



**TURUN  
YLIOPISTO**

## **Otsoniveden turvallinen käyttö**

Turun yliopisto  
Kone- ja materiaalitekniikan laitos  
Materiaalitekniikka, Energiateknologian materiaalit  
Diplomityö

Laatija:  
Oskari Kamppi

Ohjaajat:  
Yliopisto-opettaja Valteri Vinni  
DI Rami Aaltonen

10.4.2026  
Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Diplomityö  
Turun yliopisto

**Oppiaine:** Materiaalitekniikka

**Tekijä:** Oskari Kamppi

**Otsikko:** Otsoniveden turvallinen käyttö

**Ohjaaja(t):** Yliopisto-opettaja Valteri Vinni, DI Rami Aaltonen

**Sivumäärä:** 109

**Päivämäärä:** 10.4.2026

Otsonin on todettu olevan erittäin tehokas hapettaja ja erinomainen vaihtoehto yleisimmin käytössä oleville puhdistuskemikaaleille. Otsonin käytössä huolta on kuitenkin herättänyt sen myrkyllisyys hengitysteille. Myrkyllisyytensä vuoksi otsonille on asetettu kansallisia sekä kansainvälisiä raja-arvoja, jotka Suomessa tunnetaan Sosiaali- ja terveysministeriön asetukseen perustuvina haitalliseksi tunnettuina pitoisuuksina (HTP). Kaukora Oy:llä otsonoitua vettä valmistetaan suoraan talousvedestä käyttäen elektrolyysiä, mutta otsoniveden käytöstä syntyviä kaasupäästöjä tai niiden pitoisuuksia ole juurikaan tutkittu. Tämä diplomityö on tehty Kaukora Oy:n toimeksiannosta ja työssä tutkittiin otsonin vapautumista vedestä kaasuksi ympäröivään ilmatilaan sekä Kaukoran prototyypin käyttävän henkilön altistumista vedestä vapautuneelle otsonikaasulle. Lisäksi mittaustuloksista laskettiin laitteen käyttäjälle HTP 8 h raja-arvoon verrannolliset altistumiset 8 tunnin työpäivän aikana, sekä prototyypillä valmistetun otsoniveden hiilijalanjälkeä.

Tutkimuksessa todettiin vedestä vapautuneen otsonin määrän olevan suhteellista valmistetun otsoniveden pitoisuuteen. Otsonikaasun pitoisuus mittausalueella nousi kasvatettaessa otsoniveden pitoisuutta ja vapautuminen vedestä alkoi jo matalalla otsoniveden pitoisuudella (0.1 ppm). Mittaustuloksesta laskettiin, että kahden minuutin ajanjaksolla mittaolosuhteissa otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.5 ppm, mittaosalueelle vapautui vedestä noin 2 %:a tuotetusta otsonista.

Mittaustuloksista ja niihin perustuvasta laskennasta ei havaittu otsoniveden aiheuttavan terveyshaittoja valmiin tuotteen suunnitellussa käytössä. HTP 15 min raja-arvon (0.2 ppm) ylittämiseksi otsonivettä täytyy valmistaa suuria määriä tarpeettoman korkealla pitoisuudella (2.0 ppm). Vastaavasti HTP 8 h raja-arvo (0.05 ppm) kahdeksan tunnin työpäivän aikana on mahdollista ylittää vain laitteen pitkäaikaisella käytöllä (yli 60–120 min) ja korkealla otsoniveden pitoisuudella (yli 1.0 ppm). Suunnitellussa käytössä laitetta käytettäisiin enintään noin 30 minuuttia otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.3 ppm. Kuitenkin työssä saatuja tuloksia voidaan pitää enemmänkin vain suuntaa antavina ja laitteen käytöstä johtuva otsonikaasulle altistuminen tulisi aina tutkia varmuuden saamiseksi tapauskohtaisesti laitteen käyttökohteessa. Otsonikaasun muodostumiseen ja hajoamiseen vaikuttavat otsoniveden pitoisuudesta riippumattomat ulkoiset tekijät, joista merkittävimpiä ovat mm. käyttökohteen ilmanvaihto ja sen ilmanvaihtokerroin, käyttökohteen tilavuus sekä käyttökohteen puhtaus ja mikrobeista aiheutuva otsonin hajoaminen hapetusreaktioiden kautta.

Tämän tutkimuksen tuloksien mukaan otsoniveden ympäristöpäästöt ovat selkeästi vähäisempiä, kuin perinteisten desinfiointiaineiden. Kuitenkin myös otsoniveden hiilijalanjälki on sidonnaista käyttökohteeseen. Otsoniveden valmistamiseen kuluu talousvettä sekä sähköä, ja valtaosa hiilidioksidipäästöistä syntyy vesilaitoksella talousveden valmistamisesta sekä sen siirtämisestä laitteen käyttökohteeseen. Elektrolyysiin kuluvan sähkön hiilijalanjälki on myös riippuvaista sähköyhtiöstä sekä sähkön tuotantomenetelmästä. Kun otsoniveden pitoisuus oli 0.3 ppm ja virtaama 30 l/min, otsoniveden hiilijalanjäljeksi laskettiin 0.2 g CO<sub>2</sub>-ekv valmistettua litraa kohden Motivan ja Suomen Ympäristökeskuksen ilmoittamien keskimääräisten päästökertoimien perusteella. Eräs kemikaalivalmistaja on ilmoittanut vetyperoksidin hiilijalanjäljen kilogrammaa kohden olevan 615 g CO<sub>2</sub>-ekv, ja vastaavasti kloorin hiilijalanjäljeksi 123 g CO<sub>2</sub>-ekv. Kuitenkin käytetyt kemikaalimäärät ovat yksilöllisiä ja riippuvaisia käyttökohteesta, joten otsonivedelle laskettua hiilijalanjälkeä voi verrata kemikaalivalmistajien ilmoittamaan hiilijalanjälkeen vain tapauskohtaisesti.

**Avainsanat:** Otsoni, Otsonivesi, HTP-pitoisuudet, Otsoniveden hiilijalanjälki

Master of Science in Technology Thesis  
University of Turku

**Subject:** Materials Engineering

**Author:** Oskari Kamppi

**Title:** “Safe use of ozonated water”

**Supervisor(s):** University Teacher Valtteri Vinni, DI Rami Aaltonen

**Number of pages:** 109

**Date:** 10.4.2026

Ozone has been found to be highly effective oxidizing agent and excellent alternative to commonly used cleaning chemicals. However, concerns have been raised regarding its toxicity. Due to ozone's toxicity, national and international exposure limits have been established. Internationally these limits are known as occupational exposure limits (OELs), but in Finland they are defined as HTP values, based on a regulation issued by the Ministry of Social Affairs and Health. At Kaukora Oy, ozonated water is produced directly from tap water using electrolysis, but the gas emissions generated from the use of ozonated water and their concentrations have not been extensively studied. This master's thesis was commissioned by Kaukora Oy, and it investigated the release of ozone from water into the surrounding air, as well as the exposure of a person operating Kaukora's prototype device to ozone gas released from the produced ozonated water. In addition, exposure levels equivalent to the HTP 8 h limit during an eight-hour working day were calculated based on measurement results, along with the carbon footprint of the ozonated water produced by the prototype.

The study found that the amount of ozone released from water is proportional to the concentration of the produced ozonated water. The concentration of ozone gas in the measurement area increased as the ozonated water concentration increased. Ozone release from the water began already at low concentrations (0.1 ppm). Based on the measurements, it was calculated that over a two-minute period under the measurement conditions, approximately 2 % of the produced ozone was released into the surrounding air when the ozonated water concentration was 0.5 ppm.

Based on the measurement results and calculations related to them, ozonated water was not found to pose health risks under the intended use of the final product. Exceeding the HTP 15 min limit value (0.2 ppm) would require the production of large quantities of ozonated water at unnecessarily high concentrations (2.0 ppm). Similarly, exceeding the HTP 8 h limit value (0.5 ppm) during an eight-hour working day would only be possible with prolonged device use (over 60-120 minutes) and high ozonated water concentrations (above 1.0 ppm). Under the intended use, the device would be operated for a maximum of approximately 30 minutes at an ozonated water concentration of 0.3 ppm. However, the result obtained in this study should be considered indicative, and ozone exposure resulting from the device use should always be assessed on a case-by-case basis at the site of use. External factors independent of ozonated water concentration also affect ozone formation and decomposition, the most significant of which include ventilation conditions and air change rate of the site of the use, the volume of the space, and the microbes causing oxidation reactions.

According to the results of this study, the environmental emissions of ozonated water are clearly lower than those of traditional disinfectants. However, the carbon footprint of ozonated water is also dependent on the application. Most of the carbon dioxide emissions of ozonated water originate from the water utility during the production and distribution of potable water to the point of use. The carbon footprint of electricity used in the electrolysis also depends on the electricity provider and the production method. When the ozonated water concentration was 0.3 ppm and the flow rate 30 l/min, the carbon footprint was calculated to be 0.2 g CO<sub>2</sub>-eq per liter produced. One chemical manufacturer has reported the carbon footprint of hydrogen peroxide to be 615 g CO<sub>2</sub>-eq per kilogram, and that of chlorine to be 123 g CO<sub>2</sub>-eq. However, the quantities of chemicals used are case specific and depend on the application, so the carbon footprint calculated for the ozonated water can only be compared to manufacturer-reported values on a case-by-case basis.

**Keywords:** Ozone, Ozonated Water, Occupational Exposure Limits (OELs), Carbon Footprint of Ozonated Water

## **Alkusanat**

Tämä diplomityö on tehty Kaukora Oy:lle osana yrityksen omaa tuotekehitysprojektia.

Haluan kiittää ohjeistuksesta ja neuvonnasta Turun Yliopistoa ja diplomityöni tarkastajaa ja ohjaajaa yliopisto-opettajaa Valteri Vinniä. Lisäksi haluan kiittää Kaukora Oy:n henkilöstöä avusta ja kärsivällisyydestä, erityisesti Teknistä johtajaa Rami Aaltosta sekä EOD European Tutkimusjohtajaa Henna Niskakoskea.

Kiitos myös perheelleni, läheisilleni ja ystävilleni tuesta ja kannustuksesta niin diplomityön, kuin koko opintojen osalta.

Turussa 10.4.2026

Oskari Kamppi

## Sisällysluettelo

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Otsoni</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Yleistä</b>	<b>4</b>
2.1.1	Ominaisuuksia ja rakenne	4
2.1.2	Esiintyminen luonnossa	5
2.1.3	Myrkyllisyys	5
<b>2.2</b>	<b>Otsoni hapettajana</b>	<b>6</b>
2.2.1	Vedessä	6
2.2.2	Ilmassa	7
<b>2.3</b>	<b>Otsoni verrattuna muihin yleisiin synteettisiin desinfiointi- ja puhdistusaineisiin</b>	<b>8</b>
2.3.1	Otsonoinnissa ja kloorauksessa syntyvät sivutuotteet	9
<b>2.4</b>	<b>Otsonivesi</b>	<b>10</b>
2.4.1	Otsoniveden ja kaasun eroja	10
2.4.2	Otsonikaasun vesiliukoisuus	11
2.4.3	Otsonin siirtyminen vedestä ilmaan	12
<b>2.5</b>	<b>Otsonin valmistusmenetelmät</b>	<b>13</b>
2.5.1	Koronapurkausmenetelmä	13
2.5.2	UV-säteily	14
2.5.3	Elektrolyysi	15
<b>2.6</b>	<b>Menetelmät otsonin havaitseminen ja pitoisuuden määrittäminen</b>	<b>16</b>
2.6.1	MOS-menetelmä	17
2.6.2	Jodometrinen menetelmä	17
2.6.3	UV-absorption menetelmä	18
2.6.4	DPD- ja DDPD-menetelmät	18
2.6.5	Indigo-menetelmä	19
2.6.6	Amperometrinen menetelmä (kalvo-otsonielektrodi)	19
<b>2.7</b>	<b>Otsonin hajoaminen ja vähentäminen</b>	<b>20</b>
<b>2.8</b>	<b>Otsonin vaikutukset ympäristöön</b>	<b>21</b>
2.8.1	Hiilijalanjälki	22
2.8.2	Muiden hapettajien hiilijalanjälkiä	23
<b>3</b>	<b>Biosidilainsäädäntö ja elintarvikkeiden käsittely otsonilla</b>	<b>24</b>

<b>3.1</b>	<b>Otsoni biosidiniä</b>	<b>24</b>
<b>3.2</b>	<b>Elintarvikkeet ja elintarvikelaitteistojen desinfiointi</b>	<b>24</b>
3.2.1	Eläinperäisten elintarvikkeiden käsittely otsonivedellä Euroopan Unionissa	25
3.2.2	Kasvisten käsittely otsonivedellä Euroopan Unionissa	25
3.2.3	Otsonivesi lisäainekäytössä Euroopan Unionissa	25
3.2.4	Otsonivesi elintarvikehuoneistojen pintojen puhdistamisessa Euroopan unionissa	26
3.2.5	Elintarvikkeiden käsittely otsonilla Yhdysvalloissa	26
3.2.6	Elintarvikkeiden käsittely otsonilla Euroopan ja Yhdysvaltojen ulkopuolella	26
<b>3.3</b>	<b>Otsonille hyväksytyt valmistusmenetelmät Euroopan Unionissa</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Otsonin sovelluksia ja käyttökohteita</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Vedenpuhdistus</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Sellu- ja paperiteollisuus</b>	<b>30</b>
<b>4.3</b>	<b>Puolijohdeteollisuus</b>	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>Laitteiden sterilisointi ja lääketiede</b>	<b>31</b>
<b>4.5</b>	<b>Eläinperäisten elintarvikkeiden käsittely otsonilla</b>	<b>32</b>
<b>4.6</b>	<b>Merenelevien käsittely otsonilla</b>	<b>35</b>
4.6.1	Otsoniveden käyttäminen kalojen kasvattamisessa	38
<b>4.7</b>	<b>Kasvisten, viljan ja hedelmien käsittely otsonilla</b>	<b>38</b>
<b>4.8</b>	<b>Maitotuotteiden käsittely otsonilla</b>	<b>42</b>
<b>4.9</b>	<b>Luonnonmukaiset vaihtoehdot otsonille elintarvikkeiden tuotannossa</b>	<b>42</b>
<b>4.10</b>	<b>Otsoniveden tuotanto Kaukoralla</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Otsonin turvallisuus ja vaikutukset terveyteen</b>	<b>46</b>
<b>5.1</b>	<b>Haittavaikutukset ihmisille</b>	<b>46</b>
<b>5.2</b>	<b>Tutkittuja haittavaikutuksia eläimiin</b>	<b>48</b>
<b>5.3</b>	<b>Otsonin HTP - ohjeavot Suomessa</b>	<b>48</b>
5.3.1	HTP-arvojen haasteet	49
5.3.2	Otsonin HTP-arvot pitkäaikaiselle ja lyhytaikaiselle altistumiselle	49
<b>5.4</b>	<b>Otsonin altistusrajat Suomen ulkopuolella</b>	<b>51</b>
<b>5.5</b>	<b>Otsoniveden positiiviset terveysvaikutukset ja turvallisuus</b>	<b>53</b>
5.5.1	Turvallisuus	53
<b>6</b>	<b>Otsonivedestä vapautuneen otsonikaasun mittaaminen</b>	<b>55</b>

<b>6.1</b>	<b>Mittausjärjestelyt</b>	<b>55</b>
6.1.1	Mittaukset 1–4: Otsonin vapautuminen vedestä	56
6.1.2	Mittaukset 5–8: laitteen käyttäjän altistuminen otsonikaasulle	57
6.1.3	Käytetyt mittalaitteet	58
<b>6.2</b>	<b>Mittaukset</b>	<b>60</b>
6.2.1	Mittaus 1	60
6.2.2	Mittaus 2	60
6.2.3	Mittaus 3	61
6.2.4	Mittaus 4	62
6.2.5	Mittaus 5	63
6.2.6	Mittaus 6	63
6.2.7	Mittaus 7	64
6.2.8	Mittaus 8	64
6.2.9	Yhteenveto suoritetuista mittauksista	65
<b>6.3</b>	<b>Otsoniveden hiilijalanjäljen laskeminen</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Tulokset ja niiden tarkastelu</b>	<b>68</b>
<b>7.1</b>	<b>Otsonikaasun vapautuminen otsonivedestä ja järjestelmäpaineen vaikutus</b>	<b>68</b>
<b>7.2</b>	<b>Laitetta käyttävän henkilön altistuminen otsonikaasulle</b>	<b>72</b>
7.2.1	Kontrollimittaukset	72
7.2.2	Mittaus 5	73
7.2.3	Mittaus 6	75
7.2.4	Mittaus 7	76
7.2.5	Mittaus 8	77
<b>7.3</b>	<b>Otsoniveden turvallinen käyttö ja sen valmistaminen HTP-arvoja noudattaen</b>	<b>79</b>
<b>7.4</b>	<b>Hiilijalanjälki</b>	<b>82</b>
<b>7.5</b>	<b>Tuloksiin vaikuttavat epävarmuustekijät</b>	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>Johtopäätökset</b>	<b>85</b>
	<b>Lähteet</b>	<b>88</b>
	<b>Liitteet</b>	<b>99</b>
	<b>Liite 1. Mittaustuloksiin perustuvia laskennallisia HTP 8 h arvoja eräissä skenaarioissa</b>	<b>99</b>
	<b>Liite 2. Mittauspöytäkirja: Mittaus 1</b>	<b>100</b>

<b>Liite 3. Mittauspöytäkirja: Mittaus 2</b>	<b>101</b>
<b>Liite 4. Mittauspöytäkirja: Mittaus 3</b>	<b>102</b>
<b>Liite 5. Mittauspöytäkirja: Mittaus 4A</b>	<b>103</b>
<b>Liite 6. Mittauspöytäkirja: Mittaus 4B</b>	<b>104</b>
<b>Liite 7. Mittauspöytäkirja: Mittaus 5</b>	<b>105</b>
<b>Liite 8. Mittauspöytäkirja: Mittaus 6</b>	<b>106</b>
<b>Liite 9. Mittauspöytäkirja: Mittaus 7</b>	<b>107</b>
<b>Liite 10. Mittauspöytäkirja: Mittaus 8</b>	<b>108</b>
<b>Liite 11. Dräger 1:n mittausdata mittauksiin 5–8</b>	<b>109</b>
<b>Liite 12. Dräger 2:n mittausdata mittauksiin 5–8</b>	<b>109</b>

# 1 Johdanto

Tulevaisuuden globaalit ilmastotavoitteet sekä viime vuosien tapahtumat, kuten COVID-19-pandemia ovat avanneet uusia mahdollisuuksia desinfiointi- ja puhdistuskemikaaleille.<sup>1</sup> Käytössä olevista kemikaaleista otsoni on osoittanut erinomaista tehokkuutta kustannuksissa sekä desinfiointissa reaktiivisuutensa ja korkean hapetuspotentiaalinsa takia.<sup>1-4</sup> Lisäksi, otsonin valmistamiseen käytettäviä aineita, kuten vettä, on edullisesti ja runsaasti saatavilla.<sup>5</sup> Otsonia voidaan valmistaa suoraan käyttökohteessa koronapurkausmenetelmällä tai UV-säteilyllä kaasumaisesta hapesta, sekä elektrolyysillä vedestä.<sup>3,6</sup> Kaukoralla otsonia valmistetaan suoraan veteen elektrolyysillä.<sup>7</sup> Otsonin käytön yleistymisen takia otsonigeneraattoreiden markkina-arvon onkin arvioitu nouseva yli kahteen miljardiin Yhdysvaltain dollariin vuoteen 2029 mennessä. Tämä vastaa 8,55 %:n vuotuista kasvuvauhtia (CAGR) vuosina 2023–2029.<sup>1</sup>

Otsonia voidaan pitää poikkeuksellisen vaihtoehtona desinfiointialalla, sillä se hajoaa luonnollisesti vaarattomaksi kaksiatomiseksi hapeksi jättämättä haitallisia kemikaalijäämiä.<sup>5,8</sup> Otsonin luonnollinen hajoaminen, otsonoidun veden kierrätysmahdollisuus sekä otsonin valmistaminen käyttökohteessa paikan päällä tekevät siitä ympäristöystävällisemmän vaihtoehdon, kuin monesta muusta hapettajasta.<sup>1,3,8-10</sup> Suomessa yleisin käytössä oleva hapetukseen perustuva desinfiointiaine on kloori, mutta klooria käytettäessä jotkut sivutuotteet taas voivat muodostaa pitkäikäisiä ympäristömyrkkyjä, lisäten kiinnostusta otsoniin.<sup>11,12</sup>

Otsonia voidaan soveltaa riippuen käyttökohteesta joko kaasumaisessa muodossa, tai vesipohjaisessa muodossa.<sup>5,6</sup> Vesipohjaisella muodolla tarkoitetaan talousvettä, johon on liuotettu otsonia. Vettä, johon on liuotettu otsonia, kutsutaan yleisimmin otsonoiduksi vedeksi tai otsonivedeksi.<sup>13</sup> Otsonilla on useita käyttökohteita, joista merkittävin on vedenpuhdistus. Otsonia käytetään vedenpuhdistamoilla osana puhdistusprosessia liuottamalla kaasumaista otsonia puhdistettavaan veteen.<sup>4,14</sup> Otsonivettä käytetään myös laajasti elintarviketeollisuudessa pintojen käsittelyssä ja desinfiointissa, sekä myös joissain tapauksissa elintarvikkeiden huuhtelussa.<sup>13,15</sup> Kaukoran prototyyppejä on käytetty kenttäkokeissa useissa elintarvikealan tehtaissa, joissa prototyypeillä on valmistettu otsonivettä tehostamaan vihannesten, tuotantolaitteiden sekä tuotantotilojen pesuja.<sup>16</sup>

Elintarvikkeiden sekä tuotantopintojen käsittelyä otsonilla on tutkittu laajasti positiivisin tuloksin. Otsonilla voidaan käsitellä Euroopan Unionin ulkopuolella eläinperäisiä elintarvikkeita, vihanneksia ja hedelmiä, sekä myös maitotuotteita.<sup>5,15,17-20</sup> Kuitenkin EU:n jäsenvaltioissa otsonin käyttöä elintarviketeollisuudessa on rajoitettu, kun taas esimerkiksi Yhdysvalloissa otsoni tunnustetaan täysin turvalliseksi antimikrobiseksi aineeksi ilman rajoitteita.<sup>13,15,21</sup> Otsonin käyttämistä sekä myyntiä säädelään Suomessa biosidilainsäädännössä, joka pohjautuu Euroopan komission Biosidiasetukseen (EY) N:o 528/2012.<sup>22</sup> Biosidiasetuksessa otsoni on määritelty desinfiointiaineksi, sekä joissain tapauksissa myös säilytysaineksi.<sup>22-24</sup> EU:n jäsenvaltioissa otsonilla on sallittua käsitellä mm. vihanneksia sekä pintoja ja tuotantolaitteita, joita käytetään elintarvikkeiden tuotantoon ja kuljetukseen.<sup>22,25</sup> Otsonin käyttäminen desinfiointissa on kuitenkin luvanvaraista, ja Suomessa lupamenettelyä valvoo Tukes.<sup>26</sup>

Positiivisista vaikutuksista ja lupaavasta tulevaisuudesta huolimatta, otsoni on myrkyllistä hengitettynä.<sup>1,3-5,27</sup> Otsonin myrkyllisyys ja haittavaikutukset, sekä niiden vakavuus, riippuvat otsonin pitoisuudesta hengitysilmassa.<sup>27</sup> Otsonin myrkyllisyys on johtanut sekä kansallisten, että kansainvälisten ohje- sekä raja-arvojen asettamiseen ihmisten terveyden turvaamiseksi niin vapaa-ajalla, kuin työpaikoillakin.<sup>28,29</sup> Suomessa työpaikoilla käytetyt yleiseen ilmanpuhtauteen liittyvät ohjearvot tunnetaan HTP-arvoina, eli haitallisiksi tunnettuina pitoisuuksina. Nämä pitoisuudet perustuvat sosiaali- ja terveysministeriön asetukseen (55/2025) ja niiden toteutumisesta huolehtiminen on työnantajan vastuulla.<sup>29-31</sup>

Otsonin ollessa myrkyllistä hengitettynä, otsonivettä voidaan pitää huomattavasti kaasua turvallisempaan vaihtoehtona. Vedessä oleva otsoni ei pääse hengitysteihin ja otsoniveden turvallisuutta ihokontaktissa on tutkittu jonkin verran positiivisin tuloksin.<sup>32,33</sup> Myöskään HTP-arvot ei suoraan koske otsonivettä, sillä ne keskittyvät yleiseen ilmanpuhtauteen ja hengitys teitse altistumiselle. Kuitenkin otsonivedestä saattaa vapautua otsonia ilmatilaan, lisäten huolta yleisestä turvallisuudesta otsonin käyttöön liittyen. Kuitenkaan ilmiötä ei ole tutkittu tarpeeksi, eikä tämänhetkisessä tiedossa ole, onko jokin tietty otsoniveden pitoisuus, jossa HTP-arvot rikkoutuvat.

Tämän työn tavoitteina onkin selvittää, onko olemassa jokin tietty rajapinta, jossa otsonia alkaa vapautumaan kaasuksi otsonivedestä ympäröivään ilmatilaan sekä määrittää valmiille tuotteelle turvalliset otsoniveden tuotantoparametrit työntekijöiden turvallisuuden

takaamiseksi HTP raja-arvoja noudattaen. Lisäksi tavoitteena on myös määrittää hiilijalanjälki otsonivedelle.

Työ voidaan jakaa kirjalliseen teoriaosuuteen sekä kokeelliseen osuuteen. Teoriaosuudessa keskitytään otsonin sekä otsoniveden yleisiin ominaisuuksiin, otsonin valmistukseen ja sen havaitsemiseen, otsonia koskevaan lainsäädäntöön, otsonin käyttökohteisiin sekä viimeiseksi otsonin terveysvaikutuksiin. Kokeellisessa osuudessa taas tutkittiin otsonin vapautumista otsonivedestä ilmaan pahimmassa mahdollisessa tilanteessa sekä simuloitiin elintarviketehtaassa tapahtuvaa pesutilannetta tutkien pesun laitteen käyttäjän altistumista otsonikaasulle. Lisäksi määritettiin laitteella valmistetulle otsonivedelle hiilijalanjälki.

Otsonin vapautumista kaasuksi ympäröivään ilmaan pahimmassa mahdollisessa tilanteessa tutkittiin suihkuttamalla otsonivettä halutussa pitoisuudessa ja virtaamassa kannettomaan saaviin, johon jätettiin 23 litraa ilmatilaa sen yläreunan ja vedenpinnan väliin. Otsonikaasun pitoisuutta mitattiin saavin ilmatilasta ja sen yläpuolelta, sekä kolmen metrin päästä saavista. Otsonivesi virtasi saavin läpi toiseen kannelliseen saaviin, josta se pumpattiin ulos rakennuksesta.

Elintarviketehtaassa tehtyä tuotantolaitteen huuhtelua tutkittiin irrottamalla saavikytkentä letkusta ja antamalla letku pesun suorittavalle henkilölle. Mittalaitteet siirrettiin letkun pään ja suihkutettavan alustan läheisyyteen kiinteään pisteeseen, sekä laitteen käyttäjän hengitysalueelle. Otsonivettä suihkutettiin alustalle halutulla pitoisuudella ja virtaamalla. Kaukalosta otsonivesi valui viemäriin. Saaduista mittaustuloksista määritettiin turvalliset otsoniveden tuotantoparametrit HTP raja-arvoja noudattaen.

Hiilijalanjälkilaskennassa käytettiin valtaosin matalia otsoniveden pitoisuuksia, joita on käytetty myös kenttäkokeissa. Laskennassa päästökertoimina käytettiin Motivan sekä Suomen Ympäristökeskuksen julkaisemia kertoimia.<sup>34,35</sup> Tulokset ilmoitettiin otsoniveden tuotannon tuntikohtaisina päästöinä sekä kilogrammaa otsonivettä kohden.

Tässä työssä on käytetty tekoälyä apuna englanninkielisten artikkelien kääntämiseen suomeksi. Kaikki käännökset ovat tarkistettu alkuperäisistä lähteistä, sekä kaikki työssä esitetyt tulkinnat, tulokset ja johtopäätökset ovat tekijän omia.

## 2 Otsoni

### 2.1 Yleistä

#### 2.1.1 Ominaisuuksia ja rakenne

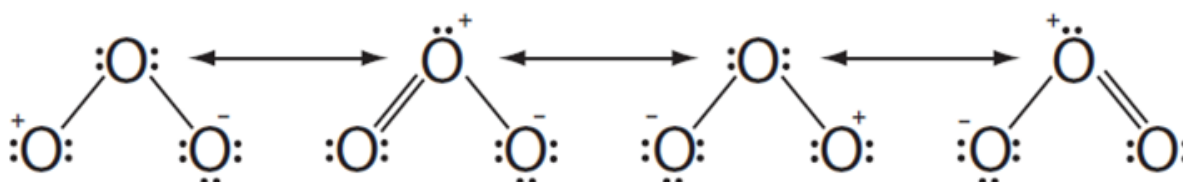
Otsoni on hapen kemiallinen yhdiste, joka koostuu kolmesta happiatomista. Otsoni esiintyy normaaleissa olosuhteissa värittömänä, epästabiilina, räjähdysherkkänä ja pistävän hajuisena kaasuna.<sup>14</sup> Epästabiiliisuuden lisäksi otsoni on myrkyllinen, erittäin hapettava ja reaktiivinen molekyyli.<sup>4</sup> Otsonin reaktiivisuus ja korkea hapetuspotentiaali tekevät siitä tehokkaan antimikrobisen desinfiointiaineen.<sup>3,32</sup> Otsoni reagoi käytännössä kaikkien alkuaineiden kanssa, lukuun ottamatta useimpia jalometalleja, fluoria ja jalokaasuja.<sup>15</sup>

Otsonipitoisuuden ylittäessä 15–20 %, muuttuu se värittömästä kaasusta siniseksi ja sen hajukynnykseksi on ilmoitettu 0.01–0.05 ppm (parts per million, miljoonasosa) konsentraatio.<sup>14,36,28</sup> Otsonin tiheys normaalissa ilmanpaineessa ja 0 °C ulkolämpötilassa on 2.144 g/l, joten se on ilmaa raskaampaa.<sup>36</sup> Otsonin tunnistetietoja ja eräitä fysikaalisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1 Otsonin tunnistaminen ja ominaisuuksia<sup>36,15,11</sup>

<b>CAS-numero</b>	10028–15–6
<b>EINECS-numero</b>	233–069–2
<b>Kemiallinen kaava</b>	O <sub>3</sub>
<b>Molekyylipaino</b>	48 g/mol
<b>Kaasun tiheys (0 °C &amp; 1 atm)</b>	2.144 g/l
<b>Sulamispiste</b>	-193 °C
<b>Kiehumispiste</b>	-112 °C

Otsonimolekyylissä kolme happiatomia on resonanssissa keskenään.<sup>14</sup> Kuvassa 1 on mallinnettuna otsonimolekyylin resonanssirakenteet. Rakenteista havaitaan molekyyllillä olevan negatiivinen ja positiivinen osittaisvaraus.



Kuva 1. Otsonimolekyylin resonanssirakenteet. Kuva on muokattu lähteestä: 14

### 2.1.2 Esiintyminen luonnossa

Otsonia esiintyy luonnossa ilmakehässä ja sen määrä vaihtelee korkeuden, meteorologisten ja maantieteellisten olosuhteiden mukaan. Luonnollisesti otsonia voi muodostua ultraviolettivalon vaikutuksesta, korkeissa lämpötiloissa sekä sähkönpurkauksissa, kuten auringon säteilystä tai salaman iskusta.<sup>36</sup> Pääsääntöisesti ilmakehän otsoni sijaitsee otsonikerroksessa stratosfäärissä 15–30 km korkeudella maanpinnasta, mutta sitä syntyy myös ilmakehän alimpiin kerroksiin teollisuudesta.<sup>14</sup>

Troposfäärissä sijaitsevan otsonin on perinteisesti ajateltu olevan peräisin ylempää ilmakehästä stratosfääristä. Meteorologiset analyysit eivät kuitenkaan tue ajatusta merkittävästä otsonivaihdosta kerroksien välillä. Lisäksi, Fishmanin & Crutzenin tutkimus<sup>37</sup> osoitti, että paikallinen fotokemiallinen otsonin muodostuminen on merkittävä otsonin lähde troposfäärissä. Pohjoisella pallonpuoliskolla ihmistoiminnasta ja teollistumisesta johtuvat suurentuneet hiilimonoksidin ja typen oksidien pitoisuudet ovat lisänneet otsonin muodostumista.<sup>37</sup>

### 2.1.3 Myrkyllisyys

Otsoni on myrkyllistä keuhkoille, silmille ja nenälle eikä sitä tulisi hengittää. Myrkyllisyys riippuu annoskoosta, niin kuin minkä tahansa muunkin molekyylin myrkyllisyys, mutta jo otsonipitoisuuksilla 0,1 ppm ilmassa on havaittu olevan ihmisille haitallisia vaikutuksia. Otsonin myrkyllisyys voi myös hengitysteiden lisäksi vähäisissä määrin vaikuttaa ihoon. Erityisessä vaarassa otsonin haittavaikutuksille ovat lapset, astmaatit sekä muut keuhko- ja hengityssairauksia sairastavat henkilöt.<sup>27</sup>

Otsonin myrkyllisyys johtuu sen vahvasta hapettamispotentiaalista. Otsoni kulkeutuu keuhkorakkuloihin kiinnittymättä ylempiin hengitysteihin ja hapettaa keuhkoja luoden kudonvaurioita.<sup>27,38</sup> Hengitysteiden limakalvot eivät sisällä riittävästi otsonia neutraloivia aineita ja otsoni ylikuormittaa hengitysteiden pintanestettä helposti. Tutkimuksissa on kuitenkin tehty löytöjä ihmisten aktivoituneiden leukosyyttien kyvystä tuottaa otsonia normaalien ja patologisten sairauksien yhteydessä.<sup>27</sup>

Otsonimyrkytyksen yhteydessä altistuneelle henkilölle tulee antaa kostutettua happea hengitettäväksi. Kudonvaurioita taas voidaan ehkäistä lisäämällä elimistön nesteiden antioksidanttikapasiteettia. Askorbiinihapon, E-vitamiinin ja N-asetyylikysteiniinin antaminen

suun kautta saattaa rajoittaa kudosaaurioiden syntymistä, mutta hoitometodi on tehokkaampaa ennaltaehkäisevänä kuin korjaavana menetelmänä.<sup>27</sup>

## 2.2 Otsoni hapettajana

Hapetuksella tarkoitetaan kemiallista prosessia, jossa atomin hapetusluku kasvaa.

Hapetusluvun kasvu voi tapahtua elektronin menetyksen kautta, hapen liittyessä yhdisteeseen tai vedyn poistuessa yhdisteestä.<sup>39</sup> Otsonin hapetus- ja desinfiointipotentiaali perustuu sen löyhästi sitoutuneeseen kolmanteen happiatomiin, joka hapettaa herkästi muita molekyyliä.<sup>32</sup>

### 2.2.1 Vedessä

Vedessä otsoni voi reagoida suoraan hapetettavan yhdisteen kanssa, tai epäsuorasti tuottamiensa hydroksyyliiradikaalien kautta. Suoraa ja epäsuoraa reagointia säätelevät erilaiset kinetiikan muodot johtaen erilaisiin hapetustuotteisiin.<sup>2,4</sup> Normaalisti happamissa pohja- ja pintavesiolosuhteissa hallitsevana reittinä toimii suora hapetus ( $\text{pH} < 4$ ), kun taas emäksisissä vesiolosuhteissa ( $\text{pH} > 10$ ) merkittävämpänä reittinä toimii epäsuora hapetus.

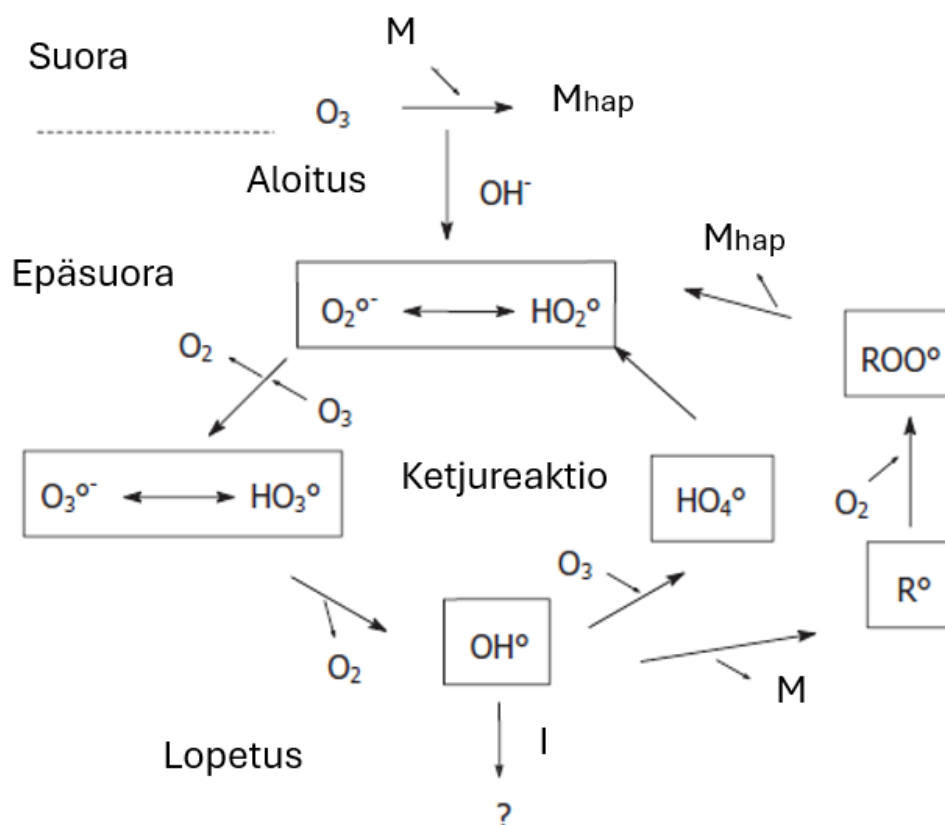
Vesiolosuhteiden ollessa neutraaleita tai lähellä neutraalia molemmat reitit voivat olla yhtä merkityksellisiä. Jätevesissä epäsuoran hapetuksen merkitys eroaa pohja- ja pintavesiolosuhteista. Erityisen happamissa jätevesiolosuhteissa epäsuora hapetus voi olla merkittävää, riippuen jätevedessä olevista epäpuhtauksista ja hapetusreaktiota edistävästä yhdisteistä.<sup>4</sup>

Suorassa hapetuksessa otsonimolekyyli reagoi dipolaarisen rakenteensa vuoksi tyydyttämättömien sidosten kanssa johtaen sidoksien katkeamiseen. Orgaanisten yhdisteiden suora hapetus on tyypillisesti hitaampaa, kuin epäorgaanisten yhdisteiden hapetus.<sup>4</sup>

Epäsuorassa hapetuksessa reaktio perustuu radikaaleihin, joilla on pariton elektroni. Radikaalit toimivat sekundäärisinä hapettimina, ja useammat radikaalit ovat hyvin epävakaita ja reaktiivisia. Radikaalista puuttuva elektroni ja sen epävakaus johtavat välittömään reaktioon toisen molekyylin kanssa.<sup>4,40</sup> Ensimmäisessä vaiheessa otsoni hajoaa muodostaen hydroksyyliiradikaalin ( $\text{OH}\cdot$ ). Hydroksyyliiradikaali pyrkii irrottamaan itselleen toisen vetyatomia kohdemolekyylistä, muodostaen vesimolekyylin. Kohdemolekyylistä taas radikalisoituu vetyatomien irtoamisen jälkeen jatkaen ketjureaktiota. Radikaalien reagointi keskenään päättää ketjureaktion, sillä ne neutralisoivat toisensa.<sup>4</sup>

Yleisesti ottaen, suora hapetus on vallitsevaa vesiolosuhteissa, joissa ketjureaktioiden käynnistävien yhdisteiden määrä on vähäistä tai vedessä on runsaasti ketjureaktioiden katkaisevia yhdisteitä (inhibiittoreita), estäen radikaalireaktiot.<sup>4</sup> Epäsuora hapetus taas on vallitsevaa vesiolosuhteissa, joissa on katalyyttejä OH<sup>-</sup>-ionien ketjureaktioiden aloittamiseksi.

<sup>32</sup> Kuvassa 2 on esitetty suoran ja epäsuoran hapetuksen reaktiot.



