



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ANNIINA TOSSAVAINEN

BIOSIDIT KESTOMUOVEISSA

Kandidaatintyö

Tarkastaja: Mikko Kanerva

TIIVISTELMÄ

Anniina Tossavainen: Biosidit kestopuoveissa

Tampereen teknillinen yliopisto

Kandidaatintyö, 15 sivua

Syyskuu 2017

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

Pääaine: Materiaalitekniikka

Tarkastaja: Mikko Kanerva

Avainsanat: biosidi, kestopuovi

Biosidejä käytetään puoveissa ehkäisemään mikrobikasvua, sekä siitä seuraavaa mahdollista materiaalin värjäytymistä, pistekorroosiota ja hajuhaittoja. Kestopuoveissa käytettävät lisä- ja täyteaineet altistavat ne erityisen alttiiksi mikro-organismeille. Mikro-organismit voidaan jakaa bakteeriin, sieniin ja leviin.

Biosidit voidaan jakaa kahteen pääryhmään riippuen niiden molekyyli- rakenteesta; orgaanisiin ja epäorgaanisiin biosideihin. Orgaaniset biosidit perustuvat pieniin molekyyliin, jotka sisältävät organometallisen ionin. Niiden antibakteerinen vaikutus esiintyy pääasiassa polymeerin pinnalla. Yleisimmin käytetty organometallinen biosidiryhmä on arseenipohjainen, ja niistä tunnetuin OBPA. Epäorgaaniset biosidit perustuvat metalli-ioneihin, jotka ovat stabiloitu ollakseen epäreaktiivisia toisen vaikuttavan tekijän kanssa (esimerkiksi kosteuden). Hopea-ionit ovat yleisesti käytettyjä antibakteerisissa sovelluksissa.

Biosidejä käyttäviä teollisuudenaloja ovat muun muassa desinfiointi-, varastointi- ja torjunta-aineita valmistavat teollisuudenalat. Biosidejä prosessoidaan puovin kanssa eri tavoin riippuen käytettävästä biosidistä, käyttökohteesta sekä halutusta biosidisestä vaikutuksesta. Biosidien käyttöönnottoa kontrolloidaan lainsäädännön avulla, sillä ne voivat olla myrkyllisiä ympäristölle. Biosidien käyttöönottamisen arviointiin käytetään karakterisointitasoja, jotka sisältävät määrityskysymyksiä biosidien ominaisuuksista ja vaikutuksista. Biosidien testaamiseen on olemassa menetelmiä, ja ne perustuvat ASTM G 22- ja ISO 846- standardeihin.

ABSTRACT

Anniina Tossavainen: Biocides in thermoplastics

Tampere University of Technology

Bachelor's thesis, 15 pages

September 2017

Bachelor's thesis in Materials Technology

Examiner: Assistant Professor Mikko Kanerva

Keywords: biocide, thermoplastic

Biocides are used in plastics to prevent degradation by micro-organisms and subsequent material discoloration, point corrosion and odor disadvantages. Additives and fillers used in thermoplastics especially expose them to micro-organisms. Micro-organisms can be divided into bacteria, fungi and spores.

Biocides can be divided into two main groups depending on their molecular structure; organic and inorganic biocides. Organic biocides are based on small molecules containing an organometallic ion. Their antimicrobial effect occurs mainly on the surface of the base polymer. The most commonly used organometallic biocide group is arsenic based and the most used is OBPA. Inorganic biocides are based on metal ions, which have been stabilized to be unreactive with other active agents (e.g. moisture). Silver ions are commonly used in antibacterial applications, for example.

Biocides are applied over several industrial fields, e.g. those related to disinfection, storage and pesticide products. Biocides are processed in different ways into plastics depending on the biocide used, the application and the desired biocidal effect. The use of biocides is controlled by legislation because they can be toxic to the environment. Evaluation of biocide applications is typically carried out using classifications based on the properties and effects of biocides. There are methods for testing biocides, such as ones based on ASTM G 22 and ISO 846 standards.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatin työ on kirjoitettu kevään ja kesän 2017 aikana Tampereen teknilliselle yliopistolle. Haluan kiittää Ville Mylläriä kiinnostavasta aiheesta ja Mikko Kanervaa, joka ryhtyi ohjaajakseni Myllärin poistuttua yliopiston palveluksesta. Lisäksi haluan kiittää perhettäni ja läheisiäni tuesta, jota sain kirjoitusprosessin aikana.

Tampereella, 6.9.2017

Anniina Tossavainen

SISÄLLYSLUETTELO

§

1.	JOHDANTO	1
2.	BIOSIDIT.....	2
2.1	Tarve biosidien käytölle	2
2.1.1	Bakteerit	2
2.1.2	Sienet.....	2
2.1.3	Levät.....	3
2.2	Orgaaniset biosidit.....	3
2.2.1	OBPA	3
2.2.2	OIT	4
2.2.3	Triklosaani	4
2.2.4	Pihkaperäiset biosidit	4
2.3	Epäorgaaniset biosidit	5
2.3.1	Hopea	5
2.3.2	Sinkkipyritioni	5
2.3.3	Titaanidioksidi nanopartikkelit	6
2.4	Toimintamekanismit.....	6
3.	SOVELLUKSET	8
3.1	Prosessointi.....	8
3.2	Ympäristövaikutukset.....	9
3.3	Testausmenetelmät	9
3.3.1	NSA-menetelmä.....	10
3.4	Lainsäädäntö.....	11
4.	YHTEENVETO	12
	LÄHTEET.....	14

TERMIT

Aktiivinen komponentti	biosidin osa, joka tuhoaa/ehkäisee mikrobien toimintaa
Orgaaninen yhdiste	sisältää hiili-hiilidoksia
Epäorgaaninen	ei sisällä elollisen luonnon ainetta, kuten hiiltä
Mikrobi	mikroskooppisen pieni eliö, kuten bakteerit
Antimikrobi	agentti, joka tappaa mikro-organismeja tai pysäyttää niiden kasvun
PVC	Polyvinyylikloridi, laajalti käytetty kestopuovi
Fungistaattinen aine	estää homesienenkasvun tappamatta sitä
Metabolia	aineenvaihdunta
Entsyymi	biologinen katalyytti, joka nopeuttaa kemiallisia reaktioita
Patogeeninen organismi	sairautta aiheuttava eliö
Diffuusionopeus	molekyylit siirtyvät väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan tasoittaen konsentraatioeron
Kvaternaariset ammoniumsuolat	orgaanisia ioniyhdisteitä, joissa positiivinen ioni on kvaternaarinen ammoniumioni

