



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

MARIA JUPONAHO
OTSONOIDUN VEDEN KÄYTTÖ KOVIEN PINTOJEN
DESINFIOINNISSA JA PUHDISTUKSESSA

Kandidaatintyö

Kemian ja biotekniikan laboratorio

Tarkastaja: Riikka Lahtinen

Tiivistelmä

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma

Juponaho Maria, Otsonoidun veden käyttö kovien pintojen desinfiointissa ja puhdistuksessa

Kandidaatintyö, 22 sivua

Toukokuu 2018

Pääaine: Kemia

Tarkastaja: Riikka Lahtinen

Avainsanat: Otsonoitu vesi, desinfiointi, puhdistus, hapetusmenetelmät, suora hapetusreaktio, epäsuora hapetusreaktio, koronapurkaus, UV-menetelmä

Otsoni on hapen allotrooppinen muoto, joka koostuu kolmesta happiatomista. Kaasumainen otsoni on väriltään sinertävää ja se on ihmisille myrkyllistä jo pienillä pitoisuuksilla. Otsonia on käytetty desinfiointikemikaalina veden puhdistuksessa jo 1900-luvun alkupuolelta lähtien, mutta nykyään sen käyttösovellusten määrä on lisääntynyt merkittävästi. Yksi näistä uudemmissa käyttösovelluksista on otsonivesi, jota käytetään esimerkiksi teollisuuden käyttöpintojen, ruuan sekä juomaveden puhdistukseen. Otsonoidun veden yleisimmät valmistusmenetelmät ovat koronapurkausmenetelmä sekä UV-menetelmä. Näistä kahdesta koronapurkausmenetelmä on taloudellisesti tehokkaampi, sillä sen tuottamat otsonipitoisuudet ovat korkeampia UV-menetelmään verrattuna. Otsoniveden puhdistus- ja desinfiointiominaisuudet perustuvat otsonin hyvään hapetuskykyyn, sillä otsonin pelkistyspotentiaali on korkeampi kuin esimerkiksi kloorin ja vetyperoksidin. Otsoni on lisäksi vihreämpi puhdistuskemikaalivaihtoehto, sillä se hajoaa itse takaisin happimolekyyleiksi, sitä ei tarvitse varastoida, eikä siitä synny jäteveteen erikoispuhdistusta vaativia reaktioituotteita.

Tässä kirjallisuustutkimuksessa perehdyttiin otsoniveden puhdistus- ja desinfiointimekanismeihin kovilla pinnoilla sekä etsittiin kirjallisuudesta tutkimustietoa otsonoidun veden tehokkuudesta puhdistuksessa ja desinfiointissa. Lisäksi työssä perehdyttiin otsoniveden ja puhdistettavien pintamateriaalien reaktioista tehtyihin tutkimuksiin ja otsoniveden vaikutuksiin itse käyttäjillä.

Otsoniveden puhdistusteho perustuu suoraan ja epäsuoraan hapetusmekanismiin. Suorassa hapetusmekanismissa hapettimena on otsoni ja epäsuorassa otsonin hajoamisketjussa syntyneet radikaalit. Desinfiointissa otsoni eliminoi mikro-organismit hapettamalla niille tärkeitä soluelimiä ja sotkee itiöiden itämismekanismit. Kirjallisuuden perusteella voidaan sanoa, että otsonoitu vesi soveltuu desinfiointikemikaaliksi, mutta puhdistuksessa sen teho ei yllä perinteisten puhdistuskemikaalien tasolle, mikäli puhdistettavassa liassa on esimerkiksi rasva- tai proteiinijäämiä. Lisäksi otsonivettä ei voida käyttää kaikkien materiaalien pinnoilla, sillä se hapettaa ja täten hajottaa niitä. Materiaaleja, jotka soveltuvat otsoniveden puhdistuspinnoiksi ovat esimerkiksi ruostumattoman teräksen AISI 304L- ja AISI 316L- tyytit, klorosulfonoitu polyeteeni sekä fluoroelastomeerit. Materiaaleista alumiini, kupari, alumiiniseokset ja kupariseokset eivät sovellu otsoniveden puhdistuspinnoiksi ollenkaan. Otsonivesi ei ole käyttäjille myrkyllistä, mutta se saattaa aiheuttaa käsien kuivumista. Lisäksi otsonivettä tehtäessä otsonin pitoisuutta tulee monitoroida, sillä otsonikaasu aiheuttaa ihmiselle oireita jo 0,1 ppm:n pitoisuudella.