Kuva 2. Otsonin suora ja epäsuora reaktio hapetuksessa. I=inhibiittori, R=reaktiotuote, M=mikropollutanti. Kuva on muokattu lähteestä: 4

## 2.2.2 Ilmassa

Otsonia voidaan käyttää hapettajana myös ilman veden läsnäoloa. Otsonikaasun molekyylit adsorptoituvat hapetettavan puhtaan materiaalin pinnalle kahdella hallitsevalla reitillä, osittaisella tai täydellisellä dissosioitumisella. Osittaisessa dissosioitumisessa otsonimolekyylit hajoaa yhdeksi happiatomiksi ja kaasufaasin happimolekyyliksi,  $O_2$ :ksi. Täydellisessä dissosioitumisessa otsoni taas hajoaa kolmeksi yksittäiseksi happiatomiksi. Dissosioitumisen jälkeen yksittäiset happiatomit sekä happimolekyylit taas reagoivat materiaalin pinnan kanssa. Otsonin dissosioitumisen on havaittu olevan erittäin eksotermistä tapahtuen ilman

aktivoitumisenergiaa matalissa lämpötiloissa, kun taas hapella hapettamiseen vaaditaan tiettyjä termodynaamisia olosuhteita, kuten korkeaa lämpötilaa sekä matalaa painetta.<sup>41</sup>

Hapettettavan materiaalin pinta ei aina ole välttämättä puhdasta. Esimerkiksi puolijohdeteollisuudessa yleinen käytäntö on, että piin pinta on vetyterminoitu (avoimet piin pinnan sidokset ovat sidottuja vetyatomeilla pinnan suojaamiseksi). Vetyterminoidut pinnat heikentävät otsonimolekyylien adsorptiota verrattuna puhtaisiin pintoihin, kuitenkin hapettumisen on havaittu olevan helppoa jopa alhaisissa lämpötiloissa. Otsonimolekyylien reagoimista vetypinnoitteen kanssa, syntyy lopputuotteena lyhytikäisiä hydroksyyliiradikaaleja. Hydroksyyliiradikaalit taas jatkavat ketjureaktiota reagoimalla materiaalin pinnan kanssa.<sup>41</sup>

### **2.3 Otsoni verrattuna muihin yleisiin synteettisiin desinfiointi- ja puhdistusaineisiin**

Otsonin lisäksi muita yleisiä hapettavia desinfiointi- ja puhdistusaineita ovat kloori, vetyperoksidi ja peretikkahappo.<sup>12,42,43</sup> Yleisemmin Suomessa vesilaitoksilla on käytössä kloori talousveden desinfioinnissa.<sup>12</sup> Kloorin käyttö on halpaa, yksinkertaista, turvallista ja todettu toimivaksi menetelmäksi turvata talousveden mikrobiologinen laatu.<sup>12,44</sup> Menetelmänä klooraus on keksitty noin sata vuotta sitten ja sitä pidetään merkittävämpänä edistysaskeleena veden hygienian parantamisessa, ja näin ollen myös väestön yleisen terveyden parantamisessa.<sup>44</sup>

Kloorauksessa voidaan käyttää useampaa eri kemikaalia, mutta Suomessa yleisimpiä käytössä olevia klooripohjaisia yhdisteitä ovat hypokloriitti sekä klooriamiini. Desinfioinnin tehokkuuteen vaikuttaa useampi tekijä, kuten mm. lämpötila, annostus, kontaktiaika ja veden pH-arvo. Kloorauksen haittapuolena on havaittu olevan syntyvät sivutuotteet, haju, veden maku sekä riskit klooria käsitteleville työntekijöille.<sup>44</sup> Kuluttajat ovat myös tulleet yhä kriittisemmiksi synteettisten lisäaineiden käyttöä kohtaan, kun tietoisuus terveydestä ja elintarviketurvallisuudesta on lisääntynyt.<sup>3</sup> Kloorauksen tärkein tehtävä on tuhota tauteja aiheuttavat bakteerit, mutta virusten, kystien ja tauteja aiheuttavien alkueläinten osalta parempana vaihtoehtona ovat vahvemmat ja tehokkaammat hapettajat, kuten otsoni.<sup>44</sup>

Vetyperoksidia käytetään mm. sellun ja tekstiilien valkaisuun sekä desinfiointiaineena elintarvike- ja lääketieteellisyydessä.<sup>42</sup> Peretikkahappoa käytetään myös selluloosan valkaisuun sekä desinfiointiin, että sterilointiin elintarviketeollisuudessa, maataloudessa ja

terveydenhuollossa.<sup>43</sup> Vetyperoksidi ja peretikkahappo ovat molemmat vahvoja hapettajia, joilla on lyhyt ympäristöikä.<sup>11,42,43</sup> Molemmat kemikaalit ovat ympäristöystävällisempiä kuin klooripohjaiset hapettimet, mutta teholtaan heikompia.<sup>11</sup>

Otsonin kyky tappaa bakteereja sekä tuhota viruksia ja alkueläimiä on todettu olevan huomattavasti tehokkaampaa, kuin kloorilla, vetyperoksidilla sekä peretikkahapolla. Verrattuna klooriin, otsonilla toteutettu desinfiointi on noin kolme kertaa nopeampaa.<sup>11,40,45</sup> Otsonilla, vetyperoksidilla ja peretikkahapolla desinfiointi perustuu solujen sekä soluseinien hajoamiseen. Kloori taas diffundoituu soluseinän läpi aiheuttaen mikro-organismien kuoleman biokemiallisen toiminnan inaktivoitumisen seurauksena.<sup>11,45</sup>

### 2.3.1 Otsonoinnissa ja kloorauksessa syntyvät sivutuotteet

Niin otsonia, kuin klooriakin käytettäessä orgaanista ainesta sisältävän veden desinfioinnissa syntyy sivutuotteita. Yleisesti ottaen, mitä enemmän orgaanista ainesta vesi sisältää, sitä enemmän sivutuotteita syntyy.<sup>12</sup>

Vaikka otsoni itsessään on myrkyllistä, sen hajotessa ei yleisesti synny haitallisia tai myrkyllisiä sivutuotteita eikä kemiallisia jäämiä, joitakin poikkeuksia lukuun ottamatta. Itsessään otsoni hajoaa hapeksi.<sup>17,46</sup> Poikkeuksena haitallisten sivutuotteiden syntymisestä voidaan pitää erittäin bromidipitoista vettä, jossa otsoni hapettaa bromidin terveydelle haitalliseksi karsinogeeniseksi bromaatiksi.<sup>4</sup>

Klooria käytettäessä desinfioinnissa, sivutuotteet ovat ongelmallisempia.<sup>12,40</sup> Klooria sisältävistä desinfiointiaineista jää kemiallisia jäämiä, kuten kloriitti-, hypokloriitti-, klooraatti- ja kloridi-ioneja. Ionit reagoivat orgaanisten yhdisteiden kanssa muodostaen sivutuotteiksi kloorattuja orgaanisia yhdisteitä.<sup>11</sup> Syntyviä kloorattuja sivutuotteita ovat mm. trihalometaanit, haloetikkahapot sekä syanogeenikloridi.<sup>12,40</sup> Otsonoinnissa taas esimerkiksi aminohapoista syntyy yksinkertaisia ja helposti hajoavia yhdisteitä, kuten mm. nitraatteja, aldehydejä ja karboksyylihappoja.<sup>40</sup>

Otsonoinnissa bromidipitoisissa vesissä syntyvän bromaatin lisäksi myös yleisesti kloorauksessa syntyvät sivutuotteet voivat olla terveydelle haitallisia.<sup>12</sup> Jotkut klooratut sivutuotteet voivat myös muodostaa pitkäikäisiä ympäristömyrkköjä.<sup>11</sup> Monet sivutuotteet ovat karsinogeenisiä ja todetusti aiheuttavat syöpää pitkällä aikavälillä. Varsinkin riski paksusuolen ja virtsarakon syövästä kasvaa sivutuotteiden vaikutuksesta. Yksittäisissä tutkimuksissa sivutuotteet ovat myös yhdistetty raskauden aikaisiin haitallisiin vaikutuksiin.<sup>12</sup>

## 2.4 Otsonivesi

Niin kuin aikaisemmin on mainittu, otsoni esiintyy normaaleissa olosuhteissa kaasuna, mutta otsonia voidaan myös valmistaa ja käyttää veteen liuenneena otsonivetenä.<sup>14,47</sup> Otsonoidulla vedellä, eli otsonivedellä, tarkoitetaan talousvettä, johon on liuotettu tai liennut otsonia. Otsoniveden valmistaminen, eli otsonin liuottaminen talousveteen voi tapahtua joko vesilaitoksen toimesta tai talousveden käyttöpaikassa siihen tarkoitetuilla laitteilla. Mikäli otsonivesi on valmistettu vettä tuottavan laitoksen toimesta, otsonia ei ole enää jäljellä talousvesiputkistoissa olevassa vedessä, koska se hajoaa herkästi hapeksi ja vedeksi.<sup>13</sup>

### 2.4.1 Otsoniveden ja kaasun eroja

Otsonivedellä on useita etuja verrattuna kaasumaiseen otsoniin, joita ovat mm. turvallisuus, vaikutusaika ja käyttämisen helppous.<sup>8,32,47</sup> Kuitenkin, käytettävä otsonifaasi on aina valittava prosessikohtaisesti käyttökohteen tarpeet ja rakenteelliset ominaisuudet huomioon ottaen.<sup>47</sup>

Niin kuin jo aikaisemmin on mainittu, otsoni on myrkyllistä varsinkin keuhkoille ja hengitysteille.<sup>27</sup> Otsonin ollessa liuenneena veteen, se ei päädy keuhkoihin hengitettynä, muuten kuin irtoamalla vedestä. Näin ollen otsonivesi on turvallisempaa tehden otsonista huomattavasti vähemmän haitallista liuenneessa muodossa.<sup>32</sup>

Otsoniveden käyttämisellä myös mahdollistetaan samanaikainen puhdistus ja desinfiointi, kun taas otsonikaasua käytettäessä tarvitaan erillinen pesuvaihe desinfioinnin tai steriloinnin yhteydessä.<sup>32</sup> Otsonivedellä on tehokkaampi vaikutus puhdistamisessa ja tarvittava vaikutusaika on lyhyempi.<sup>47</sup> Kaasumaisen otsonin etuina verrattuna otsoniveteen taas ovat kaasufaasissa olevan molekyylin pidempi puoliintumisaika, kohteen kuivana pysyminen ja kaasun tunkeutuminen nesteelle vaikeasti pääsevissä oleviin paikkoihin. Kuitenkin otsonikaasun pitoisuuden homogenisointi vaatii tehokkaat ilmankierrätysjärjestelmät.<sup>32,47</sup> Taulukossa 2 on eroteltuna otsonin joitain ominaisuuksia kaasun- sekä nestefaasissa.

Taulukko 2 Otsonin joitakin eroavuuksia kaasu- ja nestefaasissa <sup>6,8,32</sup>

	<b>Otsonikaasu</b>	<b>Otsonivesi</b>
<b>Yleisimmät valmistusmenetelmät</b>	Koronapurkaus ja UV-säteily	Elektrolyysi
<b>Puhdistus ja desinfiointi</b>	Ainoastaan desinfioidaan tai steriloidaan ilman puhdistusta. Tarvitaan erillinen puhdistus.	Samanaikainen desinfiointi ja puhdistus otsonivedellä huuhdellaessa.
<b>Turvallisuus</b>	Kaasumainen otsoni on myrkyllistä ja haitallista keuhkoille	Terveydelle haitalliset vaikutukset huomattavasti vähäisempiä
<b>Tärkeimmät stabiiliuuteen vaikuttavat tekijät</b>	Lämpötila ja ilmankosteus	pH, veden laatu (sähkönjohtavuus ja otsonin kanssa reagoivan aineen määrä), lämpötila ja paine
<b>Kuivaustarve</b>	Pitää käsiteltävän materiaalin kuivana	Käsiteltävä materiaali voi vaatia kuivausta käsittelyn jälkeen (erityisesti huokoiset materiaalit, kuten tekstiilit)
<b>Läpäisyteho</b>	Parempi tunkeutumiskyky kaasufaasissa vaikeapääsyisiin paikkoihin materiaalissa	Otsoniveden tunkeutumiskyky voi olla heikompaa tietyillä materiaaleilla (pienet halkaisijat)
<b>Liukoisuus veteen</b>	Yleisesti heikkoa	Mahdollista valmistaa suoraan veteen elektrolyysillä

## 2.4.2 Otsonikaasun vesiliukoisuus

Otsonin liuottamiseksi veteen tai muihin nesteisiin käytetään erilaisia kaasu-neste-kontaktoreja, mutta otsonin liukeneminen nesteisiin on yleisesti heikkoa ja ongelmallista, rajoittaen kaasumaisen otsonin tehokkuutta. <sup>8,48,49</sup> Kaasumainen otsoni saattaa helposti hajota nopeammin, kuin se ehtii liueta veteen. Heikkoon liukenemiseen ja nopeaan hajoamiseen vaikuttaa suuresti otsonin epästabiilius, sen spontaani reagointi sekä nesteen lämpötila ja pH-luku. <sup>49,50</sup> Spontaaneissa reaktioissa muodostuu radikaaleja sekä happea kuvan 2 mukaisesti. <sup>4,49</sup>

Otsonin liukoisuutta nesteeseen kuvataan Henry'n lain vakiolla, joka kasvaa lämpötilan ja pH:n noustessa. Vakion noustessa otsonin liukoisuus pienenee. Näin ollen nesteen korkea lämpötila ja emäksisyys heikentävät otsonin vesiliukoisuutta. Emäksisyys ja nesteen suolapitoisuus kiihdyttävät otsonin hajoamista vähentäen sen todellista liukoisuutta. <sup>49,50</sup> Nesteen pH:n ollessa alle 7, eli otsonin ollessa happamassa ympäristössä, otsoni pysyy stabiilimpana ja sen hajoaminen on hitaampaa. <sup>32,50</sup> Otsonin liukoisuus kasvaa veden puhtauden parantuessa, joten otsoni liukenee nopeammin deionisoituun ja tislattuun veteen, kuin vesijohtoveteen. <sup>6</sup> Taulukosta 3 löytyy otsonin vesiliukoisuus eri veden lämpötiloissa.

Taulukko 3 Otsonin liukoisuus veteen eri lämpötiloissa <sup>6</sup>

Lämpötila	Liukoisuus veteen
0°C	0.640 l otsonia /l vettä
15°C	0.456 l otsonia /l vettä
40°C	0.112 l otsonia /l vettä
60°C	Ei liukene veteen

Otsonin on todettu liukenevan paremmin orgaanisiin nesteisiin, kuin pelkkään veteen. Otsonin liukoisuus orgaanisiin yhdisteisiin on yleensä noin kymmenen kertaa suurempi. Paremman liukoisuuden takia orgaanisten liuottimien käyttäminen on hyödyllistä kaksivaiheisissa otsonointiprosesseissa. Otsoni liukenee erityisen hyvin fluorihilivety pohjaisiin sekä silikonipohjaisiin liuottimiin. <sup>50</sup>

Nesteen lämpötilan ja pH:n lisäksi muita otsonikaasun liukenemiseen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. otsonipitoisuus kuljetuskaasussa, otsonin syöttöpaine, nesteen kuplien koko ja niiden nousunopeus, hydrodynamiikka kaasu- ja nestefaasien rajapinnassa. <sup>3</sup>

### 2.4.3 Otsonin siirtyminen vedestä ilmaan

Binin artikkelin mukaan otsonin pitoisuus vedessä määräytyy kaasun ja nesteen välisen massansiirron sekä kaasufaasissa olevan otsonin osapaineen mukaan. Otsonin tasapainoinen pitoisuus vedessä määritellään Henry'n lain avulla, jonka mukaan liuenneen otsonikaasun tasapainopitoisuus on verrannollinen kaasufaasin osapaineeseen. Tasapainopitoisuus  $C_L^*$  edustaa tilaa, jossa otsonin siirtyminen kaasusta nesteeseen ja nesteestä kaasuun on yhtä suurta. Todellista liuennutta pitoisuutta taas edustaa  $C_L$ , joiden erotus määrittää kuinka kaukana järjestelmä on tasapainosta ja mihin suuntaan otsonin massansiirto tapahtuu.  $C_L^*$  muodostuu Henry'n lain vakion  $H_A$  sekä epäsuorasti kaasun otsonipitoisuuden mukaan. Näin ollen paineen laskiessa Binin mukaan myös tasapainopitoisuus laskee. <sup>51</sup>

Okadan tekemässä tutkimuksessa otsonivettä valmistettiin elektrolyysillä PEM-tekniikalla. Järjestelmä toimi 1,5 bar ylipaineella, joka edisti hetkellisesti otsonin liukenemistä veteen. Otsonoidun veden siirtyessä atmosfääriseen 1,01 bar paineeseen, vedessä oli liikaa otsonia sen hetkiseen tasapainotilaan nähden. <sup>52</sup> Otsonia näin ollen vapautui vedestä paineen laskun ja tästä johtuvan tasapainotilan laskun mukaisesti otsonin pyrkiessä uuteen tasapainotilaansa. <sup>51</sup> Tutkimuksessa havaittiin, että vain 52 % elektrolyysillä tuotetusta otsonista liukeni veden sekaan ja loput 48 % vapautui kaasuna. <sup>52</sup>

## 2.5 Otsonin valmistusmenetelmät

Otsonin valmistaminen tapahtuu paikan päällä käyttökohteessa, sillä otsoni on epävakaata ja se hajoaa nopeasti hapeksi. Hajoamisnopeutensa ja epävakaautensa vuoksi otsonia ei voi varastoida eikä kuljettaa järkevästi, kuten muita teollisuuskaasuja.<sup>3,4,47</sup> Otsonin valmistaminen on kuitenkin suhteellisen helppoa ja otsonointijärjestelmien käyttökustannukset ovat yleisesti alhaiset, lukuun ottamatta erittäin korkean jännitteen vaativia menetelmiä.<sup>17,47,48</sup> Otsonia voidaan valmistaa muutamalla eri tavalla. Yleisimpinä menetelminä ovat sähköiset ja fotokemialliset tuotantomenetelmät, koronapurkaus ja ultraviolettisäteily. Muita tuotantomenetelmiä ovat mm. elektrolyyttiset, termiset ja kemialliset menetelmät.<sup>47</sup>

Otsonin tuottaminen edellyttää happimolekyylin halkaisemista.<sup>6</sup> Happiatomin halkaisemiseen tarvitaan paljon energiaa, koska otsonin muodostumiseen liittyvä kokonaisreaktio on endoterminen ( $\Delta H^0$  1 atm = +258.5 kJ mol). Ympäristöstä otettu energia voi olla mm. lämpöä. Reaktioon liittyy epäedullinen entropia ( $\Delta S^0 = -69.9 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).<sup>3,6</sup>

Tarvittu energia voidaan tuottaa mm. suuntaamalla korkeajännitteiden sähköpurkaus happivirtaan, hajottamalla happea UV-valolla aallonpituudella > 220 nm, aiheuttaen hapen radiolyysin ionisoivalla säteilyllä tai elektrolysoimalla vettä.<sup>3</sup>

Osoissa 2.5.1–2.5.3 on esitelty merkittävimmät valmistusmenetelmät, joista kaasumaisen otsonin tuottamiseen käytetään koronapurkausta ja UV-säteilyä, sekä otsoniveden tuottamiseen elektrolyysiä.<sup>6</sup>

### 2.5.1 Koronapurkausmenetelmä

Koronapurkausmenetelmä (CD, corona discharge) on laajasti käytössä teollisuudessa. Menetelmässä korkeajännitteinen sähköpurkaus suunnataan kuivaan happikaasuun tai erittäin puhtaaseen ja kuivaan ilmaan.<sup>1,3</sup> Kuivaa happikaasua tai puhdasta ilmaa, eli syöttökaasua, johdetaan kahden metallielektrodin läpi. Vähintäänkin toinen käytetyistä elektrodeista on päällystetty dielektrisellä materiaalilla. Elektrodien välille johdetaan vuorottelevia jännitteitä joko verkkotaajuudella, tai verkkotaajuutta suuremmalla keskimääräisellä taajuudella. Jännitteiden suuruudet voivat olla useita tuhansia voltteja.<sup>3</sup>

Dielektrisinä materiaaleina voidaan käyttää esimerkiksi lasi-, kvartsi-, keraami- tai polymeerikerroksia. Käytetyn materiaalin tyyppi, pinnan rakenne ja paksuus voivat vaikuttaa

purkauksen ominaisuuksiin. Dielektrisen kerroksen tehtävinä ovat virran rajoittaminen, kipinän muodostumisen estäminen sekä purkauksen jakaminen tasaisesti elektrodipinnan alueelle.<sup>53</sup> Sähkövarauksen jakautuessa dielektriselle pinnalle, muodostuu sähkökenttä, eli korona.<sup>3</sup>

Jännitteet synnyttävät sähköpurkauksia elektrodien välille, kapealle käytävälle, jonka läpi syöttökaasu kulkee. Säiemäiset sähköpurkaukset hajottavat kaasun ja muodostavat epävakaata sekä erittäin ionisoitunutta kylmää plasmaa.<sup>3</sup> Kaasun happimolekyylit hajoavat yksittäisiksi stabiiliutta etsiviksi happiatomeiksi, eli radikaaleiksi. Yksittäiset happiradikaalit liittyvät happimolekyyleihin, muodostaen otsonia seuraavien reaktioiden mukaisesti<sup>3,6</sup>:



Menetelmän haasteina ovat mm. korkea jännite ja siitä syntyvä lämpö, sekä mahdollinen ilman esikäsitteily.<sup>3,48,8</sup> Syötettäessä ilmaa eikä happikaasua, on sen oltava erittäin kuivaa (vähintään -70°C kastepiste), jotta estetään syövyttävän typpihapon ja muiden sivutuotteiden muodostuminen.<sup>1,3</sup> Kosteus myös vaikuttaa otsonin tuotantoon heikentävästi.

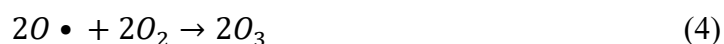
Otsonigeneraattori tarvitsee lisäksi jonkinlainen lämmönpoiston, sillä yleisesti 85–95 % otsonigeneraattorille syötetystä sähköenergiasta muuttuu lämmöksi. Lämmönpoiston lisänä riittävä jäähditys myös parantaa otsonigeneraattorin energiatehokkuutta, joten useasti käytössä on yksi tai useampi jäähdytystapa. Jäähdytystapoina voivat olla ilma- ja/tai vesijäähditys.<sup>3</sup>

## 2.5.2 UV-säteily

Fotokemiallinen ultraviolettisäteilyä käyttävä menetelmä soveltuu vain pienten otsonimäärien tuottamiseen ja se kuluttaa paljon energiaa.<sup>6,8</sup> Menetelmässä happimolekyylejä sisältävä syöttökaasu johdetaan korkeaenergisestä ja lyhytaaltoisesta UV-valon läpi. UV-valo muodostetaan matalapaineisella elohopeakvartsilampulla. Otsonia muodostavien fotonien aallonpituudet ovat 185 nm.<sup>6</sup>

Koska happimolekyyliden UV-valon absorptio on riippuvainen aallonpituudesta, myös otsonin muodostuminen riippuu voimakkaasti aallonpituudesta. Suurin otsonin muodostumisen tehokkuus saavutetaan n. 160 nm:n kohdalla. Otsonin muodostumiseen vaikuttavat myös ilman kosteus, happipitoisuus sekä lämpötila.<sup>28</sup>

Syöttökaasun happimolekyylit alkavat muodostamaan epästabiileja happiradikaaleja. Happiradikaalit kiinnittyvät helposti happimolekyyleihin, johtaen otsonin muodostumiseen. Reaktiot etenevät seuraavasti <sup>6</sup>:



UV-otsonigeneraattorit ovat rakenteeltaan suhteellisen yksinkertaisia ja helppokäyttöisiä, mutta yleensä menetelmällä tuotetun otsonin pitoisuus on hyvin pientä. <sup>1,28</sup> Vain osa UV-spektrin säteilystä muodostaa otsonia, kun taas 254 nm säteily hajottaa sitä.

### 2.5.3 Elektrolyysi

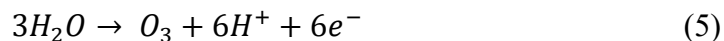
Elektrolyysi on pakotettu sähkökemiallinen hapetus-pelkistysreaktio. Hapetus-pelkistysreaktio ei tapahdu spontaanisti, joten se aiheutetaan ulkoisen sähkövirran avulla vapaita sähköä johtavia ioneja sisältävässä liuoksessa tai sulassa aineessa, eli elektrolyytissä. Esimerkkeinä elektrolyysistä ovat mm. veden hajottaminen vedyksi ja hapeksi, metallien pinnoitus ja alumiinin valmistus. Elektrolyytinä voi toimia jopa ihan hanavesi tai suolavesi.

Tyypillinen generaattori tai kenno, eli elektrolysaattori koostuu kolmesta eri pääosasta, elektrolyytistä, katodista ja anodista. <sup>54</sup> Katodi ja anodi ovat metallisia elektrodeja, joista katodilla on negatiivinen varaus ja anodilla positiivinen varaus. Katodilla tapahtuu pelkistyminen, jossa aine vastaanottaa elektroneja ja anodilla tapahtuu hapettuminen, jossa aine luovuttaa elektroneja.

Käytettäessä vettä elektrolyytinä ja syötettäessä veden tasapainojännitteen ylittävää ulkoista virtaa, veden molekyylit hajoavat. <sup>54,55</sup> Negatiivisesti varautuneella katodilla tapahtuu vedynkehitysreaktio, jossa muodostuu vetykaasua. Positiivisesti varautuneella anodilla taas tapahtuu hapenkehitysreaktio, jossa muodostuu happikaasua. <sup>54</sup> Termodynaamisesti veden elektrolyysi ja hapen muodostuminen vaatii vähintään 1.23 voltin jännitteen. <sup>55</sup>

Elektrodien hyötysuhdetta voidaan parantaa katalyyteillä, jotka pinnoitetaan yleensä suoraan anodille ja katodille, tai kaasutiiviin kalvoeron molemmille puolille (MEA, Membrane Electrode Assembly). <sup>55</sup> Otsonin tuottaminen elektrolyysillä perustuukin veden katalyyttiseen halkaisuun, joten anodisten katalyyttien kehittäminen on noussut ratkaisevaksi tekijäksi. <sup>1,6</sup> Elektrolyysillä tuotetun otsonin määrään vaikuttaa useampi tekijä, kuten mm. käytetyn anodin

ja katalyytin materiaalit, kennon rakenne ja sen pintaominaisuudet, virran tiheys, elektrolyytti sekä lämpötila. <sup>1,6</sup> Vettä hapetetaan katodilla seuraavan reaktion mukaisesti <sup>6</sup>:



Elektrolyysillä pystytään tuottamaan suoraan jopa korkean otsonipitoisuuden omaavaa vettä alhaisilla jännitteillä. Menetelmän muita etuja ovat yksinkertainen laitteisto sekä sen riippumattomuus ilman laadusta. <sup>8,56</sup> Menetelmän haasteina taas ovat mm. reaktion sähköinen potentiaali ja saman aikainen hapen muodostuminen, otsonin kuluminen, elektrodien passivoituminen sekä niiden korrosio. <sup>6,8</sup> Reaktion sähköinen potentiaali ( $E^\circ$ ) on 1.51 V ja hapen muodostumisen potentiaali on aikaisemmin mainittu 1.23 V. <sup>6,55</sup> Hapen muodostuminen reaktiossa on termodynaamisesti edullisempaa, joten veden hapettuminen otsoniksi kilpailee jatkuvasti hapen muodostumisen kanssa. <sup>8</sup> Hapen muodostumisen välttämiseksi anodipotentiaalin on oltava suhteellisen korkea, eli anodin materiaalilla on oltava korkea ylijännite hapenkehitysreaktiossa. Korkea ylijännite anodilla hidastaa hapen muodostumista. <sup>6,8</sup> Jännitteen noustessa 2.08 volttiin, myös happikaasu alkaa hapettua otsoniksi. <sup>1</sup>

Lisäksi elektrolyytti, kuten hanavesi, voi sisältää orgaanista ainetta sekä mineraaleja, johtaen otsonin hajoamiseen heti tuotantovaiheessa kuvan 2 mukaisesti. <sup>4,6</sup> Elektrodien korrosio ja passivoituminen johtuvat anodin rajapinnassa syntyvistä vetyioneista. Vetyionit aiheuttavat anodille haastavan kemiallisen ympäristön. Anodimateriaaliksi täytyy valita kemiallisesti ja lämpöteknisesti vakaa materiaali korroosion kestämiseksi. <sup>8</sup>

Nykyään hyvinä ja tehokkaina vaihtoehtoina elektrolysaattoreiksi pidetään SPE- (Solid Polymer Electrolysis) ja PEM-kennoja (Polymer Exchange Membrane). SPE- ja PEM-kennoilla on toimivampi rakenne verrattuna perinteisiin erilliskennorakenteisiin. <sup>8,48</sup> Monien laitteiden kennojen toiminta perustuu timanttielektrodien käyttöön, joiden etuna on mm. erittäin korkea hapenkehitysreaktion ylijännite. <sup>48</sup>

## 2.6 Menetelmät otsonin havaitseminen ja pitoisuuden määrittäminen

Otsonin havaitsemiseen ja pitoisuuden määrittämiseen on useita eri menetelmiä ja se on keskeistä varsinkin terveydenhuollossa, rakennuksien sisäilmassa, teollisuusprosesseissa sekä turvallisuusvalvonnassa. <sup>4,57</sup> Osa menetelmistä voidaan käyttää otsonipitoisuuden mittaamiseen niin kaasui- kuin nestefaasissakin. <sup>4,6</sup> Otsonikaasun pitoisuus ilmassa voidaan määrittää mm. metallioksidipuolijohdetekniikalla (MOS), jodometrisellä menetelmällä tai

suoralla UV-absorption mittauksella. Veteen liunneen otsonin, eli otsoniveden pitoisuuden määrittämiseen voidaan käyttää mm. jodometristä menetelmää, UV-valoa, hapetus-pelkistyspotentiaalia (ORP), epäsuoria kolorimetrisiä menetelmiä (DPD ja DDPD), indigotrisulfaatti- tai amperometri-menetelmää. <sup>4,6,58</sup>

Osalla menetelmistä kyetään mittaamaan otsonipitoisuutta jatkuvasti, mutta käytettäessä epäjatkovaa erillistä näytteenottoa vaativaa menetelmää tulee pitoisuus mitata välittömästi näytteen ottamisen jälkeen. Välittömällä pitoisuuden mittaamisella näytteestä vältetään otsonin hajoaminen ja otsonivedessä tapahtuva kaasunpoistuminen. <sup>4</sup>

Epäjatkovat mittaukset, jotka vaativat kemikaalin lisäämistä näytteeseen, voidaan muuttaa jatkuviksi yhdistämällä ne virtausruiskuanalyysiin (FIA, flow injection analysis).

Virtausruiskuanalyysitekniikka on kuitenkin haasteellista. Tekniikan käyttäminen edellyttää erityistä laitteistoa ja sitä on vaikeampi käyttää, kuin muita jatkuvia menetelmiä. <sup>4</sup>

### 2.6.1 MOS-menetelmä

MOS-menetelmä perustuu kaasumaisen otsonin hapetus-pelkistyspotentiaalin mittaamiseen puolijohteiden metallioksidoilla. <sup>6</sup> Otsoni käy läpi hapetus-pelkistysreaktiota MOS-materiaalin pinnan aktiivisten kohtien kanssa aiheuttaen elektroninsiirron. Elektroninsiirto muuttaa MOS-materiaalin sähkövastusta sekä resistanssia. Otsonipitoisuus voidaan määrittää vertaamalla anturin resistanssia ennen ja jälkeen otsonialtistuksen. <sup>57</sup>

Resistanssin muutoksen käyttäytyminen riippuu käytetyn materiaalin tyypistä. Materiaalit voidaan jakaa karkeasti kahteen seuraavaan ryhmään: n-tyypin puolijohteet sekä p-tyypin puolijohteet. N-tyypin puolijohteissa varauksenkuljettajat ovat elektronit, kun taas p-tyypin puolijohteissa varauksenkuljettajia ovat aukot (poistunut elektroni). Haasteena MOS-menetelmällä ovat riittämätön herkkyys alhaisille otsonipitoisuuksille, hidas vaste- ja palautumisaika sekä herkkyys ympäristön olosuhteiden vaihteluille. <sup>57</sup>

### 2.6.2 Jodometrinen menetelmä

Vaikka otsonikaasun mittaamiseen voidaan käyttää myös jodometristä menetelmää, varsinainen mittaus tapahtuu kuitenkin nestefaasissa. Kaasu on johdettava kuplittamalla kaliumjodidia (KI) sisältävän pullon läpi, jonka jälkeen jodidi-ioni ( $I^-$ ) hapettuu otsonin vaikutuksesta. Reaktiotuote jodi ( $I_2$ ) titrataan natriumtiosulfaatilla ( $Na_2S_2O_3$ ) ja liuos muuttuu keltaiseksi. Tämän jälkeen lisätään liuokseen sinisen värin muodostavaa

tärkkelysindikaattoria ja otsonipitoisuus voidaan laskea natriumtiosulfaatin kulutuksen perusteella. <sup>4</sup>

Mikäli menetelmää käytetään otsoniveden pitoisuuden mittaamiseen, vesinäyte täytyy vain sekoittaa kaliumjodidi-liuokseen. Etuna menetelmällä on halpa hinta, mutta mittaus on aikaa vievää ja jodidi hapettuu kaikilla aineilla, joiden potentiaali on suurempi kuin 0.54 eV, tehden menetelmästä epäselektiivisen. <sup>4</sup>

### 2.6.3 UV-absorption menetelmä

UV-absorptiota hyödyntävä menetelmä perustuu otsonin absorptiomaksimiin, joten pitoisuutta mitattaessa valon aallonpituuden tulee olla 254 nm. <sup>4,6</sup> Otsonia sisältävän näytteen absorptio aiheuttaa UV-intensiteetin heikkenemisen. Heikkeneminen on verrannollista otsonipitoisuuteen Lambert-Beerin lain mukaisesti. <sup>4</sup>

UV-absorptiomenetelmä on osoitettu helppokäyttöiseksi, yksinkertaiseksi, luotettavaksi ja vakaaksi mittaukseksi kenttäkäytössä määriteltäessä otsonikaasun pitoisuutta. Menetelmästä on tullut ensisijainen määrittys- ja kalibrointimenetelmä ja nykyään sen käyttö perustuu kansainvälisiin ISO-standardeihin. <sup>3,4</sup>

Menetelmällä kyetään tekemään jatkuvaa mittauksia, mutta jotkut orgaaniset aineet ja epäorgaaniset yhdisteet absorboivat myös UV-valoa aallonpituudella 254 nm, luoden häiriötä mittaukselle. Häiriötä saattaa syntyä erityisesti nestefaasissa. <sup>4</sup>

Otsonipitoisuuden varmistamiseksi ja häiriön selvittämiseksi voidaan suorittaa differentiaalimittaus vertaamalla näytettä ennen otsonin hajoamista ja sen jälkeen. Näin ollen vedestä voidaan määrittää otsonin sekä orgaanisten yhdisteiden määrä kahdella mittauksella. Ensimmäisen 254 nm:n mittauksen määrittäessä yhteisabsorptio, toinen mittaus määrittää vain orgaanisen aineen määrän otsonin poistamisen jälkeen. Otsoni voidaan poistaa vesinäytteestä käyttäen natriumtiosulfaattia ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). <sup>4</sup>

### 2.6.4 DPD- ja DDPD-menetelmät

Epäsuorassa kolorimetrisessä menetelmässä, eli DPD-menetelmässä, otsoni reagoi N, N-dietyyli-p-fenyylidiamiinin ja kaliumjodidin kanssa. Menetelmä perustuu kaksivaiheiseen reaktioon, jossa näytteeseen syntyy punainen värimuutos, joka on verrannollinen näytteen otsonipitoisuuteen. Värimuutos mitataan kolorimetrisesti. Otsoni reagoi jodidin kanssa, jonka

jälkeen syntynyt reaktiotuote reagoi värireagenssi DPD:n kanssa. Koska DPD:n suora hapettaminen on erittäin hidasta, otsonipitoisuus mitataan epäsuorasti jodidin hapettamisen kautta.<sup>4</sup> DPD-reagenssien käyttö tablettimuodossa on helpoin tapa testata otsonipitoisuutta vedestä. DPD-tabletteja on olemassa neljää erilaista kloorin ja muiden desinfiointiaineiden, kuten otsonin mittaamiseen. Otsonipitoisuuden mittaamiseen käytetään DPD4-tabletteja.<sup>59</sup>

DDPD-menetelmä on metyyli-substituoitu muoto DPD-menetelmästä. Otsonia reagoi kaliumjodidin kanssa vapauttaen vapaata jodidia. Tämän jälkeen vapaa jodidi reagoi vastaavasti DDPD:n kanssa muodostaen sinivioletin värin, joka on suoraan verrannollinen otsonin määrään. Värimuutos mitataan kolorimetrillä.<sup>6,58</sup>

Menetelmien edut ja haitat ovat samat, kuin jodometrisessä menetelmässä. Etuina DPD- ja DDPD-menetelmille voidaan siis pitää halpaa hintaa, mutta haittapuolena on epäselektiivinen reaktio, sillä jodidi hapettuu helposti muillakin aineilla, joita neste saattaa sisältää, häiriten otsonipitoisuuden määrittämistä.<sup>4,58</sup>

### 2.6.5 Indigo-menetelmä

Suorassa kolorimetrisessä menetelmässä, eli indigotrisulfaattimenetelmässä otsoni reagoi lisättyjen indigotrisulfaattimolekyylien kanssa. Reagoinnin seurauksena liuoksen väri haalistuu ja värin muutos mitataan spektrofotometrisesti. Sininen indigon väri häviää liuoksesta suoraan verrannollisesti otsonin pitoisuuteen.<sup>6</sup> Indigomolekyylin sisältämä ainoa ei-aromaattinen hiili-hiili-kaksoissidos reagoi otsonin kanssa hyvin suurella reaktiovauhdilla.<sup>4</sup>

Menetelmä käyttämisen etuna ovat sen hankintahinta ja nopea sekä selektiivinen reaktio. Menetelmällä onnistutaan mittaamaan otsonipitoisuus ilman nesteessä olevien toissijaisten hapettajien häirintää. Toissijaisilla hapettajilla, kuten vetyperoksidilla, voi kestää jopa neljästä kuuteen tuntiin ennen mittauksen häiritsemistä, joten otsonipitoisuutta ei tarvitse mitata heti indigotrisulfaatin lisäämisen jälkeen.<sup>4</sup>

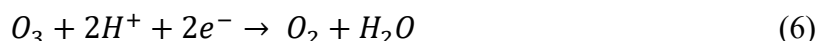
### 2.6.6 Amperometrinen menetelmä (kalvo-otsonielektrodi)

Suorassa elektronisessa menetelmässä, eli amperometrisessä menetelmässä käytetään kalvoelektrodiä. Elektrodi koostuu kultaisesta katodista ja hopeisesta anodista sekä elektrolyyttiliuoksesta. Katodin peittää kaasua läpäisevä teflonkalvo.<sup>4,6</sup> Vedessä otsoni diffundoituu katodin kalvon läpi reagoiden elektrolyyttiliuoksen kanssa. Reagoinnissa syntyy

välituotetta, joka pelkistyy polarisoivan jännitteen vaikutuksesta. Reagoinnissa syntyvä sähkövirta on suoraan verrannollinen vedessä olevaan otsonipitoisuuteen.<sup>6</sup>

Otsonin diffuusionopeus reaktiokammioon kalvon läpi riippuu otsonin osapaineesta.

Otsonimolekyylien ehtymisen välttämiseksi kalvon pinnalta, tulee elektrodi upottaa jatkuvaan virtaukseen. Otsoni pelkistyy hapeksi kultaisella katodilla reaktion 6 mukaisesti ja elektronit syntyvät hopeisella anodilla reaktion 7 mukaisesti.<sup>4</sup>



Käytettäessä amperometriä, otsonipitoisuuden mittaaminen vesiliuoksesta voidaan tehdä jatkuvasti.<sup>3,4</sup> Jatkuva mittaus on suurena etuna verrattuna muihin menetelmiin, joissa otetaan näyte ja käsitellään se erikseen muiden molekyylien kanssa. Haittana menetelmän käytölle on hinta, sillä amperometrin hankintahinta on korkea.<sup>4</sup>

## 2.7 Otsonin hajoaminen ja vähentäminen

Aikaisemmin on jo mainittu otsonin sivutuotteiden yleisesti olevan harmittomia ja että otsoni itsessään hajoaa hapeksi ilman kemikaalijäämiä.<sup>17,46,60</sup> Ilmakehässä otsonia hajottaa ilmakehän kaasufaasien sykli. Ilmassa otsonin hajoaminen on kuitenkin hidasta. Otsoni on termodynaamisesti epävakaa aina 250 °C:een asti. Kaasumaiselle otsonille ovat ominaista erilaiset puoliintumisaajat riippuen lämpötilasta.<sup>6,14</sup> Otsonikaasun puoliintumisaikoja verrattuna lämpötilaan on esitelty taulukossa 4.

Taulukko 4 Otsonin puoliintumisaajat eri lämpötiloissa<sup>14</sup>

Lämpötila (°C)	Puoliintumisaika
-50	3 kuukautta
-35	18 päivää
-25	8 päivää
20	3 päivää
120	1.5 tuntia
250	1.5 sekuntia

Otsoni on myös vesiliuoksessa suhteellisen epävakaa. Epävakautensa takia otsoni hajoaa jatkuvasti vedessä radikaaliketjureaktioidensa kautta aikaisemmin esitetyn kuvan 2 mukaisesti.<sup>4,6</sup> Otsonin puoliintumisaika vedessä vaihtelee sekunneista tunteihin. Niin kuin

aikaisemmin on mainittu, vedessä oleva orgaaninen aines ja mineraalit kuluttavat otsonia ja voivat katalysoida otsonin hajoamista.<sup>6</sup> Puhtaassa vedessä otsonin hajoaminen etenee kahdessa vaiheessa. Alussa tapahtuu nopeaa otsonipitoisuuden laskua. Seuraavassa vaiheessa otsonipitoisuus vähenee ensimmäisen asteen reaktiokinetiikan mukaisesti.<sup>6</sup>

Otsonin ollessa myrkyllisenä kaasuna ihmisten elinympäristöstä, erilaisia vaihtoehtoja on tutkittu sen vähentämiseksi.<sup>14</sup> Otsonigeneraattorit tuottavat ylimääräistä otsonia, koska massansiirto kantajakaasun virrasta ei ole 100-prosenttisen tehokasta. Ylimääräinen otsoni tulee poistaa ihmisten terveyden suojaamiseksi ja ympäristöhaittojen vähentämiseksi.<sup>15</sup> Otsonin vähentämiseen huoneilmasta voidaan käyttää ilmanpoistoaukkoja ja ilmastointia sekä erilaisia suodattimia. Otsonisuodattimet yleensä pienentävät ilmavirtausta, joten mikäli huoneessa tarvitaan suuria ilmavirtauksia, suositaan ilmanvaihtoa otsonin vähentämiseen. Suodattimia valittaessa, on myös tärkeää ottaa huomioon niiden huolto sekä käyttöikä.<sup>28</sup>

Varsinkin katalyyttista otsonin hajottamista on tutkittu vaihtoehtona ja sitä pidetään merkityksellisenä ilmiönä. Suodattimissa käytetään metalleja otsonin hajottamiseen. Tutkimuksissa on havaittu, että jalometallit sekä siirtymämetallien oksidit ovat erittäin aktiivisia aineita otsonin hajoamisessa. Jalometallien korkeampi hinta on johtanut varsinkin mangaanioksidin perustuvien katalyyttien käyttöön.<sup>14</sup> Katalyyttisillä suodattimilla on mahdollista vähentää otsonipitoisuutta jopa 99 %. Muita suodattimia ovat mm. aktiivihiilisuodattimet, joiden on raportoitu vähentävän pitoisuutta n. 60–70 %.<sup>28</sup>

## 2.8 Otsonin vaikutukset ympäristöön

Yhdysvaltain ympäristösuojeluvirasto (US EPA) luokittelee alailmakehän otsonin kasvihuonekaasuksi todeten, että se kuitenkin poikkeaa muista kasvihuonekaasuista monilla tavoilla.<sup>15</sup> Kuitenkin otsoni on hiilidioksidia voimakkaampi kasvihuonekaasu.<sup>11</sup> Vaikutukset ilmastonmuutokseen riippuvat otsonin sijainnista ilmakehässä. Alailmakehässä otsoni edistää ilmastonmuutosta pidättämällä lämpöä ja maanpinnalla sitä pidetään saasteena.<sup>15</sup> Niin kuin aikaisemmin on mainittu, ihmistoiminnasta ja teollistumisesta johtuvat suurentuneet hiilimonoksidin ja typen oksidien pitoisuudet ovat lisänneet alailmakehän otsonin muodostumista.<sup>15,37</sup> Todennäköisesti kaupunkialueilla on korkeampia otsonipitoisuuksia, kuin maaseudulla.<sup>15</sup>

Otsonilla voi olla negatiivinen vaikutus ihmisen terveyden lisäksi myös kasveille.