Grampositiivinen bakteeri	gramvärjäyksen avulla gramnegatiivisesta bakteerista erottuva bakteeri
Gramnegatiivinen bakteeri	gramvärjäyksessä punaiseksi värjäytyvä bakteeri
Plastisoija	lisäaineita, jotka lisäävät materiaalin plastisuutta tai viskositeettia
Inertti	reagoimaton
Denaturoituminen	nukleiinihapon tai proteiinin rakenteen tuhoutumista, josta seuraa biologisen toimintakyvyn menettäminen
Entsyymi-inhibiittori	estää entsyymien toiminnan sitoutumalla niihin
Entsyymisubstraatti	molekyylä, johon entsyymin toiminta kohdistuu
Entsyymin aktiivinen kohta	kohta, joka määrää entsyymin spesifisyyden
Inaktivointi	tehdä tehottomaksi tai vaikutuksettomaksi
Kelatoiva vaikutus	kelaation tehtävänä on viedä metallikationi reaktioon tai poistaa se
Agar	polysakkaridiseos, jota käytetään mikrobien kasvu- alustana

1. JOHDANTO

Biosidit ovat kestumuoveihin lisättäviä yhdisteitä, jotka antavat materiaalille suojan mikrobeja vastaan joko tekemällä niistä haitattomia tai estämällä niiden vaikutusta. Kestomuoveissa käytettävät lisä- ja täyteaineet tekevät muovista alttiin mikrobikasvustoille, mikä lyhentää muovien käyttöikää. Biosidien avulla muovin elinikä kasvaa ja ne estävät mahdollisia hajuhaittoja, värjäytymiä ja pistekorroosiota.

Mikro-organismeja on kolme pääryhmää: bakteerit, sienet ja levät. Työssä esitetään niiden vaikutuksia muoveihin, jonka jälkeen käsitellään biosidien jakoa orgaanisiin ja epäorgaanisiin riippuen niiden molekyyilirakenteesta. Orgaanisissa biosideissa esitellään eniten käytettyjä yhdisteitä, joista yleisin on OBPA. Joukossa on myös triklosaani, joka on ollut aikaisempina vuosikymmeninä paljon käytetty teollisuudessa, mutta jonka käyttöä on joudut rajaamaan lainsäädännön avulla johtuen sen haitallisuudesta ihmisille ja ympäristölle. Epäorgaaniset biosidit perustuvat metalli-ioniin ja niistä käytetyin on hopea. Toisen luvun lopussa on kuvaus biosidien toimintamekanismeista.

Biosidejä voidaan hyödyntää monissa eri käyttötarkoituksissa ja ne voidaan jakaa neljään valmisteryhmään: desinfiointi- ja säilytysaineisiin, tuholaistorjuntaan sekä muihin biosidivalmisteisiin [3]. Biosidien prosessointitavat riippuvat siitä, mitä biosidiä käytetään, mihin käytetään ja millainen biosidinen vaikutus halutaan. Prosessointiluvussa esimerkkinä on biosidin kontrolloitu vapautuminen piidioksimikropartikkeleista puumaalissa.

Biosideille on tiukat lainsäädännölliset määräykset, sillä pahimmillaan ne voivat vaikuttaa vesiympäristön ensisijaisiin tuottajiin, kuten leviin ja kasveihin. Biosidejä testataan laboratorioympäristössä erilaisilla testimenetelmillä. Tässä työssä esitellään NSA-menetelmä, jossa testataan fungistaatin sopivuutta suojaamaan kalvoa.

Tämän työn tarkoituksena on esittää tiivis tietopaketti biosideistä kestumuoveissa. Aluksi esitetään mitä biosidit ovat ja mihin niitä tarvitaan. Tämän jälkeen luodaan katsaus orgaanisiin ja epäorgaanisiin biosideihin esitellen niistä yleisimmät. Kolmannessa luvussa käsitellään käyttökohteita ja prosessointia, sekä esitetään testausmenetelmiä ja biosidejä koskevaa lainsäädäntöä.

2. BIOSIDIT

Biosidit ovat materiaaleihin lisättäviä kemiallisia lisäaineita, pieneliöitä tai valmisteita, joita käytetään kestopuoveissa vähentämään mikrobipopulaatioita, tekemään haitallisista eliöistä haitattomia tai estämään niiden vaikutusta sekä materiaalin sisäpuolella että sen pinnalla. [1] Biosidit ehkäisevät riskiä materiaalin saastumiseen ja vähentävät infektioiden määrää. Biosidin aktiivinen komponentti voi olla orgaaninen tai epäorgaaninen yhdiste [1]. Niitä jaotellaan myös käyttötarkoituksen mukaan 22 eri valmisteryhmään [2].

2.1 Tarve biosidien käytölle

Muoveihin laitettavat lisäaineet, kuten pehmittimet, tärkkelyksissä käytettävät täyteaineet, voiteluaineet, sakeuttamisaineet ja öljyt altistavat mikrobien kasvulle. Erityisesti PVC-sovellukset ovat alttiita mikro-organismeille. Pehmennetystä PVC-kalvosta voi hyökätä mikro-organismeja, erityisesti sieniä, jotka käyttävät pehmittimen ohella muita ainesosia hiililähteinään, mikä aiheuttaa väri- ja hajumuutoksia, tarttuvuutta ja mahdollista haurastumista tietyn ajan kuluessa. Mikrobien hyökkäys on estettävissä liittämällä fungistaattinen aine käsittelyn aikana. Biosidien vaikutus perustuu mikro-organismien metabolian häiritsemiseen estämällä yhden tai useamman entsyymijärjestelmän toiminnan. Vaikutuksen tehostamiseksi täytyy lisäaineen siirtyä pinnalle, jotta prosessiin vaikuttavat sekä sen kemia että yhteensopivuus. PVC-kalvon sisäisellä rakenteella sekä käsittelyolosuhteilla on merkitystä. [11, s. 219]

