloksia. Mikrobin määrä on ilmoitettu pesäkkeen muodostavien mikrobin määränä petrimaljaa kohden (CFU). (Muokaten (Paschoalino & Jardim, 2008))

Laitteisto	1. koe (CFU/petrimalja)		2. koe (CFU/petrimalja)	
	Bakteerit	Sienet	Bakteerit	Sienet
Fotokatalyysi	0	2,0	0,8	3,5
Fotolyysi	1,0	3,0	1,8	2,0
Vertailulaitteisto	3,3	5,5	14,3	4,8

Taulukosta 6 huomataan, että sekä fotolyysiä että fotokatalyysiä hyödyntävillä laitteistoilla onnistuttiin vähentämään bakteerien ja sienien määrää. Sienten määrää ei kuitenkaan onnistuttu vähentämään yhtä tehokkaasti kuin bakteerien. Sienten määrä ei myöskään näytä riippuvan siitä, käytetäänkö laitteistossa fotolyysiä vai fotokatalyysiä. Bakteerien tehokkaampaa hajoamista verrattuna sieniin voidaan selittää sillä, että bakteerien soluseinämät ovat ohuempia, ja täten alttiimpia esimerkiksi hydroksyyliiradikaalien vaikutukselle, kun taas sienet ovat vastustuskykyisempiä (Paschoalino & Jardim, 2008).

Vaikka titaanidioksidin fotokatalyysi on teoriassa ja laboratorioympäristössä toimiva menetelmä hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävään puhdistuslaitteistoon, täytyy sen käytössä ottaa huomioon fotokatalyysiin liittyvät ongelmat, kuten sivutuotteiden kerääntyminen katalyytin pinnalle sekä mahdolliset haitalliset sivutuotteet.

5.4 Molekule® Air Mini

Kaupallinen puhdistuslaitteisto Molekule Air Mini hyödyntää hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen fotoelektrokatalyysiä (Balarashti & Conley, 2020). Balarashtin ja Conleyn (2020) tekemän tutkimuksen mukaan laitteistolla voitaisiin hallita ainakin ilmateitse tarttuvien virustautien leviämistä. Tutkimuksessa tarkasteltiin laitteiston vaikutusta RNA-virus MS2:een. Tutkimus toteutettiin testikammiossa, johon päästettiin aerosolimuodossa olevaa MS2-virusta. Taulukossa 7 on esitetty tutkimuksen tuloksia, kun MS2-viruksen hajoaminen on ilmaistu sen alku- ja loppukonsentraation suhdetta kuvaavalla net log reduction-yksiköllä ja prosenteissa.

Taulukko 7: Molekule Air Mini-laitteistolla saatuja testituloksia MS2-viruksen hajottamisesta, kun testiaika oli 120 min (Muokaten (Balarashti & Conley, 2020))

Aerosolityyppi	Kokeen numero	Aika (min)	Viruksen konsentraation muutos (net log reduction)	Virusta hajonnut (%)
MS2 bakteriofagi-virus	1	30	1,80	98,42
		60	3,28	99,95
		90	4,18	99,99
		120	5,20	100,00
	2	30	1,81	98,45
		60	2,78	99,83
		90	3,40	99,96
		120	4,73	100,00
	3	30	1,95	98,88
		60	3,75	99,98
		90	4,71	100,00
		120	4,78	100,00
	4	30	1,96	98,90
		60	4,12	99,99
		90	4,42	100,00
		120	5,63	100,00

Taulukosta 7 huomataan, että fotoelektrokatalyyysi tuhoaa MS2-virusta varsin tehokkaasti, sillä jo puolen tunnin altistusajalla onnistuttiin hajottamaan noin 98 % viruksesta. Fotoelektrokatalyyysi näyttäisi siis olevan toimiva ratkaisu hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävään puhdistuslaitteistoon, vaikkakin yhtä virusta tarkastelevasta tutkimuksesta on vaikea tehdä laajempia päätelmiä laitteiston tai menetelmän toimivuudesta.