Otsonipäästöjen ja savusumun myrkyllisyys havaittiin ensimmäisen kerran jo 1950-luvulla

viinirypäleissä. Otsoni voi aiheuttaa lehtien kellastumista ja suurilla pitoisuuksilla lehtien kuolemaa. Otsoni voi myös puolittaa yhteyttämisnopeuden. Tutkimuksien mukaan otsonille altistetut metsät ovat kasvaneet hitaammin, kuin metsät, joissa otsonipitoisuudet olivat matalammat. Kuitenkaan otsonin vaikutuksista ekosysteemin prosesseihin ei tiedetä vielä tarpeeksi.<sup>15</sup>

Otsoni voi myös haurastuttaa useita erilaisia rakentamisessa ja kiinteistöissä käytettyjä materiaaleja, sekä haalistaa niiden värejä. Materiaaleja, joihin voi kohdistua haitallisia vaikutuksia otsonin kanssa reagoinnin seurauksena, ovat mm. betoni, kipsilevy, luonnonkumi, lateksimaalit, puulattiat ja kokolattiamatot.<sup>38</sup>

### 2.8.1 Hiilijalanjälki

Hiilijalanjäljellä (CFP) tarkoitetaan tuotteen ilmastovaikutuksia kasvihuonekaasulaskennalla koko sen elinkaaren ajalta. Hiilijalanjälki on laajasti käytetty indikaattori monilla yrityksillä sekä viranomaisilla. Hiilijalanjälki ei kuitenkaan ota huomioon tuotteen kokonaisvaikutusta ympäristöön, jättäen huomioimatta mm. kemiallisen saastumisen, toksisuuden ja luonnonvarojen kulumisen. Kuitenkin hiilijalanjälki toimii hyvänä ja vertailukelpoisena indikaattorina mitattaessa tuotteesta aiheutuvaa ilmastovaikutusta, mikäli suurin osa tuotteen ympäristövaikutuksista riippuu energiankulutuksesta.<sup>61</sup>

Otsonigeneraattorit käyttävät sähköä otsonin tuottamiseen, joten tuotannon ympäristövaikutukset riippuvat pitkälti sähköntuotannon menetelmistä. Otsoni, jonka tuotantoon käytetään fossiilisilla polttoaineilla käytettyä sähköä, omaa korkeamman hiilijalanjäljen, kuin otsoni, jonka tuotantoon on käytetty uusiutuvaa energiaa.<sup>15</sup>

Tuulivoimalla tuotetulla sähköllä hiilidioksidipäästöt voivat olla satakertaisesti pienemmät, kuin kivihiilellä tuotetulla sähköllä.<sup>10</sup> Taulukossa 5 on esitetty Suomen uusiutuvat ry:n ilmoittamia hiilidioksidipäästöjä eri tuotantomuodoille sekä Motivan ilmoittamaa keskimääräistä sähköntuotannon päästökerrointa Suomessa vuosina 2021–2023.<sup>10,34</sup>

Taulukko 5 Hiilidioksidipäästöt energiantuotantomuodoittain <sup>10,34</sup>

Energiantuotantomuoto	Hiilidioksidipäästöt (g CO <sub>2</sub> -ekvivalenttia / kWh)
Tuulivoima	7–9
Ydinvoima	5–6
Aurinkosähkö	15–30
Maakaasu	400–500
Kivihiili	900–1000
Suomen keskimääräinen (2021–2023)	60

## 2.8.2 Muiden hapettajien hiilijalanjälkiä

Jotkut kemikaalivalmistajat, kuten Nouryon ja Nobian, ovat tehneet ympäristöselosteita (EPD, Environmental Product Declaration) ja raportoineet tuloksia EPD-tietokantaan. <sup>62–64</sup> Nouryon on tehnyt ympäristöselosteen ja suorittanut hiilijalanjäljen laskennan vetyperoksidillensa. <sup>62</sup> Nobian taas on suorittanut laskennat natriumhypokloriitillensa ja kloorillensa. Nobian on ilmoittanut käyttävänsä pelkästään vihreää sähköä hypokloriitin sekä kloorin valmistamiseen. <sup>63,64</sup> Taulukossa 6 on esitelty kemikaalivalmistajien ilmoittamat hiilijalanjäljet kemikaaleilleen. Taulukossa annettu hiilijalanjälki syntyy valmistettaessa 1 kg vastaavaa tuotetta.

Taulukko 6 Eräiden desinfiointissa käytettyjen kemikaalien ilmoitettuja hiilijalanjälkiä per 1 kg valmista tuotetta <sup>62–64</sup>

Kemikaali	Hiilijalanjälki (g CO <sub>2</sub> -ekvivalenttia)
Vetyperoksidi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	615
Natriumhypokloriitti (NaOCl)	86.7
Kloori (Cl <sub>2</sub> )	123

Niin kuin aikaisemmin on mainittu, vetyperoksidi on klooria ympäristöystävällisempää. <sup>11</sup> Kuitenkin, vetyperoksidilla on korkeampi hiilijalanjälki, kuin taulukossa 6 ilmoitetuilla klooripohjaisilla desinfiointiin käytettävillä kemikaaleilla. Vetyperoksidin ympäristöystävällisyys johtuu kloorauksesta syntyvistä haitallisista ja myrkyllisistä sivutuotteista. <sup>12,40</sup> Otsonin ja otsoniveden hiilijalanjäljen määrittäminen taas tarvitsee lisätutkimusta, jotta sen hiilijalanjälki olisi vertailukelpoista muiden desinfiointissa käytettävien aineiden ilmoitettuihin hiilijalanjälkiin.

### 3 Biosidilainsäädäntö ja elintarvikkeiden käsittely otsonilla

Biosideiksi määritellään kemialliset aineet, valmisteet ja pieneliöt, joiden tarkoituksena on tuhota, torjua tai tehdä haitattomaksi haitalliseksi todettuja eliöitä, estää niiden vaikutusta tai rajoittaa niiden esiintymistä. Biosidin vaikutusmekanismin tulee olla mikä tahansa muu, kuin fysikaalinen tai mekaaninen.<sup>23</sup>

Biosideiksi luokitellaan ihon ja pintojen desinfiointiaineet, tuholaistorjunta-aineet, sekä teollisuudessa ja teollisuustuotteissa käytettävät säilytysaineet. Biosidivalmisteilla on oltava lupa ennen markkinoille saattamista ja sen käyttämistä.<sup>23</sup> Biosidien lainsäädäntö määritellään Euroopan komission Biosidiasetuksessa (EY) N:o 528/2012<sup>22</sup>. Suomessa myytävät ja käytettävät biosidivalmisteet tarvitsevat Tukesilta haetun luvan. Käynnissä olevana siirtymäaikana kuitenkin kaikki valmisteet eivät vielä kuulu lupamenettelyn piiriin.<sup>26</sup>

#### 3.1 Otsoni biosidininä

Biosidiasetuksessa (EU) N:o 528/2012 biosidit jaetaan neljään eri pääryhmään. Pääryhmään 1 kuuluvat desinfiointiaineet, pääryhmään 2 säilytysaineet, pääryhmään 3 tuholaistorjuntaan liittyvät aineet ja pääryhmään 4 muut biosidivalmisteet. Pääryhmät jaetaan erikseen vielä valmisteryhmiin käyttötarkoituksiensa mukaan. Valmisteryhmiä on yhteensä 22 kappaletta.<sup>22</sup>

Komission täytäntöönpanoasetuksessa (EU) 2023/1078 on määritelty otsonia sisältävät biosidivalmisteiden valmisteryhmät. Paikan päällä hapesta tuotettu otsoni on hyväksytty ryhmiin 2, 4, 5 ja 11.<sup>23,24</sup> Pääryhmään 1 kuuluvat valmisteryhmät 2, 4 ja 5 ja valmisteryhmä 11 kuuluu pääryhmään 2.<sup>22</sup> Hapesta tuotetulle otsonille on mahdollista hakea lupaa edellä mainittuihin valmisteryhmiin sen käyttötarkoituksesta riippuen.

#### 3.2 Elintarvikkeet ja elintarvikelaitteistojen desinfiointi

Elintarvike- tai rehualueilla käytettävät desinfiointiaineet tai tuotteet voivat olla joko biosidejä tai säilöntäaineita. Mikäli tuote kuuluu elintarvikehygieniää koskevien asetusten soveltamisaloihin, ei sitä lasketa Biosidiasetuksen (EU) N:o 528/2012 piiriin.

Elintarvikehygieniää koskevat asetukset ovat seuraavat: (EY) N:o 852/2004<sup>65</sup>, (EY) N:o 853/2004<sup>21</sup> ja (EY) N:o 854/2004<sup>66</sup>.<sup>25</sup>

### 3.2.1 Eläinperäisten elintarvikkeiden käsittely otsonivedellä Euroopan Unionissa

EU:n jäsenvaltioissa, joihin Suomi sisältyy, elintarvikealan toimijat eivät saa pintakontaminaation poistamiseksi eläinperäisistä tuotteista käyttää muita aineita kuin juomakelpoista vettä, tai puhdasta vettä.<sup>21</sup> Näin ollen eläinperäisiä elintarvikkeita (liha- ja kalastustuotteet) ei saa huuhdella tai käsitellä otsonilla eikä kloorilla.<sup>13,21</sup>

### 3.2.2 Kasvisten käsittely otsonivedellä Euroopan Unionissa

Kasvisten käsittelyssä käytetään paljon vettä eri prosessivaiheissa. Veden tulee olla hyvälaatuista ja varsinkin viimeisen huuhteluun käytetyn veden tulee täyttää talousveden laatumääritelmät. Kasvisten käsittely kemiallisesti voi olla hyväksyttävää, mikäli siitä ei jää haitallisia jäämiä ja kasvisten laatu sekä säilyvyys paranee.<sup>23</sup>

Otsonivettä saa käyttää EU:n jäsenvaltioissa kasvisten huuhteluun ja puhdistamiseen, mikäli kyseessä on apuaineellinen käyttö. Otsoniveden apuaineellisessa käytössä otsonia saa jäädä kasviksiin enintään merkityksettömiä määriä. Jäämiin sisältyvät myös otsonista syntyneitä sivutuotteita. Ruokavirasto kuitenkin suosittelee kasvisten huuhtelemista talousvedellä otsonivedellä käsittelyn jälkeen. Ruokaviraston ohjeiden mukaan toimijan vastuulla on varmistua elintarvikkeen turvallisuudesta otsoniveden käytön jälkeen.<sup>13</sup>

Apuaineella tarkoitetaan kappaleessa määriteltyjä seuraavia aineita. Ensimmäinen määritelmä apuaineelle on aine, jota ei käytetä tai kuluteta varsinaisena elintarvikkeena. Toinen määritelmä on aine, jota käytetään tarkoituksellisesti tiettyä teknologista tarkoitusta varten raaka-aineiden, elintarvikkeiden ja niiden ainesosien käsittelyssä tai prosessoinnissa. Kolmas määritelmä apuaineelle on aine, joka itse suorasti tai epäsuorasti saattaa esiintyä lopputuotteessa tahattomasti väistämättömänä jäämänä ilman terveyshaittaa tai teknologista vaikutusta lopputuotteeseen.<sup>13,67</sup>

### 3.2.3 Otsonivesi lisäainekäytössä Euroopan Unionissa

Otsonia ei taas luetella elintarvikelisiä aineeksi ja sen käyttäminen lisäaineena vihannesten käsittelyssä EU:n jäsenvaltioissa on kiellettyä.<sup>13,23,67</sup> Elintarvikelisiä aineella tarkoitetaan ainetta, jota ei käytetä sellaisenaan elintarvikkeena eikä elintarvikkeen tavanomaisena ainesosana, riippumatta siitä onko sillä ravitsemuksellista arvoa vai ei.<sup>67</sup> Mikäli ainetta lisätään elintarvikkeeseen teknistä tarkoitusta varten ja lisätty aine päättyy elintarvikkeen osaksi sellaisenaan tai muuttuneessa muodossa, pidetään sitä elintarvikelisenä. Teknisiä

tarkoituksia voivat olla mm. valmistus, prosessointi, käsittely, pakkaaminen, kuljetus tai varastointi.<sup>67</sup>

### 3.2.4 Otsonivesi elintarvikehuoneistojen pintojen puhdistamisessa Euroopan unionissa

Otsoni hyväksyttiin vuonna 2023 tietyin ehdoin desinfiointiaineeksi tiloihin, joissa on rehuja tai elintarvikkeita, mutta viranomaiset eivät osaa vielä tehdä linjausta otsonoidun veden soveltuvuudesta kaikkien elintarviketilojen pintojen desinfiointeihin. Valvonta Suomessa kuuluu Tukesille, jonka ohjeiden mukaan otsoniveden soveltuvuus riippuu käyttökohteesta, otsonointilaitteistosta sekä käytöstavasta. Pintojen desinfiointi on erityisesti tarpeen, kun käsitellään mm. raakaa lihaa tai kalaa sekä multaisia kasviksia. Vastuu pintojen asianmukaisesta puhdistuksesta ja sen soveltuvuudesta on kuitenkin toimijalla.<sup>13</sup>

### 3.2.5 Elintarvikkeiden käsittely otsonilla Yhdysvalloissa

Yhdysvalloissa otsonin käyttö elintarvikkeiden käsittelyssä sallitaan kokonaan.<sup>15</sup>

Yhdysvalloissa otsoni on tunnustettu elintarvike- ja lääkevirasto FDA:n toimesta turvalliseksi aineeksi käytettäessä antimikrobisena aineena. FDA:n julistamat turvalliset aineet saavat GRAS - tunnuksen (Generally Recognized as Safe).<sup>15,18</sup> Ainoana rajoitteena sen käyttämiseksi on määritelty hyvien tuotantotapojen noudattaminen.<sup>15</sup>

Otsonia saa käyttää suorassa kosketuksessa mm. siipikarjan, lihan, vihannesten, hedelmien ja pähkinöiden käsittelyssä, sillä siitä ei jää kemiallisia jäämiä elintarvikkeisiin eikä pinnoille, joita elintarvikkeet koskettavat.<sup>15,17</sup>

### 3.2.6 Elintarvikkeiden käsittely otsonilla Euroopan ja Yhdysvaltojen ulkopuolella

Kanadassa on sallittua käyttää otsonia luomutuotteiden integriteetin säilyttämiseksi tuotteiden puhdistuksen, valmistelun ja kuljetuksen aikana. Keskeisenä tavoitteena on säilyttää standardin mukaiset tuotteiden luontaiset luomuominaisuudet.<sup>68</sup> Otsoni on luokiteltuna elintarvikkeiden lisäaineena, prosessiapuaineena sekä myös ilman pakollista poistovaihetta elintarvikekelpoina puhdistusaineena sekä desinfiointiaineena.<sup>69</sup>

Aasiassa otsonin käyttö on sallittua ainakin Japanissa ja Koreassa. Japanissa otsonia on sallittua käyttää lisäaineena luomuprosessien elintarvikkeille. Koreassa otsoniveden käyttö on

sallittua elintarvikelisäaineena ja prosessiapuaineena elintarvikkeiden pintojen puhdistuksessa.<sup>15</sup>

Iso-Britanniassa standardit perustuvat säilytettyihin Euroopan neuvoston asetuksiin. Asetukset olivat voimassa ennen Yhdistyneen kuningaskunnan eroamista Euroopan unionista. Euroopan unionin luomutuotannon teknisiä neuvoja antava asiantuntijaryhmä (EGTOP) tarkasteli puhdistus- ja desinfiointitekniikoiden ohella mm. otsonia vuonna 2014 ennen nykyisten asetusten julkaisemista. EGTOP:n suositus vuonna 2014 oli, ettei otsonia sallittaisi suoraan kosketukseen elintarvikkeiden kanssa. Suosituksena oli sallia otsonin käyttö vain talousveden käsittelyyn.<sup>15</sup>

### 3.3 Otsonille hyväksytyt valmistusmenetelmät Euroopan Unionissa

Osiassa 3.4 on kuvailtu otsonille hyväksytyt valmisteryhmän 2, 4, 5 ja 11 sekä niille sallitut käyttötarkoitukset. Valmisteryhmä 2 on määritelty desinfiointiaineille ja levämyrkyille, joita ei ole tarkoitettu käytettäväksi suoraan ihmisille tai eläimille. Valmisteryhmän 2 sisältämiä valmisteita, kuten otsonia, on sallittua käyttää mm. pintojen, materiaalien, kalusteiden ja laitteistojen desinfiointiin, jotka eivät ole suorassa kosketuksessa elintarvikkeiden eikä rehujen kanssa. Ryhmän 2 valmisteita käytetään myös mm. ilman, muun kuin ihmisten ja eläinten juomaveden, jätevesien, sairaalajätteiden ja maaperän desinfiointiin. Käyttöalueisiin kuuluvat mm. uima-altaat ja kylpyvedet, ilmastointijärjestelmät, akvaariot sekä julkisissa että teollisissa ammattikäytössä olevien tilojen lattiat ja seinät.<sup>22,25</sup>

Biosidien valmisteryhmä 4 on määritelty desinfiointiaineille, joita käytetään tiloissa, joissa on elintarvikkeita tai rehuja. Valmisteryhmän 4 sisältäviä desinfiointiaineita on sallittua käyttää elintarvikkeiden ja rehujen tuotantoon, kuljetukseen, varastointiin ja nauttimiseen liittyvien laitteiden, säilytysastioiden, käyttöastioiden, ruokailuvälineiden, pintojen tai putkistojen desinfiointiin.<sup>22,25</sup>

Mikäli biosidia käytetään vesijärjestelmän desinfiointiin suljetussa kierrossa, jonka jälkeen kierto huuhdellaan puhtaalla vedellä, kuuluu biosidi valmisteryhmään 4. Itse vettä desinfioidessa, biosidi kuuluu valmisteryhmään 5.<sup>25</sup>

Biosidien valmisteryhmä 5 on määritelty desinfiointiaineille, joilla desinfioidaan juomavettä. Valmisteryhmän 5 desinfiointiaineita on sallittua käyttää sekä ihmisten että eläinten juomaveden puhdistamiseen.<sup>22,25</sup> Juomavedellä ei tarkoiteta pelkästään juotavaa vettä, vaan kaikkea talousvesijärjestelmästä tulevaa vettä käytettäväksi mm. suihkuun ja ruoanlaittoon.

Biosidi kuuluu valmisteryhmään 5, vain kun desinfiointi tapahtuu vedenjakelujärjestelmässä sen ollessa käytössä.<sup>25</sup>

Valmisteryhmän 5 mukainen veden desinfiointi voidaan jakaa kuuteen eri sovellusryhmään, jotka ovat lueteltuna seuraavaksi: juomaveden toimittajien ja heidän jakelujärjestelmien desinfiointi, yksittäisten kiinteistöiden raakaveden desinfiointi (1 – 2 rakennusta), yhteisten juomavesijärjestelmien desinfiointi, säiliössä tai varastossa olevan veden desinfiointi, määrittelemättömän pienimuotoisen veden desinfiointi (max. 5 litraa per henkilö per vuorokausi) sekä eläimille tarkoitetun veden desinfiointi.<sup>25</sup>

Valmisteryhmä 11 kuuluu aikaisemmin mainittuun pääryhmään 2, joka sisältää säilytysaineet. Valmisteryhmän 11 säilytysaineita on sallittua käyttää nestejäähdytyksessä ja prosessijärjestelmissä käytettävänä säilytysaineina. Valmisteita käytetään veden tai muiden jäähdytys- ja prosessijärjestelmien säilyvyyden parantamiseen torjumalla mikrobiologista ja levän aiheuttamaa pilaantumista.<sup>22</sup>

Esimerkkejä valmisteryhmän 11 käyttökohteista ovat mm. yksinkertaiset, avoimet ja suljetut jäähdytysjärjestelmät, elintarvikkeiden ulkopuoliset pastörinti- ja sterilointilaitteet, teollisuuden prosessivedet (sisältäen meriveden) sekä ilmankostuttimet. Biosidikäsittelyn tavoitteena säilyttää prosessiveden toimivuus ja ylläpitää mm. lämmönvaihtimien tehokkuutta ja suojata putkien ja venttiilien rakenteita pitäen haitallisten mikro-organismien aiheuttamat riskit hallinnassa.<sup>25</sup>

Taulukko 7 Otsonille hyväksytyt valmistusmenetelmät<sup>25</sup>

Valmisteryhmä	Sallitut käyttötarkoitukset
Ryhmä 2	Desinfiointiaineet ja levämyrkyt pintojen, materiaalien, kalusteiden ja laitteistojen desinfiointiin, jotka eivät ole kosketuksessa elintarvikkeiden eikä rehujen kanssa tai suoraan käytössä ihmisillä tai eläimillä
	Jätevesien, sairaalajätteen, ilmastointijärjestelmien ja maaperän desinfiointi
Ryhmä 4	Elintarvikkeita ja rehuja sisältävien tuotanto- ja varastotilojen, kuljetuslaitteistojen, käyttöastioiden ja ruokailuvälineiden, pintojen ja putkistojen desinfiointi
Ryhmä 5	Ihmisten ja eläinten juomaveden desinfiointi sisältäen kaiken talousveden ihmisten ja eläinten käytettäväksi
Ryhmä 11	Säilytysaine seuraaville prosesseille: avoimet ja suljetut jäähdytysjärjestelmät, pastörinti- ja sterilointilaitteet elintarviketeollisuuden ulkopuolella, teollisuuden prosessivedet ja ilmankostuttimet

## 4 Otsonin sovelluksia ja käyttökohteita

Hapettavien ominaisuuksiensa vuoksi otsonia käytetään laajasti osana teollisuutta kaasumuodossa ja otsonivetenä.<sup>3,14</sup> Merkittävimpiä käyttökohteita ovat otsonille ovat vedenpuhdistusprosessit, kuten juoma- ja jäteveden käsittelyt.<sup>14</sup> Muita käyttökohteita ovat mm. sellu- ja paperiteollisuus, puolijohdeteollisuus, lääketeollisuus ja elintarviketeollisuus.<sup>14,4,15</sup> Kaasumaisella otsonilla voidaan lisäksi poistaa hajuja, kuten tupakansavua ja hikeä, sekä eläinten hajuja. Kaasumaista otsonia voidaan käyttää kotien ja työpaikkojen raikastamiseen.<sup>2</sup> Kuitenkin valmistamalla suoraan otsonivettä elektrolyysillä voidaan lopputuotetta käyttää mm. pintojen, käsien ja elintarvikkeiden desinfiointiin ja kirurgisten välineiden pesuun.<sup>8</sup>

Otsonin käyttämisen etuja ovat mm. jo aikaisemmin esitetty hajoamisprosessi, matala käyttölämpötila, edullisuus ja teknologian ympäristöystävällisyys verrattuna muihin hapettajiin. Aikaisemmin on jo mainittu otsonin hajoamisen muodostavan myrkyttömiä sivutuotteita ilman kemikaalijäämiä, lukuun ottamatta bromidipitoisissa vesissä muodostuvaa bromaattia.<sup>4,8,17,46</sup>

Otsonin käyttötavasta riippumatta on tärkeää hallita otsonin siirtyminen kohdepinnalle tai aineeseen hyvän otsonipitoisuuden profiilin luomiseksi. Otsonipitoisuusprofiililla on suora vaikutus mm. otsonin kulutukseen ja hyötysuhteeseen, reaktionopeuteen sekä desinfiointitehoon. Otsonin siirtymiseen kiinteän kohdeaineen pinnalle vaikuttavat mm. kohdeaineen pinnan rakenne ja sen hiukkaskoko, kohdeaineen reaktiivisuus ja kemiallinen koostumus sekä kohdeaineen vesipitoisuus ja veden aktiivisuus.<sup>3</sup> Osiossa on esitetty merkittävämmät käyttökohteet.

### 4.1 Vedenpuhdistus

Useimmat otsonin juomavedenpuhdistukseen sisältyvät käyttökohteet liittyvät saastuneiden pintavesien ja pilaantuneiden pohjavesien käsittelyyn. Puhtaita pohjavesiä ei yleisesti käsitellä otsonilla ollenkaan, vaan niistä poistetaan vain rauta – ja mangaani-ioneja tai vesi ainoastaan stabiloidaan. Lisäksi otsonia käytetään kaupallisten järjestelmien vesien käsittelyyn.<sup>4</sup> Kaupallisia järjestelmiä voivat olla mm. uima-altaat, jäähdytystornit ja elintarvikkeiden huuhteluvedet.<sup>4,15</sup>

Juomavedenpuhdistuksessa otsonia voidaan käyttää esikäsitelyssä, välivaiheissa tai jälkiotsonointina. Esikäsitelyssä otsonoinnin tarkoituksena on hapettaa mangaania ja rautaa elintarviketeollisuuden sekä juomaveden laadun parantamiseksi. Esikäsitelyotsonoinnilla voidaan parantaa myöhempien vaiheiden puhdistustehoa. Otsonia voidaan käyttää myös varsinaisena desinfiointiaineena. Tällöin otsonointi sijoitetaan prosessin keskelle välivaiheen otsonointina, tai prosessin loppupäähän jälkiotsonoinniksi. Otsonointiyksiköiden tehokkuus ja otsonin kulutus riippuvat edeltävillä käsittelyvaiheilla tuotetuista veden laaduista.<sup>4</sup>

Jätevesien käsittelyä otsonilla löytyy useilta teollisuudenaloilta sekä kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta, joissa otsonin käyttötarkoitus vaihtelee desinfioinnista ja mikroaasteiden hapetuksesta veden uudelleenkäyttöä varten aina biosolidien massan vähentämiseen. Jätevesikäsitelyjärjestelmän valinnassa energian sekä hapen kulutuksen vaihtelut voivat olla ratkaisevia, joten otsonointi yleensä liitetään osaksi monivaiheista kemiallisbiologista prosessia otsonikulutuksen vähentämiseksi. Useimmiten hyödynnetään biologista hajotusta ennen otsonointia tai kemiallista käsittelyä kustannuksien vähentämiseksi.<sup>4</sup>

## 4.2 Sellu- ja paperiteollisuus

Otsoni on vakiintunut yhdeksi parhaista tekniikoista sellun valkaisuissa paperiteollisuudessa. Otsonilla valkaisua käytetään sekä havu- että lehtipuusellulle, mutta tutkimuksia on tehty myös muista kuitulähteistä. Laittevalmistajan Xylemin mukaan kilogrammalla otsonia pystytään korvaamaan 2–4 kg klooridioksidia. Otsonia käytettäessä lopputuloksena on kirkkaampi massa, pienempi jätevesikuorma ja vähemmän AOX – päästöjä (adsorboituva orgaaninen halogeeniyhdiste). Otsoni tuotetaan paikan päällä hapesta ja sähköstä, joten ei ole tarvetta kemikaalien kuljetukselle tai varastoinnille.<sup>70</sup>

## 4.3 Puolijohdeteollisuus

Puolijohdeteollisuudessa otsonia käytetään materiaalien hapettamisessa suojakerroksen luomiseksi materiaalin pinnalle sekä puhdistusprosesseissa.<sup>41,71</sup> Pii on keskeinen materiaali puolijohdeteollisuudessa ominaisuuksiensa takia ja se laajalti on käytössä mikroelektroniikan tuotteissa. Piille kasvatetaan hapettamalla piidioksidikerros (SiO<sub>2</sub>) suojaamaan piitä. Rajapinnan laatu on tärkeää komponenttien toiminnan kannalta. Piitä on ennen hapetettu käyttäen O<sub>2</sub>-molekyylejä, mutta ongelmana on ollut mm. jopa >800°C lämpötilan tarve. Piin

hapettaminen otsonilla mahdollistaa alhaisen lämpötilan ja paremman laadun piin ja oksidikerroksen rajapinnalla. <sup>41</sup>

Puolijohdeteollisuuden puhdistusprosesseissa, kloorin käyttäminen ei ole sallittua, joten puhdistusprosesseissa käytetään liuennutta otsonia. Kuitenkaan, liuennut otsoni ei yksinään riitä metallien ja partikkelien poistoon, mutta sitä käytetään fluorivetyhapon tai suolahapon ohella tehostamaan puhdistusta. Orgaanisien epäpuhtauksien ja valoresistien poistoon otsoni soveltuu tehokkaasti yksin. Liuenneen otsonin käyttäminen on vähentänyt kemikaalien kulutusta perinteisiin RCA-puhdistukseen (standardoitu piikiekkujen märkäpuhdistusprosessi) verrattuna. <sup>71</sup>

#### **4.4 Laitteiden sterilisointi ja lääketiede**

Otsonin voimakkaiden hapettavien vaikutusten ansiosta, otsonia voidaan pitää myös tehokkaana luonnollisena antimikrobisena aineena lääketieteessä sekä lääketieteessä käytettävien laitteiden sterilisoinnissa. Otsonilla voidaan sterilisoida mikrobeja sekä itiöitä tehokkaasti haastavissakin olosuhteissa, kuten ruiskujen sisällä ja kapeissa putkissa. Otsoni toimii hyvänä vaihtoehtona mm. vetyperoksidille ja peretikkahapolle. <sup>46</sup>

Otsonin käyttöä on tutkittu myös lääketieteessä ja hammaslääketieteessä. Ensimmäisen kerran otsonia on käytetty hoitotarkoituksiin yli 100 vuotta sitten ensimmäisen maailmansodan aikana mädäntyneiden haavojen, märkivien luunmurtumien sekä rajusti etenevien tulehduksien hoidoissa. Pitkästä historiasta huolimatta suurin osa lääketieteen valtavirrasta on jättänyt otsoniterapian huomioimatta otsonikaasun myrkyllisyyden vuoksi. Otsoniterapia on kuitenkin joidenkin tapauskohtaisien tutkimusten valossa lupaava vaihtoehto. <sup>72</sup>

Otsoniterapiaa lupaavana vaihtoehtona puoltaa Serran tekemä tutkimus vuodelta 2023 <sup>73</sup>. Tutkimuksessa analysoitiin 26 katsausta, joissa sovellettiin otsonin käyttöä hoitamaan mm. kipua, tulehduksia, infektioita, haavan paranemisia sekä syöpää. Katsauksessa vedettiin yhteen 334 assosiaatiota hoitomuotojen ja tulosten väliltä, joista 154 kappaletta oli positiivisia ja 23 kappaletta potentiaalisesti positiivisia. Kivun lievittäminen, haavojen parantuminen ja tulehduksien vähentäminen antoivat suurimmat näytöt terapian toimivuudesta. Tutkimuksissa ei havaittu vakavia haittavaikutuksia. Ohimeneviä haittavaikutuksia raportoitiin, kuten lievää kipua sekä pahoinvointia. Syövän ja infektioiden (kuten COVID-19) hoitamiseen näyttö terapian toimivuudesta on vielä epävarmaa. <sup>73</sup>

Vielä ei ole kuitenkaan saatu tarpeeksi näyttöä otsoniterapian tehokkuudesta tai turvallisuudesta sen julistamiseksi viralliseksi hoitomuodoksi sekä käytön yleistymiseksi. Esimerkiksi FDA (U.S. Food and Drug Administration) on kieltänyt menetelmän käytön, johtuen otsonin myrkyllisyydestä.<sup>74</sup>

#### 4.5 Eläinperäisten elintarvikkeiden käsittely otsonilla

Lihateollisuudessa käsittelyvaiheiden aikana ruhot saattavat saastua ulosteperäisellä taudinaiheuttajia sisältävällä materiaalilla. Otsonia voidaan käyttää pintadesinfiointissa ruhojen turvallisuuden ja laatuominaisuuksien parantamiseksi. Laatuominaisuuksiin sisältyy mm. väri, aistinvarainen maku ja yleinen ulkonäkö.<sup>6</sup> Kuitenkin jo aikaisemmin mainittiin, ettei Suomessa elintarvikealan toimijat saa pintakontaminaation poistamiseksi eläinperäisistä tuotteista käyttää muita aineita kuin juomakelpoista vettä, tai puhdasta vettä. Otsonin käyttäminen Suomessa eläinperäisten elintarvikkeiden säilyvyyden parantamiseksi on näin ollen kielletty, toisin kuin mm. Yhdysvalloissa.<sup>15,21</sup> EU:n ulkopuolella otsonin ja kloorin vaikutusta eläinperäisten elintarvikkeiden huuhtelussa on kuitenkin tutkittu ja otsoni on jo käytössä elintarvikkeiden huuhtelussa mm. Yhdysvalloissa.<sup>15,75</sup>

Trindaden ja muiden tekemässä tutkimuksessa tavoitteena oli arvioida otsonin ja kloorin tehokkuutta kananruhojen vesijäähdytyksessä desinfiointiaineena. Tutkimuksessa tarkasteltiin 15 päivän ajan ruhojen mikrobiologista laatua, fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia sekä aistinvaraisia tekijöitä, kuten haju ja väri. Keskeisissä tuloksissa otsoni ja kloori pärjäsivät yhtä hyvin. Niin otsonilla kuin kloorilla käsiteltyjen ruhojen mikrobiologinen laatu pysyivät hyväksyttävänä 12 päivän ajan, mutta eivät enää 15 päivän kohdalla. Ainoana selvänä erona oli otsonilla käsiteltyjen ruhojen väri verrattuna kloorilla käsiteltyihin ruhoihin. Heikompien väriarvojen lisäksi kloorilla käsittelyssä riskiksi todettiin karsinogeenisten trihalometaanien syntyminen ruhojen pinnalle.<sup>75</sup>

Muhlisinin tekemässä tutkimuksessa otsonikaasua syötettiin pitoisuudella  $10 \times 10^{-6}$  kg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>/h nahattomien kanojen ja ankojen rintafilleille. Otsonisyöttö tehtiin sykleissä, joissa otsonia suihkutettiin 15 minuuttia, jonka jälkeen generaattori oli suljettuna 105 minuuttia. Tämän jälkeen aloitettiin uusi sykli. Tutkimuksessa havaittiin, että otsoni vähensi tehokkaasti ankoissa ja kanoissa aerobisten ja anaerobisten bakteerien määrää sekä myös koliformisia bakteereita. Ankan rintafilleissä rasvojen hapettuminen kuitenkin nousi nopeasti. Molemmat rintafilet vaalenivat käsittelyissä kokien myös ruskehtavaa värimuutosta, vaikutuksen ollessa voimakkaampaa ankassa, kuin kanassa.<sup>76</sup>

Fabrizion tekemässä tutkimuksessa broileriruhoja käsiteltiin eräillä yleisesti käytettävillä antimikrobisilla käsittelyaineilla. Tutkimuksessa mukana olivat otsoniveden lisäksi kloori, etikkahappo, trisodiumfosfaatti sekä elektrysoitu hapettava vesi. Toisessa kokeessa broilerinruhoja käsiteltiin otsonipitoisuudella 10 ppm suihkuttamalla 15 sekunnin ajan, ja toisessa taas upotettiin ruhot 4°C otsonoituun veteen 45 minuutiksi. Kokeiden jälkeen ruhot kylmäsäilöttiin 7 vuorokaudeksi. Tutkimuksissa havaittiin, että upotuksessa otsoni vähensi salmonellaa heti käsittelyn jälkeen ja säilönnän jälkeen salmonella oli lähes havaitsemattomalla tasolla. Suihkutuskäsittelyssä otsoni ei ollut tehokas salmonellan tai muiden bakteerien vähentämisessä lyhyen kosketusajan vuoksi.<sup>18</sup>

Novakin ja Yuanin tekemässä tutkimuksessa pyrittiin selvittämään lievän otsonikäsittelyn ja lämpökäsittelyn vaikutuksia naudanlihalla selviytyvien patogeenien lämmönkestävyyteen, emäksisen pH:n sietokykyyn sekä suolastressin kestävyteen. Tutkimuksessa käytettiin otsonivettä pitoisuudella 3 ppm ja 5 min käsittelyajalla. Tutkimuksissa havaittiin otsonin olevan antimikrobisesti tehokas, muttei välittömästi steriloiva. Otsoni ei aiheuttanut riskejä pH:n suhteen eikä patogeenien sopeutumista. Kuitenkin osa bakteereista selvisi ehjinä lihassyvennyksissä, tukien otsonin käyttöä yhdistelmäkäsittelyissä.<sup>77</sup>

Benlin tekemässä tutkimuksessa luonnollisia sian suolia käsiteltiin otsonivedellä pitoisuudella 7 mg/l lämpötilassa 16°C. Käsittelyajat olivat 1, 2 ja 4 tuntia, joista mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin vielä 4 tunnin kohdalla, kun taas mikrobiologiset tutkimukset lopetettiin 2 tunnin kohdalla. Tutkimuksessa havaittiin suolien mekaanisen kestävyden olevan hyväksyttävää vielä 2 tunnin käsittelyn jälkeen. Kuitenkin 4 tunnin käsittely haurastutti suolia liikaa. Bakteerien osalta taas havaittiin, että 2 tunnin kohdalla mikrobivähennys oli osittaista, eikä täydellistä. Otsonikäsittely myös aiheutti lievää vaalenemista suolissa verrattuna kontrolliryhmään.<sup>78</sup>

1 Taulukko 8 Eläinperäisten elintarvikkeiden käsittely otsonilla <sup>18,75–78</sup>

Tutkimus	Otsonikäsittely	Säilytys	Tulokset
Trindade ja muut	Kananruhojen 45 minuuttia kestävä jäähditys 4°C otsonivedessä jäännöspitoisuudella 1.5 ppm	15 päivää lämpötilassa 2 ± 1 °C	Kummassakaan käsittelyssä ei havaittu salmonellaa ja E.coli, kokonaiskoliformit ja koagulaasipositiiviset stafylokit pysyivät sallituissa rajoissa  pH ei muuttunut käsittelyn tai säilytyksen aikana  Otsoni ja kloori olivat yhtä tehokkaita mikrobiologisesti sekä kemiallisesti mutta otsonikäsitellyt ruhot pysyivät aistinvaraisesti arvioituina hieman parempina ilman haitallisia sivutuotteita
Muhlisin ja muut	Kanan ja ankan rintafleiden altistus kaasumaiselle otsonille syklisesti (15/105 min) säilytyksen ajan pitoisuudella 10x10 <sup>-6</sup> kg O3/m3/	4 päivää lämpötilassa 4 ± 1 °C	Otsoni hidasti bakteerikasvua sekä kanan-, että ankanlihassa vähentäen koliformibakteereita, mutta mikrobiologiset vaikutukset olivat paremmat kananlihassa ja erityisesti ankassa lipidien hapettuminen kasvoi voimakkaasti  Otsoni heikensi lihojen punaisuutta värimuutosten ollessa voimakkaampia ankassa  Kananlihaa voidaan säilyttää otsonin avulla 3 vuorokautta ennen laadun heikentymistä, mutta ankanlihalle tätä ei suositella
Fabrizio ja muut	Kananruhojen 45 minuuttia kestävä jäähditys 4°C vedessä tai 15 sekuntia kestävä suihkupesu pitoisuuksilla 10 mg/l	7 päivää lämpötilassa 4°C	Otsoni vähensi kokonaisbakteerimääriä (E.coli – ja koliformibakteerit) jonkin verran ja salmonellaa oli havaittavissa vain selektiivisen rikastuksen jälkeen  Suihkupesun tehokkuus oli rajallista otsonin vaatiessa pidemmän kontaktiajan
Novak ja Yuan	Naudanlihan käsittely 3 ppm otsonivedellä 5 minuutin ajan	-	Otsoni vähensi bakteerimääriä naudanlihassa ilman näkyviä vaurioita  Otsoni ei lisännyt E.colin ja Listerian stressinsietokykyä eikä elintarviketurvallisuusriskejä
Benli ja muut	Sian suolien käsittely otsonivedellä pitoisuudella 7 mg/l lämpötilassa 16°C käsittelyajoilla 0.2 tai 4 tuntia	Lyhytaikainen säilytys tislatussa vedessä lämpötilassa 4–6°C	Otsoni vähensi mikrobimääriä osittaisesti ja heikensi suolien lujuutta erityisesti 4 tuntia kestäväällä käsitellyllä, rajoittaen käsittelyn 2 tuntiin  Otsoni saattaisi olla tehokas menetelmä yhdistelmäkäytössä

#### 4.6 Merenelävien käsittely otsonilla

Niin naudalle kuin siipikarjallekin, otsoni voi olla hyvä vaihtoehto myös merenelävien käsittelyssä. Otsoniveden käyttäminen kalan ja simpukoiden käsittelyssä on tehokas keino vähentää mikrobiflooraa ilman haitallisia vaikutuksia, sekä vähentää epämiellyttäviä hajuominaisuuksia.<sup>6</sup> Tuotteiden käsittelyn lisäksi otsonin käyttöä on tutkittu osana lohenkasvatusta mm. Norjassa Stillerin ja muiden tekemässä tutkimuksessa<sup>79</sup>, Lazadon ja muiden tekemässä tutkimuksessa<sup>80</sup> sekä Yhdysvalloissa Davidsonin ja muiden tekemässä tutkimuksessa<sup>81</sup>.