2.1.1 Bakteerit

Mikro-organismit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään: bakteereihin, sieniin ja leviin. Bakteerit voivat esimerkiksi elintarvikesäilytyksessä aiheuttaa muoveille pinnan värjäytymistä, pistekorroosiota ja hajuhaittoja. Muovi voi myös tarjota kasvualustan ja lisääntymis- ja leviämismahdollisuuden patogeenisille organismeille. [7, s. 5–6]

2.1.2 Sienet

Sieniryhmään kuuluvat homeet voivat hajottaa muoveja ja kasvaa niissä vähentäen rakenteen lujuutta, sähkön johtavuutta tai muita fysikaalisia ominaisuuksia. Ne saattavat myös aiheuttaa epäesteettistä kasvua muovin pinnalle ja mahdollistaa haitallista sienimyrkkyä tuottavan sienibakteerin kasvun. Sieniin kuuluvat hiivat aiheuttavat myös hajuhaittoja. [7, s. 5–6]

2.1.3 Levät

Levät aiheuttavat muoville epäesteettisiä värjäytyksiä, mutta ne eivät itsessään aiheuta vahinkoa muoville, koska ne eivät käytä muovia ravinnonlähteeksi, toisin kuin bakteerit ja sienet. Levien läsnäolo kuitenkin kerää kosteutta ja edesauttaa sienien kasvua materiaalissa. [7, s. 5–6]

2.2 Orgaaniset biosidit

Orgaaniset biosidit perustuvat pieniin molekyyliin, jotka sisältävät organometallisen ionin, joiden antimikrobinen vaikutus esiintyy polymeerin pinnalla. Ne eivät ole yhteensopivia polymeerimatriisin kanssa, ja sen vuoksi ne diffundoituvat materiaalin pinnalle, jossa ne vuorovaikuttavat esiintyvien mikro-organismien kanssa. Tasapaino saavutetaan lisäaineen ja polymeerin rakenteen välillä materiaalin pinnalla. [1] Markkinoilla on laaja valikoima kemikaaleja, joilla on antibioottisia ominaisuuksia, kuten kvaternaarisia ammoniumsuoloja. Vain harvat kemikaalit ovat sopivia käytettäväksi muoveissa, mikä vaatii alhaisia kustannuksia, yhteensopivuutta, lämpöstabiilia käsittelyä, ympäristön stabiiliisuutta sekä turvallista ja helppoa käsittelyä. [11, s. 219] Yleisimmin käytetty organometallinen antimikrobien ryhmä on arseenipohjainen, kuten oxybisphenox arsiini (OBPA) [4].

2.2.1 OBPA

OBPA (10,10'- Oxybisphenox arsiini) on eniten käytetty antimikrobi polymeerien suojaamisessa, koska se suojaa materiaalia erilaisilta bakteerisieniltä sekä grampositiivisilta ja gramnegatiivisilta bakteereilta. Lisäksi se on edullinen ja kestävä antimikrobi jopa muovin prosessointilämpötiloissa. OBPA:ta käytetään esimerkiksi uima-altaiden vuorauksessa, muovimatoissa sekä kuormapressuissa pääasiassa suojaamaan muovia sienimikrobeilta, jotka aiheuttavat tahroja ja kuluttavat PVC:n pehmitintä. OBPA sisältää raskasmetallia, arsenia, jota pidetään potentiaalisena ongelmana siitä huolimatta, että OBPA on läpäissyt nykyisten vaatimusten mukaiset myrkyllisyystestit. Luultavasti OBPA:n käyttöä tullaan jatkamaan sen kustannustehokkuuden vuoksi. [5] Tarve ei-arseenipohjaisille antimikrobeille (kuten esimerkiksi ei-metallisille klooratuille difenyylieteereille ja muille vastaaville biosideille) on kasvanut [6].

OBPA:ta on tyypillisesti saatavilla 2 %:n tai 5 %:n pehmittimenä tai PVC-pelletteinä. Sen osuus vaihtelee 0,6–5 % käytettävän formulaation massasta. OBPA:n maailmanlaajuinen markkinaosuus on nykyään noin puolet tarjolla olevista muovin biostabilisaattoreista, mutta sen osuus on pienenemään päin sen ympäristö- ja terveysvaikutusten vuoksi. Esimerkiksi huolenaiheena on pidetty arseenin mahdollinen huuhtoutuminen kaatopaikalle hävitetyistä muovikappaleista ja on arveltu, että myrkyllistä trimetyyliarsenaattia voi va-

pautua, kun maaperässä oleva *Scopulariopsis brevicaulis* -patogeeni hajottaa sienikasvustoa. Arseenin määrä on kuitenkin melko alhainen, ja pieni määrä riittää saavuttamaan riittävän suojan sieniä ja bakteereita vastaan (10 mg/l). [7, s. 19–20]

2.2.2 OIT

OIT (isotiatsolinoni) on kemiallinen yhdiste, jolla on useita johdannaisia. Sitä on käytetty laajasti yli 25 vuoden ajan monissa biosidisovelluksissa muoviteollisuudessa. Sitä on saatavilla pitoisuuksissa 5 %–45 % plastisoijina, kantoaineina ja PVC-pelletteinä. Sillä on suhteellisen korkea vesiliukoisuus (480 g/l, 25 °C), minkä vuoksi se tarjoaa hyvän suojan sienikasvustoa vastaan sisäisissä sovelluksissa.

Pelkistävät aineet tekevät OIT:stä toimimattoman, ja se luokitellaan nestemäisessä muodossa ihonherkistäjäksi, mutta PVC-sovelluksissa se ei esiinny haitallisessa muodossa. Se tarjoaa hyvän suojan useimpia sienibakteereita vastaan, vaikka se on tehokas bakteerien torjuja vain muutamia bakteerilajeja vastaan. OIT on yksi tärkeimmistä raskasmetallittomista vaihtoehtoista OBPA:n sijaan. [7, s. 20–21]

2.2.3 Triklosaani

Triklosaani on antibakteerinen lisäaine, jota on käytetty laajasti erilaisissa hygienia-, hoito- ja puhdistusaineissa. Se on epästabiili yhdiste UV-valossa ja aiheuttaa värjäytymiä ollessaan kontaktissa raskasmetallien kanssa. Triklosaanin on raportoitu tekevän mahdolliseksi myrkyllisten dioksiinien muodostumisen. [7, s. 25][9]

2000-luvulla on löydetty triklosaania muun muassa ihmisverestä, virtsasta ja äidinmaidosta samoina pitoisuuksina kuin viemäriveredessä. Triklosaanin ja heksakloroforeenin on tutkittu kytkävän irti ihmissolujen mitokondriot sekä tuhoavan herkästi haiman insuliinia tuottavat beeta- ja hermosolut. [9] Triklosaanin käyttö EU-alueella kiellettiin vuonna 2010 [12].