Myös monialayhtiö Panasonicilla on oma versio hydroksyyliiradikaaleja hyödyntävästä laitteistosta, joka käyttää hyväkseen sähkökemiallista menetelmää. Panasonicin Nanoe X kerää ilmasta vesihöyryä, johon se kohdistaa suuren jännitteen tuottaakseen hydroksyyliiradikaaleja (Panasonic, 2022.) Panasonicin laitteistosta ei kuitenkaan löytynyt minkään yrityksen ulkopuolisen tahon tekemiä tutkimuksia tai tarkempia tietoja menetelmän toimintaperiaatteesta.

6 Johtopäätökset

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin sitä, miten vedystä ja hapesta koostuvat reaktiiviset hydroksyyliiradikaalit soveltuvat käytettäväksi sisätilojen ilman ja pintojen puhdistuksessa. Työssä tarkasteltiin sisätilojen merkittävimpiä epäpuhtauksia, joita ovat erilaiset sairautta aiheuttavat mikrobit, sekä erityisesti erilaisista rakennusmateriaaleista syntyvät kaasumaiset yhdisteet eli VOC:t. Työssä tarkasteltiin myös tarkemmin hydroksyyliiradikaalien toimintaa, sekä niiden turvallisuutta sisätiloissa käytettynä. Työssä tutkittiin useita erilaisia tuotantomenetelmiä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseksi, sekä pohdittiin menetelmien toimivuutta sisätilojen puhdistuslaitteistoissa. Lopuksi esiteltiin erilaisia kaupallisia hydroksyyliiradikaaleja hyödyntäviä puhdistuslaitteistoja sekä tarkasteltiin niiden käytöstä tehtyjen tutkimusten tuloksia.

Hydroksyyliiradikaalit soveltuvat käytettäväksi erilaisten orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen ja niiden tuottamiseen on lukuisia eri menetelmiä. Hydroksyyliiradikaalien käyttöä on tutkittu eniten vedenpuhdistustarkoituksissa, mutta myös kaasumaisessa muodossa toimivia menetelmiä on alettu tutkia jo yli kymmenen vuotta sitten. Jotta hydroksyyliiradikaaleja voitaisiin hyödyntää sisätilojen puhdistuslaitteessa, tulee siihen valitun hydroksyyliiradikaalien tuotantomenetelmän toimia kaasumuodossa, sekä toimia sisätiloihin soveltuvan laitteiston sisällä. Lisäksi menetelmän tulee olla mahdollisimman tehokas ja edullinen. On myös erityisen tärkeää, että valittu menetelmä on turvallinen ihmisille ja eläimille, eikä siihen sisälly haitallisia sivureaktioita tai sivutuotteita. Yksi yleisimpiä hydroksyyliiradikaalien tuotantoon liittyvistä haitallisista sivutuotteista on otsoni, joka ei kuitenkaan pieninä määrinä ole haitallista.

Lupaavimpia menetelmiä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen puhdistuslaitteita varten ovat fotokatalyyysi, sähkökemialliset menetelmät sekä otsonin ja erilaisten terpeenien tai terpenoidien väliset reaktiot. Erityisesti sähkökemialliset menetelmät sekä terpeenien ja otsonin väliset reaktiot ovat potentiaalisia menetelmiä hydroksyyliiradikaalien tuottamiseen puhdistuslaitteistoja varten, sillä menetelmiä hyödyntävistä kaupallisista laitteistoista on tehty tutkimuksia, joissa on onnistuttu vähentämään erilaisten epäpuhtauksien määrää sisätilojen ilmassa ja pinnoilla. Laitteistoista saadut tutkimustulokset käsittelevät kuitenkin pitkälti pelkkien virusten ja bakteerien hajottamista. Erilaisten patogeenien tutkiminen on

luultavasti kaupallisesti kiinnostavampi vaihtoehto kuin esimerkiksi sisätilan VOC-yhdisteiden hajottaminen, sillä laitteistojen markkinointikohderyhmänä ovat todennäköisesti esimerkiksi sairaalat. Myös koronapandemian myötä tutkimukset ovat saattaneet keskittyä ainakin hetkellisesti enemmän erilaisiin patogeeneihin kuin ilmansaasteisiin. Voidaan kuitenkin olettaa, että samat puhdistuslaitteistot toimivat myös muiden orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen.