Alkusanat

Otsoni ja sen ominaisuudet eivät olleet minulle kovinkaan tuttuja ennen kirjallisuusselvityksen aloittamista. Tämän selvityksen aikana kiinnostukseni otsonivettä ja sen käyttöä kohtaan on kuitenkin kasvanut ja se toivottavasti käy ilmi myös itse kirjallisuusselvityksestä.

Haluan kiittää Riikka Lahtista, joka toimi Tampereen teknillisen yliopiston puolella kandiohjaajanani. Lisäksi haluan kiittää Kiilto Oy:tä, ja etenkin Heidi Kähköstä, joka antoi minulle kyseisen, tiedon hankinnaltaan haastavan kandiaiheen.

SISÄLLYS

1.	JOHDANTO	1
2.	OTSONOITU VESI	2
2.1.	Otsonin stabiilius ja liukoisuus vesiliuoksessa	3
2.2.	Otsonin hapetusominaisuudet, suora ja epäsuora hapetusmekanismi	5
2.3.	Otsoniveden valmistusmenetelmät.....	7
3.	OTSONOITU VESI KOVIEN PINTOJEN DESINFIOINNISSA JA PUHDISTUKSESSA.....	10
3.1.	Desinfiointi	10
3.1.1.	Otsoniveden toimintaperiaate kovien pintojen desinfioinnissa.....	10
3.1.2.	Otsoniveden desinfiointikyvystä tehtyjen tutkimusten tuloksia	11
3.2.	Puhdistus ja otsoniveden puhdistuskyvystä tehdyt tutkimukset	13
4.	OTSONIVEDEN VAIKUTUKSET PINNOILLE JA KÄYTTÄJILLE	18
4.1.	Otsoniveden reaktiot eri pintamateriaalien kanssa.....	18
4.2.	Otsoniveden vaikutukset käyttäjiin puhdistusprosessissa	19
5.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	20
6.	LÄHTEET	23

Termit ja niiden määritelmät

EPDM	Eteeni-propeenikumi
Escherichia coli	Kolibakteeri
FPM	Fluorikumi
In situ	Paikan päällä tapahtuva
Kahtaisioni	Ioni, jossa on sekä positiivinen että negatiivinen varaus
LAS	Lineaarinen alkylibentseenisulfonaatti
MRSA-bakteeri	Metisilliinille resistentti Staphylococcus aureus (sairaalabakteeri)

1. JOHDANTO

Otsoni on kolmen happiatomin muodostama molekyyli, jota löytyy niin ilmakehästä kuin maan pinnan tasoltakin. Otsoni on voimakas hapetin, ja sitä on käytetty veden puhdistus- ja desinfiointitarkoituksiin 1900-luvun alkupuolelta saakka. Nykyään sen käyttösovellukset ovat lisääntyneet ja sitä käytetään myös veteen liuenneessa muodossa, jota kutsutaan otsonivedeksi. Otsonin käytön suosio perustuu muun muassa sen ympäristöystävällisyyteen, hyvään hapetuskykyyn sekä varastoinnin tarpeettomuuteen, sillä ylijäämäotsoni hajoaa itsenäisesti takaisin happimolekyyleiksi. Otsonin ja otsoniveden hapetusominaisuuksia käytetään hyväksi esimerkiksi veden puhdistuksessa ja desinfioinnissa, välineiden pesussa ja puhdistuksessa, hajun poistossa sekä ruuan desinfioinnissa. [1]