2.2.4 Pihkaperäiset biosidit

Pihkaperäisiä biosidejä on käytetty maaleissa ja maalipohjissa. Tavoitteena on saada stabiili dispersio, esimerkiksi käyttäen sinkkipyritionia ja kuparioksidia maaleissa. Sinkkipyritionin ja kuparioksidin yhdistelmät ovat tunnettuja ja erittäin hyviä antifouling-aineita etenkin maaleissa ja maalipohjissa.

Mikäli yhdistelmät sisältävät myös pihkaa, ongelmana on maalien muuttuminen sakeutettaviksi tai geelitymättömiksi muutaman päivän kuluessa (kun on käytetty tavanomaisia kaupallisia sinkkipyritioni-kuparioksidiyhdistelmiä). Ratkaisuna pihkalisäaineistuksen

ongelmaan on käytetty erittäin hyvin puhdistettua sinkkipyritonia. Toisena ratkaisuna myös on käytetty puunhartsin metallisuoloja ongelman poistamiseksi. [17]

2.3 Epäorgaaniset biosidit

Epäorgaaniset biosidit perustuvat metalli-ioneihin, jotka on stabiloitu jollain tavalla, jotta ne ovat epäreaktiivisia ennen kuin yhdistyvät toisen vaikuttava tekijän, kuten kosteuden kanssa [4]. Hopeaioni on käytetyin metalli-ioni biosidivalmisteissa, ja sen antimikrobista vaikutusta on hyödynnetty jo vuosisatojen ajan. Metallit-ionit säilyvät varastoituneina polymeeriin, josta ne vapautuvat asteittain materiaalin pinnalle tarjoten jatkuvan ja pitkäkestoisen antimikrobisen aktiivisuuden. [1] Muita käytettyjä metalli-ioneja ovat kupari ja sinkki [6].

2.3.1 Hopea

Hopean käyttö on yleistä antibakteerisissa sovellutuksissa, erityisesti Japanissa. Hopea sisällytetään yleensä inerttiin yhdisteeseen. Hopea-ionit tai aktiivinen ainesosa kiinnittyvät luonnollisesti esiintyvään inerttiin keraami-, zeoliitti- tai lasimateriaaliin. [7, s. 26] Hopea-ionit kytkevät mikrobeiden toimintaa pois päältä monimuotoisesti, mikä luo vahvan biosidisen vaikutuksen. Ensisijaisesti ionit yhdistyvät solukalvoon vaikuttaen sen kykyyn säädellä diffuusiota ja molekyylien sisään- ja ulostuloa soluun. Samalla tavalla ionit solun sisäpuolella vaikuttavat proteiinin tioliryhmiin, jotka toimivat entsyymeinä aineenvaihdon kriittisissä osissa. Hopea-ionien vaikutus denaturoi entsyymejä aiheuttaen niiden toimintakyvyn menetyksen, mikä johtaa solukuolemaan. [6] Hopea on suhteellisen vaaraton ja sillä on FDA-hyväksynyt elintarvikekosketussovelluksille. Suurimpana haittana ovat moninkertaiset kustannukset verrattuna vastaavaan orgaaniseen antimikrobiiseen biosidiin. [7, s. 27]

2.3.2 Sinkkipyritioni

Sinkkipyritioni syötetään tyypillisesti jauheena, jonka liukoisuus veteen on 20 mg/l. Se on usein käytetty antibakteerisena lisäaineena, vaikka se on aktiivinen pääasiassa sienibakteereita vastaan. Sinkki on olennainen osa monien PVC:ssä käytettävien lämpöstabilisaattoreiden valmistuksessa, mutta liiallisella käytöllä voi olla kielteinen vaikutus PVC:n hajoamiseen. Jotkut PVC-formulaatit ovat sinkkiherkkiä (erityisesti kalantroidut tai suulakepuristetut kappaleet), kun ne reagoivat vetykloridin kanssa ja muodostavat sinkkikloridia, mikä katalysoi edelleen PVC:n hajoamista. Tuloksena on kellastumista ja heikko PVC-vakaus. Näitä ongelmia voidaan ratkaista sisällyttämällä mukaan hydrostalsiitti. Se on magnesiumin kerrosten ja alumiinihydroksidien kerrostettujen happoaineiden luonnollisesti kerrostettu kuusikulmainen rakenne, jota voidaan tuottaa myös synteettisesti. Tämä lisää kustannuksia, mutta saattaa vähentää kellastumisongelmaa. [7, s. 21–22]

2.3.3 Titaanidioksidi nanopartikkelit

Titaanioksidien käyttöä muovien itsensä puhdistamiseksi ja desinfiointiksi on ehdotettu. Titaanioksidi reagoi valon kanssa tuottaakseen fotokatalyyttisen vaikutuksen luomalla vapaita radikaaleja. Nämä inaktivoivat mikro-organismeja indusoimalla bakteerisoluseinän pintahapetuksen. [7, s. 28]

2.4 Toimintamekanismit

Biosidit voivat toimia monella eri tavalla ja biosidin käyttötarkoituksen täytyy olla selvillä. Tavoitteena voi olla materiaalin säilyttäminen; tavoitteena on estää biomassan pilaantuminen, hajoaminen tai yhdistäminen, joka haittaa kohteen tai materiaalin toimivuutta. Säilöntäaineiden tarkoituksena ei ole siirtää niiden vaikutuksia muihin materiaaleihin tai ympäristöön vaan itse materiaalin suojaamiseen. Biosidien käyttötarkoitus voi olla myös desinfiointi. Sen tavoitteena on tappaa vähintään yksi mikrobi elävistä soluista lyhyessä ajassa riippumatta siitä, haittaavatko ne materiaalia vai hajottavatko sitä. Tälläkään ei ole tarkoitusta siirtää vaikutuksiaan muihin materiaaleihin tai ympäristöön. Desinfiointi voi heti uudelleen saastua bakteeripopulaation kanssa. Biosideilla voidaan vähentää mikro-organismeja myös käsitellyn artikkelin kautta; tämän käsittelyn tarkoituksena on vähentää mikro-organismien siirtymistä millekään muulle pinnalle. Muilla kuin desinfiointi menetelmillä mikro-organismien tuhoamisprosentti ei ole suurempi kuin 99%, mutta käsitellyllä tuotteella on pitkäaikainen vaikutus. [15, s. 2-3]