Qianin ja muiden tekemä tutkimus otsonilla käsitellyn lohen säilyvyydestä tehtiin yhteistyössä Helsingin Yliopiston kanssa. Lohifileitä käsiteltiin kaasumaisella otsonilla ja verrattiin kontrolliryhmään. Otsonoiduilla lohifileillä mikrobikasvu oli hitaampaa, bakteerimäärät pysyivät alempina ja rasvojen sekä proteiinien hajoaminen oli vähäisempää. Kontrolliryhmän osalta lohifileissä havaittiin neljäntenä päivää hapanta ja pilaantunutta hajua. Kontrolliryhmä arvioitiin kahdeksantena päivänä pilaantuneeksi. Otsonilla käsitellyt lohifileet taas säilyivät aistinvaraisesti hyväksyttävänä koko kymmenen päivän ajan.<sup>60</sup>

Crowen tekemässä tutkimuksessa lohifileitä käsiteltiin otsonivesisumutuksella. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, että paraneeko lohifileiden mikrobiologinen turvallisuus otsonikäsittelyllä, ilman kemiallisen laadun heikkenemistä. Sumutuksella pyrittiin jäljittelemään kalanjalostuslinjaa ja käytetyt otsonipitoisuudet sumutuksessa olivat 1.0 mg/l ja 1.5 mg/l. Lohifileitä sumutettiin yhdestä kolmeen kertaan, jonka jälkeen fileet varastoitiin 10 vuorokauden ajan lämpötilassa 4°C. Tutkimuksessa havaittiin vähentynyt Listeria-bakteerien määrä, varsinkin kolmella sumutuskerralla. Lohifileiden ulkonäkö pysyi hyväksyttävänä ja rasvojen hapettuminen ei lisääntynyt merkittävästi. Lohifileiden säilyvyysajan taas ei havaittu pidentyvän merkittävästi, vaikka mikrobiologinen turvallisuus kasvoi.<sup>82</sup>

Okpalan tekemässä tutkimuksessa jäissä varastoituja katkarapuja käsiteltiin otsonivedellä toistuvasti n. 60 sekuntin ajanjaksoja otsonintuoton ollessa 100 mg/h. Käsittely tehtiin päivinä 1, 3, 5, 8 ja 11. Tutkimuksessa yritettiin selvittää, että parantaako toistuva otsonikäsittely tuotteiden laatua ja turvallisuutta ilman laatuominaisuuksien heikkenemistä. Käsittelyjen katkarapujen mikrobiologinen laatu parani ja ero käsiteltyjen sekä kontrolliryhmän katkarapujen bakteerimäärien välillä kasvoi varsinkin päivien 8–11 aikana. Käsittely myös

hidasti bakteeriperäistä proteiinien hajoamista ja rasvojen hapettumista aistinvaraisen laadun pysyessä hyväksyttävissä rajoissa. <sup>83</sup>

Gelmanin tekemässä tutkimuksessa lampikasvatettuja ahvenia altistettiin otsonille noin tuntia ennen 30 päivän kestävästä varastointia. Altistukseen käytetty otsonipitoisuus oli noin 6 ppm ja varastointiin käytettiin kahta eri lämpötilaa, jotka olivat 0°C ja 5°C. Ahvenia arvioitiin varastoinnin aikana aistinvaraisesti, kemiallisin, fysikaalisin ja bakteriologisina menetelmin. 5°C varastoinnissa käytetyn ahvenryhmän tulokset olivat kontrolliryhmää paremmat ja säilyvyys parani 3 päivää. Ahvenryhmällä, joka säilöttiin 0°C:ssa, tulokset olivat merkittävästi paremmat, kuin kontrolliryhmällä. Ahvenien säilyvyys parani 12 päivällä verrattuna kontrolliryhmään ja bakteerien kasvu hidastui. <sup>20</sup>

Taulukko 9 Merenelävien käsittely otsonilla <sup>20,60,82,83</sup>

Tutkimus	Otsonikäsittely	Säilytys	Tulokset
Qian ja muut	Lohifileiden käsittely kaasumaisella otsonilla 5 tai 10 min altistusajoilla otsonipitoisuuksilla 1 tai 3 mg/m <sup>3</sup>	10 päivää lämpötilassa 4°C	<p>Otsoni ei vähentänyt bakteereita välittömästi vaan hidasti merkittävästi bakteerikasvua, altistusajan vaikuttaessa pitoisuutta enemmän</p> <p>Fileet 10 min käsittelyajalla jäivät selkeästi pilaantumisrajan alle, kun taas kontrolliryhmä ylitti sen</p> <p>Lipidien hapettuminen vähentyi ja fileet pysyivät aistinvaraisesti kontrolliryhmää parempana, kuitenkin otsoni haalensi punaista väriä</p>
Crowe ja muut	Lohifileiden käsittely 1–3 kertaa otsonivedellä pitoisuuksilla 1.0 mg/l ja 1.5 mg/l	10 päivää lämpötilassa 4°C	<p>Listeria alentui merkittävästi, suihkutuksien määrän vaikuttavan pitoisuutta voimakkaammin</p> <p>Lipidien hapettuminen ei eronnut merkittävästi kontrolliryhmään verrattuna, mutta lohifileiden väri vaaleni hieman</p> <p>Otsoni paransi mikrobiologista turvallisuutta, muttei pidentänyt lohifileiden säilyvyyttä</p>
Okpala	Katkarapujen käsittely 60 sekunnin ajan otsonipitoisuudella 100 mg/h päivinä 1, 3, 5, 8, ja 11	11 päivää jäässä	<p>Otsonikäsittely vähensi bakteerimääriä kontrolliin verrattuna, erityisen merkittävästi säilytyksen loppu vaiheessa otsonikäsiteltyjen katkarapujen pysyessä hyväksytyllä tasolla vielä 8. päivänä</p> <p>Otsonikäsittely vähensi lipidien hapettumista parantaen säilyvyyttä, erityisesti alku- ja keskivaiheessa sekä vaikutti rapujen väriin tilastollisesti merkittävästi, vaikka muutokset olivatkin maltillisia</p>
Gelman ja muut	Elävien ahvenien käsittely otsonivedessä tunnin verran pitoisuudella 6 ppm	30 päivää lämpötilassa 0°C tai 5°C	<p>Otsonikäsiteltyjen ja lämpötilassa 0°C säilytettyjen ahvenien säilyvyys parani yli 10 päivää, kun taas lämpötilassa 5°C säilytettyjen ahvenien säilyvyys parani 3 päivää kontrolliryhmään verrattuna</p> <p>Pintabakteerimäärät olivat huomattavasti pienemmät (0°C) kun taas lämpötilassa 5°C säilytettyjen ahvenien bakteerikasvu oli nopeaa, säilytyslämpötilan ollessa tärkeä tekijä antimikrobisessa turvallisuudessa</p>

#### 4.6.1 Otsoniveden käyttäminen kalojen kasvattamisessa

Stillerin ja muiden tekemässä tutkimuksessa Atlantin lohet altistettiin eri hapetus- ja pelkistyspotentiaaleille (ORP) läpivirtausjärjestelmässä. Otsonin määrää säädettiin mittaamalla pelkistyspotentiaalia. Kontrolliryhmän ORP oli 250 mV ja tutkimuksessa havaittiin, että 350 mV:n ORP oli yläraja murtovedessä lohien turvallisuudelle. Tätä korkeammat annokset vaikuttivat merkittävästi kalojen kuolemiseen kidusvaurioiden ja hengityshäiriöiden kautta. Alle 350 mV otsonipitoisuudet voivat parantaa veden laatua.<sup>79</sup>

Lazadon ja muiden tekemässä tutkimuksessa tutkittiin jatkuvan otsonoinnin (45 vrk) biologisia vaikutuksia Atlantin loheen. Tutkimus tehtiin murtovedessä kierto-vesikasvatusjärjestelmässä, joissa vedenkäsittely vaatii tehokkaan strategian. Otsonoinnilla onnistuttiin parantamaan veden laatua ja kalojen kidusten terveyttä verrattuna kontrolliryhmään. Kidusten terveyden on raportoitu yleensä kierto-vesikasvatusjärjestelmissä olevan lohilla heikkoa. Haittavaikutuksina otsonoinnilla havaittiin kreatiniinitason nousut, jotka voivat viitata mahdollisiin munuaisrasituksiin.<sup>80</sup>

Davidsonin ja muiden tekemän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää otsonin käytön vaikutusta Atlantin lohien terveyteen ja sukukypsymiseen makean veden kierto-vesikasvatusjärjestelmissä. Tutkimuksessa ORP pidettiin 300–320 mV tasolla. Kierto-vesikasvatusjärjestelmissä ennenaikainen sukukypsyminen on ongelmallista ja tutkimuksessa tarkasteltiin otsonin potentiaalia hidastaa sitä. Tutkimuksessa havaittiin merkittävää veden laadun paranemista ja kalojen nopeampaa kasvua, sekä sukukypsyiden liittymisen kalojen kokoon. Nopeammalla kasvulla on potentiaalia parantaa taloudellisuutta johtuen lyhyemmistä tuotantosykleistä, mutta kalojen nopeampi kasvu taas nopeuttaa sukukypsyttä. Tutkimuksen alkuvaiheessa havaittiin myös evävaurioita otsonoinnin yhteydessä.<sup>81</sup>

#### 4.7 Kasvisten, viljan ja hedelmien käsittely otsonilla

Otsoni on laajasti käytössä vihannesten ja hedelmien sadonkorjuun jälkeisessä käsittelyssä. Niin kuin aikaisemmin on mainittu, otsonin käyttö apuaineellisessa käytössä on sallittua myös EU:n jäsenvaltioissa.<sup>6,13</sup> Otsonista ei jää hedelmiin tai kasviksiin haitallisia sivutuotteita eikä otsonin käyttö johda tuotteiden makuvirheisiin. Hedelmiä ja vihanneksia voidaan käsitellä

otsonilla ennen niiden varastointia sekä myös varastoinnin aikana. Käsittelyissä parhaat tulokset saadaan korkeassa suhteellisessa kosteudessa ( $\geq 90\%$ ), otsonin vaikutuksen voimistuessa paremman liukoisuuden vuoksi. Otsonin voimakkaan hapetuskyvyn takia, otsoni saattaa suurilla pitoisuuksilla vaikuttaa tuotteiden alkuperäisiin kemiallisiin luonteisiin, kuitenkin rajoittuen hedelmien ja vihannesten pintakerroksen ravintoaineisiin.<sup>6</sup>

Garcian tekemässä tutkimuksessa arvioitiin otsonin sekä kloorin tehoa erikseen ja yhdistelmänä jäävuorisalaatin käsittelyssä. Tutkimuksessa käsittelyaika oli 10 minuuttia, otsonipitoisuuksien ollessa väliltä 0–7.5 mg/l, sekä klooripitoisuuksien ollessa välillä 0–200 mg/l. Tuloksissa havaittiin, että kloorilla oli otsonia parempi mikrobiologinen teho, yhdistelmäkäsittelyn luodessa parhaat tulokset. Aistinvaraisesti otsonilla käsittelyillä salaateilla oli hyväksyttävä ulkonäkö vielä kolmen viikon kohdalla, kun taas kloorilla käsittelyillä tuotteilla laatu heikkeni kahden viikon kohdalla. Yhdistelmäkäsittelyllä jäävuorisalaattien säilyvyyden havaittiin olevan yli 25 vuorokautta. Otsonin käyttö myös paransi prosessiveden laatua ja mahdollisti pidemmän käyttökelpoisuuden.<sup>19</sup>

Ölmezin ja Akbasin tekemässä tutkimuksessa arvioitiin otsoniveden vaikutuksia tuoreleikatun vihreän lehtisalaatin pesemisessä ja yritettiin optimoida pesuv veden käyttämistä. Tutkimuksessa tutkittiin otsonipitoisuuksia 0.5–4.5 ppm ja altistusaikoja 0.5–3.5 min arvioiden mikrobien vähenemistä sekä visuaalista laatua. Lisäksi selvitettiin lämpötilan vaikutusta otsonin tehoon. Optimoiduksi pesuksi määriteltiin 2 ppm otsonipitoisuus 2 minuutin käsittelyajalla lämpötilassa 10°C, jota verrattiin klooripesuun pitoisuudella 100 ppm sekä eräisiin orgaanisiin happoihin. Pesujen jälkeen salaattit pakattiin 12 vuorokaudeksi lämpötilaan 4°C. Optimaalisimmaksi ja ympäristöystävällisemmäksi pesumenetelmäksi havaittiin tutkimuksessa otsoni, visuaalisen laadun vastattaessa lähes tuoretta salaattia. Lämpötila 10–26°C ei vaikuttanut merkittävästi otsonin tehoon. Tutkimuksessa havaittiin myös, että 2.5 ppm otsonivesi heikensi salaattien kokonaislaatua.<sup>9</sup>

Restuccian tutkimuksessa arvioitiin otsoniveden, kaasumaisen otsonin sekä niiden yhdistelmäkäsittelyn vaikutuksia kahden eri maa-artistokkalajikkeen säilyvyyteen ja laatuun. Kylmäsäilytyksen kestonä tutkimuksessa oli 7 vuorokautta, käytettynä lämpötilana 4°C ja suhteellisena kosteutena 90%. Kylmäsäilytyksessä artisokat altistettiin otsonikaasulle 11 tunnin ajan päivittäin, pitoisuudella 0.1 mg/l. Otsoniveden pitoisuus oli 2 mg/l ja huuhtelun kesto 5 minuuttia, jonka jälkeen artisokat pestiin vielä hanavedellä. Tuloksissa havaittiin otsonikäsittelyjen vähentävän merkittävästi bakteri- ja homepitoisuuksia. Tehokkaimpana

antimikrobisena menetelmäksi havaittiin otsoniveden ja otsonikaasun yhdistelmäkäyttö. Lajikkeiden kesken oli selkeitä eroja, joten otsonin käyttö vaatii lajikekohtaista optimointia laadun parantamiseen ja C-vitamiinin säilymiseen.<sup>84</sup>

Hassenbergin tutkimuksessa selvitettiin, soveltuuko otsonivesi porkkanoiden pesuun vähentäen bakteereiden määrää ilman porkkanoiden fysiologisen laadun heikentymistä. Otsoniveden pitoisuutena oli 4 ppm ja porkkanoiden käsittelyajat olivat 0.5–10 minuuttia ja porkkanoita varastoitettiin 10 vuorokautta lämpötilassa 20°C. *P.carotovorum*-bakteeria myös käsiteltiin vastaavalla otsonivedellä 10–30 sekuntien ajan inaktivaation testaamiseksi laboratorio-olosuhteissa. Tutkimuksessa havaittiin bakteerien täydellinen inaktivaatio jo 10 sekunnin kohdalla, osoittaen bakteerin heikkouden otsonia vastaan. Otsonivesi myös vähensi bakteerikuormaa porkkanoissa merkittävästi jo 2 minuutin kohdalla, ilman haitallisia muutoksia porkkanoiden laadussa.<sup>85</sup>

Crowen tekemässä tutkimuksessa vertailtiin eräitä hapettajia ja niiden yhdistelmämenetelmiä villimustikoiden jälkikäsittelyssä kloorin korvaamiseksi. Otsoniveden pitoisuudeksi tutkimuksessa valittiin 1 ppm, kun taas muut hapettajat olivat 1 % vetyperoksidi, 100 ppm kloori ja UV-säteily. Käsittelyajat tutkimuksessa olivat 60 sekuntia ja 120 sekuntia. Otsonivesi sekä vetyperoksidi olivat molemmat selkeästi tehokkaampia vaihtoehtoja bakteerien vähentämisessä, kuin kloori. Havaittiin myös, että käytetyt yhdistelmämenetelmät eivät olleet tutkimuksessa pelkkää yksittäistä otsonia tai vetyperoksidia tehokkaampia menetelmiä.<sup>5</sup>

Otsonilla voidaan tehdä myös kaasukäsittelyjä viljasiiloissa ja varastoissa. Otsoni toimii tehokkaana hyönteismyrkkinä viljavarastoissa ja on ympäristöystävällisempi vaihtoehto, kuin tavalliset fumigantit. Tutkimuksissa ja käsittelyissä on havaittu yli 50 % kuolleisuus kohdehyönteisissä, ja joissakin käsittelyissä jopa 100 % kuolleisuus. Oikein käytettynä otsoni ei ole heikentänyt viljan ravintoarvoja eikä prosessointiominaisuuksia, mutta korkeat otsonipitoisuudet pitkällä aikavälillä voivat hapettaa viljojen pintoja ja aiheuttaa värimuutoksia. Otsonikäsittelyn on havaittu helpottavan jyvien kuorintaa sekä jauhatusta, joka voi johtaa vähentyneeseen energiankulutukseen. Värimuutokset poistuvat jauhatuksessa.<sup>86</sup> Hyönteistentorjunnan etuna taas on vähentynyt viljan pilaantuminen. Hyönteiset voivat toiminnallaan aiheuttaa homeiden kasvua suosivat olosuhteet viljavarastoon.<sup>87</sup>

1 Taulukko 10 Kasvisten, viljan ja hedelmien käsittely otsonilla <sup>5,9,19,84,85</sup>

Tutkimus	Otsonikäsittely	Säilytys	Tulokset
Garcia	Salaatinlehtiä käsiteltiin otsonilla yksinään sekä yhdessä kloorin kanssa 10 minuutin ajan otsonipitoisuuksilla 2.5–7.5 mg/l	25 päivää lämpötilassa 4°C	Otsoni vähensi mikrobeja noin 0.6–0.8 log ja suurin mitattu vähenemä syntyi kloorin ja otsonin yhdistelmästä ollen 1,4 log CFU/g  Otsonilla käsitellyt salaatinlehdet olivat aistinvaraisesti hyväksyttäviä 21 päivää ja yhteiskäsitellyt salaatinlehdet vastaavasti 25 päivää
Ölmez ja Akbas	Salaatinlehtiä käsiteltiin 0.5–3.5 minuutin ajan otsonipitoisuuksilla 0.5–45, ppm lämpötiloissa 10–26°C	12 päivää lämpötilassa 4°C	Lämpötilalla ei ollut merkittävää vaikutusta otsonin tehoon ja optimaalisimmiksi olosuhteiksi havaittiin 2 minuutin käsittely pitoisuudella 2 ppm visuaalisen laadun säilyessä  Yli 2.5 ppm pitoisuus heikensi salaatinlehtien laatua ruskettaen lehtien väriä
Restuccia	Maa-artisokkien käsittelyt sisälsivät pesun otsonivedellä (2 mg/l, 5 min), sekä säilytyksen otsonikaasussa (2 mg/l, 11 h/vrk) erikseen tai yhdistettynä	7 päivää lämpötilassa 4°C	Otsonikäsittely alensi bakteeri- ja homepitoisuuksia kontrolliin verrattuna molemmissa lajikkeissa ja parhaat tulokset saavutettiin yhdistelmäkäsittelyllä vaikutuksen olleen lajikekohtaista  Otsoni nopeutti molemmissa lajikkeissa C-vitamiinin hajoamista ja altistumisen ei suositella ylittävän 4 vuorokautta  Violet de Provence – lajikkeen hengitysnopeus sekä painohävikki kasvoivat yhdistelmäkäsittelyssä, vaatien käsittelyn optimointia
Hassenberg	Porkkanoita käsiteltiin otsonivedellä 0.5–10 min ajan pitoisuudella 4 ppm	10 päivää lämpötilassa 20°C	Otsonivesi vähensi bakteerimääriä selvästi enemmän kuin pelkkä vesipesu, mutta 2 minuutin jälkeen pesuajan pidentämisellä ei ollut suurta merkitystä mikrobien vähenemiseen  Otsoni ei vaikuttanut porkkanoiden hengitysnopeuteen tai lisännyt painohävikkiä, eikä vaurioittanut ravitsemuksellista laatua merkittävästi
Crowe	Mustikoita käsiteltiin 60 ja 120 sekunnin ajan 1 ppm otsonivedellä yksin sekä yhdessä 1 % vetyperoksidin ja UV-valon kanssa	-	Otsonin ja vetyperoksidin yhdistelmäkäsittely aiheuttivat jopa 2.5 log CFU/g vähenemän bakteerimäärässä  120 sekuntia kestävä käsittely johti suurempiin mikrobivähennyksiin, merkittävästi erityisesti Pseudomonas fluorescens - bakteerissa

#### 4.8 Maitotuotteiden käsittely otsonilla

Maitotuotteet ovat merkittävä elintarvikeryhmä laajaan tuotevalikoimansa takia. Lupaavat tulokset eläinperäisten elintarvikkeiden sekä hedelmien ja vihannesten osalta ovat kannustaneet tutkijoita arvioimaan otsonin soveltuvuutta myös maidolle sekä sen johdannaisille. Meijeriteollisuudessa otsonia on myös tutkittu puhdistus- ja desinfiointiprosesseissa tavoitteen ollessa pilaantumista aiheuttavien ja patogeenisten mikro-organismien vähentäminen sekä poistaminen. Muita käyttökohteita ovat juustojen kypsytyshuoneet, mikäli tila on saastunut homesienien itiöillä. <sup>6</sup>

Sheelamaryn ja Muthukumarin tekemässä tutkimuksessa oli tavoitteena selvittää kaasumaisen otsonikäsittelyn tehokkuutta *Listeria*-bakteerin inaktivoimiseen, sekä arvioida otsonin vaikutusta maidon ravitsemuksellisiin ominaisuuksiin. Maitonäytteitä käsiteltiin otsonilla 5, 10 ja 15 minuutin ajan 0.2 g/h otsonimäärällä. Tuloksissa havaittiin otsonikäsittelyn olevan tehokas menetelmä listeriaa vastaan. Käsiteltäessä maitoa 15 minuutin ajan, listerialle saatiin täydellinen inaktivaatio, kun taas 5 min käsittely vähensi bakteerimäärää jo selkeästi. Kuitenkin pidemmällä käsittelyajalla otsoni heikensi maidon ravitsemuksellista laatua vähentämällä proteiinien ja hiilihydraattien määrää n. 15 % 15 minuutin käsittelyssä. Otsonilla käsittelyaika tulisi optimoida elintarviketurvallisuuden ja laadun välillä. <sup>88</sup>

#### 4.9 Luonnonmukaiset vaihtoehdot otsonille elintarvikkeiden tuotannossa

Otsonille on tutkittu mahdollisia luonnonmukaisia vaihtoehtoja, joiden vaikutus perustuu eikemiallisiin toimintatapoihin. Osiossa 4.9 esitellyt vaihtoehtoiset menetelmät eivät yksin saavuta vaadittuja bakteerivähennyksiä, mutta menetelmiä voidaan käyttää yhdessä otsonin kanssa tehokkuuden lisäämiseksi ja tarvittaessa myös otsonin käytön vähentämiseksi. Vaihtoehtoisia menetelmiä ovat hapot, eeteriset öljyt, mikro-organismit, bakteriosiinit sekä bakteriofagit. <sup>15</sup>

Useilla luonnonmukaisilla hapoilla on mikrobeja estäviä ominaisuuksia. Happoja ovat mm. etikkahappo, maitohappo sekä sitruunahappo. Happojen toimintatapa perustuu useisiin vaikutusmekanismeihin. Hapot häiritsevät solujen energiantuotantoa ja happomolekyylit läpäisevät mikrobien solukalvot vaurioittaen ulkokalvoja. Happamuus estää solujen jakautumista ja solut saavat kuolettavia vaurioita. Hapoilla pystytään heikentämään solujen

elinkelpoisuutta. Kuitenkaan solut eivät tuhoudu samalla tavalla, kuin otsonilla käsiteltäessä ja menetelmällä ei tällä hetkellä voida korvata otsonia.<sup>15</sup>

Eteerisiä öljyjä pidetään mahdollisina antimikrobisina vaihtoehtoina otsonille. Eteeriset öljyt toimivat myös aromeina ja useat öljyt ovat tehokkaita antibakteerisia aineita. Jotkut viljelijät ja karjankasvattajat käyttävät eteerisiä öljyjä biosideinä luomukasvien- ja eläintuotannoissa. Kuitenkaan öljyt eivät ole vielä laajasti hyväksytyjä aineita sadonkorjuun jälkeisessä käsittelyssä. Euroopan farmakopea tunnistaa yli 20 erilaista eteeristä öljyä, joilla on antimikrobisia vaikutuksia bakteereihin, sieniin sekä hiivoihin. Kuitenkaan suurimman osan teho ei ole johdonmukaista elintarvikkeista peräisin olevissa patogeeneissa. Öljyjä pidetään heikkoina tai kohtalaisina antimikrobisina aineina eivätkä useammat saavuta otsonin tasoisia tuloksia desinfioidussa tai puhdistuksessa.<sup>15</sup>

Jotkut mikro-organismit ovat luonnonmukainen ja vakiintunut tapa elintarvikeperäisten patogeenien vähentämiseen. Näillä hyödyllisillä mikrobeilla voidaan säilyttää tuotteiden laatua ja pidentää säilyvyysaikaa. Varsinkin tuoreiden hedelmien ja vihannesten käsittelyssä maitohappobakteereilla on kyetty estämään mm. salmonellabakteerien kasvua.<sup>15</sup>

Myös bakteerien tuottamat toksiinit, bakteriosiinit, ovat mahdollinen vaihtoehto otsonille. Bakteriosiinit voidaan luokitella koliisiineiksi ja mikrokosiineiksi niiden kohdepatogeenikohtaisen aktiivisuutensa sekä vaikutusmekanismiensa perusteilla. Koliisiinit ovat suurimolekyylisiä antibakteerisia proteiineja, joita bakteerit tuottavat tappaakseen läheisesti sukua olevia lajeja. Mikrokosiinit ovat taas pienimolekyylisiä peptidejä. Mikrokosiineilla on laajempi vaikutusalue, kuin koliisiineilla.<sup>15</sup>

Myös bakteereita infektoivien virusten, eli bakteriofagien, käyttöä on pidetty mahdollisena vaihtoehtona otsonin korvaamiselle. Nämä virukset kiinnittyvät bakteeri-isäntäänsä ja injektioivat perintöainettansa sekä lisääntyvät loismuotoisesti. Tätä kutsutaan lyyttiseksi sykliksi ja menetelmä johtaa bakteerisolun kuolemiseen. Bakteriofagit eivät kykene lisääntymään ilman bakteerisolua isäntänä. Kuitenkaan bakteriofagitkaan eivät yksin saavuta riittävää patogeenivähennystä toimiakseen pastöroinnin vaihtoehtona.<sup>15</sup>

#### **4.10 Otsoniveden tuotanto Kaukoralla**

Kaukoralla otsonivesi tuotetaan elektrolyysillä patentoidulla otsonigeneraattorilla käyttäen hanavettä. Prototyypillä tuotetun otsoniveden pitoisuutta säädetään elektrolyysin sähköteholla ja veden virtaamalla. Prototyypillä pystytään valmistamaan jatkuvasti jopa yli 2 ppm

otsonivettä ja prototyyppejä on käytetty kenttäkokeissa useissa eri pilottikohteissa putkistojen, tuotantolinjojen sekä vihannesten pesussa. Pilottikohteista on saatu positiivisia tuloksia ja otsoniveden on todettu eliminoivan bakteereja parantaen elintarvikkeiden mikrobiologista turvallisuutta, jopa jo matalillakin noin 0.30 ppm otsoniveden pitoisuuksilla. Pitoisuus 0.30 ppm on jokseenkin vakiintunut otsoniveden pitoisuus pilottikohteissa. Pesutilanteet ovat yleisesti kestäneet noin kymmenestä minuutista kolmeenkymmeneen minuutin.<sup>7,16</sup>

Koronapandemian aikaan erään kiinteistön vedenkulutus laski radikaalisti, aiheuttaen poikkeuksellisen voimakkaan mikrobikasvun kiinteistön putkistoissa. Kiinteistön hanavedestä tuli käyttökeltovotonta heikon laadun seurauksena, sillä elinkelpoisten mikro-organismien pesäkkeiden määrä kasvoi jopa 3200 cfu/ml tasolle.<sup>16</sup> Veden laadun katsotaan olevan hyvällä tasolla, kun pesäkkeiden lukumäärä on <100 millilitraa kohti.<sup>89</sup> Paikallinen vedenpuhdistamo kielsi esimerkiksi kloorin käyttämisen kiinteistössä, sillä kloorin käyttäminen olisi häirinnyt laitoksen vedenpuhdistusprosessin mikrobiologista puhdistusvaihetta. Kaukoran prototyyppi kytkettiin kiinteistön putkistoon ja kaikki putkistot huuhdeltiin otsonivedellä. Otsonivesi jätettiin putkistoihin viikonlopun ajaksi ja seuraavissa näytteissä pesäkkeiden määrä oli tasolla 95 cfu/ml.<sup>16</sup>

Vihannestuotannossa prototyypillä valmistetulla otsonivedellä on huuhdeltu kenttäkokeissa kuljettimia sekä tuotantokoneita, lattioita ja vihanneksia. Eräässä pilottikohteessa ilman mikrobiinen laatu parani yli 90 %:a johtaen vetyperoksidin poistamiseen käytöstä. Otsonivedellä on onnistuttu parantamaan kuljettimien ja tuotantokoneiden pintahygieniaa, parantamaan vihannesten mikrobiologista laatua, vähentämään lattioiden liukkautta sekä vähentämään happojen ja pesuaineiden käyttöä. Eräässä pilottikohteessa porkkanoiden huuhtelu ennen pakkaamista laski pesäkkeiden määrää tasolle  $0.7 \times 10^6$  cfu/g, tasolta  $5.2 \times 10^6$  cfu/g. Lisäksi pesuaineiden käytön vähentäminen on johtanut kustannussäästöihin sekä parantuneeseen työturvallisuuteen. Eräässä pilottikohteessa havaittiin lisäksi otsonin purkautuminen kaasuksi kiinteistön ilmatilaan otsoniveden pitoisuuden ollessa yli 1 ppm. Työntekijät valittivat otsonin hajusta ja osa työntekijöistä altistui päänsärylle.<sup>16</sup>

Kananjalostamossa prototyypillä valmistettua otsonivettä on käytetty kuljetinkoukkujen huuhteluun. Koukkuja huuhdellaan päivittäin noin 30 minuutin ajan ennen tuotannon aloittamista ja tuotannon jälkeen. Kolmen ensimmäisen kuukauden aikana koukkujen pintahygienia parani yli 90 %:a ATP-arvojen laskiessa yli 2000:sta alle 200:n. Lisäksi broilerin koipituotteiden mikrobiologinen säilyvyys parani yli 70 %: a. Päivittäisellä

otsoniveden käytöllä on havaittu olevan merkittävä vaikutus biofilmien kehityksen ennaltaehkäisyssä sekä pintojen hygieniassa. <sup>16</sup>

Lihanjalostamossa prototyypillä valmistettua otsonivettä on käytetty kuljettimien huuhteluun peretikkahapolla pesemisen jälkeen. Otsoniveden käyttäminen hapon huuhtelemisessa paransi keskimäärin kuljettimien pintapuhtautta yli 60 %: a. Myöskään Listeria-bakteeria ei ole havaittu viemäreissä otsoniveden käyttämisen aikana. Otsoniveden ja peretikkahapon yhdistelmäkäytön havaittiin olevan tehokasta. Kaukoran prototyypillä valmistettua otsonivettä on tutkittu myös biofilmien huuhtelussa. Tutkimuksissa parhaat tulokset saatiin otsoniveden yhdistelmäkäytöllä lipeän kanssa. <sup>16</sup> Otsoniveden tehokkuutta yhdistelmäkäytössä puolsivat myös aikaisemmin mainitut Garcian ja Crowen tekemät tutkimukset. <sup>5,19</sup>

## 5 Otsonin turvallisuus ja vaikutukset terveyteen

Niin kuin aikaisemmin on mainittu, otsoni on myrkyllistä ja haitallista hengitettynä.<sup>27</sup> Otsonin myrkyllisyyden takia kaasulle on asetettu kansallisia sekä kansainvälisiä ohje- ja raja-arvoja suojaamaan ihmisiä.<sup>28</sup> Otsonikaasun myrkyllisyyteen ilmassa vaikuttaa otsonin pitoisuus, eli sen konsentraatio.<sup>27</sup> Tarpeeksi suuret pitoisuudet voivat olla ihmiselle hengenvaarallisia, mutta pieninä konsentraatioina otsonia ei kuitenkaan pidetä erityisen myrkyllisenä.<sup>90</sup> Otsonin haittavaikutukset riippuvat sille altistetusta pitoisuudesta sekä altistusajasta.<sup>6</sup>

Useimmat ihmiset pystyvät havaitsemaan otsonin hajun jo matalilla pitoisuuksilla, kuten 0.01–0.04 ppm. Kyvyn yhtäjaksoiseen otsonin haistamiseen ilmasta on kuitenkin raportoitu katoavan nopeasti, jopa minuutissa. Hajuaistin katoaminen pätee myös korkeimpiin pitoisuuksiin. Huoneeseen tai tilaan astuttaessa 0.1 ppm konsentraatio on helppo havaita haistamalla, mutta lyhyen ajan kuluttua hajua ei enää tunnista tai havaitse ilmasta. Lyhyt havaitsemisaika on ongelmallista varsinkin konsentraation kasvaessa, koska ihminen ei kykene enää hetken päästä havaitsemaan sitä.<sup>28</sup>

Haittavaikutusten vuoksi otsonia käytettäessä on välttämätöntä käyttää järjestelmiä otsonin havaitsemiseen sekä katalyyttisiä järjestelmiä otsonin hajottamiseksi. Havaitseminen sekä hajottaminen ovat erityisen tärkeitä silloin, kun otsonia käytetään kaasumaisessa muodossa. Otsonipitoisuuden ylittäessä 0.1 ppm:n (0.2 mg/m<sup>3</sup>) tulisi alueella työskentelevien ihmisten saada varoitus mahdollisesta vaarasta.<sup>17</sup>

### 5.1 Haittavaikutukset ihmisille

Otsonin aiheuttamat terveys- ja haittavaikutukset voidaan jakaa akuutteihin sekä kroonisiin vaikutuksiin. Akuutit haittavaikutukset liittyvät altistumiseen suurelle otsonipitoisuudelle, kun taas krooniset haittavaikutukset ovat tuloksena toistuvasta altistumisesta koholla oleviin otsonipitoisuuksiin. Kroonisista vaikutuksista kärsivät enimmäkseen otsonointia tekevät työntekijät, joilla on suurempi mahdollisuus altistua kohonneille otsonipitoisuuksille jatkuvasti.<sup>38</sup> Paikoissa, joissa otsonia saattaa esiintyä, haittavaikutuksia lisää sisäilma-altistus otsonipitoiselle ilmalle, varsinkin erityisen huonosti ilmastoiduissa asuin- ja liiketiloissa.<sup>57</sup>

Akuutteihin haittavaikutuksiin voidaan jakaa mm. rintakipu sekä puristava tunne rinnassa, yskiminen sekä kurkun ärsytys, hengitysvaikeudet sekä hengityksen vinkuminen, silmien sekä

nenän ärsytys, astman oireiden paheneminen ja vastustuskyvyn heikkeneminen.<sup>17,38,74</sup> Kuitenkin altistuminen matalille 0.1 ppm otsonipitoisuuksille aiheuttaa yleensä vain päänsärkyä ja silmien, kurkun sekä nenän ärsytystä.<sup>6,17</sup>

Mikäli otsonin pitoisuus ilmassa on enemmän kuin 1 ppm ja altistuminen jatkuu kauemmin kuin vuorokauden, voi oireiksi syntyä pysyviä vaurioita ja oireita silmissä sekä hengitysteissä.<sup>38</sup> Muita havaittuja haittavaikutuksia pitoisuuden ollessa enemmän kuin 1 ppm ovat kasvanut väsymys ja ruokahalun heikkeneminen.<sup>6</sup> Erittäin korkeille pitoisuuksille altistuessa haittavaikutukset voivat taas olla peruuttamattomia ja johtaa jopa kuolemaan.<sup>17,27</sup> Kroonisia vaikutuksia taas voivat olla astman syntyminen, ateroskleroosi (valtimon kovettumatauti), heikentynyt muisti, lisääntynyt keuhkoputkentulehduksen esiintyvyys, lihasherkkyys sekä eliniän ennusteen lyheneminen.<sup>38,90</sup>

Arvioiden mukaan, otsonialtistus oli vuonna 2019 yhteydessä maailmanlaajuisesti 147 100 ennenaikaiseen kuolemaan.<sup>57</sup> Jerretin tekemässä tutkimuksessa<sup>91</sup> havaittiin, että jokaista 10 ppb:n (parts per billion, miljardisosa) otsonialtistuksen nousua kohden kuolleisuus hengityssyihin kasvoi 2,9 %. Tutkimuksessa kerättiin aineistoa Yhdysvalloista vuosilta 1977–2000. Jerret ja muut tutkijat päättelivät, että riski kuolla hengityssairauteen on kolminkertainen alueilla, joilla otsonipitoisuudet ovat korkeammalla. Otsonipitoisuudet vaihtelivat väleillä 33–104 ppb.<sup>91</sup> Tutkimusten mukaan, otsonipitoisuuden ollessa 10 ppm, altistuminen neljän tunnin ajan voi johtaa kuolemaan. Otsonipitoisuuden ollessa taas 50 ppm, jo muutaman minuutin altistuminen voi johtaa kuolemaan.<sup>27</sup>

Taulukko 11 Otsonin akuutit haittavaikutukset<sup>36,27,6,38</sup>

Otsonipitoisuus ilmassa (ppm)	Mahdolliset akuutit haittavaikutukset
0.1	Silmien kirvely, päänsärky, kurkun kuivuminen, hengitysteiden ärsyntyminen
0.12 (rasituksen aikana, 2.5 h altistus)	Keuhkojen toimintahäiriöt ja lisääntynyt yskiminen
1.0–2.0	Nuha, yskä, pahoinvointi ja oksentelun tunne, astmaoireet, vastustuskyvyn heikkeneminen
>1 (yli vuorokauden kestävä altistus)	Pysyvät silmä- ja hengitystieoireet
2.0–5.0 (10 min altistus)	Hengenahdistus, keuhkoputkien supistuminen, rintalastan takainen kipu
5.0 (60 min altistus)	Akuutti keuhkopöhö, ajoittainen hengityshalvaus
10.0	Kuolema noin neljän tunnin kuluessa
50.0	Kuolema muutamassa minuutissa

## 5.2 Tutkittuja haittavaikutuksia eläimiin

Otsonin vaikutusta luonnonvaraisiin eläimiin on tutkittu vähemmän, kuin sen vaikutusta mm. kasveihin.<sup>15</sup> Pääsääntöisesti eläinkokeita on tehty jyrksijöille, mutta pieniä otsonipitoisuuksia on testattu myös apinoille. Eläinkokeissa otsonin on todettu aiheuttavan kuolioita joissain keuhkosoluissa sekä toisen tyyppisten keuhkosolujen lisääntymistä, keuhkorakkuloiden ja hiussuonien välisten seinämien paksuuntumista, keuhkorakkuloiden puolustusmekanismin toiminnan heikkenemistä sekä solujen rappeumaa ja keuhkovaltimoiden läpäisevyyttä. Keuhkovaltimoiden läpäisevyyden kasvaminen on johtanut keuhkopöhön syntymiseen.<sup>36</sup> Muita eläinkokeissa havaittuja syntyneitä sairauksia keuhkopöhön lisäksi ovat olleet keuhkoputken tulehdus, fibroosi sekä mahdolliset munuaissairaudet.<sup>36,79</sup>

Laboratorioeläimillä otsonin on todettu aiheuttavan mm. keuhkovaurioita ja heikentynyttä hengitystoimintaa. Otsonille altistetuilla rotilla ja hiirillä on havaittu vaurioita keuhkojen lisäksi nenäonteloissa sekä kurkunpäässä. Kokeellisten albiinohiirien 50 %:n kuolleisuuden neljässä tunnissa (4 h LD50) aiheuttavan tappavan annoksen on raportoitu olevan 3,8 ppm.<sup>15</sup> Rotilla taas 4 h LD50 – arvon on raportoitu olevan 4.8 ppm.<sup>36</sup>

Kirjolohilla, tappavaksi pitoisuudeksi (96 h LC50) on raportoitu 9,3 ppb. Monnikalalle ja ahvenkalalle juovabassille vastaavat tappavat pitoisuudet ovat tutkimusten mukaan 30 ppb ja 80 ppb.<sup>15</sup> Pienillä otsonipitoisuuksilla on taas onnistuttu parantamaan lohien kidusterveyttä ja kasvunopeutta.<sup>75,79,80</sup> Kuitenkin otsoni voi kuitenkin mahdollisesti aiheuttaa munuaissairauksia lohilla, joka havaittiin nousseista kreatiinitasoista.<sup>79</sup>

## 5.3 Otsonin HTP - ohjearvot Suomessa

HTP-ohjearvoilla (Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet) tarkoitetaan työpaikan ilman epäpuhtauksille asetettuja terveysperusteisia ohjearvoja. Työnantajan vastuulla on ottaa huomioon haitallisiksi tunnettujen pitoisuuksien ohjearvot työympäristön suunnittelussa ja riskien arvioinnissa ilman puhtauden ja työntekijöiden altistumisien osalta.<sup>29,31</sup> Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet ovat vahvistettu työturvallisuuslain (738/2002)<sup>92</sup> nojalla annetulla sosiaali- ja terveysministeriön asetuksella (55/2025)<sup>30</sup>. Työntekijän kemikaaleille altistumisen pysyessä HTP-arvojen alapuolella, ei työntekijälle pääsääntöisesti voimassa olevan tiedon mukaan aiheudu haittaa terveydelle tai turvallisuudelle.<sup>29</sup> Raja-arvojen tulee kuitenkin olla kohtuudellisesti saavutettavissa työpaikoilla.<sup>31</sup>