Tämän kirjallisuusselvityksen tavoitteena on perehtyä otsoniveden puhdistus- ja desinfiointiominaisuuksista tehtyihin tutkimuksiin, ja selvittää otsonin puhdistus- ja desinfiointitehokkuus lian ja eloperäisen aineksen poistossa erilaisten kovien materiaalien pinnoilta. Tutkimuksessa koviksi materiaaleiksi ei ole luokiteltu eloperäisiä tai mikroskooppisen pieniä pintoja, vaan periaatteena on ollut etsiä tuloksia erilaisista käyttöpinnoista. Tutkimuksessa perehdytään myös otsoniveden puhdistus- ja desinfiointimekanismeihin sekä otsoniveden vaikutuksiin puhdistuspinoilla ja käyttäjillä.

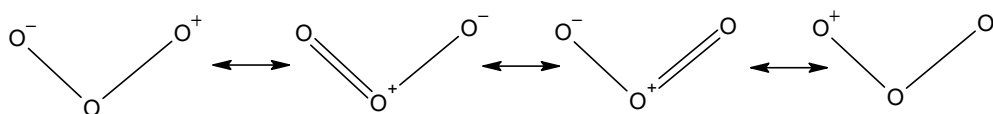
Kirjallisuusselvityksessä tutustaan ensin itse otsoniin, sen stabiiliuuteen, hapetusreaktioihin sekä otsoniveden valmistusmenetelmiin. Otsonin kemiallisten ominaisuuksien jälkeen perehdytään otsoniveden desinfioinnista ja puhdistuksesta tehtyihin tutkimuksiin ja siihen, kuinka otsonivesi vaikuttaa puhdistuspintoihin sekä otsoniveden käyttäjiin. Lopuksi tutkimustulosten perusteella tehdään johtopäätökset siitä, minkälaisiin olosuhteisiin otsoniveden käyttö soveltuu, kannattaako sitä käyttää sekä puhdistuksessa että desinfioinnissa, ja takaako se samanlaiset puhdistustulokset kuin tällä hetkellä markkinoilla olevat kemikaalit.

2. OTSONOITU VESI

Otsonivedeksi kutsutaan vettä, johon on liuotettu otsonikaasua ja sitä on käytetty Euroopassa veden desinfiointiin sekä puhdistukseen jo vuosien ajan [2]. Otsonipohjaisten puhdistus- ja desinfiointiaineiden käyttö on lisääntynyt viime vuosien aikana myös muilla toimialoilla kuin vain veden puhdistuksessa [3]. Verrattuna esimerkiksi klooriin ja muihin desinfiointiaineisiin, se hajoaa nopeasti, eikä jätä myrkyllisiä ja ei-toivottuja lopputuotteita [4], sen käyttö on suhteellisen halpaa ja se vähentää tai jopa eliminoi suurten puhdistus- ja kemikaalimäärien varastoinnin [4], sillä otsonivesi valmistetaan paikan päällä (*in situ*) [3]. Lisäksi otsoniveden käyttö mahdollistaa pesulämpötilan laskun, koska se liukenee paremmin alhaisemmissa lämpötiloissa [4].