Mikro-organismeilla on erilaiset olosuhdevaatimukset valon, pH:n, lämpötilan, ravinto- ja hivenaineiden, veden ja hapen suhteen kasvaakseen ideaalisesti. Bakteerit ja sienet eivät tarvitse valoa kasvunsa edistämiseksi toisin kuin levät, jotka tarvitsevat sitä fotosynteesiin. Bakteerit menestyvät lievästi emäksisissä, sienet lievästi happamissa ja levät neutraaleissa olosuhteissa. Ideaalilämpötila bakteereille on 25-40°C, sienille 20-25°C ja leville 15-30°C. Hivenaineiden esiintymispitoisuudella on merkitystä kaikille mikro-organismeille, mutta ravintoaineista erityisesti hiilen, vedyn ja typen esiintymisestä on etua bakteereille ja sienille, mutta leville hiilidioksidi on merkityksellinen. Veden esiintyminen joko nesteinä tai kaasuna on tärkeä kasvuehto kaikille edellä mainituille, mutta hapen esiintyminen kaksiatomisena molekyylinä on vaatimuksena leville ja sienille, kun taas bakteereille riittää orgaaniset tai epäorgaaniset hapenyhdisteet. [13]

PVC:ssä ja muissa polymeereissä on mikrobiosidien käyttö kahdella pääalueella; klassinen lähestymistapa on suojata herkkä muovimateriaali, kun taas uudempi lähestymistapa on biosidipintojen saavuttaminen. Muovimateriaaleja voidaan suojata mikrobien aiheuttamilta hyökkäyksiltä sisällyttämällä niihin aktiivinen fungistaatti. Nämä aineet johtavat sienten kasvun estämiseen muovimateriaaleilla. [14, s. 103]

Kaikki biosidit saavat niiden aktiivisuutensa olennaisten solujen aineenvaihdunnan prosessien häiriöiden kautta. Pinta-aktiivisten aineiden kuten kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden ajatellaan toimivan hajottamalla solukalvoja, mutta useimmat biosidit ovat tehokkaita entsyymi-inhibiittoreita. Jotkut ovat rakenteellisesti riippuvaisia tarkoitetusta entsyymisubstraatista ja kilpailevat aktiivisen kohdan entsyymillä. Metallia sisältävät biosidit inaktivoivat entsyymit reaktiolla sulfhydryyliryhmien kanssa; rikkiyhdisteet ja monet muut kelatoivan vaikutuksen omaavat biosidit voivat inhiboida metalliin perustuvia entsyymejä. [10, s. 225]

3. SOVELLUKSET

Biosidit voidaan jakaa neljään valmisteryhmään: desinfiointiaineisiin, säilytysaineisiin, tuholaistorjuntaan sekä muihin biosidivalmisteisiin [3]. Antimikrobien käyttäminen tuotteessa tarjoaa lisäsuojan mikro-organismeja vastaan [1]. Tässä työssä keskitytään biosideihin, joita käytetään suojaamaan kestopuoveja.

Oikeanlaisen biosidisysteemin valitseminen sovelluskohteeseen riippuu useista tekijöistä. Tekijöitä ovat muun muassa vaatimukset vaikutuksen kestosta, vaikutuksen intensiteetti, polymeerin tyyppi sekä prosessointiolosuhteet ja kulut [6].

3.1 Prosessointi

Biosidien prosessointitavat poikkeavat toisistaan riippuen käytettävästä biosidista, käyttökohteesta ja halutusta vaikutuksesta. Tässä kappaleessa käsitellään sovelluskohdetta, jossa tapahtuu biosidin kontrolloitu vapautuminen piidioksimikropartikkeleista puumaalissa.

Biosidin kapseloinnilla voidaan suojata yhdistettä sen eliniän ajan suojaten sitä ympäristöltä sekä tarjoten keinon vapautua käyttökohteeseen. Sovelluksessa syntetisoidaan huokoisia mikropartikkeleita, jotka kapseloivat yleisesti tunnettua puun suojaa, 3-iodoprop-2-ynnyli-N-butylikarbamaattia (IPBC). Biosidin vapautumisnopeuden määrittäminen maalikalvoon sisällytetyistä mikrokapseleista on tehty laimennetuissa olosuhteissa. Sovelluksessa tehdyt kokeet osoittavat biosidin vapautuvan hitaammin kapseloituna. Ympäristönäkökulma huomioon ottaen biosidejä käyttäessä puumaaleissa on tärkeää yrittää ehkäistä biosidien liukeneminen ympäristöön. Perinteinen tapa sisällyttää biosidi maaleihin on liuottaa biosidi pieneen määrään orgaanista liuotinta, joka sekoitetaan vesiohenteiseen puumaaliin. Tässä tavassa biosidia lisätään paljon enemmän, kuin mitä haluttuun biosidivaikutukseen vaaditaan, sillä maalin biosidin määrän odotetaan vähenevän aluksi eksponentiaalisesti, mitä kutsutaan Burst-vapautumiseksi. Tämä liiallinen määrä biosidia saastuttaa ympäristöä. Kapselointi tarjoaa menetelmän kontrolloimaan tiettyä aktiivista komponenttia sekä suojan ympäröivää ympäristöä vastaan.