Kandidaatintyössä tarkasteltujen menetelmien kehityskohteita ovat esimerkiksi se, miten eri fotokatalyyttejä saadaan modifioitua niin että ne soveltuisivat pitkäaikaiseen käyttöön ilman, että fotokatalyyttiä tarvitsee puhdistaa tai vaihtaa. Lisäksi tulisi tutkia, miten sähkökemiallisesti toimivat menetelmät saataisiin mahdollisimman vähän energiaa kuluttaviksi. Kaikkien menetelmien kehityksessä tulee ottaa huomioon myös se, että haitallisia sivutuotteita syntyisi mahdollisimman vähän.

Lähteet

- Ahmadi Y., Bhardwaj N., Kim K. and Kumar S. 2021. Recent advances in photocatalytic removal of airborne pathogens in air. *The Science of the Total Environment* 794: 148477.
- Arai, T., Horiguchi, M., Yanagida, M., Gunji, T., Sugihara, H., & Sayama, K. 2008. Complete oxidation of acetaldehyde and toluene over a Pd/WO₃ photocatalyst under fluorescent- or visible-light irradiation. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, (43), 5565. 10.1039/b811657a
- Arneth, A., Sitch, S., Bondeau, A., Butterbach-Bahl, K., Foster, P., Gedney, N., de Noblet-Ducoudré, N., Prentice, I.C., Sanderson, M., Thonicke, K., Wania, R. and Zaehle, S. 2010. From biota to chemistry and climate: Towards a comprehensive description of trace gas exchange between the biosphere and atmosphere. *Biogeosciences* 7(1): 121–149.
- Balarashti J. & Zach Conley Z. 2020. Efficacy of Molekule® Air Mini Device against MS2 and Particulates. *Aerosol Research and Engineering Laboratories*.
- Bessegato, G. G. 2015. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*. 6 (5), 415–441.
- Brillas E, Sirés I, and Oturan M.A. 2009. *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Washington, D.C.: American Chemical Society.
- Cao, L., Gao, Z., Suib, S. L., Obee, T. N., Hay, S. O., & Freihaut, J. D. 2000. Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration. *Journal of Catalysis*, 196(2), 253–261. 10.1006/jcat.2000.3050
- Comparative Biosciences. 2012. 13-Week GLP Toxicity Study of the Odorox® BOSS™ Hydroxyl Processor Air Cleansing Machine in Rats. HGI Industries Inc. 10–11.
- Colivicchi, M. A. 2011. Highly reactive oxygen species: Detection, formation, and possible functions. *Cellular and molecular life sciences : CMLS*. 68 (12), 2067–2079.

Crosley D.R., Araps C.J., Doyle-Eisele M. & McDonald J.D. 2017. Gas-phase photolytic production of hydroxyl radicals in an ultraviolet purifier for air and surfaces, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 67:2, 231–240.

Deebasree, J. P., Maheskumar, V., & Vidhya, B. 2022. Investigation on the impact of pH on the photocatalytic activity of sonochemically synthesised BIVO.sub.4. *Materials Letters*, 31110.1016/j.matlet.2021.131571

Eremia S.A.V., Chevalier-Lucia D., Radu G., Marty J., 2008. Optimization of hydroxyl radical formation using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology. *Talanta* 77(2): 858–862.

FDA-U.S. Food and Drug Administration. 2022. Maximum acceptable level of ozone. Special Requirements for Specific Devices. Medical Devices. Title 21. Department of Health and Human Services. Food and Drug Administration.