Merkittävimpiä syitä sen yleistymiselle ovat sen desinfiointitehokkuus, ympäristöystävällisyys sekä puhdistuksen muuttuminen vapaammaksi myrkyllisistä kemikaaleista. Syynä muiden puhdistuskemikaalien tarpeettomuuteen, ja jopa niiden kieltämiseen yhdessä otsoniveden kanssa, on otsonin kyky hapettaa orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä, eli tässä tapauksessa itse puhdistuskemikaaleja. [5] Teollisuudessa otsonivettä käytetään esimerkiksi ruoka-aineiden puhdistukseen, tuotannon käyttöpintojen desinfiointiin sekä jäteveden puhdistukseen [2]. Lisäksi otsonivettä käytetään ylläpito- ja perussiivoustarkoituksessa esimerkiksi kouluissa, päiväkodeissa ja toimistorakennuksissa [5] sekä uima-altaiden veden puhdistuksessa [2]. Otsoniveden käytössä on suuri etu verrattuna emäksisiin ja happamiin puhdistuskemikaaleihin. Toisin kuin muilla teollisuudessa käytettävillä puhdistuskemikaaleilla, otsonilla on kyky hajottaa puhdistuksessa syntyvät mahdolliset sivutuotteet, ja se hajoaa prosessin aikana itsekin hapeksi. Tavanomaisessa puhdistuksessa saostumien hajoamista ei siis tapahdu, jonka vuoksi esimerkiksi puhdistuksessa syntyvä jätevesi vaatii tehokkaampaa jäteveden puhdistusta [6]. Otsonin hyviin puoliin lukeutuu myös ympäristökulujen väheneminen sekä ympäristön suojeluun liittyvien lakien noudattamisen helpottuminen [7]. Tuotteet, jotka syntyvät otsonin ja orgaanisten yhdisteiden reaktioissa ovat tyypillisesti myrkyttömiä ja hajuttomampia aldehydejä, karboksyylihappoja, ketoneja ja aldehydi- tai ketohappoja. [8]

Otsoni on hapen allotrooppinen muoto, joka on muodostunut kolmesta happiatomista [9]. Sen sulamispiste normaali-ilmanpaineessa on -193 °C ja kiehumispiste $-111,35\text{ °C}$ [10]. Huoneen lämpötilassa ja normaali-ilmanpaineessa otsoni on epästabiili, vaaleansininen kaasu, jolla on pistävä haju. Se on vahva hapetin ja sen hajoaminen molekulaariseksi hapeksi on eksoterminen reaktio. [9] Otsonilla on neljä resonanssirakennetta, jotka on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Otsonin resonanssirakenteet mukailten lähteestä [9]

Kuvan 1 rakenteista voi huomata, että vaikka otsoni onkin ulkoisesti varaukseton molekyyli, kahdella kolmesta happiatomista on aina vastakkaiset varaukset. Kuvan 1 rakenteiden 1 ja 4 avulla voidaan selittää myös otsonin elektrofiiliset ominaisuudet, sillä niissä on positiivisesti varautunut terminaalihappi, jolla on vain kuusi elektronia. [9] Samasta kuvasta havaitaan myös hapen nukleofiiliset ominaisuudet, sillä jokaisessa resonanssirakenteessa yhdellä hapella on negatiivinen varaus [11].

2.1. Otsonin stabiilius ja liukoisuus vesiliuoksessa

Otsoni on hapettimena erittäin voimakas mutta epästabiili, jonka vuoksi sen valmistus on tehtävä paikan päällä, ja otsonivedellä tehtävä puhdistus suoritettava välittömästi valmistuksen jälkeen [12]. Otsonin puoliintumisaika vesiliuoksessa riippuu muun muassa veden pH-arvosta, jonka kasvaessa sen hajoaminen kiihtyy. Esimerkiksi tislatussa vedessä, jonka pH on 7, otsonin puoliintumisaika on 11 tuntia (660 min). Kun pH-arvo nousee vesiliuoksessa 10,4:ään puoliintumisaika on enää noin minuutin. [13] Veteen liuotettu otsoni reagoi veden kanssa siten, että reaktiotuotteena syntyy happea ja hydroksidi-ioneja. Syntyneet hydroksidi-ionit voivat reagoida edelleen otsonin kanssa, jolloin reaktiotuotteena saadaan vetyperoksidi-ioneja ja O_2^- -radikaaleja [9]