Sovelluksessa syntetisoidut hiukkaset sekoitettiin biosidivapaisiin kaupallisiin maalimatriiseihin ja levitettiin tasaisiin puupaneeleihin. Tietyissä kapseloiduissa IPBC-tyypeissä IPBC:n vapautuminen maaleista osoittautui pitkittyneeksi. Näytteitä säteilyttämällä voimakkaan UV-valon avulla suoritettiin nopeutettuja testejä. Kokeet osoittivat pitkäaikaisen IPBC-vapautumisen sekä pitkäaikaisen eliniän, mikä on toivottua kapseloitua biosidia sisältäville maaleille. [18]

3.2 Ympäristövaikutukset

Biosidejä käytetään laajasti torjumaan ihmisille tai eläimille vaarallisia organismeja tai organismeihin, jotka voivat vahingoittaa luonnollisia tai valmistettuja materiaaleja. Tällaisten biosidien ominaispiirteiden vuoksi nämä kemikaalit voivat vaikuttaa myös vesiympäristöön, muihin kuin kohteena oleviin organismeihin, esimerkiksi ensisijaisiin tuottajiin, kuten leviin ja kasveihin. Näihin yhdisteisiin sovelletaan useita kansainvälisen tason säädöksiä (EU, 2013), mutta niiden jatkuva ja lisääntynyt käyttö edellyttää perusteellista analyysiä niiden myrkyllisistä ja vaarallisista vaikutuksista muihin kuin kohde-eliöihin. Biosidien myrkyllisyys voidaan määritellä tarkoituksenmukaisesti mikroalgaissa, tärkeässä valosyklisen organismien ryhmässä, joka on yli 50% globaalista alku-
tuotannosta vesiympäristössä.

Joidenkin biosidien käyttöä pidetään erityisen huolestuttavana, sillä ne ovat erityisen myrkyllisiä primaarisille fotosynteettisille organismeille laajassa levinneisyydessä pintavesiin. Tällaiset biosidit ovat myös yleisten myrkyllisyysarvojen (EU 2013, USEPA 2008) mukaan erittäin myrkyllisiä ympäristölle. Triklosaanin tiedetään vaikuttavan useisiin kohteisiin kudusrakenteissa ja siten se on myrkyllinen suurelle määrälle organismeja. [16]

3.3 Testausmenetelmät

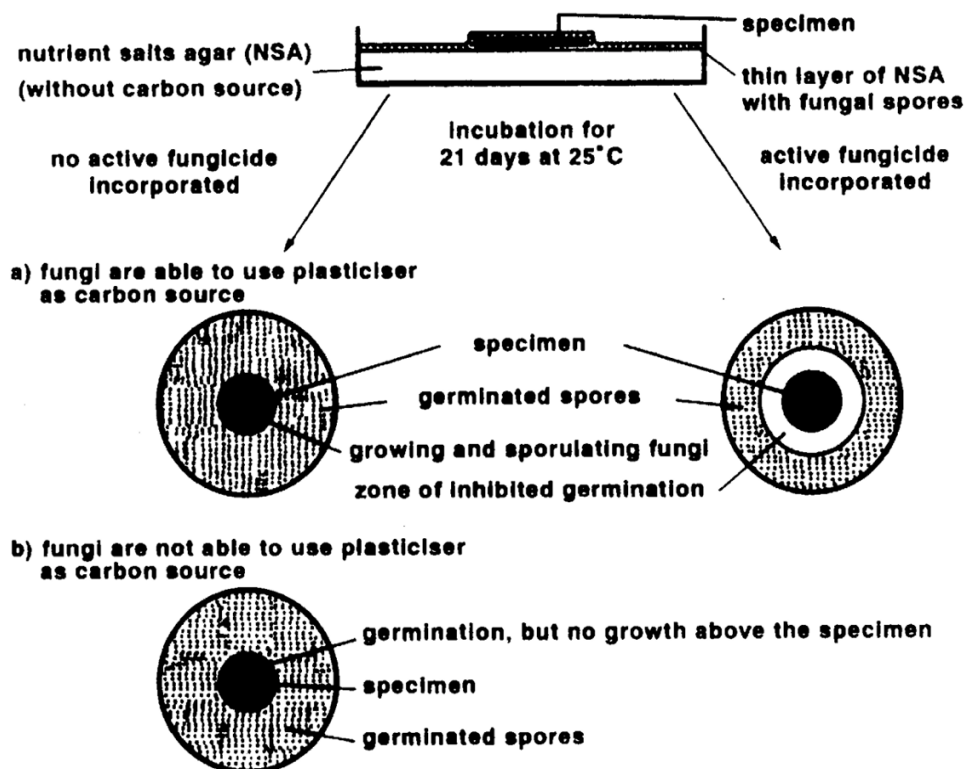
Testausmenetelmien tunnistaminen laajasti on tärkeää ja niistä esitettävät testausraportit tarjoavat uskottavan esityksen testattavien järjestelmien tehokkuudesta. Laboratorioko-
keissa käytettävät menetelmät perustuvat ASTM G 22- ja ISO 846- standardeihin. Standardit käsittävät bakteeri- ja sieniaktiivisuuden, mukaan lukien maaperään tehtävät hautaustutkimukset.

Sienien ja levien testimenetelmien arvioiminen on bakteereiden vastaavia helpompaa joh-
tuen organismien kasvusta pinnoille, mikä mahdollistaa yksinkertaisen visuaalisen arvi-
oinnin. Bakteerien kasvua on vaikeampaa arvioida, sillä bakteerimikro-organismit eivät
kasva ainoastaan pintamateriaaleilla, vaan myös aineksen sisällä. [13] Muovimateriaalien
fungataattista aktiivisuutta (esim. ISO 846, ASTM G21, ASTM E 1428) tutkitaan useilla
tavanomaisilla menetelmillä.

3.3.1 NSA-menetelmä

Tässä menetelmässä testikalvon levyä sijoitetaan kiinteytettyjen ravinteiden suojojen agar (NSA) pinnalle petrimaljassa, mikä on esitetty Kuvassa 1. Tämän jälkeen näyte ja ympäröivä agar peitetään ohuella NSA-kerroksella, joka sisältää viiden koe-sienen sekoitetut itiöt. Kun testi on itänyt 21 päivää 25°C, se arvioidaan.