Forester, C. D., & Wells, J. R. 2011. Hydroxyl radical yields from reactions of terpene mixtures with ozone. *Indoor Air*; *Indoor Air*, 21(5), 400–409. 10.1111/j.1600-0668.2011.00718.x

Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. 2007. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2664–2672. 10.1016/j.ijhydene.2006.09.009

Gligorovski S., Strekowski R., Barbati S., Vione D. 2015. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\bullet OH). *Chemical Reviews*; *Chem.Rev* 115(24): 13051–13092.

Guimarães, V. et al. 2019. Pillared interlayered natural clays as heterogeneous photocatalysts for H₂O₂-assisted treatment of a winery wastewater. *Separation and purification technology*.

Guo W., Li T., Chen Q., Wan J., Zhang J., Wu B. and Wang Y. 2021. The roles of wavelength in the gaseous toluene removal with OH from UV activated Fenton reagent. *Chemosphere (Oxford)*; *Chemosphere* 275: 129998.

Handa, M., Lee, Y., Shibusawa, M., Tokumura, M., & Kawase, Y. 2013. Removal of VOCs in waste gas by the photo-Fenton reaction: effects of dosage of Fenton reagents on

degradation of toluene gas in a bubble column. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (1986); *J.Chem.Technol.Biotechnol*, 88(1), 88-97.

He F., Jeon W. & Choi W. 2021. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. *Nature Communications*; *Nat Commun* 12(1): 2528.

Huang Y., Ho S.S.H., Lu Y., Niu R., Xu L., Cao J. and Shuncheng L. 2016. Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect. *Molecules* (Basel, Switzerland); *Molecules* 21(1): 56.

Juntunen, M., Salmela, A., Jalkanen, K., Hovi, H., Wallenius, K. & Hyvärinen, A. 2021. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet asunnoissa: Pitoisuustasot, yleisimmät yhdisteet ja terveystvaikutukset. *Terveyden ja hyvinvoinnin laitos THL*.

Kehrer, J.P. 2000. The Haber-Weiss reaction and mechanisms of toxicity. *Toxicology*. 149 (1), 43–50.

Khalil L.B., Rophael M.W., Mourad W.E. 2002. The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis. *Applied Catalysis.B, Environmental* 36(2): 125–130.

Khuntia S., Majumder S.K., Ghosh P. 2015. Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles. *Chemical Engineering Research and Design* 98: 231–239.

Kim, S.-M. & Vogelpohl, A. 1998. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. *Chemical engineering & technology*. 21 (2), 187–191.

Koppenol, W.H. 2001. The Haber-Weiss cycle - 70 years later. *Redox report: communications in free radical research*. 6 (4), 229–234.

Kubo D. and Kawase Y. 2018. Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with in situ electro-chemical production of Fenton reagents by gas-diffusion-electrode cathode and sacrificial iron anode. *Journal of Cleaner Production* 203: 685–695.

Kumar P., Kausar M.A., Singh A.B. and Singh R. 2021. Biological contaminants in the indoor air environment and their impacts on human health. *Air Quality, Atmosphere and Health* 14(11): 1723–1736.

- Künzli, N., Lippmann, M., Saldiva, P.H.N. 2005. Ozone. Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. World Health Organization. Regional Office for Europe. p. 307–326
- Mailloux, R. J. 2015. Teaching the fundamentals of electron transfer reactions in mitochondria and the production and detection of reactive oxygen species. *Redox Biology*, 4, 381–398. 10.1016/j.redox.2015.02.001
- Martínez Vimbert R., Arañó Loyo M., Custodio Sánchez J.D., García Raurich J. and Monagas Asensio P. 2020. Evidence of OH· radicals disinfecting indoor air and surfaces in a harmless for humans method. *International Journal of Engineering Research & Science (IJOER)* 6(4): 26–38.
- Merényi G., Lind J., Naumov S. and von Sonntag C. 2010. Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and Quantum-Chemical Considerations. *Environmental Science & Technology; Environ.Sci.Technol* 44(9): 3505-3507.
- Mo, Y., Yuan, T., Liu, M., Du, M., Wang, H., He, B., & Li, J. 2019. Integrating biocathode into electrocatalytic reactor to reduce applied voltage to generate hydroxyl radicals for advanced oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (1986), 94(8), 2487–2496. 10.1002/jctb.6038
- Niu J (2004) Some significant environmental issues in high-rise residential building design in urban areas. *Energy and Buildings* 36(12): 1259–1263.
- Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C. and Trevin S. 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507(1): 96–102.
- Panasonic. 2022. nanoe™ X technology with the benefits of hydroxyl radicals. [verkkosivu] [Viitattu 28.3.2022] Saatavilla: <https://www.panasonic.com/global/hvac/nanoe/all.html>
- Panizza, M., & Cerisola, G. 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews; Chem.Rev*, 109(12), 6541-6569. 10.1021/cr9001319
- Paschoalino M.P and Jardim W.F. (2008) Indoor air disinfection using a polyester supported TiO₂ photo-reactor. *Indoor Air* 18(6): 473–479.