Otsonin hajoaminen on monimutkainen radikaalinen ketjumekanismi (reaktiot (2)-(7)) [9], jonka initiaattorina voi toimia OH^- [9], [8], HO_2^- , jotkut kationit (esim. Fe^{2+}) [8], [13], [9], orgaaniset yhdisteet sekä ultraviolettisäteily [8]. Hajoamissyklin etenemisvaiheessa vaaditaan $HO \cdot^-$ - ja O_2^- -radikaalien läsnäolo [9]



josta nettoyhtälöksi saadaan



Veteen liuenneet yhdisteet voivat joko aloittaa ja edistää hajoamissykliä tai inhiboida sitä [8]. Esimerkiksi tertiäärinen butanoli [14], HCO_3^- ja CO_3^{2-} toimivat otsonin hajoamisen inhiboijina. Ne reagoivat OH-radikaalin kanssa, ja samalla keskeyttävät otsonin hajoamissyklin. [9], [14] Mikäli otsonoituun veteen liukenee orgaanisia yhdisteitä, kuten muurahaishappoa, glyoksyylihappoa, primäärisiä alkoholeja, tai aryyliiryhmän omaavia yhdisteitä, edistävät nämä yhdisteet otsonin hajoamissykliä. Syynä tähän on se, että edellä mainitut yhdisteet muuttavat vedessä olevat OH-radikaalit selektiivisemmiksi $\cdot\text{O}_2^-$ radikaaleiksi. [8] Vaikka OH-radikaalin onkin todettu olevan voimakas hapetin, sen hajoamisnopeus vedessä on vain mikrosekunteja eikä sen määrä ylitä vesiliuoksessa 10^{-12} M konsentraatiota [5].

Stabilointi adsorption avulla on menetelmä, jolla pyritään parantamaan otsonin säilyvyyttä vesiliuoksessa. Otsonin valmistusprosessissa otsonia siis adsorboituu adsorptiopinnalle, jolloin otsonikonsentraatio liuoksessa kasvaa, sillä sitä voidaan tuottaa tällöin liuokseen suurempi määrä. [15] Otsonin säilyvyyttä vedessä stabiloivat myös etikkahappo, asetaatti-ioni [16], silikaatit ja jotkin zeoliitit [15]. Otsoni liukenee veteen paremmin kuin kaksiatominen happi [12], mutta se on silti veteen niukkaliukoinen kaasu [5]. Sen liukoisuuteen vaikuttaa esimerkiksi otsonin konsentraatio syötetyssä kaasussa, veden lämpötila [12], [13] veden pH-arvo ja otsonin reaktiot vedessä olevien mahdollisten epäpuhtauksien kanssa [13].

Otsonipitoisuuden vaikutus otsonikaasun liukoisuuteen selittyy Henryn lailla. Lain mukaan nesteeseen liukenevan kaasun määrä on verrannollinen nestepinnan yläpuolella olevan kaasun osapaineeseen. Toisin sanoen otsonin liukenevuutta veteen saadaan lisättyä, kun nestepinnan yläpuolella olevan kaasun otsonipitoisuutta kasvatetaan. Otsonivettä valmistettaessa tuleekin ottaa huomioon, että suuri otsonikaasun määrä ei takaa suurta liukenevuutta, vaan suurempaa huomiota tulee kiinnittää otsonaattorista tulevan kaasun otsoni-, eli O_3/O_2 -pitoisuuteen. [13] Lämpötilan vaikutusta otsonin liukoisuuteen on havainnollistettu taulukossa 1.

Taulukko 1. *Otsonin liukoisuus veteen normaali-ilmanpaineessa (litra otsonikaasua/litra vettä) eri lämpötiloissa, mukaillen [2]*

Lämpötila °C	Liukoisuus (litra otsonikaasua/litra vettä)
0	0,640
15	0,456
27	0,270
40	0,112
60	0,000

Taulukosta 1 nähdään, että jo 40 °C:ssa otsonin pitoisuus vedessä on vähentynyt noin yhteen kuudesosaan ja 60 °C:ssa otsoni ei liukene veteen enää lainkaan. Voidaan siis päätellä, että otsonikaasun hajoamisnopeus 60 °C:n lämpötilassa on jo niin suuri, että otsonia ei voida havaita vesiliuoksesta enää lainkaan.