Sienikasvusto agarilla on hyvin rajoittunutta johtuen siitä, että NSA ei sisällä yhtään hiilenlähdettä. Jos aktiivinen fungistaatti on sisällytetty testikalvoon ja se on siirtynyt agarille, se on nähtävissä alueella joko inhiboituna kasvuna tai itävyytenä. Jos kalvoa ei voida suojata aktiivisella fungistaatilla, tämä näkyy sienikasvustona näytteen yläpuolella huomattavasti voimakkaampana kuin ravintoaineiden suojojen agarilla. Merkittävän kasvun esiintyminen tarkoittaa sitä, että NSA-testiä ei läpäistä. Kuvan 1 a)-kohta kuvaa tilannetta, jolloin fungistaatti on sopiva käytettäväksi suojaamaan kalvoa plastisoijana, koska fungistaatin vaikutus näkyy inhiboituna kasvuna. Kuvan 1 b)-kohdassa fungistaatti ei suojaa kalvoa, ja itiöt ovat itäneet huomattavasti näytteen yläpuolelle. [14, s. 104-105]



Kuva 1. NSA-testimenetelmä

3.4 Lainsäädäntö

EU:n biosidituotteiden (BPD) direktiivissä on neljä pääryhmää (desinfiointiaineet, säilöntäaineet, tuholaistorjunta ja muut biosidituotteet), jotka sisältävät 23 tuotetyyppiä. Biosidien monimutkaisten tuotevastuuta koskevien kysymysten rakenteen jäsentäminen on yleensä hyväksytty monilla eri tekijöillä. Biosidituotedirektiivissä tämä näkyy erottamalla biosidinen vaikuttava aine ja biosidinen tuote ja niiden arvioiminen. Biosidisen vaikuttavan aineen on usein osoitettava tehoa sellaisen tuotetyypin mallikomponentissa, jonka se suojaa (esim. synteettiset päällysteet) sen organismin tyyppin suhteen, jota vastaan se on aktiivisena. Stephan esittää biosidien arvioimiselle perustuvaan lähestymistavassa kolme tasoa, jotka ovat esitetty Taulukossa 1.

Taulukko 1. Biosidien käytön arvioimisen tasot.

Taso	Määrittelykysymys
1	Onko biosidi pääasiassa toimiva sopivassa mallimatriisissaan?
2	Onko biosidi tehokas todellisissa olosuhteissa? Kuinka pitkäkestoisesti?
3	Onko biosidin käytöstä hyötyä käytännössä?

Tasolta tasolle siirryttäessä suunnitellulle sovellusalueelle täytyy olla testaussuunnitelma. Tasolle 1 on olemassa yleensä sopivia standardeja, jotka ovat testattu biosideille relevantissa matriiseissaan määritellyissä organismeissa. Standardit on mahdollista testata uudelleen laboratorio-olosuhteissa tarpeen vaatiessa. Tasoa 2 on usein monimutkaisempi testata ja erityisstandardeja ei todennäköisesti ole olemassa. Taso 3 on aikaisempaa tasoa haastavampi, sillä mahdollisesti voi olla tarve toteuttaa testejä mm. sääsykleille, tuulitunneleille sekä puhdistusjärjestelmille. Näiden testien yhteydessä arvioidaan, säilyttääkö biosidi tehonsa siihen kohdistuessa mahdollisia ympäristön paineita. Lisäksi likaantumisen ja muiden mikro-organismien vaikutukset voivat olla merkittäviä. Materiaalin ikäännytyessä testin toistettavuus vaikeutuu, sillä ikäännytyksen tekijät esim. haihtuminen ja likaantuminen on vaikea tuottaa uudelleen ja ne voivat vaikuttaa tuloksiin.

Tasolla 3 esitettyihin kysymyksiin on kuitenkin suhteellisen helppoa vastata, kun tutkitaan ainoastaan materiaalin suojaamista. Terveyskyötyjä koskeviin kysymyksiin vaaditaan usein monimutkaisia tutkimuksia luotettavan vastauksen aikaansaamiseksi. Valtaosa mikro-organismeista ei ole itsessään vaarallisia terveelle yksilölle. Biosiditehokkuuden tutkiminen riippuu sekä käyttövaatimuksista, että tasosta, jolla biosidejä käytetään.

[15]

4. YHTEENVETO

Biosidejä käytetään muoveissa ehkäisemään mikro-organismien kasvua materiaaleissa, sekä siihen liittyviä mahdollisia värjäytyksiä, hajuhaittoja ja pistekorroosiota. Erityisesti kestopuovien sisältämät lisä- ja täyteaineet altistavat ne mikro-organismeille. Mikro-organismit voidaan jakaa bakteereihin, sieniin ja leviin. Biosideissä oleva aktiivinen komponentti voi olla orgaaninen tai epäorgaaninen, mikä jakaa biosidivalmisteet kahteen ryhmään. Biosidien vaikutus perustuu mikro-organismien metabolian häiritsemiseen estämällä yhden tai useamman entsyymijärjestelmän toiminnan.

Mikro-organismit tuhoavat muoveja eri tavoin. Sieniryhmään kuuluvat homeet saattavat hajottaa muoveja ja kasvaa niissä, mikä vähentää rakenteen lujuutta, sähkön johtavuutta ja mahdollisesti muita fysikaalisia ominaisuuksia. Levän aiheuttamat värjäytymät ovat pääasiassa epäesteettisiä, mutta eivät itsessään aiheuta muoville vahinkoa, sillä ne eivät käytä sitä ravintonaan sienien ja bakteerien tavoin. Levät kuitenkin keräävät kosteutta ja luovat otolliset olosuhteet sienien kasvulle.

Orgaaniset biosidit perustuvat pieniin molekyyliin, joihin sisältyy organometallinen ioni. Sen antimikrobinen vaikutus esiintyy polymeerin pinnalla. Orgaanisista biosideistä harvat sopivat muovisovelluksiin käytettäväksi, sillä ne eivät yleensä ole yhteensopivia polymeerimatriisin kanssa ja diffuntoituvat materiaalin pinnalle. Eniten käytetty orgaaninen biosidi on OBPA, joka suojaa materiaalia bakteerisieniltä. Sen etuihin kuuluu edullisuus ja kestävyys jopa muovin prosessointilämpötiloissa. Se sisältää raskasmetallia arseenia, jota pidetään jossain määrin myrkyllisenä huolimatta siitä, että OBPA on läpäissyt nykyisten standardien mukaiset myrkyllisyysvaatimukset. OBPA:n käyttöä tullaan kuitenkin todennäköisesti jatkamaan sen kustannustehokkuuden vuoksi. Muita yleisiä orgaanisia biosidejä ovat OIT, triklosaani ja pihkaperäiset biosidit. Triklosaenin käyttö on kielletty johtuen sen haitallisuudesta ihmisille ympäristölle.