HTP-ohjearvojen lisäksi eräille epäpuhtauksille, kuten mm. asbestille, on säädetty sitovia työperäisen altistumisen raja-arvoja.<sup>93</sup> Vaikka molemmat, HTP-ohjearvot sekä sitovat raja-arvot ovat lakisääteisiä, eroavat ne toisistaan.<sup>31</sup> HTP – arvojen ylittyessä työnantajan tulee parantaa ilmanlaatua ja vähentää epäpuhtauksille altistumista ohjearvon ylittymisen välttämiseksi jatkossa, kun taas sitovia raja-arvoja ei saa ylittää missään tapauksessa. Mikäli arvot kuitenkin ylittyvät, työnantajan on keskeytettävä työt välittömästi ja poistettava uhka raja-arvojen ylittävästä altistumisesta. Työtä saa jatkaa vain, kun on varmistuttu, ettei raja-arvo enää tulevaisuudessa ylity.<sup>93,94</sup> Aikaisemmin mainitun asbestin lisäksi Valtioneuvosto on säätänyt sitovat raja-arvot 45 muulle syöpää aiheuttavalle, perimää vaurioittavalle tai lisääntymiselle vaaralliselle aineelle.<sup>29</sup> Sitovia raja-arvoja ei ole kuitenkaan määritelty otsonille.<sup>95</sup>

### 5.3.1 HTP-arvojen haasteet

Haasteina HTP-arvojen käytössä ovat, ettei täysin turvallisia HTP-arvoja ei ole kyetty määrittämään sekä altistumistavan rajallisuus. Herkissä ihmisissä (atoopikot ja muita sairauksia potevia) vaikutukset altistumiselle voivat olla voimakkaammat sekä jotkin vaikutukset, kuten syöpää aiheuttavat vaikutukset, ovat luonnoltaan sellaisia, ettei täysin turvallisia altistumistasoja ole tiedossa. Myöskään altistumisesta johtuvaa vaikutusta ei katsota HTP-arvon alentamisen perusteeksi, mikäli ilmaantumisen todennäköisyyden on pieni. Sairauksia potevien ihmisten kohdalla työnantajan tulee tarvittaessa arvioida ilman haitallisuus erikseen työpaikalla yhdessä asiantuntijoiden kanssa. Arviointi tapauksissa asiantuntijana voi olla mm. työterveyshuolto.<sup>29</sup>

Yleisesti kemikaalit ja muut aineet imeytyvät työpaikalla ihmisen elimistöön hengitysteiden kautta ja HTP-arvot ovatkin määritetty ajatellen vain hengittämisestä johtuvaa altistumista. Kuitenkin työn ollessa raskasta, hengitys saattaa voimistua. Hengityksen voimistumisen takia elimistöön saattaa imeytyä poikkeuksellisen suuria määriä ilman epäpuhtauksia. Vaikkei mitattu pitoisuus ilmassa ylittäisikään HTP-arvoa, näissä tapauksissa työstä saattaa aiheutua haitallisia vaikutuksia.<sup>29</sup>

### 5.3.2 Otsonin HTP-arvot pitkäaikaiselle ja lyhytaikaiselle altistumiselle

HTP-arvot ovat määritelty pitkäaikaiselle sekä lyhytaikaiselle altistumiselle erikseen. Yleensä arvot annetaan aikapainotettuina keskiarvoina 8:n tunnin ajalta. Epäpuhtaudet ilmassa eivät saa 8:n tunnin ajanjaksolla ylittää HTP 8 h arvoa, kun lasketaan mitattujen pitoisuuksien

keskiarvo. Kuitenkin HTP 8 h arvo on sallittua ylittää hetkellisesti lyhyempinä aikoina. Mittausten näytteenottoajan ollessa vähemmän, kuin 8 tuntia, arvioidaan hengitysaltistuminen yhtä suuren altistuksen aiheuttavan 8 tunnin keskipitoisuuden kanssa.<sup>29</sup> Otsonille HTP 8 h arvoksi on määritelty 0.05 ppm.<sup>38,95</sup> HTP 8 h arvo lasketaan kaavan 8 mukaan, missä  $C_{8h}$  on otsonin keskipitoisuus massapitoisuutena ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) aikavälillä  $i$  ja  $T_i$  taas aikavälin pituus minuutteina tai tunteina:

$$C_{8h} = (C_1T_1 + C_2T_2 + C_3T_3 + \dots + C_nT_n)/480\text{min} \quad (8)$$

Miljoonasosa (ppm) otsonia voidaan muuttaa massapitoisuudeksi ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) kaavan 9 mukaisesti, jossa 48 g/mol on otsonin moolimassa ja 24.1 l useimpien kaasujen moolitilavuus, paineen ollessa 101.3 kPa ja lämpötilan 20°C<sup>29,36</sup> :

$$\text{mg}/\text{m}^3 = \text{ppm} \times 48\text{g}/\text{mol}/24,1\text{l} \quad (9)$$

Aineilla, joilla on lyhytaikaisesta altistumisesta johtuvia terveystaikutuksia, on määritelty HTP-arvo 15 minuutin aikajaksolle.<sup>29</sup> Koska otsonille altistuttaessa oireita saattaa esiintyä myös hetkellisessä altistuksessa, on otsonille määritelty HTP 15 min raja-arvoksi 0.2 ppm.<sup>38,95</sup> Otsonin HTP 15 min raja-arvoa vastaavia pitoisuuksia ei saa esiintyä työpaikalla kuin kerran tunnin ajanjaksolla sekä yhteensä enintään 4 kertaa 8 tunnin ajanjakson aikana. Myös lyhytaikaisen altistumisen arvioinnissa voidaan käyttää aikaisemmin esitettyä kaavaa 8 korvaamalla 8 h jakaja 15 minuutilla.<sup>29</sup>

Pitoisuusmittauksien tuloksia on perusteltua verrata suoraan HTP 8 h – arvoon vain tapauksissa, joissa mittaus kuvaa tarpeellisella tarkkuudella työpäivän mittaista työntekijän altistumista epäpuhtaudelle. Usein mittaus suoritetaan ottamalla peräkkäisiä näytteitä työntekijän hengitysvyöhykkeeltä, jotta voidaan määrittää kaikki mitattavan epäpuhtauden altistusvaiheet. Hengitysalueen näytteenoton lisäksi työtilaan voidaan asentaa kiinteitä mittauspisteitä lisätiedon saamiseksi. Kuitenkaan, kiinteät mittauspisteet eivät suoraan kerro työntekijöiden altistumisista epäpuhtauksille. Euroopan standardointikomitea (CEN) on hyväksynyt standardin epävarmuuksien hallintaan altistumista arvioidessa. Standardissa SFS-EN 689:2018 annetaan yksityiskohtaista tietoa mittausstrategiasta sekä mittauksissa saatujen tulosten tulkinnasta.<sup>29</sup> Taulukossa 12 on esitetty otsonin sekä eräiden muiden hapettajien HTP-arvoja.

Taulukko 12 Otsonin ja eräiden muiden hapettajien HTP-arvoja <sup>42,43,95</sup>

Kemikaali	HTP-arvot			
	8 h		15 min	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Otsoni (O <sub>3</sub> )	0.05	0.1	0.2	0.4
Vetyperoksidi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0.5	0.7	1	1.4
Peretikkahappo (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> )	0.2	0.6	0.5	1.5

#### 5.4 Otsonin altistusrajat Suomen ulkopuolella

HTP-raja-arvot ovat kansallisia arvoja Suomen sisällä, mutta eräiden kemikaalien osalta ne pohjautuvat EU:n komission sitoviin OEL-arvoihin (Occupational Exposure Limits), jotka määrittelevät eräille kemikaaleille turvalliset altistustasot. <sup>96</sup> OEL-arvot pohjautuvat CAD-direktiiviin 98/24/EY (Chemical Agents Directive) <sup>97</sup>, jonka tarkoituksena on suojata EU:ssa työntekijöiden terveyttä ja turvallisuutta työpaikoilla kemiallisiin tekijöihin liittyviltä riskeiltä. <sup>98</sup> Direktiivissä määritellään vähimmäisvaatimuksia tilanteissa, joissa työntekijä voi altistua vaarallisille kemikaaleille. <sup>97</sup> EU:n OEL-viiteraja-arvot kemikaaleille löytyvät toisiaan täydentävistä voimassa olevista direktiiveistä, joita on laadittu neljä kappaletta. Direktiivit ovat lueteltu taulukossa 13.

Taulukko 13 Direktiivit OEL-arvoille

Direktiivi	Päiväys	Lähde
2000/39/EY	8.6.2000	99
2006/15/EY	7.2.2006	100
2009/161/EU	17.12.2009	101
EU 2017/164	31.1.2017	102

Yksikään taulukon 13 direktiivi ei listaa otsonia, joten tällä ei ole olemassa EU:n määrittelemää OEL-raja-arvoa. <sup>99–102</sup> Kuitenkin, Saksan työturvallisuus- ja työterveysinstituutin (IFA) ylläpitämään tietokantaan on listattu eräiden EU-maiden kansallisia aikapainotettuja keskiarvoja otsonipitoisuuksille 8 tunnin ja 15 minuutin osalta. <sup>103</sup> EU on kuitenkin määritellyt direktiivin 2008/50/EY <sup>104</sup>, jossa otsonille on määritelty ei-sitovia tavoitearvoja ulkoilman epäpuhtauksiin liittyen ihmisten suojelemiseksi ja ilmanlaadun parantamiseksi Euroopassa. Tavoitearvot löytyvät direktiivin seitsemännestä liitteestä (Liite VII). <sup>104</sup>

Direktiivissä 2008/50/EY pitkän aikavälin tavoitteeksi, ihmisten terveyden suojelemiseksi, suurimmaksi päivittäiseksi 8 tunnin pitoisuuskeskiarvoksi annettu  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .<sup>104</sup>

Sovellettaessa kaavaa 9, saadaan vastineeksi  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ :lle otsonipitoisuus 60 ppb.

Yhdysvalloissa ympäristösuojeluvirasto EPA on asettanut otsonin keskipitoisuuden raja-arvoksi 70 ppb.<sup>105</sup> Mittausperiaatteet viitearvoille kuitenkin eroavat toisistaan. EU:ssa arvot mitataan päivän suurimmasta 8 tunnin keskiarvopituudesta, kun taas EPA:n sitovat arvot mitataan neljänneksi korkeimpana 8 tunnin enimmäispitoisuutena.<sup>104,105</sup>

Yhdysvalloissa työturvallisuus- ja työterveysvirasto (OSHA) on asettanut Suomen HTP-arvoja muistuttavat oikeudellisesti velvoittavat sallitut altistumisrajat (PEL, permissible exposure limits). Useimmat PEL-arvot ovat 8 tunnin aikapainotettuja keskiarvoja (TWA) ja yleisesti käytetään myös lyhyen 15 min aikavälin altistusrajaa (STEL).<sup>106</sup> Altistumisien, jotka ylittävät TWA 8 h arvot, tulevat pysyä STEL-arvon alapuolella ja altistumisen tulisi kestää enintään 15 minuuttia. Näitä altistumisia tulisi esiintyä enintään neljä kertaa päivässä ja altistusten välissä tulisi olla vähintään 60 minuuttia.<sup>107</sup> OSHA on määrittänyt 8 tunnin aikapainotetuksi keskiarvoksi (TWA) otsonipitoisuudelle rajaksi 0.10 ppm sekä lyhyelle altistumiselle (STEL) 0.30 ppm.<sup>108</sup> Britanniassa taas työterveys- ja työturvallisuusviranomaisen (HSE, Health and Safety Executive) on määrittänyt otsonipitoisuudelle vastaavan arvon 0.10 ppm TWA:lle ja 0.20 ppm altistumisrajan STEL:lle.<sup>6,109</sup> OSHA:n asettamat arvot ovat taas korkeammat, kuin HTP-arvot Suomessa.<sup>95,108</sup>

Yhdysvalloissa asiantuntijajärjestö ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) on antanut ohjearvoiksi suosituksia tukemaan työpaikan terveyttä. Nämä arvot eivät ole säädöksiä tai sitovia arvoja.<sup>107</sup> ACGIH:n antamat 8 tunnin aikapainotetut keskiarvot otsonipitoisuudelle ovat 0.05 ppm raskaassa työssä, 0.08 ppm keskiraskaassa työssä sekä 0.10 ppm kevyessä työssä.<sup>108,110</sup> Taulukkoon 14 on listattu Suomen kansallisten HTP-arvojen lisäksi eräiden muiden valtioiden lakisääteisiä TWA- sekä STEL-arvoja.

Taulukko 14 Eri valtioiden lakisääteisiä HTP-arvoja / TWA- ja STEL-arvoja otsonipitoisuudelle työympäristössä <sup>6,95,103,108,109</sup>

Valtio	HTP / TWA- ja STEL-arvot			
	8 h		15 min	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Suomi	0.05	0.1	0.2	0.4
Yhdysvallat	0.1	0.2	0.3	0.6
Iso-Britannia	0.1	0.2	0.2	0.4
Japani	0.1	0.2	-	-
Kanada - Ontario	0.1	0.2	0.3	0.6
Ranska	0.1	0.2	0.2	0.4
Etelä-Korea	0.08	0.16	0.2	0.4
Ruotsi	0.1	0.2	0.3	0.6
Tanska	0.1	0.2	0.1	0.2
Itävalta	0.1	0.2	0.2	0.4
Sveitsi	0.1	0.2	-	-

## 5.5 Otsoniveden positiiviset terveystvaikutukset ja turvallisuus

Vaikka otsonia pidetäänkin vaarallisena kemikaalina ja otsoni on hengitettynä myrkyllistä, sillä on myös positiivisia ja myönteisiä vaikutuksia ihmisten terveyteen. <sup>15,27</sup> Positiiviset vaikutukset näkyvät, kuin otsonia käytetään mikrobeja tuhoavana aineena. <sup>15</sup> Niin kuin aikaisemmin on jo mainittu, otsonikäsittely lisää elintarvikkeiden mikrobiologista turvallisuutta ja säilyvyyttä eliminoiden taudinaiheuttajia ja hajoaa nopeasti hapeksi ja vedeksi ilman haitallisia jäännöksiä. <sup>6,15,17,19,46</sup> Otsonivettä voidaan myös kierrättää pesujen jälkeen vähentäen käyttöä ihmisille muista haitallisista kemikaaleista, toisin kuin mm. pesuvesiä, joissa on käytetty orgaanisia happoja. <sup>9,19</sup>

### 5.5.1 Turvallisuus

Leon ja muut suorittivat systemaattisen katsauksen, jossa arvioitiin nestemäisen otsonin erilaisten muotojen mahdollisia riskejä ihokudokselle. Katsauksen mukaan iholle levitettävien otsonoitujen nesteiden merkittävien lyhytaikaisten haittojen todennäköisyys on pientä. Katsauksessa oli mukana 9 eri tutkimusta ja alustavan näytön mukaan otsonoidut nesteet ovat hyvin siedettyjä, ilman merkittäviä dermatologisten riskien aiheuttamista. Kahdessa tutkimuksessa keskityttiin tarkastelemaan ja arvioimaan mikroskooppista sytotoksisuutta

ihmisten epidermisen solumallissa, mutta kummassakaan tutkimuksessa ei havaittu sytotoksia vaikutuksia aina 4,0 ppm:n saakka ihosoluissa.<sup>33</sup>

Viidessä tutkimuksessa pyrittiin arvioimaan nestemäisten otsonimuotojen tehoa kliinisissä terapeuttisissa sovelluksissa. Tutkimuksiin osallistui 433 henkilö ja yksi potilas raportoi ihon hilseilyä, ja epäselvä määrä potilaita taas raportoi hetkellistä polttavaa tunnetta levityksen yhteydessä. Kolmessa tutkimuksessa ei kuitenkaan havaittu mitään haittavaikutuksia. Yhdessä tutkimuksessa otsoniveden tehoa tarkasteltiin verrattuna alkoholipohjaisiin käsihuuhteisiin. Tutkimukseen osallistui 30 henkilö ja yksikään ei raportoinut haittavaikutuksia otsoniveden käytöstä.<sup>33</sup>

Tutkimuksissa lähes kokonaisvaltainen haittavaikutuksien puuttuminen yhdessä katsauksen tulosten kanssa viittaa siihen, että otsonivesi on iholle turvallista paikallisessa käytössä, ainakin joihinkin pitoisuuksiin saakka. Kuitenkin tarvitaan lisää tutkimuksia, varsinkin pidemmältä aikaväliltä, jotta voidaan varmistua ja osoittaa, että otsonoitujen nesteiden käyttö ihmisen iholla on täysin turvallista. Pisin tutkimus kesti kuusi viikkoa, joka ei ole vielä riittävän pitkä aikaväli arvioimaan mahdollisia pitkäaikaisesta käytöstä johtuvia riskejä.<sup>33</sup>

Otsoniveden käyttö on myös faasinsa mukaisesti kaasumaisen otsonin käyttämistä turvallisempaa, sillä veteen liuennut otsoni ei päädy ihmisten keuhkoihin hengitettynä.<sup>32</sup> Osiossa 5.1 käytyt haittavaikutukset ihmisten terveydelle, kuten mm. yskä, kurkun ärsytys sekä pysyvät silmä- ja hengitystieoireet ovat seurauksia otsonin kulkeutumisesta elimistöön hengitysteitä pitkin.<sup>38</sup> Otsonia saattaa kuitenkin vapautua kaasufaasiin nesteestä. Kaasumaisen otsonin muodostumiseen otsonivedestä vaikuttaa varsinkin aikaisemmin Okadan artikkelissa mainitut ylikyllästymisen ja paine.<sup>52</sup>

## 6 Otsonivedestä vapautuneen otsonikaasun mittaaminen

Mittauksia tehtiin yhteensä 8 kappaletta erilaisilla parametreillä. Mittauksien päätavoitteina pyrittiin selvittämään, milloin otsonimolekyylit karkaavat otsonivedestä otsonikaasuksi ympäröivään ilmatilaan, ja onko ilmiölle olemassa jotain selkeitä rajapintoja. Lisäksi pyrittiin määrittämään turvalliset käyttörajat ja ajoparametrit valmiille tuotteelle HTP-arvoja noudattaen. Kaikki mittaukset suoritettiin yhden vuorokauden aikana ja eri mittauksien aikana pyrittiin simuloimaan sekä pahinta mahdollista tilannetta, että todellisuutta vastaavampaa pesutilannetta elintarviketeollisuudessa. Ensimmäisessä neljässä mittauksessa keskityttiin otsonin vapautumiseen pahimmassa mahdollisessa tilanteessa, joissa otsonia kerrytettiin pieneen ilmanvaihdottomaan tilaan. Neljässä viimeisessä mittauksessa taas tutkittiin otsonin vapautumista ympäröivään ilmaan käyttökohteissa tapahtuvissa tuotantotilojen huuhtelussa.

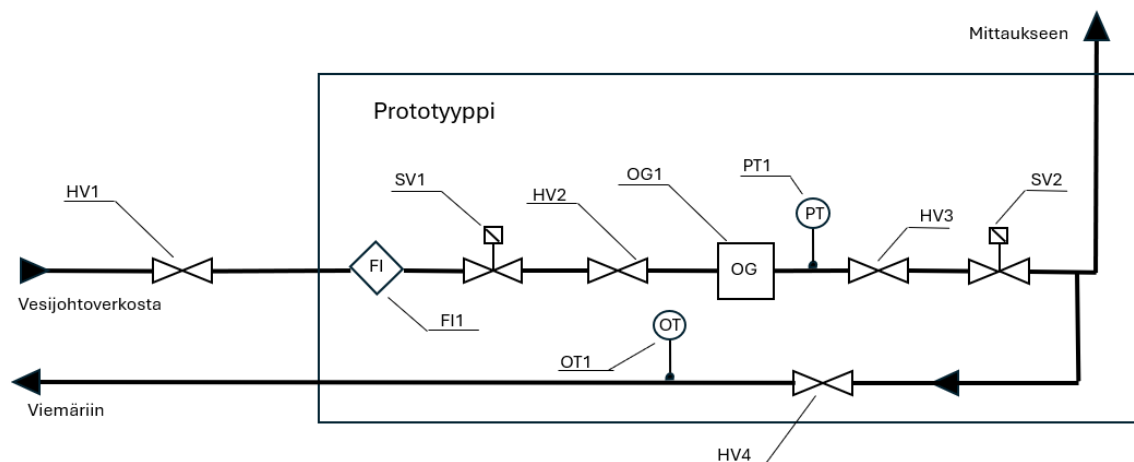
### 6.1 Mittausjärjestelyt

Mittaukset suoritettiin Kaukoran tuotekehityslaboratoriossa huoneenlämmössä. Mittauksissa käytetty otsonivesi tuotettiin Kaukoran omalla prototyypillä vesijohtoverkosta otetusta hanavedestä. Vesi täytti talousveden vaatimukset ja sen lämpötila oli noin 9–10°C. Laboratorion aktiivinen ilmatilavuus mittauksien aikana oli n. 650 m<sup>3</sup> ja tilan ilmanvaihto 0,8 m<sup>3</sup>/s, joista saatiin ilmanvaihtokertoimeksi noin 4,4 (ACH, Air Changes per Hour). Tilan ilmanvaihtoa ei mitattu tai tarkistettu erillisellä mittarilla tai anturilla, vaan se luettiin ainoastaan ilmanvaihtokoneen näytöltä. Ilmanvaihtokone puhalsi tuloilmaa neljästä eri kohdasta tuotekehityslaboratorioon. Lähin tuloilman ritilä sijaitsi noin 5 metrin päässä lattiatasolla mittausalueesta muutaman esteen takana. Näin ollen mittausalueelle ei kohdistunut suoraa ilmavirtaamaa.

Hygieenisen suunnittelun eurooppalaisen yhteistyöelimen EHEDG:n (The European Hygienic Engineering and Design Group) suositus elintarviketeollisuudessa käytettäväksi ilmanvaihtokertoimeksi on vähintään 5 ACH:ta yleisille tuotantotiloille. Korkeahygieenisissä tiloissa taas suositellaan ilmanvaihtokertojen määrän kasvattamista kymmeneen tai sitä enempään tunnin aikana.<sup>111</sup> Mittauksissa ilmanvaihtoa ei pystytty kasvattamaan suuremmaksi, kuin 0,8 m<sup>3</sup>/s. Näin ollen ilmanvaihtokerroin ja ilmanvaihtuvuus olivat matalammalla tasolla, kuin yleiset suositukset ovat elintarviketeollisuuden tuotantotiloissa.

Veden virtaamaa ja painetta säädettiin manuaalisesti kuvassa 3 näkyvillä käsiventtiileillä HV2 ja HV3. Mittauksia suoritettaessa toista venttiiliä pidettiin täysin avoinna, kun taas

samanaikaisesti toisesta säädettiin haluttu veden virtaama. Järjestely mahdollisti järjestelmäpaineen säätämisen vesijohtoverkoston paineen ja matalamman noin 2 bar paineen välillä. Venttiilin HV3 ollessa täysin auki, veden virtaama säädettiin venttiilillä HV2 ja järjestelmäpaine kuristettiin vesijohtoverkon painetta pienemmäksi ennen otsonigeneraattoria (OG1). Vastaavasti venttiilin HV2 ollessa täysin auki, järjestelmäpaine lähestyi vesijohtoverkoston painetta ja veden virtaama säädettiin venttiilillä HV3. Kuvassa 3 on esitelty venttiilien HV2 ja HV3 sijaintien lisäksi otsonivettä valmistavan prototyypin muu rakenne.



Kuva 3. Prototyypin rakenne ja käsiventtiilien HV2 ja HV3 sijainnit.

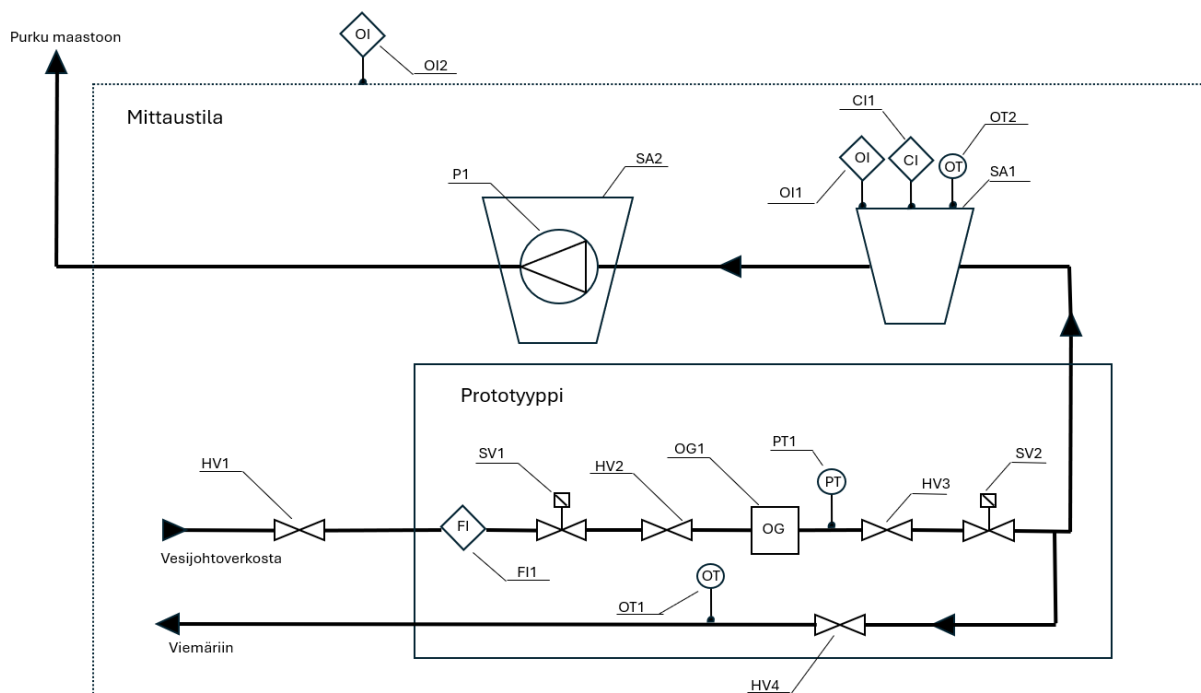
### 6.1.1 Mittaukset 1–4: Otsonin vapautuminen vedestä

Mittauksissa hanavesi otettiin letkulla vesijohtoverkosta käsiventtiilin HV1 läpi. Letku oli kytketty prototyypin tuloyhteeseen, josta hanavesi kulki putkiston, virtausmittarin (FI1), magneettiventtiilin (SV1), ja käsiventtiilin (HV2) läpi otsonigeneraattoriin (OG1). Tuotettu otsonivesi ohjattiin generaattorista paineanturin (PT1), käsiventtiilin (HV3) ja toisen magneettiventtiilin (SV2) läpi T-haaraan. Mittauksessa koko otsoniveden virtaama ohjattiin prototyypin menoyhteeseen käsiventtiilin HV4 ollessa kokonaan suljettuna.

Prototyypin menoyhteestä otsonivesi ohjattiin letkulla Orthexin valmistamaan 65 litran saaviin (SA1), joko saavin alareunasta siihen valmistetun yhteen kautta, tai saavin yläpuolelta. Otsoniveden jatkuva tilavuus saavissa läpivirtauksen aikana oli noin 42 litraa, jättäen vedenpinnan ja saavin yläreunan väliin noin 23 litraa ilmatilaa. Ilmatilan korkeus oli 15 cm ja saavin yläreunan halkaisija 45 cm. Saavi pidettiin kannettomana ja otsonikaasun pitoisuutta mitattiin otsoniveden pinnan yläpuolelta otsonianalysaattorilla (OT2) sekä saavin yläpuolelta

noin 15 cm korkeudelta kannettavalla henkilöstömittarilla (OI1). Saavista mitattiin lisäksi otsoniveden sähkönjohtavuutta ja TDS:ää kannettavalla sähkönjohtavuusmittarilla (CI1).

Saavista (SA1) otsonivesi ohjattiin purkuputkea pitkin kannelliseen saaviin (SA2). Saavin 2 sisällä oli MTX Gardenin valmistama 250 W uppopumppu (P1), jolla otsonivesi pumpattiin letkua pitkin seinän läpiviennin kautta ulos rakennuksesta. Mittausalueen otsonipitoisuutta ilmasta mitattiin toisella kannettavalla henkilöstömittarilla (OI2), joka sijaitsi noin kolmen metrin päässä saavin (SA1) yläreunasta. Mittausjärjestely ensimmäiselle neljälle mittaukselle on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Mittausjärjestely otsonin vapautumiseen otsonivedestä pieneen ilmanvaihdottomaan tilaan.

### 6.1.2 Mittaukset 5–8: laitteen käyttäjän altistuminen otsonikaasulle

Mittauksiin 5–8 saavikytkentä irrotettiin prototyypin menoyhteestä lähtevästä letkusta. Prototyypin jälkeinen kytkentä muutettiin vastaamaan elintarviketeollisuudessa tehtävää pesua. Pesun suorittava henkilö suihkutti letkulla otsonivettä tuotantolinjaa mallintavaan mittausalustaa (MA), josta otsonivesi valui suoraan alapuolella olevaan viemäriin. Mittausalustana käytettiin seinään nojaavaa kaukaloa. Mittausalustan ja laitteen käyttäjän välimatka oli noin 2 metriä. Letkun päätä taas pidettiin noin 1.5 metrin korkeudessa ja etäisyydessä mittausalustasta.



otsonia sisältävää ilmaa. Otsonia sisältävä ilma kulkeutuu UV-lampun läpi, jossa sitä verrataan kalibroinnissa käytettyyn referenssi-ilmaan. Analysaattori keräsi imuputkella jatkuvasti näytteitä ja päivitti mittaustuloksia kymmenen sekunnin tarkkuudella näytölleen, keräten datan ja siirtäen sen erilliseen tietokoneohjelmistoon minuutin välein.

Tietokoneohjelmiston otsonikaasupitoisuudet olivat viimeisen minuutin keskiarvopitoisuuksia. Analysaattorilla voitiin mitata otsonipitoisuuksia välillä 1–10 000 ppb (0.00-10.0 ppm), lineaarisuudella  $\pm 1$  %. Enimmäisarvon 10 ppm jälkeen lukemat olivat epäluotettavia. Drägerin kannettavat X-AM henkilöstömittarit taas keräsivät dataa sekunnin tarkkuudella erilliseen tietokoneohjelmaan. Drägereillä voitiin mitata otsonipitoisuutta välillä 0–10 ppm, tarkkuudella  $\pm 3$  %. Environnementin otsonianalysaattori on tarkoitettu pelkästään otsonin mittaamiseen, kun taas Drägerin mittareilla voidaan mitata useampaa eri kaasua ilmasta samanaikaisesti. Drägerin mittareita voidaan pitää Environnementin analysaattoria epäluotettavimpina ilmoitettujen tarkkuuksien perusteella.

Otsonikaasumittauksissa käytettyjen otsonivesipitoisuuksien tuotantoparametrit halutuille pitoisuuksille olivat määritelty ennakkoon muutamina aikaisempina päivinä, joten otsoniveden pitoisuutta ei mitattu samanaikaisesti mittauksien aikana. Ensimmäisissä mittauksissa, otsoniveden pitoisuutta kuitenkin tarkkailtiin Palintestin valmistamalla DPD-menetelmää käyttävällä fotometrillä. Otsonivesinäytteet Palintestiä varten otettiin prototyypin menoyhteen kautta erillisestä näytteenoton T-haarasta, jota ei näy kuvissa. Parametrejä otsoniveden pitoisuuden säätelyyn olivat aikaisemmin mainittu veden virtaama sekä elektrolyysin sähköteho.

Otsoniveden pitoisuudet eri virtaamille ja tehoille oli määritelty ProMinentin valmistamalla amperometrisellä DULCOTEST OZR 1-mA-2 ppm otsonianturilla (OT1), jolla voidaan mitata pitoisuuksia 0–2 ppm. Määrityksissä otsonivesi ohjattiin anturin virtausmoduulin läpi sen suurimmalla mahdollisella läpivirtaamalla, joka oli 50 l/h. Otsoniveden pitoisuudet jouduttiin määrittämään edeltävästi, koska matalan ohivirtauksen takia nykyhetkellä tuotetulla otsonivedellä kesti jopa 15 minuuttia päästä kontaktiin anturin kalvon kanssa.

Otsonikaasumittaukset tehtiin tiheämpään tahtiin, joten anturin lähtösignaaliin ja sen antamaan otsoniveden pitoisuuteen ei olisi voinut luottaa reaaliajassa.

## 6.2 Mittaukset

### 6.2.1 Mittaus 1

Ensimmäisen mittauksen tarkoituksena oli selvittää, millä otsoniveden pitoisuudella otsonia alkaa vapautumaan vedestä kaasuksi ilmaan ja millaisia pitoisuuksia sitä voi vapautua pahimmassa mahdollisessa tilanteessa. Mittauksessa veden virtaama oli vakioitu arvoon 30 l/min ja otsoniveden pitoisuutta säädeltiin pelkästään virran avulla. Käsiventtiili HV3 pidettiin täysin avoinna ja virtaama säädettiin käsiventtiilillä HV2. Mittauksessa järjestelmäpaine oli n. 2 bar venttiilin HV2 jälkeen. Otsonivesi syötettiin saaviin sen alareunassa olevan putkiyhteen kautta. Otsoniveden pitoisuutta tarkkailtiin Palintestin fotometrillä sekä sähkönjohtavuutta mitattiin Milwaukeeen mittarilla, josta laite laskee TDS:n. Ennen ensimmäistä mittausta, kaikki mittalaitteet kalibroitiin ja Environnementin mittalaitteiston annettiin lämmetä sen käynnistysprosessin mukaisesti.

Mittaukset aloitettiin aamulla mittalaitteistojen kalibrointien jälkeen kellonajassa 09:25 kontrollimittauksilla, joissa havaittiin, että Environnementin mittalaitteisto näytti otsonikaasun nollapitoisuudeksi noin 20–30 ppb ilman otsonivettä tai siitä muodostunutta otsonikaasua. Otsonigeneraattori laitettiin päälle kellonajassa 09:37 tuottamaan otsonivettä pitoisuudella 0.1 ppm. Otsoniveden pitoisuutta nostettiin aina noin 5–7 minuutin välein 0.1 ppm verran kasvattamalla virtaa. Virran kasvattamisen jälkeen jokaisessa mittapisteessä otettiin vesinäyte analysoitavaksi Palintestin fotometrillä. Saaviin muodostuneen otsonikaasun annettiin kertyä sen ilmatilaan. Otsonigeneraattori sammutettiin kellonajassa 10:13 otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.7 ppm. Generaattorin sammuttamisen jälkeen mittapisteiden kirjaamista jatkettiin, kunnes otsonikaasun pitoisuus saavin ilmatilassa oli palautunut lähtöarvoonsa ennen generaattorin käynnistämistä. Mittaus lopetettiin kellonajassa 10:27. Mittauspöytäkirjaan kirjattiin Environnementin mittaustuloksien keskiarvopitoisuudet tietokoneohjelmasta, aina viimeisellä minuutilla ennen otsoniveden pitoisuuden kasvattamista.

### 6.2.2 Mittaus 2

Toisen mittauksen tarkoituksena oli toistaa ensimmäinen mittaus käyttäen korkeampaa järjestelmäpainetta. Mittauksessa haluttiin tutkia, onko järjestelmäpaineen korottamisella merkittävää vaikutusta vapautuneen otsonin määrään. Mittauksessa veden virtaamana oli aikaisempaa mittausta vastaava 30 l/min ja otsoniveden pitoisuutta säädettiin vastaavasti

virran avulla. Otsonivesi syötettiin saavin alaosan yhteestä ja Palintestin fotometrillä tarkkailtiin otsoniveden pitoisuutta aina virran kasvattamisen jälkeen. Ennen mittausta järjestelmäpainetta kasvatettiin 4 bar:iin avaamalla käsiventtiili HV2 täysin avoimeen asentoon. Virtaama säädettiin osittain sulkemalla käsiventtiiliä HV3. Sähkönjohtavuuden ja TDS:n mittaaminen jätettiin pois mittauksessa, sillä niillä ei koettu olevan merkitystä muodostuvaan otsonikaasuun ja saavia ympäröivä mittausalue haluttiin rauhoittaa kokonaan kulkemisesta.

Mittaus aloitettiin kellonajassa 10:40 ja pitoisuutta nostettiin 5–7 minuutin väliajoin, niin kuin ensimmäisessäkin mittauksessa. Otsoniveden pitoisuuksien nostot pidettiin samoina, kuin ensimmäisessä mittauksessa ja otsonigeneraattori sammutettiin kellonajassa 11:23, kun otsoniveden pitoisuus oli ollut hetken 0.7 ppm. Otsonigeneraattorin sammuttamisen jälkeen saavin ilmatilan otsonipitoisuuden annettiin stabiloitua ja mittaus lopetettiin kellonajassa 11:40. Mittauspöytäkirjaan kirjattiin vastaavasti tietokoneohjelmasta viimeisien minuuttien keskiarvopitoisuudet ennen otsoniveden pitoisuuksien nostamista.

### 6.2.3 Mittaus 3

Kolmannen mittauksen tarkoituksena oli tutkia, että kuinka paljon otsonia vapautuu ja kertyy saavin ilmatilaan tasaisella 0.5 ppm otsoniveden pitoisuudella, ja kuinka nopeasti otsonikertymä katoaa ja puoliintuu saavin ilmatilasta. Mittauksessa veden virtaama ja otsoniveden pitoisuus pidettiin molemmat vakioituina. Virtaamana pidettiin edellisiä mittauksia vastaava 30 l/min ja otsoniveden pitoisuutena 0.5 ppm. Ennen mittausta käsiventtiili HV3 avattiin kokonaan ja virtaama säädettiin käsiventtiilillä HV2. Näin ollen järjestelmäpaine tiputettiin 4 bar:sta takaisin alkuperäiseen 2 bar:iin. Otsonivesi syötettiin saaviin sen alareunan yhteestä. Palintestin fotometri ja siihen vaadittava näytteenotto jätettiin pois, eikä myöskään TDS-mittausta otettu enää uudestaan käyttöön.

Otsonigeneraattori käynnistettiin kellonajassa 12:42 ja Environmentin mittaamat otsonikaasun pitoisuudet otettiin ylös minuutin välein. Otsonigeneraattori sammutettiin kellonajassa 12:54 ja mittauspisteitä kertyi yhteensä 13 kappaletta otsonigeneraattorin ollessa päällä. Mittausta jatkettiin otsonigeneraattorin sammuttamisen jälkeen 12 mittauspisteen ajan ja mittaus lopetettiin kellonajassa 13:06. Mittauspöytäkirjaan kirjattiin vastaavasti tulokset, kuin edellisissä mittauksissa.

#### 6.2.4 Mittaus 4

Neljännessä mittauksessa tehtiin kaksi eri mittausta, A ja B. Mittauksessa A toistettiin kolmas mittaus, mutta tällä kertaa otsonivesi syötettiin saaviin vedenpinnan yläpuolelta.

Tarkoituksena oli tutkia, vapautuuko vedestä enemmän otsonia ilmaan, kun saavissa olevan otsoniveden pinta hajotetaan suihkuttamalla. Mittauksessa veden virtaamana pidettiin 30 l/min, otsoniveden pitoisuutena 0.5 ppm ja järjestelmäpaineena 2 bar. Letku irrotettiin alareunassa olevasta yhteestä ja kiinnitettiin nippusiteillä saavin yläreunaan. Alareunan putkiyhde tukittiin sululla.

Otsonigeneraattori käynnistettiin kellonajassa 13:09 ja pidettiin päällä kellonaikaan 13:17 asti. Pitoisuudet otettiin ylös vastaavasti minuutin välein ja mittauspisteitä kertyi 9 kappaletta. Saavin ilmatilan annettiin stabiloitua otsonikaasusta ja otsonigeneraattori sammutettiin kellonajassa 13:25. Mittauspöytäkirjaan kirjattiin vastaavasti tulokset, kuin edellisissä mittauksissa.

Mittauksen B tarkoituksena oli tutkia tarkemmin, että minkä verran otsonikaasua vapautui saavin ilmatilaan, ja laskea, miten paljon otsonikaasua voi vapautua litraa kohden otsonivettä, otsoniveden konsentraation ollessa 0.5 ppm. Mittauksessa virtaama, otsoniveden pitoisuus ja järjestelmäpaine pidettiin samoina, kuin mittauksessa A. Otsonivettä syötettiin saaviin myös vastaavalla tavalla saavin yläpuolelta veden pinnan rikkomiseksi. Mittauksessa otsonikaasun pitoisuudet otettiin ylös Environnementin mittalaitteiston näytöltä, eikä tietokoneohjelmasta. Näin ollen mittauspöytäkirjaan kirjatut otsonikaasun pitoisuudet olivat noin kymmenen sekunnin tarkkuudella, eivätkä minuutin keskiarvoilla. Mittaus kesti noin kaksi minuuttia, jonka jälkeen otsonigeneraattori sammutettiin. Aika otettiin sekuntikellolla.

Laskennassa laskettiin saavin ilmatilaan vapautunut otsoni, jota verrattiin mittauksessa veteen tuotetun otsonin määrään. Laskenta suoritettiin muuttamalla mittauksista vapautunut otsonikaasun pitoisuus (ppm) vapautuneen otsonin massapitoisuudeksi ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) käyttäen aikaisemmin esitettyä kaavaa 9. Vapautuneen otsonin massa (mg) laskettiin massapitoisuuden ja saavin ilmatilan tilavuuden tulona. Massa jaettiin veden virtaamalla, jota verrattiin vedessä olleen otsonin määrään, 0.5 mg/l (0.5 ppm).

### 6.2.5 Mittaus 5

Viidennen mittauksen tarkoituksena oli simuloida elintarviketehtaissa suoritettuja tuotantolaitteiden huuhteluita parhaalla mahdollisella tarkkuudella, ja mitata otsonin vapautumista ilmatilaan sekä tutkia pesua suorittavan henkilön altistumista otsonikaasulle. Mittauksessa käytettiin aikaisemmin osiossa 6.1.2 mainittua uutta mittausjärjestelyä. Ennen mittausta saavikytkennät irrotettiin prototyypin menoyhteestä lähtevästä letkusta ja mittalaitteet siirrettiin uusille paikoilleen. Environnementin imuputki ja Dräger 2 siirrettiin kiinteään pisteeseen letkun päähän, jolla laitteen käyttäjä suihkutti otsonivettä mittausalustalle, josta otsonivesi valui alapuolella olevaan viemäriin. Dräger 1 asetettiin laitteen käyttäjän hengitysalueen alapuolelle. Mittauksessa veden virtaamana pidettiin 30 l/min, otsoniveden pitoisuutena 0.5 ppm ja järjestelmäpaineena 2 bar. Otsoniveden pitoisuus pidettiin osiossa 4.10 mainittua 0.30 ppm arvoa korkeampana, jotta voitiin tutkia kaasun vapautumista väkevämmästä otsonivedestä.