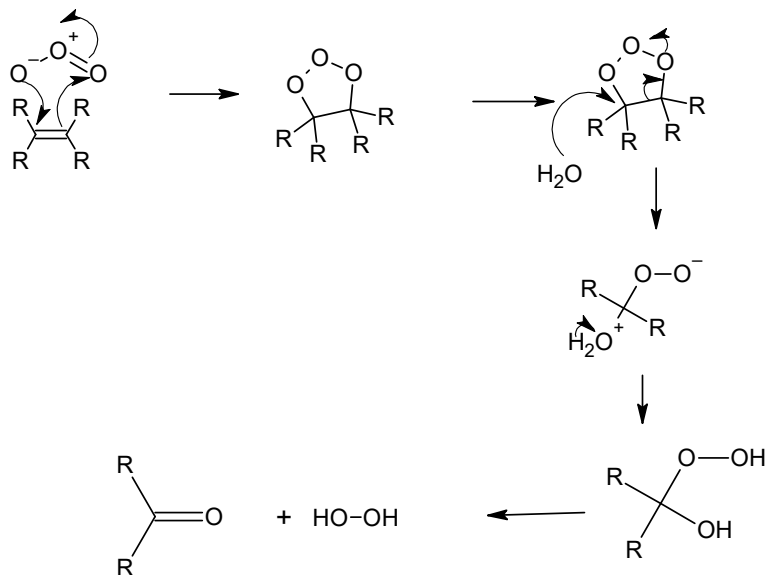
2.2. Otsonin hapetusominaisuudet ja -mekanismit

Otsoni on vahvempi hapetin kuin molekulaarinen happi tai vetyperoksidi. Happamissa liuksissa sen hapetustehon voittaa vain fluori, perksenaatti-ioni (Xe_6^{4-}), atomaarinen happi, hydroksyyliiradikaali sekä muutama muu samantyyppinen yhdiste. [9] Otsonin pelkistyspotentiaalinen arvo on 2,07 V(SHE) [17] ja hapetuksessa se suosii kahden elektronin reaktioita [17]. Arvo on korkeampi kuin esimerkiksi kloorilla (1,358 V) [10] ja vetyperoksidilla (1,776 V) [10], joita käytetään tyypillisesti desinfiointikemikaaleina [18]. Pelkistyspotentiaalilla voidaan ennustaa yhdisteen kykyä toimia hapettimena. Mitä korkeampi pelkistymispotentiaali yhdisteellä on, sitä helpommin se voi toimia hapettimena ja pelkistyä itse [13]. Otsonin hapetuskyky onkin yksi pääsyistä, miksi otsonivettä käytetään puhdistuksessa ja desinfioinnissa, sillä hapettamisen avulla epäorgaaniset ja orgaaniset liat saadaan poistettua puhdistettavilta pinnoilta [5].

Vesiliuoksessa oleva otsoni voi reagoida monien eri yhdisteiden kanssa joko suoralla mekanismilla, jolloin reaktiossa lähtöaineena on veteen liuennut otsoni tai epäsuoralla reaktiolla, jolloin reaktion lähtöaineena toimivat otsonin hajoamistuotteena syntyneet yhdisteet. Tietoa siitä toimiiko määräävänä yhdisteenä otsoni vaiko sen hajoamisessa syntyneet radikaalit ei ole tietoa. Myöskään veden lämpötilan vaikutuksella itse reaktioihin ei ole olemassa yksiselitteistä käsitystä. [7]

Kuten luvussa 2 mainittiin, otsonimolekyylit voivat toimia resonanssimuotojen vuoksi dipoleina, joko elektrofiileinä tai nukleofiileinä. Dipolaarisen rakenteen myötä otsonimolekyylillä voi reagoida dipolaarisella 1,3-sykloadditiolla tyydyttymättömien sidosten kanssa ja muodostaa otsonidia. Protoneja sisältävässä liuoksessa, kuten vedessä,

edellä mainittu otsonidi hajoaa kahtaisioniksi tai karbonyyliyhdisteeksi, kuten aldehydiksi ja ketoniksi. Kahtaisionit hajoavat edelleen karbonyyliyhdisteiksi ja vetyperoksidiksi. [8] Otsonin 1,3-sykloadditiomekanismi kaksoissidoksellisen orgaanisen yhdisteen kanssa on havainnollistettu kuvassa 2.