- Sibhatu A.K., Weldegebrieal G.K., Imteyaz S., Sagadevan S., Tran N.N. & Hessel V. 2022. Synthesis and process parametric effects on the photocatalyst efficiency of CuO nanostructures for decontamination of toxic heavy metal ions. *Chemical Engineering and Processing* 173.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research International; Environ Sci Pollut Res Int*, 21(14), 8336-8367. 10.1007/s11356-014-2783-1
- Tamás, G. 2006. Influence of ozone-limonene reactions on perceived air quality. *Indoor air*. 16 (3), 168–178.
- Terveyden ja hyvinvoinnin laitos THL. 2021a. Sisäilma. Ympäristöterveys. [verkkosivu] [Viitattu 28.3.2022] Saatavilla: <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/sisailma>
- Terveyden ja hyvinvoinnin laitos THL. 2021b. Koronavirus ja sisäilman turvallisuus. Sisäilma. Ympäristöterveys. [verkkosivu] [Viitattu 28.3.2022] Saatavilla: <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/sisailma/koronavirus-ja-sisailman-turvallisuus>
- Terveyden ja hyvinvoinnin laitos THL. 2021c. Mitkä tekijät vaikuttavat sisäilman laatuun?. Sisäilma. Ympäristöterveys. [verkkosivu] [Viitattu 28.3.2022] Saatavilla: <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/sisailma/mitka-tekijat-vaikuttavat-sisailman-laatuun->
- Wang G., Lu G., Yin P., Zhao L., Jimmy Yu Q. 2016. Genotoxicity assessment of membrane concentrates of landfill leachate treated with Fenton reagent and UV-Fenton reagent using human hepatoma cell line. *Journal of Hazardous Materials* 307: 154–162.
- Weon S., He F. & Choi W. 2019. Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: visible light utilization and catalyst deactivation. *Environmental Science.Nano* 6(11): 3185–3214.
- Wolkoff, P. 2020. Indoor air chemistry: Terpene reaction products and airway effects. *International journal of hygiene and environmental health*.
- Wong V., Staniforth K. and Boswell T.C. 2011. Environmental contamination and airborne microbial counts: a role for hydroxyl radical disinfection units? *The Journal of Hospital Infection; J Hosp Infect* 78(3): 194–199.

Yu B.F., Hu Z.B., Liu M., Yang H.L., Kong Q.X. and Liu Y.H. 2009. Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health. *International Journal of Refrigeration* 32(1): 3–20.

Yu, W., In 'T Veld, M., Bossi, R., Ateia, M., Tobler, D., Feilberg, A., Bovet, N., & Johnson, M. S. (2021). Formation of formaldehyde and other byproducts by TiO₂ photocatalyst materials. *Sustainability (Switzerland)*, 13(9)10.3390/su13094821

Zhang, B., Chen, M., Wang, L., Zhao, X., Hu, R., Chen, H., Xie, P., Zhang, C., & He, H. 2018. Electrochemical oxidation of volatile organic compounds in all-solid cell at ambient temperature. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, 354, 93-104. 10.1016/j.cej.2018.07.208