Ennen varsinaista mittausta otsonivedellä, suoritettiin kontrollimittaus tilan nollopitoisuuden määrittämiseksi. Kontrollissa suihkutettiin pelkkää vettä alustalle, samalla kun mitattiin ilman otsonipitoisuutta. Kontrollimittaukset aloitettiin kellonajassa 13:55 ja lopetettiin 14:05. Environnementin minuutin keskiarvopitoisuudet kirjattiin mittauspöytäkirjaan ja Drägerien mittaus tulokset logattiin. Otsonigeneraattori laitettiin päälle kellonajassa 14:06 ja mittaus lopetettiin 14:19. Mittauspisteitä otsoniveden kanssa kertyi yhteensä 13 kappaletta, joissa kolmessa viimeisessä laitteen käyttäjä puristi letkun päätä otsoniveden suihkuviuhkan ja ulostulo paineen muuttamiseksi. Suihkuviuhkan muuttamisen tarkoituksena oli tutkia, vaikuttaako se merkittävästi vedestä vapautuvaan otsonin määrään.

### 6.2.6 Mittaus 6

Kuudennessa mittauksessa toistettiin edeltävä viides mittaus, mutta suuremmalla otsoniveden pitoisuudella. Otsoniveden pitoisuus nostettiin 0.5 ppm:stä pitoisuuteen 0.9 ppm. Mittauksella haluttiin tutkia miten paljon otsoniveden pitoisuuden kasvattaminen lähes kaksinkertaiseen lukemaan vaikuttaa laitteen käyttäjän altistumiseen otsonikaasulle. Mittausta jatkettiin heti edeltävän mittauksen 5 jälkeen. Elektrolyysin virtaa kasvatettiin kellonajassa 14:19 ja ensimmäinen mittauspiste kirjattiin 14:20. Mittauspisteitä kertyi yhteensä 10 kappaletta ja otsonigeneraattori sammutettiin kellonajassa 14:29.

### 6.2.7 Mittaus 7

Seitsemännessä mittauksessa toistettiin mittausta 5, mutta suuremmalla veden virtaamalla. Mittauksessa haluttiin selvittää, onko veden virtaaman kasvattamisella merkittävää vaikutusta otsonin vapautumiseen tai laitteen käyttäjän altistumiselle. Aikaisemmin käytössä ollut 30 l/min virtaama kasvatettiin virtaamaan 40 l/min ja otsoniveden pitoisuus säädettiin takaisin arvoon 0.5 ppm. Otsonigeneraattori käynnistettiin kellonajassa 14:33, muutama minuutti edeltävän mittauksen lopettamisen jälkeen. Ilmatilassa olevan otsonin ei annettu stabiloitua, joten ilmatilassa oli selkeästi vielä jäännösotsonia edeltävän mittauksen jäljiltä. Otsonigeneraattori sammutettiin kellonajassa 14:43.

### 6.2.8 Mittaus 8

Viimeisen mittauksen tarkoituksena oli tutkia, että miten erittäin korkea otsoniveden pitoisuus vaikuttaa otsonin vapautumiseen sekä laitteen käyttäjän altistumiseen otsonikaasulle. Ennen mittausta otsoniveden pitoisuus kasvatettiin lukemaan 2.0 ppm ja veden virtaama laskettiin virtaamaan 10 l/min. Ennen otsonigeneraattorin käynnistämistä, odotettiin jäännösotsonin poistumista ilmatilasta. Ilmatilan ollessa stabiloituneen useamman minuutin, otsonigeneraattori käynnistettiin kellonajassa 15:00. Mittauspisteitä kirjattiin otsonigeneraattorin ollessa päällä 15 kappaletta ja generaattori sammutettiin kellonajassa 15:15. Tämän jälkeen odotettiin 15 minuuttia, ennen kuin mittaus lopetettiin kello 15:30. Mittauksen lopettamisen jälkeen mittalaitteistot pakattiin säilytystä varten.

## 6.2.9 Yhteenveto suoritetuista mittauksista

Osiassa on koottu yhteen kaikkien suoritettujen kahdeksan mittauksen tarkoitukset sekä mittauksien olennaisimmat erot. Yhteenveto mittauksista on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15 Suoritettujen mittauksien koonti sekä niiden olennaisimmat erot

Mittaus	Otsoniveden pitoisuus (ppm)	Veden virtaama (l/min)	Järjestelmäpaine (bar)	Mittauksen tarkoitus
1	0.1–0.7	30	2	Rajapinnan selvittäminen otsonin vapautumiselle vedestä kaasuksi kasvattamalla otsoniveden pitoisuutta ja vapautuneen otsonin määrän mittaaminen, sekä pahimman mahdollisen tapauksen simulointi: otsonin kertyminen pieneen ilmanvaihdottomaan tilaan
2	0.1–0.7	30	4	Ensimmäisen mittauksen toistaminen korkeammalla järjestelmäpaineella sekä mahdollisten paineen muutoksesta johtuvien vaikutusten tutkiminen
3	0.5	30	2	Otsonivedestä vapautuvan otsonin määrän mittaaminen vakioidulla otsoniveden pitoisuudella ja virtaamalla
4A	0.5	30	2	Mittauksen 3 toistaminen muutetulla otsoniveden suihkutuksella ja otsoniveden pinnan rikkoutumisen vaikutuksen selvittäminen
4B	0.5	30	2	Mittauksen 4A toistaminen lyhyemmillä mittausväleillä sekä vapautuneen otsonikaasun laskenta yhtä litraa otsonivettä kohti
5	0.5	30	2	Elintarviketehtaassa suoritettavan lähes normaalin pesutilanteen simulointi parhaalla mahdollisella tarkkuudella: ilmaan vapautuneen otsonin sekä laitteen käyttäjän otsonikaasulle altistumisen mittaaminen
6	0.9	30	2	Mittauksen 5 toistaminen huomattavasti normaalissa tilanteessa käytettävää otsoniveden pitoisuutta korkeammalla pitoisuudella
7	0.5	40	2	Mittauksen 5 toistaminen hieman korkeammalla virtaamalla ja näin ollen suuremmalla otsonimäärällä
8	2.0	10	2	Mittauksen 5 toistaminen erittäin korkealla otsoniveden pitoisuudella

### 6.3 Otsoniveden hiilijalanjäljen laskeminen

Työssä laskettiin Kaukoran prototyypillä otsoniveden tuotantoon kuluvat hiilidioksidipäästöt eräille otsoniveden pitoisuuksille ja virtaamille. Otsoniveden hiilijalanjälki aiheutuu tässä tapauksessa tuotantolaitteen valmistuksen lisäksi pelkästään talousveden sekä elektrolyysiin tarvittavan sähköenergian kulutuksista. Laskennassa ei otettu laitteen valmistamisesta johtuvia päästöjä huomioon. Laskentaan veden virtaamiksi valittiin 30 l/min (1800 l/h, 30 l/min x 60 min) ja 40 l/min (2400 l/h, 40 l/min x 60 min), sillä vastaavia virtaamia käytetään elintarviketeollisuudessa tuotantolaitteistojen ja tilojen huuhteluissa. Otsoniveden pitoisuuksiksi laskentaan valittiin valtaosin matalia pitoisuuksia, sillä niiden on katsottu olevan riittäviä hyvän pintahygienian sekä mikrobillisen turvallisuuden saavuttamiseksi.<sup>16</sup> Taulukosta 16 löytyy valitut otsoniveden pitoisuudet sekä niiden tuotantoon kuluvat sähköenergiat.

Taulukko 16 Otsoniveden tuotannon sähkönkulutus Kaukoran prototyypillä eräillä otsoniveden pitoisuuksilla ja virtaamilla

Veden virtaama (l/min)	Otsoniveden pitoisuus (ppm)	Sähkönkulutus (kWh)
30	0.2	0.095
30	0.3	0.145
30	0.4	0.182
30	0.5	0.223
30	0.9	0.422
40	0.3	0.316
40	0.4	0.458

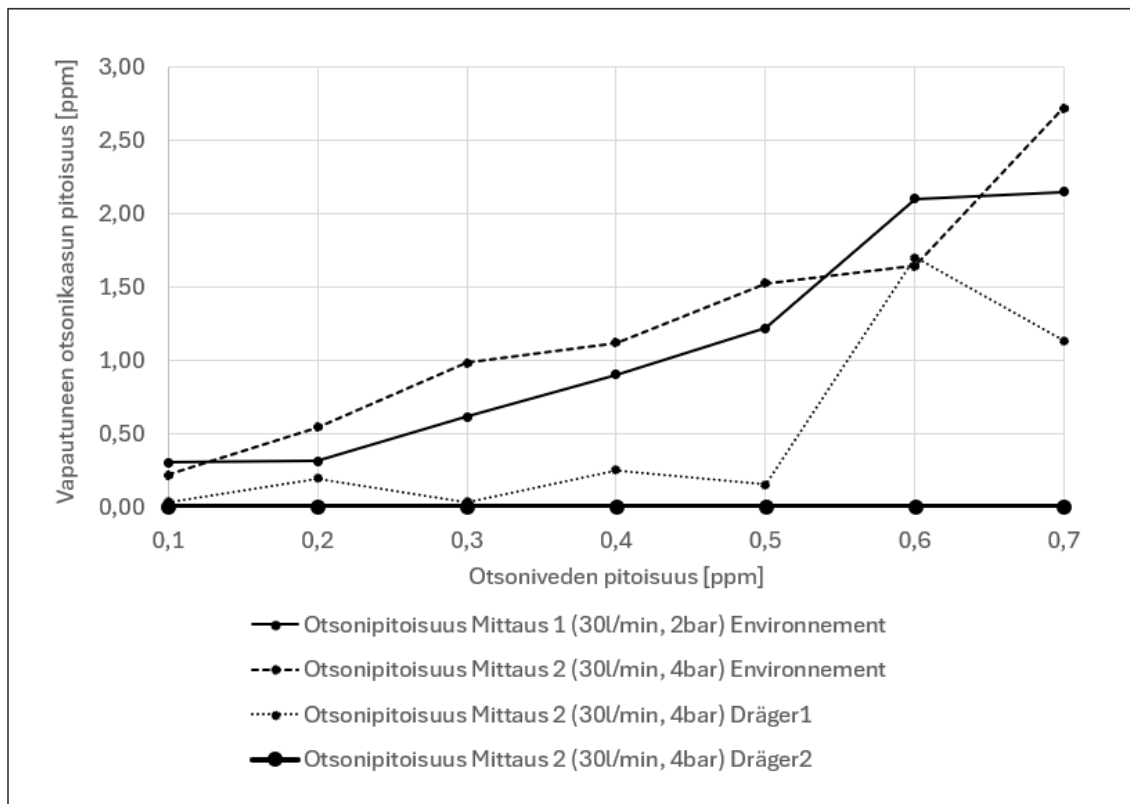
Hiilijalanjäljen laskennassa käytettiin taulukossa 5 mainittua Motivan julkaisemaa keskimääräistä hiilidioksidipäästöjen päästökerrointa 60 g CO<sub>2</sub>-ekv/kWh sekä Suomen Ympäristökeskuksen julkaisemaa päästökerrointa talousveden tuotannolle.<sup>34,35</sup> Suomen Ympäristökeskus ilmoitti vuonna 2023 talousveden tuotannon elinkaaristen kasviuonekaasupäästöjen verkostoon pumpattua vesikuutiota kohden olevan 0.20 kg CO<sub>2</sub>-ekv/m<sup>3</sup>, joka vastaa päästökerrointa 0.20 g CO<sub>2</sub>-ekv/l.<sup>35</sup> Julkaisun mukaan päästöt riippuvat vesilaitoksesta ja kemikaalien käytöstä, mutta keskiarvon katsottiin olevan tarpeeksi tarkka laskentaan.

Laskennassa otsoniveden tuotannon sähkönkulutukset kerrottiin Motivan ilmoittamalla päästökertoimella (60 g CO<sub>2</sub>-ekv/kWh), josta saatiin tulokseksi otsonigeneraattorin tuottamat hiilidioksidipäästöt yhden tunnin aikana. Seuraavaksi kerrottiin tuntikohtaiset veden kulutukset (1800 l/h ja 2400 l/h) Suomen Ympäristökeskuksen julkaisemalla päästökertoimella (0.20 g CO<sub>2</sub>-ekv/l). Saadut tuntikohtaiset talousveden kulutuksen hiilidioksidipäästöt laskettiin yhteen otsonigeneraattorin tuottamien tuntikohtaisten hiilidioksidipäästöjen kanssa.

## 7 Tulokset ja niiden tarkastelu

### 7.1 Otsonikaasun vapautuminen otsonivedestä ja järjestelmäpaineen vaikutus

Ensimmäisen ja toisen mittauksien tulokset ovat esitettyinä kuvassa 6. Ensimmäisessä mittauksessa (järjestelmäpaine 2 bar), otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.1 ppm, otsonikaasua oli vapautunut 0.3 ppm ensimmäisen minuutin aikana vedenpinnan yläpuolelle. Vapautuneen otsonikaasun määrä nousi lähes tasaisesti otsoniveden pitoisuuden ollessa välillä 0.2–0.7 ppm, lukuun ottamatta poikkeamaa otsoniveden ollessa 0.6 ppm pitoisuudessa. Toisessa mittauksessa (järjestelmäpaine 4 bar) otsonikaasua näytti vapautuvan tasaisesti enemmän saavin ilmatilaan otsoniveden pitoisuuksilla 0.2–0.7 ppm, kuin ensimmäisessä mittauksessa. Kuitenkin otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.6 ppm, ensimmäisessä mittauksessa oli vapautunut enemmän otsonia kaasuksi.



Kuva 6. Vapautuneen otsonikaasun määrä saavin ilmatilaan otsoniveden pitoisuuden funktiona virtaaman ollessa 30 l/min. Yhtenäinen kapeampi viiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta ensimmäisessä mittauksessa. Pidempi katkoviiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta toisessa mittauksessa. Lyhyempi katkoviiva kuvaa Dräger1:llä mitattua otsonikaasun pitoisuutta saavin yläpuolelta toisessa mittauksessa. Yhtenäinen paksumpi viiva kuvaa Dräger2:lla mitattua otsonikaasun pitoisuutta noin kolmen metrin päästä saavista toisessa mittauksessa.

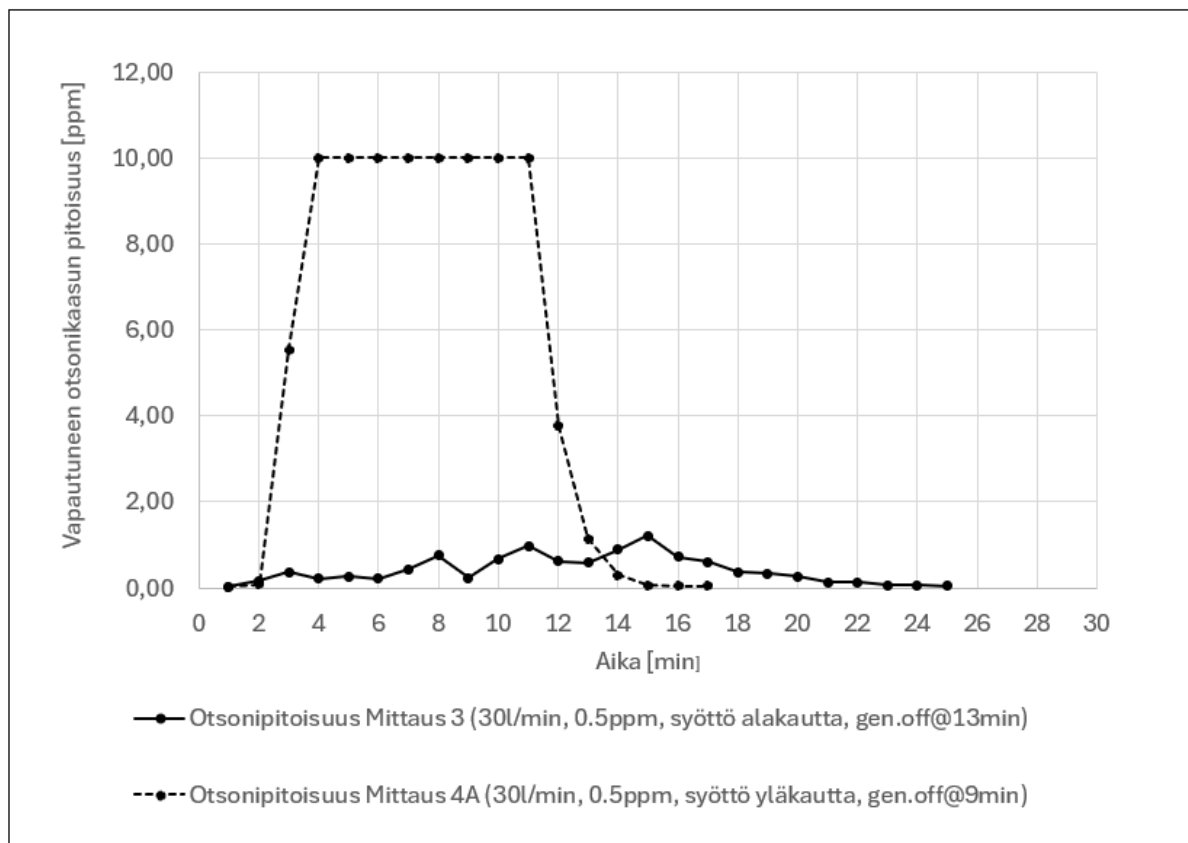
Saavin ilmantilan yläpuolelle sijoitetun Drägerin mittaamat otsonikaasun pitoisuudet olivat selkeästi matalammat otsoniveden pitoisuuksilla 0.1–0.5 ppm ja 0.7 ppm, kuin Environnementilla mitatut kaasupitoisuudet. Kuitenkin otsoniveden ollessa 0.6 ppm, myös Dräger 1:llä mitattu arvo poikkesi normaalista profiilistaan. Toistuvat poikkeamat mittauspisteessä ovat voineet johtua jostain mittaushäiriöstä tai virheestä. Noin kolmen metrin päähän saavista sijoitetulla Dräger 2:lla ei havaittu otsonia mittauksien aikoina.

Ensimmäisen ja toisen mittauksen tuloksista voidaan havaita, että otsonia vapautuu ilmaan jo erittäin matalassa otsoniveden pitoisuudessa (0.1 ppm), eikä mittauksissa löydetty selkeää rajapintaa. Matalimmaksi otsoniveden pitoisuudeksi säädettiin 0.1 ppm, joten otsonin vapautuminen vedestä kaasuksi alkaa jo tätäkin pienemmällä konsentraatiolla. Kuitenkin tuloksien perusteella voidaan olettaa, että veden sisältäessä otsonia, sitä vapautuu aina ilmaan. Lisäksi voidaan havaita otsonin jääneen loukkuun saavin ilmatilaan vedenpinnan yläpuolelle, johon muodostui otsonikaasua korkealla jopa yli 2.5 ppm pitoisuudella toisen mittauksen lopussa. Otsonin ollessa ilmaa raskaampi kaasu, otsonin kertyminen saaviin vedenpinnan yläpuolelle oli odotettavaa. Korkea pitoisuus saavin ilmatilassa todennäköisesti myös johtuu saavin ilmantilan pienestä tilavuudesta sekä mittauksiin kuluneista ajoista. Molemmat mittaukset kestivät yli 30 minuuttia ja otsonia vapautui vedestä jatkuvasti. Ensimmäisen ja toisen mittauksien tulokset myös pitkälti tukevat Okadan sekä Binin artikkelien tuloksia<sup>51,52</sup> otsonin vapautumisen suhteen. Järjestelmäpaineen ollessa 4 bar, otsonia vapautui enemmän saavin ilmatilaan. Kuitenkaan ei voi olla varma, onko otsonia myös muodostunut enemmän korkeammassa järjestelmäpaineessa, vaikka otsoniveden tuotantoparametrit pidettiin samoina.

Kolmannen ja neljännen (4A) mittauksien tulokset ovat esitetty kuvassa 7. Mittauksissa otsoniveden pitoisuutena pidettiin 0.5 ppm. Kolmannessa mittauksessa otsonikaasun pitoisuus saavin ilmatilassa pysyi valtaosin alle 1 ppm:ssä, ja nousi vain yhdessä mittapisteessä 15 minuutin kohdalla yli edellä mainitun rajan. Otsonigeneraattori sammutettiin 13 minuutin kohdalla, ja otsonigeneraattorin tuottaessa otsonivettä, muodostuneen kaasun pitoisuus vaihteli välillä 0.0–0.9 ppm. 12 minuuttia generaattorin sammuttamisen jälkeen, otsonipitoisuudeksi saavin ilmatilassa mitattiin 0.04 ppm, joka alitti HTP 8 h arvon, jonka alapuolella olevia pitoisuuksia voidaan pitää täysin turvallisina.

Neljännessä mittauksessa havaittiin, että muodostuneen otsonikaasun pitoisuus saavin ilmatilaan kasvoi valtavasti kolmanteen mittaukseen nähden. Otsoniveden suihkuttaminen saaviin vedenpinnan yläpuolelta ja tästä johtuva otsoniveden pinnan rikkoutuminen,

aiheuttivat otsonikaasun konsentraation nousemisen yli 10 ppm:n. Tuloksista voidaan siis havaita, että otsoniveden pinnan rikkoutuminen vapauttaa merkittävästi enemmän otsonia, kuin veden syöttäminen pinnan alapuolelta ja pinnan pitäminen eheänä. Koska Environnementin yläraja tarkkoihin mittauksiin oli 10 ppm, ei todellisia pitoisuuksia pystytty mittaamaan saavin ilmatilasta. Otsonikaasun pitoisuus rikkoi 10 ppm rajan jo neljännen minuutin kohdalla, ja pysyi rajan yläpuolella vielä kaksi minuuttia generaattorin sammuttamisen jälkeen.



Kuva 7. Vapautuneen otsonikaasun määrä ajan funktiona saavin ilmatilaan otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.5 ppm ja virtaaman 30 l/min. Yhtenäinen viiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta kolmannessa mittauksessa. Katkoviiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta neljännessä mittauksessa.

Molemmissa kolmannessa ja neljännessä mittauksessa saavin ilmatilan otsonipitoisuus alkoi laskemaan muutaman minuutin kuluttua otsonigeneraattorin sammuttamisesta. Neljännessä mittauksessa otsonipitoisuus laski jyrkästi, muutaman minuutin aikana yli 10 ppm:stä noin 0.3 ppm asti. Bataklievin artikkelin <sup>14</sup> mukaan otsonin puoliintumisaika huoneenlämmössä (20°C) on jopa 3 päivää. Otsonin puoliintumisaika on potentiaalisesti useamman päivän

nykyisissä mittausolosuhteissa, voidaan olettaa ainakin osan otsonista poistuneen saavin ilmatilasta sekoittumalla ympäröivään huoneilmaan. Oletettavasti osa otsonikaasusta myös hajosi hapetusreaktioiden kautta, vaikka saavi ja mittausalue olivat suhteellisen puhtaita ja liattomia. Lisäksi kummassakaan mittauksessa otsonikaasun pitoisuus saavin ilmatilassa ei alkanut välittömästi laskemaan otsonigeneraattorin sammuttamisen jälkeen. Voidaan siis olettaa, että saavissa olleesta otsonivedestä vapautui jatkuvasti vielä otsonia myös tuotannon lopettamisen jälkeenkin.

Mittauksessa 4B mitatut otsonikaasun pitoisuudet ovat esitetty taulukossa 17.

Otsonigeneraattoria käynnistettäessä otsonipitoisuus saavin ilmatilassa oli 0.04 ppm ja ajassa 1:50 pitoisuus ylitti 10 ppm rajan. Ajassa 2:00 Environnement antoi pitoisuudeksi 13.27 ppm. Vaikka edellä mainittu 13.27 ppm olikin epäluotettava mittaustulos, ei sitä kuitenkaan jätetty laskennan ulkopuolelle.

Taulukko 17 Mittauksessa 4B vapautuneen otsonikaasun määrä saavin ilmatilaan

Aika (min ja s)	Otsoniveden pitoisuus (ppm)	Vapautuneen otsonikaasun pitoisuus saavin ilmatilassa (ppm)
0:00	0.5	0.04
0:30	0.5	0.40
0:40	0.5	2.35
0:50	0.5	3.01
1:00	0.5	5.13
1:10	0.5	7.33
1:20	0.5	7.86
1:30	0.5	9.95
1:40	0.5	9.93
1:50	0.5	10.07
2:00	0.5	13.27

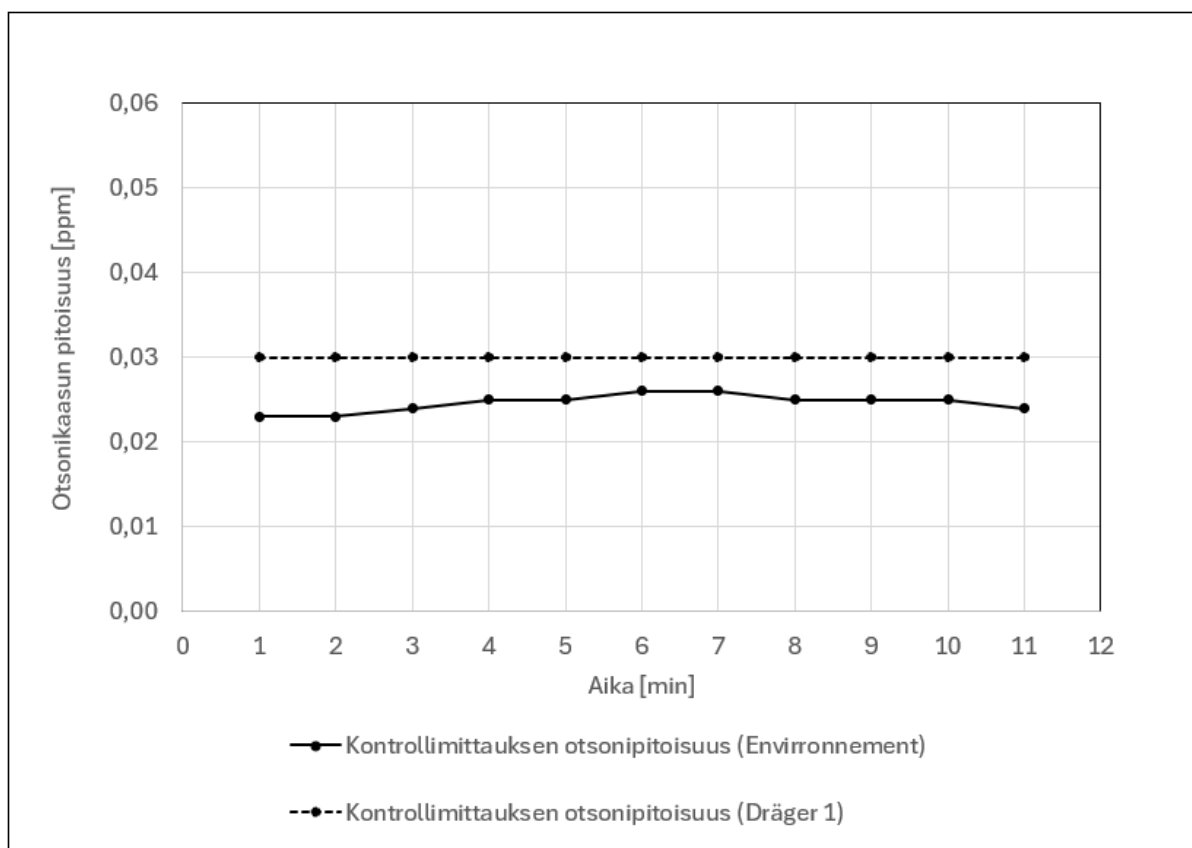
Kahden minuutin aikana otsonivettä tuotettiin yhteensä 30 mg (0.5 ppm = 0.5 mg/l, 60 l). Saavin ilmatilan ollessa 23 l (0.023 m<sup>3</sup>) ja sinne muodostuneen otsonin massapitoisuuden ollessa noin 26.35 mg/m<sup>3</sup> (kaava 9), generaattorilla tuotetusta otsonivedestä vapautui otsonia kaasuksi noin 2 %: a kahden minuutin mittaamisen aikana. Laskennallinen tulos saattaa kuitenkin olla epäluotettava ja edellä mainittu 2 %: a voi heittää todellisesta vapautuneesta osuudesta. Oletettavasti otsonia myös vapautuu jatkuvasti ajan kuluessa vedestä kaasuksi

otsoniveden seisoessa astiassa, mutta tarkempaa mittausta ei kyetty tekemään nykyisillä mittausjärjestelyillä.

## 7.2 Laitetta käyttävän henkilön altistuminen otsonikaasulle

### 7.2.1 Kontrollimittaukset

Kuvassa 8 on esitetty ennen viidettä mittausta tehdyn kontrollimittauksen tulokset Environnementin mittalaitteistolle sekä laitteen käyttäjän altistumista mittaavalle Dräger 1 henkilömittarille. Kontrollimittauksessa mittausalustalle suihkutettiin pelkkää hanavettä virtaamalla 30 l/min. Kontrollimittauksessa havaittiin Environnementin nollapitoisuuden olevan välillä 0.02–0.03 ppm, joka vastasi aamulla ennen ensimmäistä mittausta tehtyä kontrollia heti kalibroinnin jälkeen. Kalibroinnin jälkeen otsonipitoisuuden arvoja ei kirjattu ylös ennen ensimmäisen mittauksen aloittamista. Drägerillä mitattu nollapitoisuus kontrollissa oli tasaisesti 0.03 ppm.



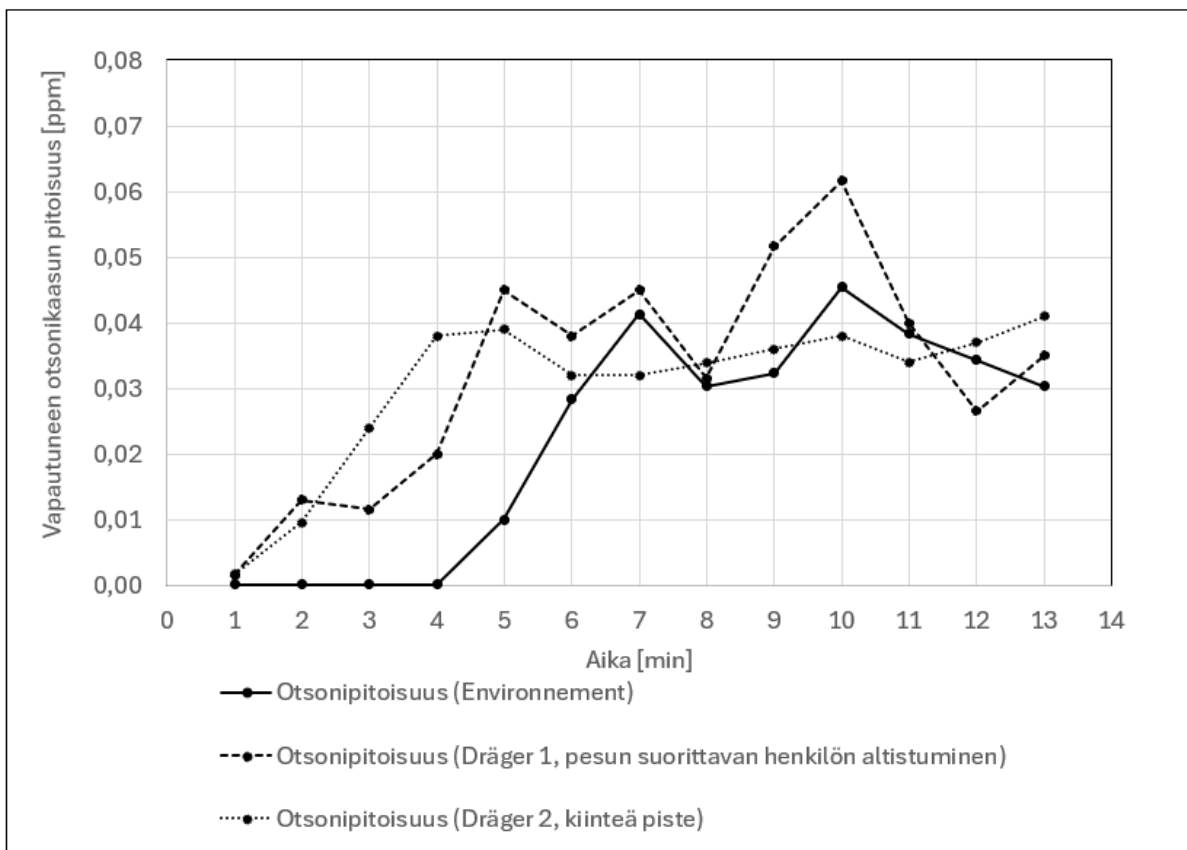
Kuva 8. Kontrollimittauksen tulokset. Veden otsonipitoisuus 0 ppm ja veden virtaama 30 l/min. Yhtenäinen viiva kuvaa Environnementin mittalaitteiston mittaamaa nollapitoisuutta ja katkoviiva kuvaa Dräger 1 henkilömittarin mittaamaa nollapitoisuutta.

Mittauksien 5–8 tuloksista vähennettiin kontrollimittauksien pohjapitoisuudet, jotta voitiin puhtaasti tarkastella otsonivedestä vapautuvan otsonikaasun määrää. Environnementin mittalaitteiston osalta varsinaisista mittaustuloksista vähennettiin kontrollimittauksien keskiarvo 0.025 ppm ja Drägerin varsinaisista mittaustuloksista vastaavasti 0.03 ppm.

### 7.2.2 Mittaus 5

Kuvassa 9 on esitetty viidennen mittauksen tulokset. Mittalaitteistoilla mitatut otsonipitoisuudet ovat esitetty ajan funktiona. Tuloksista havaitaan Environnementilla mitatun vedestä vapautuneen otsonikaasun pitoisuuden pysyneen HTP 8 h raja-arvon (0.05 ppm) alapuolella kiinteässä pisteessä. Korkeimmillaan otsonikaasun pitoisuus oli 0.045 ppm, kymmenennen minuutin kohdalla mittauksen aloittamisen jälkeen. Näin ollen otsonikaasun pitoisuudelle kiinteässä pisteessä olisi saanut altistua kahdeksan tunnin mittaisen työpäivän ajan Sosiaali- ja terveysministeriön ohjeen<sup>29</sup> mukaisesti. Otsonin ollessa ilmaa raskaampaa, lattiatasolla otsonikaasun pitoisuus on saattanut olla kiinteää pistettä korkeammalla otsonikaasun laskeutumisen takia. Viimeisen kolmen mittauspisteen (11–13 min) aikana laitteen käyttäjä puristi letkun päätä otsoniveden ulostulopaineen ja iskukovuuden muuttamiseksi. Tällä ei kuitenkaan havaittu olevan merkittävää vaikutusta muodostuneen otsonikaasun pitoisuuteen.

Käyttäjän altistumista mittaavalla Dräger 1:llä HTP 8 h pitoisuus ylittyi hetkellisesti kymmenen minuutin kohdalla. Otsonikaasun pitoisuus oli mittapisteessä noin 0.06 ppm. Dräger 1:llä mitatut pitoisuudet olivat valtaosin muutenkin korkeammat, kuin Environnementilla mitatut. Toisen kiinteän pisteen mittarin, Dräger 2:n, mittaustulokset eroavat hieman Environnementilla mitatuista otsonikaasun pitoisuuksista, vaikka molemmat mittalaitteet sijaitsivat samassa pisteessä. Todennäköisesti mittaustuloksien eroavaisuuksiin ovat syynä mittalaitteiden tarkkuuksiin liittyvät tekijät. Dräger 2:lla mitatut pitoisuudet kuitenkin pysyivät vastaavasti HTP 8 h pitoisuuden alapuolella.

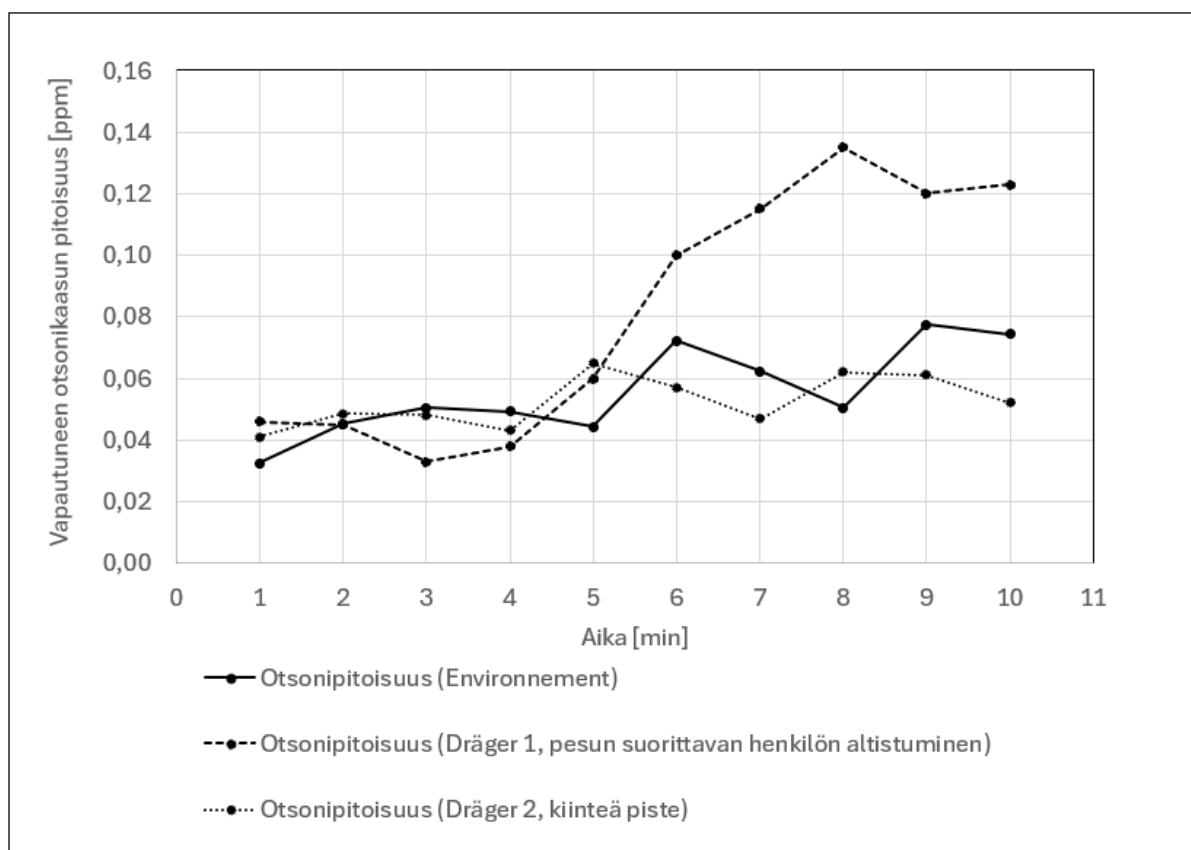


Kuva 9. Vapautuneen otsonikaasun määrä ajan funktiona pesutilanteen simuloinnissa otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.5 ppm ja virtaaman 30 l/min. Yhtenäinen viiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta kiinteästä pisteestä. Suurempi katkoviiva kuvaa pesun suorittavan henkilön altistumista otsonikaasulle (Dräger 1) ja pienempi katkoviiva kuvaa kiinteästä pisteestä mitattua otsonikaasun pitoisuutta (Dräger 2).

Dräger 1 sijaitsi kiinteää mittauspistettä korkeammalla sekä kauempana suihkutettavasta alustasta, joten mitattujen otsonikaasun pitoisuuksien ei olisi loogisesti ajateltuna pitänyt olla kiinteästä pisteestä Environnementilla mitattuja pitoisuuksia korkeampia. Epäloogisiin tuloksiin voivat olla syinä otsonikaasun sekoittuminen ilmaan ja mittausalueen ilmavirrat, lisäksi myös mittalaitteistojen epätarkkuudet. Koko mittauksen ajalta Environnementilla mitattuiden pitoisuuksien keskiarvoksi saatiin 0.022 ppm ja Dräger 1:llä mitatuiksi keskiarvopitoisuuksiksi taas 0.032 ppm. Koko mittauksen ajan, mitattu vapautuneen otsonikaasun pitoisuus pysyi HTP 15 min kattoraja-arvon (0.2 ppm) alapuolella jokaisella mittalaitteella.

### 7.2.3 Mittaus 6

Kuvassa 10 on esitetty kuudennen mittauksen tulokset. Mittalaitteistoilla mitatut otsonipitoisuudet ovat esitetty viidettä mittausta vastaavasti ajan funktiona. Tuloksista havaitaan Environnementilla mitatun vedestä vapautuneen otsonikaasun pitoisuuden ylittäneen HTP 8 h pitoisuuden jo muutaman ensimmäisen minuutin aikana. Kuitenkaan otsonipitoisuus ei noussut HTP 15 min raja-arvon tasolle. Valtaosin mitattu otsonikaasun pitoisuus vaihteli välillä 0.05–0.08 ppm kiinteässä pisteessä.



Kuva 10. Vapautuneen otsonikaasun määrä ajan funktiona pesutilanteen simuloinnissa otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.9 ppm ja virtaaman 30 l/min. Yhtenäinen viiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta kiinteästä pisteestä. Suurempi katkoviiva kuvaa pesun suorittavan henkilön altistumista otsonikaasulle (Dräger 1) ja pienempi katkoviiva kuvaa kiinteästä pisteestä mitattua otsonikaasun pitoisuutta (Dräger 2).