Epäorgaanisia biosidejä yhdistää stabiloitu metalli-ioni, joka vapautuu asteittain materiaalin pinnalle tarjoten jatkuvat ja pitkäkestoisen antimikrobisen aktiivisuuden. Hopeaa käytetään paljon antimikrobisissa sovelluksissa, ja se on usein sisällytetty inerttiin yhdisteeseen. Hopea-ionit denaturoivat entsyymejä, mikä aiheuttaa niiden toimintakyvyn menetyksen. Hopea on suhteellisen vaaraton, mutta sen kustannukset ovat moninkertaiset verrattuna vastaavaan orgaaniseen antimikrobiseen biosidiin. Muita yleisiä epäorgaanisia biosidejä ovat sinkkipyritioni sekä nanopartikkeleihin perustuvat biosidit.

Biosidien toimintamekanismien tavoitteena on säilyttää materiaali estämällä biomassan pilaantuminen, hajoaminen tai yhdistäminen, joka haittaa kohteen tai materiaalin toimivuutta. Biosidin käyttötarkoituksena voi myös olla desinfiointi, mutta materiaalin pinta

voi saastua sen jälkeen heti uudelleen. Biosidien aktiivisuus perustuu olennaisten solujen aineenvaihdunnan prosessin häiritsemiseen.

Biosidien hyödyntäminen eri sovelluksissa riippuu useista tekijöistä, joita ovat vaatimukset antimikrobisen vaikutuksen kestosta, vaikutuksen intensiteetti, polymeerin tyyppi sekä prosessointiolosuhteet ja kulut.

Biosidit antavat suojaa eläimille, ihmisille tai materiaaleille haitallisia mikro-organismeja vastaan, mutta samalla ne voivat vaikuttaa haitallisesti vesiympäristöön, kuten ensisijaisiin tuottajiin. Yhdisteiden käyttöä säädellään kansainvälisillä säädöksillä ja biosidien lisääntynyt käyttö edellyttää perinpohjaista analyysiä niiden myrkyllisyydestä ja vaarallisista vaikutuksista.

Biosidejä voidaan testata menetelmillä, jotka perustuvat muun muassa standardeihin ASTM G 22 ja ISO 846. Sienien ja levien testausmenetelmien arvioiminen on helpompaa kuin bakteerien, johtuen organismien kasvusta pinnoille, mikä tekee visuaalisen arvioinnin yksinkertaiseksi. Bakteerit voivat kasvaa pinnan lisäksi myös materiaalin sisäpuolella, mikä vaatii syvempää tutkimusta. Fungistaatin testaamista sopivaksi biosidiksi tutkiva NSA-menetelmä perustuu petrimaljassa tehtävään sienien itämisen arviointiin.

EU:n biosidituotteiden (BDP) direktiivissä on neljä pääryhmää: desinfiointiaineet, säilöntäaineet, tuholaistorjunta ja muut biosidituotteet. Biosididirektiivissä erotetaan biosidinen vaikuttava aine ja tuote sekä niiden arvioiminen. Vaatimus vaikuttavalle aineelle on osoittaa tehoa tuotetyypin komponentissa, jonka se suojaa sen organismin tyyppin suhteen, jota vastaan se on aktiivisena. Biosidien arviointiin on määritetty tasoja, jotka sisältävät kysymyksiä, jotka määrittävät biosidin toimivuutta ja tehoa tietyssä tilanteessa.

LÄHTEET

- [1] Plastics Additives & Compounding, Antimicrobial systems and their use in plastics, Elsevier, 2000.
- [2] Kemikaalit, biosidit ja kasvinsuojeluaineet, biosidit, Tukes, verkkosivu saatavissa (viitattu 18.3.2017): <http://www.tukes.fi/biosidit>.
- [3] Biosidineuvonta, biosidit, verkkosivu saatavissa (viitattu 18.3.2017): <http://www.biosidineuvonta.fi>.
- [4] Plastics Additives & Compounding, Antimicrobials in plastics: a global review, Elsevier, December 2001.
- [5] Plastics Additives & Compounding, Antimicrobial plastics additives: trends and latest developments in North America, Elsevier, December 2002.
- [6] Plastics Additives & Compounding, Choosing antimicrobial additives for plastics, Elsevier, September/October 2009.
- [7] D. Nichols, Biocides in Plastics, Rapra Review Reports , 2005.
- [8] F.J. Upsher and R.J. Roseblade, International Biodeterioration and Biodegradation, 1984.
- [9] P. Eskelinen, XRF paljastaa haitalliset aineet, Turvallisuus- ja kemikaaliviraston ajankohtaislehti 1/2013 (viitattu 15.5.2017): http://www.tukes.fi/Tiedostot/julkaisut/Tukeskatsaus_1_2013.pdf.
- [10] R. Seymour, Additives For Plastics, Elsevier Science, 1978.
- [11] J. Murphy, Additives For Plastics Handbook 2nd Edition, Elsevier Science Ltd, 2003.
- [12] P. Rosquist, WWF:n tiedote triklosaanista (viitattu 16.5.2017): http://web.archive.org/web/20071008013312/http://www.wwf.fi/wwf/www/uploads/pdf/factsheet_edited_triclosan_sept05_kaannos.pdf.
- [13] Antimicrobial additives in plastics and the European Biocidal Products Directive, Elsevier, December 2002.
- [14] D. R. Karsa and D. Ashworth, Industrial Biocides: Selection and Application, Royal Society of Chemistry, 1999.

- [15] I. Stephan, Biocides in synthetic materials: what do they need to do?, Biocides 2010: 2nd International Conference, 28-29, iSmithers Rapra Publishing, 2010.
- [16] Oxidative stress in the algae *Chlamydomonas reinhardtii* exposed to biocides, Elsevier, 2017.
- [17] US 5298061 A. Gel-free paint containing zinc pyriothione, cuprous oxide, and amine treated rosin. Olin Corporation, United States. (C. Waldron, D. A. Farmer, R. Hani), US 08/061, 124, 14.5.1993. Julk. 29.3.1994.
- [18] Controlled release of biocide from silica microparticles in wood paint, Elsevier, August 2010.