Dräger 1:n mittaamalla otsonikaasun pitoisuuksilla HTP 8 h pitoisuus ylittyi 6 minuutin kohdalla. Ylittymisen jälkeen mitattu otsonipitoisuus nousi yli 0.1 ppm:n, pysyen kuitenkin HTP 15 min raja-arvon alapuolella. Korkeimmillaan mittalaitteella mitattu otsonipitoisuus oli noin 0.14 ppm mittauksen aikana. Vaikka mitatut pitoisuudet pysyivät alussa osittain linjassa Environnementin ja Dräger 2:n tulosten kanssa, kasvoi ero selkeästi 5 minuutin jälkeen.

Kuudennessa mittauksessa toistui sama ilmiö, kuin viidennessäkin mittauksessa. Laitteen käyttäjä näytti tulosten perusteella altistuvan enemmän otsonikaasulle, kuin suihkutettavan alustan lähellä oleva kiinteä piste. Lisäksi mittaustuloksiin on saattanut osittain vaikuttaa myös mittauksen aloitukseen liittyvät tekijät. Kuudetta mittausta jatkettiin lähes välittömästi viidennen mittauksen jälkeen ennen mittausalueen otsonipitoisuuden stabiloitumista. Tästä syystä mittausalueelle on jäänyt viidennessä mittauksesta jäännösotsonia. Kuitenkaan millään kolmesta mittarista ei mitattu HTP 15 min raja-arvoa rikkovia otsonikaasun pitoisuuksia. Environnementilla mitatuista pitoisuuksista saatiin keskiarvoksi 0.056 ppm mittauksen ajalta, kun taas Dräger 1:llä keskiarvoksi saatiin 0.082 ppm.

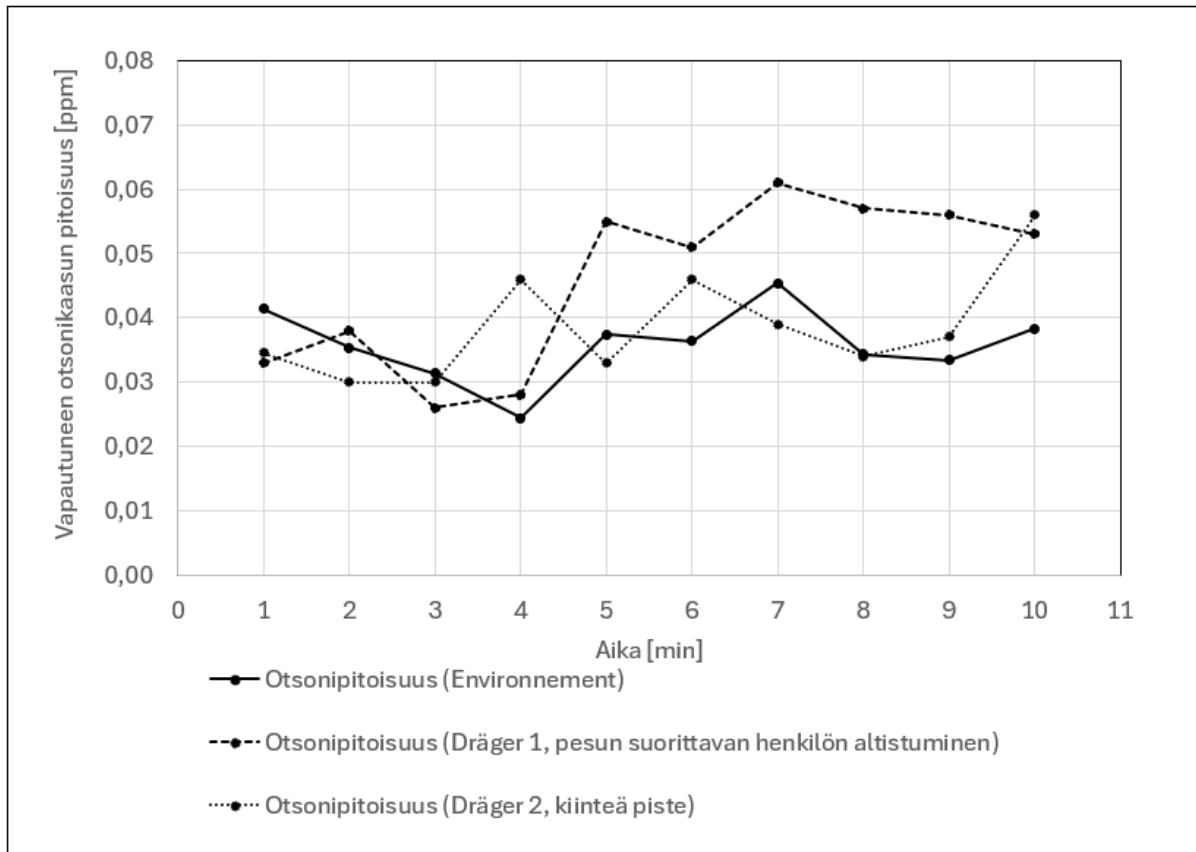
#### 7.2.4 Mittaus 7

Vastaavasti kuvassa 11 on esitetty mittaustulokset seitsemännestä mittauksesta. Seitsemäs mittaus aloitettiin taas lähes heti edeltävän mittauksen loppumisen jälkeen, joten mittauksessa oli mukana ilmassa aikaisemmasta kuudennesta mittauksesta jäänyttä jäännösotsonia.

Tuloksista havaitaan Environnementilla mitatun vedestä vapautuneen otsonikaasun pitoisuuden pysyneen HTP 8 h pitoisuuden alapuolella koko mittauksen ajan. Tämä vastaa viidennen mittauksen tuloksia, jossa valmistetun otsoniveden pitoisuus oli vastaava 0.5 ppm ja Environnementilla mitattu otsonikaasun pitoisuus pysyi myös 0.05 ppm:n rajan alapuolella.

Dräger 2:lla mitatut pitoisuudet samasta kiinteästä pisteestä olivat taas jokseenkin linjassa Environnementin mittalaitteiston kanssa. Mittarilla ei myöskään mitattu HTP 8 h pitoisuutta ylittäviä otsonikaasun pitoisuuksia ensimmäisen 9 minuutin aikana. Kuitenkin pitoisuus pomppasi kymmenennen minuutin kohdalla yli 0.05 ppm:n. Molemmilla mittareilla havaittiin mittauksen viimeisten minuuttien aikana otsonikaasun pitoisuudessa matalaa laskua ja tämän jälkeistä nousua, Dräger 2:lla mitatun otsonikaasun pitoisuuden nousun ollessa hieman jyrkempää.

Dräger 1:n mittaamalla otsonikaasun pitoisuuksilla HTP 8 h pitoisuus ylittyi neljännen minuutin jälkeen. Mitattu otsonikaasun pitoisuus pysyi 0.05 ppm:n ylittämisen jälkeen mittauksen loppuun asti sen yläpuolella. Mittauksessa toistui taas vastaava ilmiö, jossa laitteen käyttäjän hengitysalueelle kertyi enemmän otsonikaasua, kuin kiinteään pisteeseen lähelle suihkutettavaa alustaa.



Kuva 11. Vapautuneen otsonikaasun määrä ajan funktiona pesutilanteen simuloinnissa otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.5 ppm ja virtaaman 40 l/min. Yhtenäinen viiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta kiinteästä pisteestä. Suurempi katkoviiva kuvaa pesun suorittavan henkilön altistumista otsonikaasulle (Dräger 1) ja pienempi katkoviiva kuvaa kiinteästä pisteestä mitattua otsonikaasun pitoisuutta (Dräger 2).

Mittauksessa Dräger 1:llä mitattuun jatkuvaan 0.05 ppm:n otsonikaasun pitoisuuteen on saattanut vaikuttaa jäännösozonin lisäksi mittauksessa käytetty veden kovempi virtaama (40 l/min) ja muuttunut iskukovuus sekä paine. Mitattu otsonikaasun pitoisuus ei kuitenkaan noussut merkittävästi viidenteen mittaukseen nähden, pysyen koko seitsemännen mittauksen ajan noin 0.06 ppm:n alapuolella. Tuloksista voidaan myös havaita, ettei virtaaman kasvattamisella 10 litralla minuutissa ollut merkittävää muutosta otsonikaasun muodostumiseen. Environnementilla mitatuista pitoisuuksista saatiin mittauksessa keskiarvoksi 0.036, kun taas Dräger 1:llä keskiarvoksi saatiin 0.046 ppm.

### 7.2.5 Mittaus 8

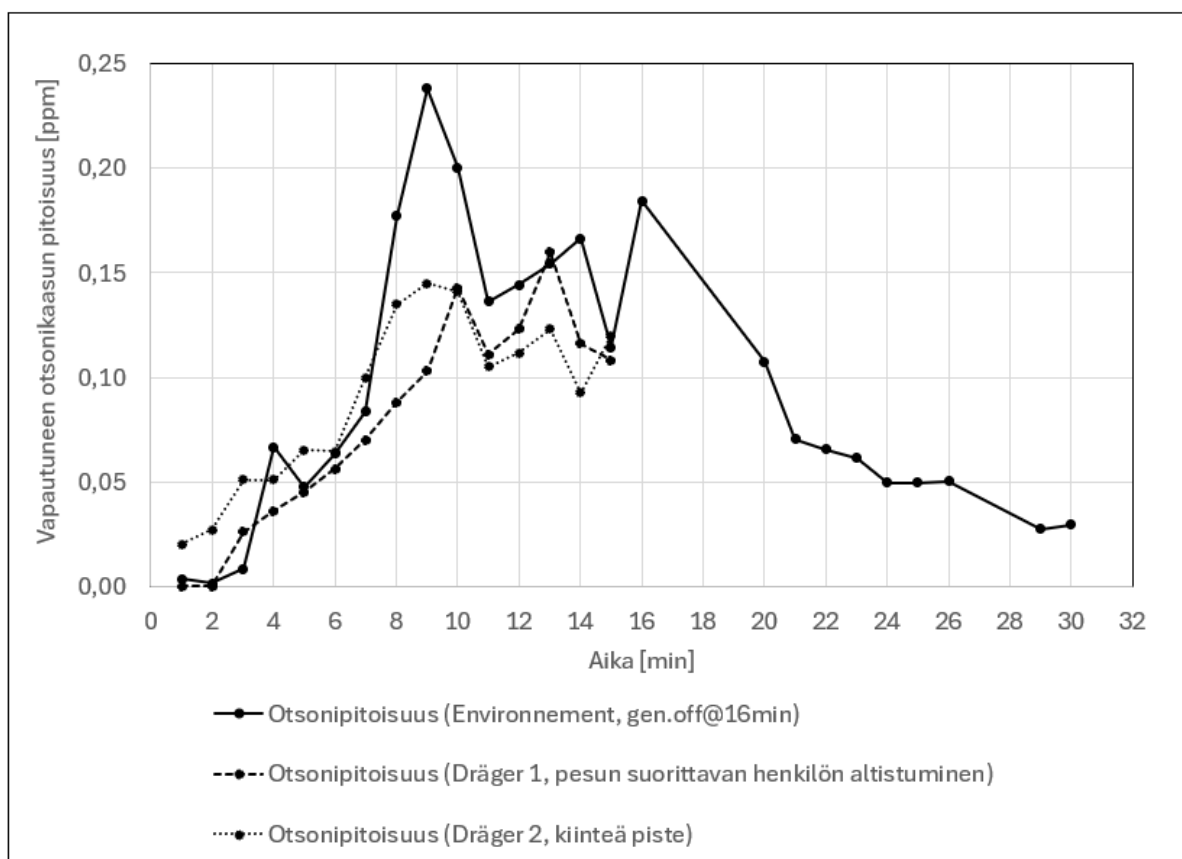
Kuvassa 12 on esitetty vastaavasti mittaustulokset kahdeksannesta mittauksesta.

Environnementilla mitattu otsonikaasun pitoisuus mittauksen alussa läheni 0 ppm:ää, mikä myös vahvistaa muiden mittauksien välisen jäännösozonin vaikuttaneen kuudennen ja

seitsemännen mittauksen alkuihin. Seitsemännen mittauksen lopun ja kahdeksannen mittauksen aloittamisen välillä pidettiin yli 15 minuuttia kestävä tauko. Environnementilla mitattu otsonipitoisuus kiinteässä pisteessä ylitti HTP 8 h pitoisuuden jo muutaman minuutin jälkeen.

Yhdeksännen minuutin kohdalla otsonipitoisuus ylitti HTP 15 min kattoraja-arvon, ensimmäisen kerran neljän viimeisen mittauksen aikana. Tämän jälkeen kiinteän pisteen otsonikaasupitoisuus kuitenkin laski taas HTP 15 min raja-arvon alapuolelle. Sosiaali- ja terveysministeriön ohjeen <sup>29</sup> mukaan HTP 15 min raja-arvolle oli sallittua altistua kerran tunnin aikana, kuitenkin enintään neljästi kahdeksan tunnin työpäivän aikana.

Otsonigeneraattori sammutettiin 16 minuutin kohdalla, jonka jälkeen pitoisuus kiinteässä pisteessä lähti laskuun. HTP 8 h pitoisuus saavutettiin taas 24 minuutin kohdalla, kahdeksan minuuttia generaattorin sammuttamisen jälkeen.



Kuva 12. Vapautuneen otsonikaasun määrä ajan funktiona pesutilanteen simuloinnissa otsoniveden pitoisuuden ollessa 2 ppm ja virtaaman 10 l/min. Yhtenäinen viiva kuvaa Environnementilla mitattua otsonikaasun pitoisuutta kiinteästä pisteestä. Suurempi katkoviiva kuvaa pesun suorittavan henkilön altistumista otsonikaasulle (Dräger 1) ja pienempi katkoviiva kuvaa kiinteästä pisteestä mitattua otsonikaasun pitoisuutta (Dräger 2).

Kuvassa 12 kaikkien kolmen mittalaitteiden kuvaajat muistuttavat profiileiltaan toisiaan. Environnementilla mitattujen otsonikaasu pitoisuuksien kasvaessa ja laskiessa, myös Drägereillä mitatut pitoisuudet kasvoivat ja laskivat. Kuitenkin Drägereillä mitatut pitoisuudet pysyivät koko mittauksen ajan HTP 15 min raja-arvon alapuolella. Mittauksen tulokset myös näyttävät loogisimmilta, kuin kolmen edeltävän mittauksien tulokset. Kiinteässä pisteessä Environnementilla mitatut pitoisuudet olivat valtaosin korkeammat, kuin Dräger 1:llä mitatut pitoisuudet, tarkoittaen suurempien pitoisuuksien sijoittuneen suihkutettavan alustan ympäröivään ilmaan matalammalle tasolle, kuin käyttäjän hengitysalueelle.

Tuloksista voidaan selkeästi kuitenkin havaita, että otsonikaasua vapautui otsonivedestä huomattavasti enemmän aikaisempiin mittauksiin nähden, kun otsoniveden pitoisuus oli 0.5 tai 0.9 ppm. Environnementilla mitatuista otsonikaasun pitoisuuksista saatiin mittauksen aikana keskiarvopitoisuudeksi 0.112 ppm ja Dräger 1:llä taas 0.079 ppm.

### **7.3 Otsoniveden turvallinen käyttö ja sen valmistaminen HTP-arvoja noudattaen**

Taulukossa 18 on esitetty Environnementilla ja Dräger 1:llä mitattujen pitoisuuksien keskiarvot mittauksista 5–8. Tässä työssä mitattuja otsonikaasun pitoisuuksia sekä keskiarvoja ei voi kuitenkaan täysin yleistää muihin tiloihin, joissa prototyyppiä tai valmista tuotetta käytetään, sillä jokainen tila eroaa toisistaan mm. mikrobien ja puhtauden, ilmanvaihdon, tilavuuden sekä myös muiden otsonikaasun muodostumiseen ja hajoamiseen liittyvien tekijöiden suhteen.

Keskiarvopitoisuudet eivät myöskään ole täysin verrannollisia keskenään, sillä mittaus 5 kesti 13 minuuttia, mittaukset 6 ja 7 kestivät 10 minuuttia, kun taas mittauksessa 8 keskiarvopitoisuus on laskettu ensimmäisen 16 minuutin osalta otsonigeneraattorin tuottaessa otsonia. Lisäksi mittauksissa 6 ja 7 oli selkeästi jäännösootsonia aikaisemmista mittauksista (kuvat 10 ja 11), vaikuttaen laskettuihin keskiarvopitoisuuksiin nousevasti. Dräger 2:n mittaustuloksia ei ole otettu osiossa huomioon, sillä Environnementilla mitatut pitoisuudet katsottiin riittäviksi.

Taulukko 18 Mittauksien 5–8 keskiarvopitoisuudet (\* mg/m<sup>3</sup> pitoisuudet laskettu käyttäen kaavaa 9)

Mittaus	Mittalaite	Otsonikaasun keskiarvopitoisuus (ppm)	Otsonikaasun keskiarvopitoisuus (mg/m <sup>3</sup> ) *
5	Environnement (kiinteä piste)	0.022	0.045
5	Dräger 1 (käyttäjän altistuminen)	0.032	0.064
6	Environnement (kiinteä piste)	0.056	0.111
6	Dräger 1 (käyttäjän altistuminen)	0.082	0.162
7	Environnement (kiinteä piste)	0.036	0.071
7	Dräger 1 (käyttäjän altistuminen)	0.046	0.091
8	Environnement (kiinteä piste)	0.112	0.223
8	Dräger 1 (käyttäjän altistuminen)	0.079	0.157

Taulukossa 19 on esitetty osa laskennallisista HTP 8 h altistumispitoisuuksia mittauksista 5–8 saaduista keskiarvopitoisuuksista eri skenaarioissa. Laskenta on tehty käyttäen osiossa 5.3.2 esitettyä kaavaa 8 ja pitoisuudet ovat suoraan verrannolliset Sosiaali- ja terveysministeriön ilmoittamaan HTP 8 h raja-arvo pitoisuuteen (0.1 mg/m<sup>3</sup>)<sup>95</sup>. Kaikkien laskennassa käytettyjen skenaarioiden tulokset löytyvät Liitteestä 1.

Taulukossa 19 altistumisajalla tarkoitetaan pesuun kuluvaan aikaan, eli minuutteja, joiden aikana laitteen käyttäjä altistuu taulukossa 18 esitetyille keskiarvopitoisuuksille.

Pohjapitoisuudella taas tarkoitetaan tuotantotilan tai laitteen käyttökohteen ilmatilassa jo mahdollisesti olemassa olevaa otsonipitoisuutta. Pohjapitoisuudet otettiin mukaan laskentaan, sillä otsonia saattaa myös esiintyä luonnollisesti teollisuudessa ja tuotteen käyttökohteessa.<sup>36,37</sup> Pohjapitoisuuksiksi valittiin matala 0.02 mg/m<sup>3</sup> (0.01 ppm) sekä jo kontrollimittauksissa esiintynyt 0.06 mg/m<sup>3</sup> (0.03 ppm), ja ne ovat otettu huomioon koko laskennassa käytetyille 480 minuutin ajanjaksolle.

Taulukko 19 Mittaustuloksiin perustuvia laskennallisia HTP 8 h arvoja eräissä skenaarioissa

Otsonikaasun keskiarvo pitoisuus altistuksen aikana (mg/m <sup>3</sup> )	Altistumisaika (min) + pohjapitoisuus (mg/m <sup>3</sup> )						
	15 min	60 min	15 min + 0.02 mg/m <sup>3</sup>	60 min + 0.02 mg/m <sup>3</sup>	15 min + 0.06 mg/m <sup>3</sup>	60 min + 0.06 mg/m <sup>3</sup>	120 min + 0.06 mg/m <sup>3</sup>
	Altistuminen 8 h työpäivän aikana skenaariossa (mg/m <sup>3</sup> )						
0.045	0.001	0.006	0.021	0.026	0.061	0.066	0.071
0.064	0.002	0.008	0.022	0.028	0.062	0.068	0.076
0.111	0.003	0.014	0.023	0.034	0.063	0.074	0.088
0.162	0.005	0.020	0.025	0.040	0.065	0.080	0.101
0.071	0.002	0.009	0.022	0.029	0.062	0.069	0.078
0.091	0.003	0.011	0.023	0.031	0.063	0.071	0.083
0.223	0.007	0.028	0.027	0.048	0.067	0.088	0.116
0.157	0.005	0.020	0.025	0.040	0.065	0.080	0.099

Taulukossa 19 esitetyistä tuloksista voidaan havaita, että HTP 8 h raja-arvo rikkoutuisi vain skenaarioissa, joissa pesu kestäisi 120 minuuttia ja pohjapitoisuutena olisi 0.06 mg/m<sup>3</sup>. Ilman pohjapitoisuutta valmiiksi otsonittomassa tilassa, 15 minuuttia tai 60 minuuttia kestävä pesutilanne ei aiheuta laskennan tulosten mukaan haittaa terveydelle tuotetun otsoniveden pitoisuuden ollessa välillä 0.5–2.0 ppm. Merkittävästi suurempi altistuminen aiheutuu mahdollisesta pohjapitoisuudesta. Näin ollen prototyypin tai valmiin tuotteen toiminta ei aiheuta itsessään vaaraa terveydelle, mikäli HTP 15 min raja-arvo ei ylitä. Turvallisuus ja terveyshaitattomuus pätee myös laskennan skenaarioihin, joissa pohjapitoisuutena oli 0.02 mg/m<sup>3</sup> tai 0.06 mg/m<sup>3</sup>, pesun kestäessä enintään tunnin verran. Mittauksessa 8 kuitenkin havaittiin, että otsoniveden pitoisuuden ollessa 2.0 ppm, HTP 15 min raja-arvo ylittyi mitattaessa otsonikaasun pitoisuutta Environnementilla kiinteässä pisteessä.

Todellisissa tilanteissa pesun kestot ovat olleet pilottikohteissa enintään jo aikaisemmin mainittu 30 minuuttia. Näin ollen on myös epätodennäköisempää, että pesua suorittava henkilö altistuisi 60 minuuttia otsonivedestä vapautuneelle otsonikaasulle työpäivän aikana. Taulukosta 19 ja Liitteestä 1 voidaan havaita, että samalla pohjapitoisuudella, 60 minuuttia kestävässä pesutilanteessa altistuminen on aina suurempaa, kuin 15 minuuttia kestävässä pesutilanteessa. Mittaustuloksissa myös havaittiin, että mitä suurempi tuotetun otsoniveden pitoisuus on, sitä enemmän otsonia vapautuu määrällisesti kaasuksi ilmaan. Mikäli prototyypillä tai valmiilla tuotteella valmistetaan otsonivettä aikaisemmin mainitulla pitoisuudella 0.30 ppm, vähentää se myös altistumista otsonikaasulle.

## 7.4 Hiilijalanjälki

Veden virtaaman ollessa 1800 l/h ja päästökertoimen ollessa 0.20 g CO<sub>2</sub>-ekv/l, tunnissa kuluva talousveden koko elinkaaren hiilijalanjäljeksi saatiin 360 g CO<sub>2</sub>. Vastaavasti virtaaman ollessa 2400 l/h, koko elinkaaren hiilijalanjäljeksi saatiin 480 g CO<sub>2</sub>. Taulukossa 20 nähdään niin tuntikohtaiset tulokset otsonigeneraattorin, kuin koko otsoniveden, hiilidioksidipäästöille. Lisäksi taulukossa nähdään otsoniveden hiilijalanjälki yhtä litraa tai kilogrammaa kohden. Koska yksi litra otsonivettä painaa noin yhden kilon, on hiilijalanjälki yhtä litraa kohden myös tarpeeksi verrannollinen yhtä kilogrammaa kohden.

Taulukko 20 Hiilijalanjälkilaskennan tulokset (\*-merkityt virtaamassa 2400 l/h)

Otsoni- veden pitoisuus (ppm)	Otsonigeneraattorin elektrolyysin tuottamat hiilidioksidipäästöt tunnin aikana (g CO <sub>2</sub> - ekv)	Talousveden elinkaaren hiilijalanjälki tunnin aikana (g CO <sub>2</sub> -ekv)	Otsoniveden tuotannon hiilidioksidipäästö tunnin aikana (g CO <sub>2</sub> -ekv)	Otsoniveden hiilijalanjälki yhtä litraa/kiloa vettä kohden (g CO <sub>2</sub> -ekv)
0.2	5.7	360	365.7	0.203
0.3	8.7	360	368.7	0.205
0.4	10.9	360	370.9	0.206
0.5	13.4	360	373.4	0.207
0.9	25.3	360	385.3	0.214
0.3 *	18.9	480	498.9	0.208
0.4 *	27.5	480	507.5	0.211

Taulukossa 19 esitetyistä tuloksista voidaan havaita, että valtaosa tuotetun otsoniveden hiilijalanjäljestä koostuu talousvedestä ja sen koko elinkaaren aikaisista hiilidioksidipäästöistä. Otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.2 ppm virtaamalla 1800 l/h, elektrolyysin kuluttaman sähköenergian osuus on jopa noin 60 kertaa pienempi, kuin kuluva talousveden hiilidioksidipäästöt. Odotetusti pitoisuuden noustessa hiilidioksidipäästöt kasvavat, sillä myös sähkötehoa kasvatetaan.

Tuotettaessa samoilla pitoisuuksilla 2400 litraa otsonivettä tunnin aikana, hiilidioksidipäästöt odotetusti myös nousivat verrattuna 1800 litraan. Tätä voidaan myös perustella elektrolyysin korkeammilla sähkönkulutuksilla. Kuitenkin yhtä litraa kohden molemmilla virtaamilla hiilijalanjälki on lähes samalla tasolla.

Osion 2.8.2 taulukossa 6 esitettiin kemikaalivalmistajien antamia muiden hapettajien hiilijalanjälkiä. Muiden hapettajien hiilijalanjäljet yhtä kilogrammaa valmista kemikaalia

kohden olivat merkittävästi suuremmat, kuin tuotetun otsoniveden hiilijalanjälki yhtä kilogrammaa kohden. Laskennassa käytetyiden päästökertoimien antamien tulosten perusteella otsonivettä tulisi valmistaa yli 400 litraa, jotta sen hiilijalanjälki vastaisi yhtä kilogrammaa natriumhypokloriittia. Näin ollen otsonivettä voitaisiin suihkuttaa 10 minuuttia virtaamalla 40 l/min samojen hiilidioksidipäästöjen saavuttamiseksi. Vastaavasti klooriin verrattuna otsonivettä tulisi valmistaa lähes 600 litraa ja vetyperoksidiin verrattuna lähes 3000 litraa. Kuitenkaan otsoniveden hiilijalanjäljen laskennan tuloksia ei voi verrata suoraan keskenään muiden hapettajien tai puhdistuskemikaalien hiilijalanjälkiin, sillä käytetyt kemikaalit ja niiden määrät ovat tilannekohtaisia.

## 7.5 Tuloksiin vaikuttavat epävarmuustekijät

Mittaustuloksiin sekä laskennallisiin tuloksiin vaikuttavat useammat epävarmuustekijät. Tässä työssä saatuja tuloksia ei voida myöskään täysin verrata muihin tuotantotiloihin tai käyttökohteisiin, joissa prototyyppiä tai valmista tuotetta käytetään. Otsonikaasun pitoisuuteen vaikuttavat ympäristölliset tilakohtaiset muuttujat, jotka luovat epävarmuutta vertailukelpoisuuden suhteen. Mittauksissa ja laskennassa epävarmuutta aiheuttaviksi tekijöiksi taas voidaan nimetä mittalaitteistot ja niiden tarkkuudet, mittausjärjestelylliset tarkkuudet, mittausvirheet sekä laskennoissa käytetyt keskiarvolliset luvut, jotka ovat enemmän yleisesti suuntaa antavia, kuin yksittäiseen tilanteeseen päteviä.

Mittalaitteissa on yleisesti aina jonkintasoista epätarkkuutta. Käytetyissä mittalaitteissa epätarkkuudet olivat aikaisemmin mainitut  $\pm 1\%$  (Environnement) ja  $\pm 3\%$  (Dräger). Molemmilla mittalaitteilla kyettiin mittaamaan otsonikaasun pitoisuutta 10 ppm asti. Molemmat laitteet kuitenkin mittasivat otsonikaasun oletettavassa nollapitoisuudessa arvoiksi noin 0.02–0.03 ppm. Ei voi olla varma, oliko mittaustilassa otsonikaasua jo ennestään ennen otsoniveden tuottamista, vai johtuiko lukemat laitteiden mittausvirheistä. Kuitenkin Dräger 1 olisi pitänyt uudelleen kalibroida ennen mittauksia 5–8, sillä kontrollissa laite antoi otsonikaasun pitoisuudeksi tasaisesti 0.03 ppm, ja minuutin kuluttua viidennen mittauksen aloittamisen jälkeen laite mittasi pitoisuudeksi 0.031 ppm.

Epätarkkuutta saattoi myös syntyä ennalta määritellyistä prototyyppillä tuotetuista otsoniveden pitoisuuksista, joita ei mitattu Prominentin sähköisellä anturilla enää uudestaan kaasupitoisuusmittauksien aikana. Kuitenkin tuotetun otsoniveden pitoisuutta olisi ollut suotavaa mitata amperometrillä luotettavasti mittauksien 1–8 aikoina. Toisessa mittauksessa toistettiin ensimmäinen mittaus, mutta korkeammalla järjestelmäpaineella. Toisessa

mittauksessa otsonikaasua odotetusti myös vapautui enemmän. Kuitenkaan ei voi olla täysin varma, onko otsonia myös tuotettu enemmän. Vaikka tuotantoparametrit pidettiin muuten samoina järjestelmäpainetta lukuun ottamatta, on elektrolyysissä voinut myös muodostua enemmän otsonia. Kuitenkin tämän varmistaminen olisi vaatinut jatkuvaa otsoniveden pitoisuuden mittaamista.

Mittausjärjestelyissä epävarmuutta loivat aikaisemmista mittauksista jäänyt jäännösotsoni, varsinkin mittauksissa 6 ja 7. Aikapaineen takia mittausalueen otsonikaasun pitoisuuksia ei keretty stabiloimaan kaikkien mittauksen välissä, osittain vääristäen lähtötilanteita todellisen tilanteen simuloinnin suhteen. Jäännösotsonin takia mittaustuloksissa on voinut olla usean prosentin heittoa, varsinkin keskiarvopitoisuuksien osalta. Jokainen tila myös eroaa toisistaan, joten työssä ei kyetty simuloimaan täysin todenmukaisia käyttökohteissa tapahtuvia pesutilanteita. Mittausjärjestelyissä otsonivettä käytettiin lisäksi puhtaassa vähämikrobisessa tilassa, joten otsonia ei päässyt hajoamaan todellisissa elintarviketehtaissa tapahtuvissa hapetusreaktioissa.

Mittaukset 1–4 olisivat myös pitäneet suunnitella paremmin ja tarkemmin. Niin kuin aikaisemmin osiossa jo mainittiin, olisi pitänyt löytää luotettava tapa mitata veden otsonipitoisuutta, sekä myös rauhoittaa mittausalue. Lisäksi tarkemmalla suunnitelulla ajankäytön hallinta olisi voinut olla parempaa, jättäen enemmän aikaa olennaisemmille neljälle viimeiselle mittaukselle. Paremmalla ajanhallinnalla olisi mahdollistettu jäännösotsonin stabiloiminen todellista pesutilannetta simuloivien mittauksien välissä.

Laskennan tuloksiin epävarmuutta aiheutti merkittävästi keskiarvolliset päästökertoimet ja Kaukoran tuotekehityslabraan vapautuneet yksilöidyt otsonikaasupitoisuudet, vaikka näiden katsottiinkin olevan tarpeeksi tarkkoja laskentaan. Riittävästä tarkkuudesta huolimatta, molempien laskentojen tulokset voivat heittää jopa kymmeniä prosenteja todellisista arvoista, riippuen täysin laitteen käyttökohteeseen liittyvistä muuttujista. Lisäksi mittauksien olisi tullut olla pidempiä kuin 10 minuuttia todellisimpien keskiarvo pitoisuuksien määrittämiseksi ainakin 60 ja 120 minuuttien osalle.

## 8 Johtopäätökset

Yksi tämän työn tavoitteista oli selvittää, onko otsonivedellä olemassa jokin tietty rajapinta tai pitoisuus, jossa otsonia alkaa vapautumaan vedestä kaasuksi ympärillä olevaan ilmaan. Jo heti ensimmäisen mittauksen aikana havaittiin, että mikäli veteen on liuenneena otsonia matalissakin pitoisuuksissa, sitä vapautuu myös jatkuvasti kaasuksi ilmaan. Ensimmäisen mittauksen alussa valmistettiin otsonivettä pitoisuudella 0.1 ppm, ja jo muutaman minuutin jälkeen saavin ilmatilaan oli kertynyt otsonikaasua pitoisuudella 0.03 ppm. Mittauksesta 4B saaduista tuloksista laskettiin, että kyseisen mittauksen aikana otsonivedestä vapautui noin 2 %:a otsonia kaasuksi ilmaan. Tulosta ei voi kuitenkaan yleistää kyseisen mittauksen ulkopuolelle, ja ilmiötä tulisi tutkia enemmän pidempään kestäville mittauksille ja myös suuremmilla otsoniveden määrillä.

Ensimmäisen kahden mittauksen aikana huomattiin, että mitä vahvempaa otsonivettä tuotettiin, sitä suuremmaksi otsonikaasun pitoisuus myös kasvoi mittausalueen ilmatilassa. Järjestelmän paineella havaittiin myös olevan jonkinlaista vaikutusta otsonin vapautumiseen vedestä. Korkeammassa paineessa tuotetusta otsonivedestä vapautui enemmän otsonia ilmaan, kuin matalammassa paineessa tuotetusta. Tätä johtopäätöstä tukivat myös aikaisemmat tutkimukset otsonin siirtymisestä faasien välillä. Kuitenkaan aikaisempia tutkimustuloksia ei kyetty täysin vahvistamaan poikkeaman takia otsoniveden pitoisuuden ollessa 0.6 ppm, vaikka kyseessä onkin voinut olla mittausvirhe.

Ensimmäisen neljän mittauksen aikana havaittiin, että otsoniveden valmistaminen tai suihkuttaminen pienessä ja ilmanvaihdottomassa tilassa, tai tilassa, jossa on matala ilmanvaihtokerroin, saattaa olla terveydelle haitallista. Mittauksissa saavin ilmatilaan kertyi korkeita otsonikaasupitoisuuksia, joilla voi olla akuutteja taulukossa 11 esitettyjä haittavaikutuksia. Neljännessä mittauksessa otsonikaasun pitoisuus saavissa nousi yli 10.0 ppm:n, joka saattaa aiheuttaa pahimmassa tapauksessa jopa akuuttia keuhkopöhöä tai hengityshalvausta. Otsonigeneraattorin sammuttamisen jälkeen, saavin ilmatilan otsonikaasupitoisuus laski muutamien minuuttien aikana turvalliselle tasolle, HTP 15 min ja HTP 8 h raja-arvojen alapuolelle. Mittaustulosten perusteella otsonivettä ei ole kuitenkaan suositeltavaa tai turvallista käyttää tiloissa, joilla on pieni tilavuus ja heikko ilmanvaihto tai matala ilmanvaihtokerroin. Otsoni myös jää helposti loukkuun kuoppiin tai lattiatasolle, sillä se on ilmaa raskaampaa.

Tämän työn toisena tavoitteena oli määrittää valmiille tuotteelle turvalliset otsoniveden tuotantoparametrit HTP raja-arvoja noudattaen, sekä tutkia laitteen käyttäjän altistumista otsonikaasulle pesutilanteissa (mittaukset 5–8). Mittauksissa havaittiin, että 10 minuuttia kestäväillä pesuilla ja alle 1.0 ppm otsoniveden pitoisuuksilla ei aiheutunut terveydellisiä haittoja pesua suorittavalle henkilölle, otsonikaasu pitoisuuksien pysyessä sallituissa rajoissa. Kun otsoniveden pitoisuutta kasvatettiin korkeaksi (2.0 ppm), lähialueella otsonikaasun pitoisuus nousi hetkellisesti ylitse HTP 15 min kattoraja-arvon (0.2 ppm), käyden pitoisuudessa 0.24 ppm. HTP 15 min raja-arvoa vastaavaa pitoisuutta ei saa esiintyä työpaikalla, kuin kerran tunnin aikana tai yhteensä neljä kertaa kahdeksan tunnin työpäivän aikana. Näin ollen mittaustuloksien perusteella työntekijöiden turvallisuuden takaamiseksi, korkeapitoisen otsoniveden valmistaminen ei ole suositeltavaa, ainakaan pitkäaikaisesti eikä suurissa määrin.

Otsonikaasupitoisuuksien mittaustuloksiin ja kahdeksan tunnin keskiarvollisiin HTP 8 h pitoisuuksiin perustavan laskennan tuloksista havaittiin, että HTP 8 h raja-arvo ylittyy vain korkeilla otsoniveden pitoisuuksilla ja pitkällä käyttöajalla. Lisäksi merkittävin tekijä otsonikaasulle altistumisella 8 tunnin työpäivän aikana on käyttökohteessa mahdollisesti oleva pohjapitoisuus. Laskennan tuloksiin perustuen yleisesti laitteelle suunnitellulla käytöllä ei pitäisi olla vaaraa HTP 8 h raja-arvon ylittämisestä kahdeksan tunnin työpäivän aikana elintarviketehtaissa (otsoniveden pitoisuus alle 0.5 ppm ja pesun kestot pisimmillään 30 min). Laskennan tuloksien perusteella ei näin ollen aiheudu vaaraa tai akuutteja terveydellisiä haittoja laitteen käyttäjälle.

Otsonikaasulle altistumisesta aiheutuvat terveyshaitat ovat mittaustulosten ja laskennan perusteella mahdollisia ainoastaan käytettäessä erittäin korkeita otsoniveden pitoisuuksia, varsinkin pienessä tilassa sekä pienellä ilmanvaihtokertoimella. Vastaavasti myös HTP 15 min kattoraja-arvon ylittäminen on mahdollista korkeilla otsoniveden pitoisuuksilla. Kuitenkin laskennassa käytettiin keskiarvoja vain kymmenen minuuttia kestäväistä mittauksista, joten aihe tarvitsisi myös lisätutkimusta pidemmällä mittauksilla tarkempien keskiarvopitoisuuksien määrittämiseksi yli 15 minuuttia kestäviin pesuskenaarioihin.

Työssä esitettyjä otsonikaasun pitoisuusmittauksien tuloksia sekä niihin perustuvan laskennan tuloksia ei voida kuitenkaan yleistää. Työssä saadut tulokset ovat yksilöity Kaukoran tuotekehityslaboratorioon. Jokainen elintarviketehdas tai potentiaalinen laitteen käyttökohde eroavat toisistaan kooltaan, ilmanvaihdoltaan ja otsonin hapetusreaktioiltaan, sekä myös

muilta otsoniin vaikuttavilta tekijöiltään, kuten ilmankosteudeltaan tai lämpötilaltaan. Laitteen käytöstä syntyvä otsonikaasun määrä ja käyttäjien altistuminen otsonikaasulle tulisi tutkia aina tapauskohtaisesti käyttökohteessa. Varsinkin ilmanvaihdolla, tilavuudella ja otsonin hapetusreaktioilla ovat valtava merkitys vapautuvan otsonikaasun pitoisuuteen ja hajoamiseen. Mittausalueella ei onnistuttu nostamaan ilmanvaihtokerrointa elintarviketeollisuuden suositusten mukaiseksi, eikä työssä suihkutettu likaisia otsonin hapetusreaktioita aiheuttavia pintoja. Verraten elintarviketehtaiden olosuhteita tässä työssä luotuihin mittausolosuhteisiin nähden, on kuitenkin oletettavaa, että laitteen todellisissa käyttökohteissa otsonivedestä vapautuva otsonikaasu hajoaa herkemmin hapetusreaktioidensa kautta ja myös poistuu ilmanvaihdon mukana nopeammin tuotantotilasta, vähentäen käyttäjän sekä myös muiden työntekijöiden otsonialtistumista.

Myöskään otsoniveden hiilijalanjalan laskennan tuloksia ei voi yleistää, sillä tuotannossa syntyvät hiilidioksidipäästöt ovat sidonnaiset käyttökohteeseen ja sen sijaintiin. Todellisiin hiilidioksidipäästöihin vaikuttavat vahvasti prototyypin tai valmiin laitteen ulkopuoliset tekijät, kuten vesilaitos ja sähköyhtiö. Valtaosa päästöistä syntyy talousveden valmistamisesta ja siirtämisestä, joihin ei voi vaikuttaa käyttökohteessa. Vesilaitoksissa raakavettä puhdistetaan erilaisilla prosesseilla ja menetelmillä, joilla on erikokoiset hiilidioksidipäästöt. Myös erilaisilla sähköntuotantomenetelmillä syntyy eri määrä hiilidioksidipäästöjä. Veden siirtäminen pumppaamalla laitokselta käyttökohteeseen kuluttaa sähköä, jonka tuotantomenetelmään laitteen käyttäjä ei voi itse vaikuttaa. Elektrolyysin osalta käyttäjä voi kuitenkin itse valita paikalliselta sähköyhtiöltä uusiutuvalla energialla tuotetun sähkön, vähentäen elektrolyysissä syntyviä hiilidioksidipäästöjä.

Vaikka otsoniveden tuotannosta syntyvien hiilidioksidipäästöjen lukemat vaikuttavat tämän tutkimuksen valossa olevan muita hapettajia vihreämmät, otsoniveden litra- tai kilogrammakohdasta hiilijalanjalkeäkään ei voi suoraan verrata muihin hapettajiin eikä puhdistuskemikaaleihin, tai niiden hiilijalanjalkeisiin. Pesuissa käytettyjen kemikaalien ja happojen käyttömäärät ovat täysin riippuvaista tilanteesta, puhdistettavasta kohteesta ja puhdistuksen suorittavasta henkilöstä. Kuitenkin otsoniveden käytöllä voidaan vähentää tai korvata puhdistuskemikaalien käyttöä ja näin ollen vähentää hiilijalanjalkeä. Otsoniveden hiilijalanjalkei ja sen vertaaminen muihin puhdistuskemikaaleihin vaatii myös lisää tutkimusta.

## Lähteet

- (1) Liu, J.; Peng, X.; Wang, X.; Zhong, X.; Wang, J. Electrochemical Ozone Production: From Fundamental Mechanisms to Advanced Applications. *EES Catal.* 2025, 3 (2), 170–204. <https://doi.org/10.1039/D4EY00204K>.
- (2) Tzortzakis, N.; Chrysargyris, A. Postharvest Ozone Application for the Preservation of Fruits and Vegetables. *Food Reviews International* 2017, 33 (3), 270–315. <https://doi.org/10.1080/87559129.2016.1175015>.
- (3) Sarron, E.; Gadonna-Widehem, P.; Aussenac, T. Ozone Treatments for Preserving Fresh Vegetables Quality: A Critical Review. *Foods* 2021, 10 (3), 605. <https://doi.org/10.3390/foods10030605>.
- (4) Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A. *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and Its Applications*, 1st ed.; Wiley, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527628926>.
- (5) Crowe, K. M.; Bushway, A. A.; Bushway, R. J.; Davis-Dentici, K.; Hazen, R. A. A Comparison of Single Oxidants versus Advanced Oxidation Processes as Chlorine-Alternatives for Wild Blueberry Processing (*Vaccinium Angustifolium*). *International Journal of Food Microbiology* 2007, 116 (1), 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2006.12.027>.
- (6) Baggio, A.; Marino, M.; Innocente, N.; Celotto, M.; Maifreni, M. Antimicrobial Effect of Oxidative Technologies in Food Processing: An Overview. *Eur Food Res Technol* 2020, 246 (4), 669–692. <https://doi.org/10.1007/s00217-020-03447-6>.
- (7) Kaukora Oy. Kenttäselvitysraportti, Sisäinen asiakirja, 2025.
- (8) Li, H. Y.; Deng, C.; Zhao, L.; Gong, C. H.; Zhu, M. F.; Chen, J. W. Ozone Water Production Using a SPE Electrolyzer Equipped with Boron Doped Diamond Electrodes. *Water Supply* 2022, 22 (4), 3993–4005. <https://doi.org/10.2166/ws.2022.029>.
- (9) Ölmez, H.; Akbas, M. Y. Optimization of Ozone Treatment of Fresh-Cut Green Leaf Lettuce. *Journal of Food Engineering* 2009, 90 (4), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.026>.
- (10) Suomen uusiutuvat ry. *Tuulivoiman ilmastovaikutukset*. Suomen uusiutuvat ry. <https://suomenuusiutuvat.fi/tuulivoima/faktapaperit-tuulivoimasta/tuulivoiman-ilmastovaikutukset/> (haettu 2025-11-20).

- (11) United States Department of Agriculture. Technical Evaluation Report - Ozone - Crops, 2021.  
[https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/USDANOPTechnicalReport\\_Ozone.pdf](https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/USDANOPTechnicalReport_Ozone.pdf) (haettu 2025-09-19).
- (12) Terveyden ja hyvinvoinnin laitos. *Talousveden desinfiointin sivutuotteet*. THL.  
<https://thl.fi/aiheet/ymparistoterveys/vesi/talousvesi/talousveden-desinfiointin-sivutuotteet> (haettu 2025-09-25).
- (13) Ruokavirasto. *Veden ja jään valvonta elintarvikehuoneistoissa*. Ruokavirasto.  
<https://www.ruokavirasto.fi/elintarvikkeet/oppaat/vesiohje/veden-ja-jaan-valvonta-elintarvikehuoneistoissa/> (haettu 2025-10-30).
- (14) Bataklijev, T.; Georgiev, V.; Anachkov, M.; Rakovsky, S.; Rakovsky, S. Ozone Decomposition. *Interdisciplinary Toxicology* 2014, 7 (2), 47–59.  
<https://doi.org/10.2478/intox-2014-0008>.
- (15) United States Department of Agriculture. Technical Report - Ozone - Handling, 2025.  
[https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/2025-TR-Ozone-Handling-FINAL\\_508.pdf](https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/2025-TR-Ozone-Handling-FINAL_508.pdf) (haettu 2025-09-19).
- (16) Kaukora Oy. Ozonated Water Pilot Results, Sisäinen Asiakirja, 2024.
- (17) Varga, L.; Szigeti, J. Use of Ozone in the Dairy Industry: A Review. *Int J of Dairy Tech* 2016, 69 (2), 157–168. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12302>.
- (18) Fabrizio, K.; Sharma, R.; Demirci, A.; Cutter, C. Comparison of Electrolyzed Oxidizing Water with Various Antimicrobial Interventions to Reduce Salmonella Species on Poultry. *Poultry Science* 2002, 81 (10), 1598–1605.  
<https://doi.org/10.1093/ps/81.10.1598>.
- (19) Garcia, A.; Mount, J. R.; Davidson, P. M. Ozone and Chlorine Treatment of Minimally Processed Lettuce. *Journal of Food Science* 2003, 68 (9), 2747–2751.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb05799.x>.
- (20) Gelman, A.; Sachs, O.; Khanin, Y.; Drabkin, V.; Glatman, L. Effect of Ozone Pretreatment on Fish Storage Life at Low Temperatures. *Journal of Food Protection* 2005, 68 (4), 778–784. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-68.4.778>.
- (21) *Regulation (EC) No 853/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 Laying down Specific Hygiene Rules for Food of Animal Origin*; 2024.  
<http://data.europa.eu/eli/reg/2004/853/2024-11-09/eng> (haettu 2025-09-25).
- (22) *Regulation (EU) No 528/2012 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2012 Concerning the Making Available on the Market and Use of Biocidal*

- Products (Text with EEA Relevance) Text with EEA Relevance*; 2024.  
<http://data.europa.eu/eli/reg/2012/528/2024-06-11/eng> (haettu 2025-10-13).
- (23) Lehto, M.; Mäki, M. Hyvän käytännön ohje tuorekasviksia käsitteleville yrityksille.
- (24) *Implementing regulation - 2023/1078 - EN - EUR-Lex*. [https://eur-lex.europa.eu/eli/reg\\_impl/2023/1078/oj/eng](https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_impl/2023/1078/oj/eng) (haettu 2025-10-13).
- (25) European Chemicals Agency. *Guidance on the Biocidal Products Regulation: Version 6.0 August 2023. Volume II, Efficacy, Parts B+C. Assessment and Evaluation.*; Publications Office: LU, 2023.
- (26) *Biosidivalmisteiden hyväksyminen*. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). <https://tukes.fi/kemikaalit/biosidit/biosidivalmisteiden-hyvaksyminen> (haettu 2025-10-13).
- (27) Bocci, V. *OZONE A New Medical Drug*; Springer: Dordrecht, 2007.
- (28) Claus, H. Ozone Generation by Ultraviolet Lamps. *Photochem & Photobiology* 2021, 97 (3), 471–476. <https://doi.org/10.1111/php.13391>.
- (29) Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö. HTP-arvot 2025: Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. 2025.
- (30) *Sosiaali- ja Terveystieteiden ministeriön Asetus Haitallisiksi Tunnetuista Pitoisuuksista | 55/2025 | Lainsäädäntö | Finlex*. <https://www.finlex.fi/fi/lainsaadanto/2025/55> (haettu 2025-12-01).
- (31) Työterveyslaitos. *Kemiallisten altisteiden raja-arvot*. <https://www.ttl.fi/teemat/tyoturvallisuus/altistuminen-tyoympariston-haittatekijoille/kemiallisten-tekijoiden-hallinta-tyopaikalla/kemiallisten-altisteiden-raja-arvot> (haettu 2025-12-01).
- (32) Epelle, E. I.; Emmerson, A.; Nekrasova, M.; Macfarlane, A.; Cusack, M.; Burns, A.; Mackay, W.; Yaseen, M. Microbial Inactivation: Gaseous or Aqueous Ozonation? *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61 (27), 9600–9610. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01551>.
- (33) Leon, B. R.; Romary, D. J.; Landsberger, S. A.; Bradner, K. N.; Ramirez, M.; Lubitz, R. M. Risks of Ozonated Oil and Ozonated Water on Human Skin: A Systematic Review. *International Wound Journal* 2022, 19 (7), 1901–1910. <https://doi.org/10.1111/iwj.13760>.
- (34) Motiva. *CO<sub>2</sub>-päästökertoimet*. Motiva. [https://www.motiva.fi/ratkaisut/energian kaytto\\_suomessa/co2-paastokertoimet](https://www.motiva.fi/ratkaisut/energian kaytto_suomessa/co2-paastokertoimet) (haettu 2025-11-20).

- (35) Lehtoranta, S.; Laukka, V.; Mölsä, K.; Linjama, J.; Pesu, J.; Laitinen, J. Vesihuollon kasvihuonekaasupäästöt Suomessa ja päästövähennystoimien vaikuttavuuden arviointi. 2023.
- (36) Työministeriö. Perustelumuistio HTP-Arvoille, 1995. [tyosuojelu.fi/documents/154017715/168016628/Otsoni1995.pdf/555cb624-8e90-d0a1-6522-11bdb1af2fe6/Otsoni1995.pdf?t=1519739314390](https://tyosuojelu.fi/documents/154017715/168016628/Otsoni1995.pdf/555cb624-8e90-d0a1-6522-11bdb1af2fe6/Otsoni1995.pdf?t=1519739314390) (haettu 2025-10-22).
- (37) Fishman, J.; Crutzen, P. J. The Origin of Ozone in the Troposphere. *Nature* 1978, 274 (5674), 855–858. <https://doi.org/10.1038/274855a0>.
- (38) Korhonen, H.; Leppänen, H.; Mattila, H. T.; Pekkola, V. Otsonoinnin turvallinen käyttö. 2022.
- (39) Silverstein, T. P. Oxidation and Reduction: Too Many Definitions? *J. Chem. Educ.* 2011, 88 (3), 279–281. <https://doi.org/10.1021/ed100777q>.
- (40) Sharma, V. K.; Graham, N. J. D. Oxidation of Amino Acids, Peptides and Proteins by Ozone: A Review. *Ozone: Science & Engineering* 2010, 32 (2), 81–90. <https://doi.org/10.1080/01919510903510507>.
- (41) Fink, C. K.; Nakamura, K.; Ichimura, S.; Jenkins, S. J. Silicon Oxidation by Ozone. *J. Phys.: Condens. Matter* 2009, 21 (18), 183001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/18/183001>.
- (42) Työterveyslaitos. *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Vetyperoksidi*. <https://ova.ttl.fi/vetyperoksidi> (haettu 2025-11-20).
- (43) Työterveyslaitos. *Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Peretikkahappo*. <https://ova.ttl.fi/peretikkahappo> (haettu 2025-11-20).
- (44) Vesilaitosyhdistys. *Talousveden klooraus*. <https://www.vesilaitosyhdistys.fi/verkkokauppa/tuotteet/talousveden-klooraus-1/> (haettu 2025-10-08).
- (45) Cataldo, F. Ozone Degradation of Biological Macromolecules: Proteins, Hemoglobin, RNA, and DNA. *Ozone: Science & Engineering* 2006, 28 (5), 317–328. <https://doi.org/10.1080/01919510600900290>.
- (46) De Souza Botelho-Almeida, T.; Lourenço, F. R.; Kikuchi, I. S.; Awasthi, R.; Dua, K.; Andreoli Pinto, T. D. J. Evaluating the Potential, Applicability, and Effectiveness of Ozone Sterilization Process for Medical Devices. *J Pharm Innov* 2018, 13 (2), 87–94. <https://doi.org/10.1007/s12247-017-9308-7>.

- (47) Panebianco, F.; Rubiola, S.; Di Ciccio, P. A. The Use of Ozone as an Eco-Friendly Strategy against Microbial Biofilm in Dairy Manufacturing Plants: A Review. *Microorganisms* 2022, 10 (1), 162. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10010162>.
- (48) Rodríguez-Peña, M.; Barrios Pérez, J. A.; Llanos, J.; Saez, C.; Barrera-Díaz, C. E.; Rodrigo, M. A. Electrochemical Generation of Ozone Using a PEM Electrolyzer at Acidic pHs. *Separation and Purification Technology* 2021, 267, 118672. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118672>.
- (49) Roth, J. A.; Sullivan, D. E. Solubility of Ozone in Water. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1981, 20 (2), 137–140. <https://doi.org/10.1021/i100002a004>.
- (50) Biń, A. K. Ozone Solubility in Liquids. *Ozone: Science & Engineering* 2006, 28 (2), 67–75. <https://doi.org/10.1080/01919510600558635>.
- (51) Biń, A. K. Ozone Dissolution in Aqueous Systems Treatment of the Experimental Data. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2004, 28 (5), 395–405. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2003.03.001>.
- (52) Okada, F.; Nagashima, K.; Kobayashi, T. Production of 160 Mg/L Ozone Water Using Circulating Water Electrolysis System. *Electrochimica Acta* 2019, 294, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.055>.
- (53) Murdiya, F.; Hardiwika, E. The Characteristics of Five Ceramics and Two Granites as Solid Dielectrics for An Ozone Generator: The Characteristics of Five Ceramics and Two Granites as Solid Dielectrics for An Ozone Generator. *IJEPPSE* 2020, 3 (2), 53–56. <https://doi.org/10.31258/ijeppse.3.2.53-56>.
- (54) Chatenet, M.; Pollet, B. G.; Dekel, D. R.; Dionigi, F.; Deseure, J.; Millet, P.; Braatz, R. D.; Bazant, M. Z.; Eikerling, M.; Staffell, I.; Balcombe, P.; Shao-Horn, Y.; Schäfer, H. Water Electrolysis: From Textbook Knowledge to the Latest Scientific Strategies and Industrial Developments. *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51 (11), 4583–4762. <https://doi.org/10.1039/D0CS01079K>.
- (55) Xiang, C.; Papadantonakis, K. M.; Lewis, N. S. Principles and Implementations of Electrolysis Systems for Water Splitting. *Mater. Horiz.* 2016, 3 (3), 169–173. <https://doi.org/10.1039/C6MH00016A>.
- (56) Zhang, C.; Xu, Y.; Lu, P.; Zhang, X.; Xu, F.; Shi, J. Capillary Effect-Enabled Water Electrolysis for Enhanced Electrochemical Ozone Production by Using Bulk Porous Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139 (46), 16620–16629. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07705>.

- (57) Pang, D.; Tian, E.; Xie, R.; Yin, Z.; Chen, J.; Deng, J.; Mo, J. Advances and Challenges in Metal Oxide Semiconductor-Based Sensors for Indoor Ozone Detection. *Building and Environment* 2025, 285, 113596. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2025.113596>.
- (58) Ozone in Food Processing. In *Ozone in Food Processing*; O'Donnell, C., Tiwari, B. K., Cullen, P. J., Rice, R. G., Eds.; Wiley, 2012; pp 33–54. <https://doi.org/10.1002/9781118307472.fmatter>.
- (59) Palintest. *A guide for DPD testing in Pools and Spas*. Palintest. <https://www.palintest.com/hello-world/> (haettu 2025-10-30).
- (60) Qian, Y.-F.; Zhang, J.-J.; Liu, C.-C.; Erbjerg, P.; Yang, S.-P. Effects of Gaseous Ozone Treatment on the Quality and Microbial Community of Salmon (*Salmo Salar*) during Cold Storage. *Food Control* 2022, 142, 109217. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109217>.
- (61) Laurent, A.; Olsen, S. I.; Hauschild, M. Z. Limitations of Carbon Footprint as Indicator of Environmental Sustainability. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46 (7), 4100–4108. <https://doi.org/10.1021/es204163f>.
- (62) EPD International. *Nouryon Hydrogen Peroxide H2O2 EPD-IES-0011034:001 (S-P-11034)*. EPD International. <https://epd-environdec-app.azurewebsites.net/library/epd11034> (haettu 2025-11-20).
- (63) EPD International. *Nobian Sodium Hypochlorite ISCC PLUS certified EPD-IES-0022308:001*. EPD International. <https://epd-environdec-app.azurewebsites.net/home> (haettu 2025-11-21).
- (64) EPD International. *Nobian Chlorine ISCC PLUS certified EPD-IES-0012049:003 (S-P-12049)*. EPD International. <https://epd-environdec-app.azurewebsites.net/home> (haettu 2025-11-21).
- (65) *Regulation (EC) No 852/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on the Hygiene of Foodstuffs*; 2021. <http://data.europa.eu/eli/reg/2004/852/2021-03-24/eng> (haettu 2025-10-14).
- (66) *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetukset (EY) N:o 854/2004, annettu 29 päivänä huhtikuuta 2004, ihmisravinnoksi tarkoitettujen eläinperäisten tuotteiden virallisen valvonnan järjestämisestä koskevista erityissäännöistä*; 2004; Vol. 139. <http://data.europa.eu/eli/reg/2004/854/oj/fin> (haettu 2025-10-14).

- (67) *Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on Food Additives (Text with EEA Relevance)*; 2025.  
<http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1333/2025-07-31/eng> (haettu 2025-10-13).
- (68) *CAN/CGSB-32.310-2020 - Organic Production Systems - General Principles and Management Standards*; 2021.  
[https://publications.gc.ca/collections/collection\\_2020/ongc-cgsb/P29-32-310-2020-eng.pdf](https://publications.gc.ca/collections/collection_2020/ongc-cgsb/P29-32-310-2020-eng.pdf).
- (69) *CAN/CGSB-32.311-2020 - Organic Production Systems - Permitted Substances Lists*; 2021. [https://publications.gc.ca/collections/collection\\_2020/ongc-cgsb/P29-32-311-2020-eng.pdf](https://publications.gc.ca/collections/collection_2020/ongc-cgsb/P29-32-311-2020-eng.pdf).
- (70) Xylem Inc. *Ozone in the Pulp & Paper Industry*, 2012.  
<https://www.xylem.com/siteassets/industries--applications/resources/896853-ozone-pulp-and-paper-industry.pdf> (haettu 2025-09-19).
- (71) Gottschalk, C.; Schweckendiek, J. *Using Dissolved Ozone in Semiconductor Cleaning Applications*. 2004.
- (72) Seidler, V.; Linetskiy, I.; Hubálková, H.; Stanková, H.; Smucler, R.; Mazánek, J. *Ozone and Its Usage in General Medicine and Dentistry. A Review Article*. *Prague Med Rep* 2008, *109* (1), 5–13.
- (73) Serra, M. E. G.; Baeza-Noci, J.; Mendes Abdala, C. V.; Luvisotto, M. M.; Bertol, C. D.; Anzolin, A. P. *The Role of Ozone Treatment as Integrative Medicine. An Evidence and Gap Map*. *Front. Public Health* 2023, *10*, 1112296.  
<https://doi.org/10.3389/fpubh.2022.1112296>.
- (74) *Ozone therapy: Uses, benefits, and side effects*.  
<https://www.medicalnewstoday.com/articles/320759> (haettu 2025-09-17).
- (75) Trindade, M. A.; Kushida, M. M.; Villanueva, N. D. M.; Dos Santos Pereira, D. U.; Lins De Oliveira, C. E. *Comparison of Ozone and Chlorine in Low Concentrations as Sanitizing Agents of Chicken Carcasses in the Water Immersion Chiller*. *Journal of Food Protection* 2012, *75* (6), 1139–1143. <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-11-288>.
- (76) Muhlisin, M.; Utama, D. T.; Lee, J. H.; Choi, J. H.; Lee, S. K. *Effects of Gaseous Ozone Exposure on Bacterial Counts and Oxidative Properties in Chicken and Duck Breast Meat*. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources* 2016, *36* (3), 405–411. <https://doi.org/10.5851/kosfa.2016.36.3.405>.

- (77) Novak, J. S.; Yuan, J. T. C. Viability of *Clostridium Perfringens*, *Escherichia Coli*, and *Listeria Monocytogenes* Surviving Mild Heat or Aqueous Ozone Treatment on Beef Followed by Heat, Alkali, or Salt Stress. *Journal of Food Protection* 2003, 66 (3), 382–389. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-66.3.382>.
- (78) Benli, H.; Hafley, B. S.; Keeton, J. T.; Lucia, L. M.; Cabrera-Diaz, E.; Acuff, G. R. Biomechanical and Microbiological Changes in Natural Hog Casings Treated with Ozone. *Meat Science* 2008, 79 (1), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.08.013>.
- (79) Stiller, K. T.; Kolarevic, J.; Lazado, C. C.; Gerwins, J.; Good, C.; Summerfelt, S. T.; Mota, V. C.; Espmark, Å. M. O. The Effects of Ozone on Atlantic Salmon Post-Smolt in Brackish Water—Establishing Welfare Indicators and Thresholds. *IJMS* 2020, 21 (14), 5109. <https://doi.org/10.3390/ijms21145109>.
- (80) Lazado, C. C.; Stiller, K. T.; Reiten, B.-K. M.; Osório, J.; Kolarevic, J.; Johansen, L.-H. Consequences of Continuous Ozonation on the Health and Welfare of Atlantic Salmon Post-Smolts in a Brackish Water Recirculating Aquaculture System. *Aquatic Toxicology* 2021, 238, 105935. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105935>.
- (81) Davidson, J.; Summerfelt, S.; Espmark, Å. M. O.; Mota, V. C.; Marancik, D.; Earley, R. L.; Snead, A.; Good, C. Effects of Ozone on Post-Smolt Atlantic Salmon (*Salmo Salar*) Performance, Health, and Maturation in Freshwater Recirculation Aquaculture Systems. *Aquaculture* 2021, 533, 736208. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.736208>.
- (82) Crowe, K. M.; Skonberg, D.; Bushway, A.; Baxter, S. Application of Ozone Sprays as a Strategy to Improve the Microbial Safety and Quality of Salmon Fillets. *Food Control* 2012, 25 (2), 464–468. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.11.021>.
- (83) Okpala, C. O. R. Investigation of Quality Attributes of Ice-Stored Pacific White Shrimp (*Litopenaeus Vannamei*) as Affected by Sequential Minimal Ozone Treatment. *LWT - Food Science and Technology* 2014, 57 (2), 538–547. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.007>.
- (84) Restuccia, C.; Lombardo, S.; Pandino, G.; Licciardello, F.; Muratore, G.; Mauromicale, G. An Innovative Combined Water Ozonisation/O<sub>3</sub>-Atmosphere Storage for Preserving the Overall Quality of Two Globe Artichoke Cultivars. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2014, 21, 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.10.009>.

- (85) Hassenberg, K.; Fröhling, A.; Geyer, M.; Schlüter, O.; Herppich, W. B. Ozonated Wash Water for Inhibition of *Pectobacterium Carotovorum* on Carrots and the Effect on the Physiological Behaviour of Produce. *European Journal of Horticultural Science* 2008, 37–42. <https://doi.org/10.1079/ejhs.2008/539279>.
- (86) Tiwari, B. K.; Brennan, C. S.; Curran, T.; Gallagher, E.; Cullen, P. J.; O’ Donnell, C. P. Application of Ozone in Grain Processing. *Journal of Cereal Science* 2010, 51 (3), 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2010.01.007>.
- (87) Neme, K.; Mohammed, A. Mycotoxin Occurrence in Grains and the Role of Postharvest Management as a Mitigation Strategies. A Review. *Food Control* 2017, 78, 412–425. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.03.012>.
- (88) Sheelamary, M.; Muthukumar, M. Effectiveness of Ozone in Inactivating *Listeria Monocytogenes* from Milk Samples. 2011.
- (89) Greis, M.; Pahkala, E. Talousveden Mikrobiologinen Laatu Tapahtumissa Ja Ulkomyyntissä Helsingissä 2014. *Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 15/2014 2014*.
- (90) Guzel-Seydim, Z. B.; Greene, A. K.; Seydim, A. C. Use of Ozone in the Food Industry. *LWT - Food Science and Technology* 2004, 37 (4), 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2003.10.014>.
- (91) Jerrett, M.; Burnett, R. T.; Pope, C. A.; Ito, K.; Thurston, G.; Krewski, D.; Shi, Y.; Calle, E.; Thun, M. Long-Term Ozone Exposure and Mortality. *N Engl J Med* 2009, 360 (11), 1085–1095. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa0803894>.
- (92) *Työturvallisuuslaki | 738/2002 | Lainsäädäntö | Finlex*. [https://www.finlex.fi/fi/lainsaadanto/2002/738#chp\\_5\\_\\_crossHeading\\_3](https://www.finlex.fi/fi/lainsaadanto/2002/738#chp_5__crossHeading_3) (haettu 2025-12-01).
- (93) Työsuojelu. *Raja-arvot*. Työsuojelu. <https://tyosuojelu.fi/tyoolot/kemialliset-tekijat/raja-arvot> (haettu 2025-12-01).
- (94) Liljeström, M. *HTP-arvot: Kaikki mitä sinun tarvitsee tietää*. EcoOnline. <https://www.ecoonline.com/fi/blogi/htp-arvot/> (haettu 2025-12-05).
- (95) Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö. HTP-arvot 2025: Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet Liite 1. 2025.
- (96) ECHA. *Occupational exposure limits - ECHA*. <https://echa.europa.eu/oel> (haettu 2025-12-10).
- (97) *Council Directive 98/24/EC of 7 April 1998 on the Protection of the Health and Safety of Workers from the Risks Related to Chemical Agents at Work (Fourteenth Individual*

- Directive within the Meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC*; 2024.  
<http://data.europa.eu/eli/dir/1998/24/2024-04-08> (haettu 2025-12-10).
- (98) ECHA. *Understanding CAD and CMRD - ECHA*.  
<https://echa.europa.eu/understanding-cad-and-cmr> (haettu 2025-12-10).
- (99) *Commission Directive 2000/39/EC of 8 June 2000 Establishing a First List of Indicative Occupational Exposure Limit Values in Implementation of Council Directive 98/24/EC on the Protection of the Health and Safety of Workers from the Risks Related to Chemical Agents at Work (Text with EEA Relevance) Text with EEA Relevance*; 2021. <http://data.europa.eu/eli/dir/2000/39/2021-05-20> (haettu 2025-12-10).
- (100) *Commission Directive 2006/15/EC of 7 February 2006 Establishing a Second List of Indicative Occupational Exposure Limit Values in Implementation of Council Directive 98/24/EC and Amending Directives 91/322/EEC and 2000/39/EC (Text with EEA Relevance)*; 2006; Vol. 038. <http://data.europa.eu/eli/dir/2006/15/oj> (haettu 2025-12-10).
- (101) *Commission Directive 2009/161/EU of 17 December 2009 Establishing a Third List of Indicative Occupational Exposure Limit Values in Implementation of Council Directive 98/24/EC and Amending Commission Directive 2000/39/EC (Text with EEA Relevance)*; 2018. <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/161/2018-08-21> (haettu 2025-12-10).
- (102) *Commission Directive (EU) 2017/164 of 31 January 2017 Establishing a Fourth List of Indicative Occupational Exposure Limit Values Pursuant to Council Directive 98/24/EC, and Amending Commission Directives 91/322/EEC, 2000/39/EC and 2009/161/EU (Text with EEA Relevance.)*; 2017; Vol. 027.  
<http://data.europa.eu/eli/dir/2017/164/oj> (haettu 2025-12-10).
- (103) Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *Ozone*. IFA.  
<https://limitvalue.ifa.dguv.de/limitvalues/46440> (haettu 2025-12-11).
- (104) *Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe*; 2008; Vol. 152.  
<http://data.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj> (haettu 2025-12-10).
- (105) US EPA, O. *Ozone National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)*; 2020.  
<https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/ozone-national-ambient-air-quality-standards-naaqs> (haettu 2025-12-11).

- (106) OSHA. *Chemical Hazards and Toxic Substances - Overview | Occupational Safety and Health Administration*. [https://www.osha.gov/chemical-hazards?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.osha.gov/chemical-hazards?utm_source=chatgpt.com) (haettu 2025-12-11).
- (107) ACGIH. *TLV Chemical Substances Introduction*. ACGIH. <https://www.acgih.org/science/tlv-bei-guidelines/tlv-chemical-substances-introduction/> (haettu 2025-12-11).
- (108) OSHA. *OZONE | Occupational Safety and Health Administration*. [https://www.osha.gov/chemicaldata/9?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.osha.gov/chemicaldata/9?utm_source=chatgpt.com) (haettu 2025-12-11).
- (109) Health and Safety Executive. *Ozone - HSE*. <https://www.hse.gov.uk/pubns/eh38.htm> (haettu 2025-12-13).
- (110) ACGIH. *OZONE*. <http://www.acgih.org/ozone/> (haettu 2025-12-11).
- (111) Inergy Group. *Why Food Factory Ventilation Is Critical for Hygiene, Safety and Productivity*. inergygroup.co.uk. <https://www.inergygroup.co.uk/blogs/food-factory-ventilation/> (haettu 2026-01-27).



## Liite 2. Mittauspöytäkirja: Mittaus 1

**JÄSPJI**  
VALVOJAKIRJA

Asiakirjanpöytä  
PDM # D

**KAUKORA OY**

**Mittauspöytäkirja 28.1.2026 – Otsonikaasun pitoisuus**

Generaattorin käyttötunnit: 96

Mittaus: 1


Virtaama (l/min): 30

PVM	Alka	Otsoniaveden pitoisuus (ppm)	Paine - prototyyppi (bar)	Veden It (°C)	TDS ppm	Otsonikaasun pitoisuus (ppm) PPD	Huomiot
28.1.2026	9:28	0,10	2,02	8,3	639	300	EUVIROMENTTI 5,9 Ø 42m
28.1.2026	9:45	0,20	2,00	8,4	659	309	DRÄGER 1 0,05 ppm, 2 0,02 ppm
28.1.2026	9:50	0,30	2,01	8,5	643	313	DRÄGER 1 0,06 ppm, 2 0,03 ppm
28.1.2026	1:50	0,40	2,02	8,6	676	318	-11- 1 0,22 ppm, 2 0,02 ppm
28.1.2026	10:02	0,50	2,00	8,6	642	314	-11- 1 0,20 ppm, 2 0,00 ppm
28.1.2026	10:07	0,60	2,02	8,6	649	309	-11- 1 0,42, 2 0,02
28.1.2026	10:13	0,70	2,02	8,5	651	314	-11- 1 0,36, 2 0,02
28.1.2026		0,80					-11- 1 0,75, 2 0,00
28.1.2026		0,90					-11- 1, 2
28.1.2026		1,00					-11- 1, 2

Muuta: LURISTUS EUNNEN GENERAATTORIA → NÄHKÄRI SAMUTETTU 12:00  
 16:13 → EUVIROMENTTI SA: 140 10:13 147 PPD 146 10:15 1324 PPD  
 140 10:17 909,9 PPD, 140 10:19 146,1 PPD, 140 10:21 109,2 PPD  
 10:27 31,48 PPD  
 DRÄGER 2 N, 3m PÄÄSSÄ

27.1.2026 Luonut Kaukora Oy (11)

Liite 3. Mittauspöytäkirja: Mittaus 2



Asiakirjanpöytäkirja  
PDM # D

### Mittauspöytäkirja 28.1.2026 - Otsonikaasun pitoisuus

Generaattorin käyttötunti: 97

Mittaus: 2 KURISTUS GENERAATTORIN JÄLKEILLÄ

Virtaama (l/min): 30

PVM	Aika	Otsoniveden pitoisuus (ppm)	Paine - prototyyppi (bar)	Veden It (°C)	TDS	Otsonikaasun pitoisuus (ppm)	Huomiot
28.1.2026	10:40	0,10	3,90			214	OK - 1
28.1.2026	10:49	0,20	3,96			<del>214</del> 539	1
28.1.2026	10:55	0,30	3,91			982	1
28.1.2026	11:03	0,40	3,95			1119	1
28.1.2026	11:12	0,50	3,92			7526	1
28.1.2026	11:17	0,60	3,95			16414	1
28.1.2026	11:25	0,70	4,00			2204	1
28.1.2026		0,80				140	1
28.1.2026		0,90				1400	1
28.1.2026	11:40	1,00	GEN OFF			58 PNB	1

PÄÄTYS 0,24  
0,41  
0,58  
0,62  
0,50  
0,57  
0,69

Muuta: PAUHOTTAMINEN SA1 YMPÄRISTÖ → TDS 6015 JA PAUHOTTAMINEN LUUKU  
 OAKKER 2 → SIIRTO 1,5M PÄÄHÄN LKO 11:25 → 0,00PPM: STA 0,030PM  
 → LATTIATA SOULE SAAMIN 1 VIEREEN JA PITOISUUS NOUSI 0,2PPM LKO 11:28  
 HAVAINTO: LIILIE VAIKUTAN PAKOLAN AUTUALEIHIN SAAMIN 1 PÄÄLLÄ OLEVIIN PITOISUUSIIN  
 → OTSONILINSA VAIKUTTAMIN SAAMIN SÄÄLÄ OLEVASSA ILMASSA → OTSOU LOMASSA PÄÄLLÄ  
 SAAMIN OTSONIVEDEN YHÄ PUOLELLE → DI:45CM HI:15CM → 23L ILMATILMAN VEDEN PÄÄLLÄ

Kaukora Oy

27.1.2026 Luonut Kaukora Oy (11)

## Liite 4. Mittauspöytäkirja: Mittaus 3

MITTAUS 3  
0,5 PPM OTSONIVESI, 30L/min, ALOITUS 12:43

- OTSONIKAASUN PITOISUUS SAARIN SA1  
- ENVIRONMENT S.A  
- 28.1.2026

AIKA	OTSONIKAASU (PPM)	
1. 12:42	1. 22	
2. 12:43	2. 163	- 23 <del>6</del> ALUE
3. 12:44	3. 372	ILONSEMRAATIO
4. 12:45	4. 216	SA1
5. 12:46	5. 266	- MITTARI YLÄPUOLELLA
6. 12:47	6. 206	SAARIN VEDENPINTÄ
7. 12:48	7. 430	
8. 12:49	8. 750	
9. 12:50	9. 236	- VEDEN SYÖTTÖ SAARIN
10. 12:51	11. 677	POHJALTA
11. 12:52	11. 975	
12. 12:53	12. 619	
13. 12:54	13. 582	
14. 12:55	14. 890	- 12:54 NÄLILÄRI OFF
15. 12:56	15. 1217	
16. 12:57	16. 720	
17. 12:58	17. 608	
18. 12:59	18. 366	
19. 13:00	19. 332	
20. 13:01	20. 260	
21. 13:02	21. 130	
22. 13:03	22. 128	
23. 13:04	23. 67	
24. 13:05	24. 60	
25. 13:06	25. 42	

## Liite 5. Mittauspöytäkirja: Mittaus 4A

MITTAUS 4A 23.7.2020  
 - 0,5 PPM VESI, 30 L/min, ALOITUS 13:10  
 - VEDEN SYÖTIÖ YLHÄÄLTÄ SRAVIIN 1 → VESI HAJOAA ERI TAVALLA

AIKA	PITOISUUS (PPM)
13:09	<del>26</del> 26
13:10	71
13:11	5540 / DRÄGER 1: 0,05 PPM
13:12	10 000 + (YLÄRAJA) / DRÄGER 1: 0,1 PPM
13:13	10 000 + -  - : 0,1 PPM
13:14	10 000 + -  - : 0,1 PPM
13:15	10 000 + -  - : 0,4 PPM
13:16	10 000 + -  - : <del>0,4</del> 0,4
13:17	10 000 + -  - : 0,28 PPM
13:18	NÄKYZÄRI OFF <del>13:17</del> DRÄGER 1: 0,05 PPM 10 000 + -  - : 0,05 PPM
13:19	10 000 + -  - : 0,07
13:20	37 63
13:21	1139 -  - : 0,04
13:22	294 -  - : 0,05
13:23	67 -  - : 0,04
13:24	50 -  - : 0,04
13:25	10 -  - : 0,04

## Liite 6. Mittauspöytäkirja: Mittaus 4B

Mittaus 4B		VEESI	VLHÄÄLÄÄ	0,5 ppm	30L/mik
00:00	36	ENVIRONMENT	S.A	ANTURI	5A1
00:56	400	ILMATILAUSA			
00:40	2552				
00:40	5012				
00:57	5126				
01:07	7325	ENVIRONMENT : 1MIN	AJALTA		
01:19	7864	DISONIKASSON	12ESIKIPITGISUUS		
01:22	9944	HAALUN	VAPAUTUMINEN		
01:37	9831	—EI	ILMAN VAIHTOA		
01:45	10067				
01:55	73266				

## Liite 7. Mittauspöytäkirja: Mittaus 5

MITTAUS 5 28.7.2026		- SIMULOINTI : TODELLINEN TILANNE, <del>100</del> L/min, 0,5 PPM	
140	13:55		
13:55	23 PPB	- ENVIRONMENT	S.A 1,5m
13:56	23 PPB	KORKEUDELLA	MAASTA
13:57	24 PPB	PESUALUSTAN	VIERESSÄ
13:58	25 PPB	- DRÄGERIT: 1x S.AEN	
13:59	25 PPB	VIERESSÄ, TOINEN	
14:00	26 PPB	SUIHIZOTTAJALLA	→ PESIJÄ
		ALTIISTUMINEN	
14:00	→ LETIKUN PÄÄN	PURISTUS	→ KOUEMPI
	VEDEEN PAINE		
14:01	26 PPB	- PESIJÄ	M. 1m PÄÄSSÄ
14:02	25 PPB	PESUALUSTASTA	
14:03	25 PPB	- DRÄGERIT: PESIJÄ:	
14:04	25 PPB	0,03 PPM ENNEN OTSONIA,	
14:05	24 PPB	TOINEN: 0,00 PPM ENNEN	OTSONIA
14:06	→ NÄHKÄÄRÄ	PÄÄLLE	→ EI PURISTUSTA
14:07	24 PPB	LETIKUSSA	
14:08	24 PPB	→ LETIKUN PURISTUS JA	
14:09	24 PPB	16KUN KOUUDEN MUUTOS:	
14:10	25 PPB	14:17	63 PPB
14:11	33 PPB	14:18	59 PPB
14:12	53 PPB	14:19	55 PPB
14:13	66 PPB		
14:14	55 PPB		
14:15	57 PPB		
14:16	70 PPB		

## Liite 8. Mittauspöytäkirja: Mittaus 6

MITTAUS G 28.1.2026

- SIMULOINTI TODELLINEN TILANNE: 30 L/min, 0,9 PPM

- ALKO 14:20 LÄYNTIIN, JATKETTIIN HETI MITTAUKSEN  
E JÄLKEEN

14:20	57 PPB
14:21	70 PPB
14:22	74 PPB
14:23	74 PPB
14:24	69 PPB
14:25	97 PPB
14:26	87 PPB
14:27	75 PPB
14:26	102 PPB
14:28	99 PPB
OK	

## Liite 9. Mittauspöytäkirja: Mittaus 7

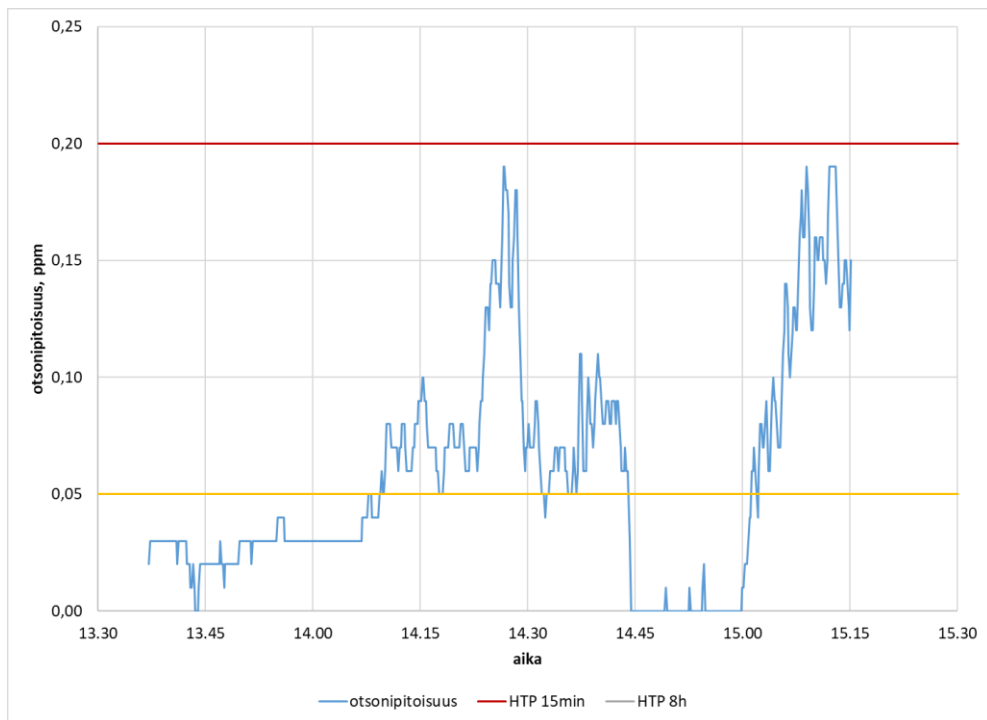
MITTAUS 7 28.1.2026  
SIMULOINTI: 40 l/min, 0.5 ppm VESI

-ALOITUS 14:33

14:32	93 PPB
14:33	81 PPB ALICU
14:34	66 PPB
14:35	60 PPB
14:36	56 PPB
14:37	49 PPB
14:38	62 PPB
14:39	61 PPB
14:40	70 PPB
14:41	59 PPB
14:42	58 PPB
14:43	63 PPB

## Liite 10. Mittauspöytäkirja: Mittaus 8

MITTAUS 8 28.1.2026		
SIMULOINTI : 10 L/min , 2.0 PPM		
-ALOITUS: 14:15:00		
14:58	34 PPB	
14:59	30 PPB	
15:00	24 PPB	
15:01	24 PPB	-VIRTAUS TAI MITEN TUKEE ULOS LETKUSTA MERITYS PIENI TAI JOPA MITÄTÖN -SUURAN VAIKOTUS OTSONIVEDEN PITOISUUDELLA JA ILMANVAIHTO- LLA
15:02	26 PPB	
15:03	33 PPB	
15:04	91 PPB	
15:05	72 PPB	
15:06	86 PPB	
15:07	106.9 PPB	
15:08	202 PPB	
15:09	263 PPB	
15:10	225 PPB	
15:11	161 PPB	15:16 209 PPB
15:12	169 PPB	15:20 132 PPB
15:13	179 PPB	15:21 95 PPB
15:14	191 PPB	15:22 90 PPB
15:15	139 PPB	15:23 86
		15:24 74
		15:25 74
		15:26 75
		15:29 82

**Liite 11. Dräger 1:n mittausdata mittauksiin 5–8****Liite 12. Dräger 2:n mittausdata mittauksiin 5–8**