Kuva 2. Otsonin sykloadditioreaktio kaksoissidokseen, mukailten lähteestä [8]

Aromaattiset yhdisteet, jotka ovat substituotuneet elektroneja luovuttavilla ryhmillä (OH, NH₂ ym.) omaavat korkean elektronitiheyden orto- ja parahiilien kohdalla ja ovat täten erittäin reaktiivisia otsonin kanssa näistä hiilistä. Tiivistetysti reaktiot otsonin kanssa ovat erittäin selektiivisiä ja rajoittuneita tyydyttymättömiin alifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin sekä tiettyihin funktionaalsiin ryhmiin. [8]

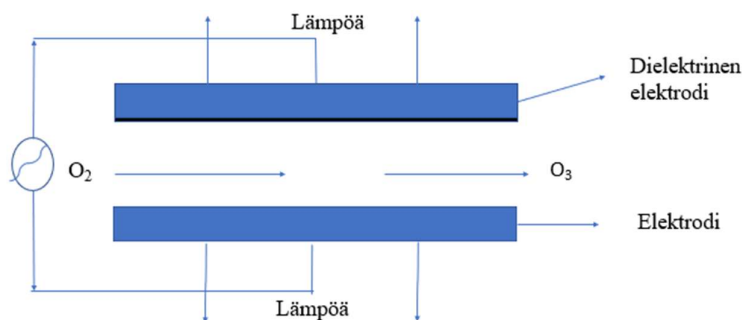
Epäsuorassa hapetusreaktiossa reagoivat luvussa 2.1 mainitut, otsonin hajoamissyklin etenemis- ja initiaatiovaiheessa syntyneet vapaat radikaalit (mm. HO·, HO₂·, O₂⁻) [14]. Näiden vapaiden radikaalien reaktiot epäpuhtauksien kanssa ovat mekanismeiltaan monimutkaisia, niiden hapetustuotteet eroavat otsonin suorien reaktioiden hapetustuotteista ja niiden kinetiikat vaihtelevat riippuen vapaasta radikaalista [19]. Näistä vapaista radikaaleista hydroksyyli-radikaalit (HO·) toimivat päähapettimina heti otsonin jälkeen [8]. Vapaat radikaalit, jotka syntyvät otsonin hajotessa omaavat korkean pelkistymispotentiaalin ja reagoivat epäpuhtauksien kanssa mikrosekunneissa [20]. Epäsuorien radikaalireaktioiden reaktionopeudet ovat ylipäättään suurempia verrattuna suoriin otsonin kanssa tapahtuviin reaktioihin. Koska radikaalit ovat kuitenkin epäselektiivisiä, niiden reaktiot esimerkiksi niitä inhiboivien yhdisteiden, kuten karbonaatti- ja bikarbonaatti-ionien kanssa ovat todennäköisempiä kuin otsonin. [8] Lisäksi, kuten luvussa 2.1 mainittiin, esimerkiksi otsonin jälkeen päähapettimena

toimivan hydroksyyliiradikaalin hajoamisnopeus on niin nopea, että sen elinaika liuoksessa on vain mikrosekunteja. Lyhytikäisyys pätee myös muille radikaaleille [1].

2.3. Otsoniveden valmistusmenetelmät

Koska otsoni on epästabiili kaasu, sitä ei voida varastoida tai kuljettaa, jonka vuoksi sen valmistus tapahtuukin aina itse käyttöpaikalla [13]. Otsonin valmistamiseksi kaksiatominen happimolekyyli tulee ensin hajottaa. Hajoamisen tuotteena saadut happiradikaalit voivat edelleen reagoida muiden happimolekyylien kanssa ja muodostaa otsonia. Tämäntyyppinen happiatomien välisen O-O-sidoksen rikkominen ja happiradikaalien muodostaminen vaatii paljon energiaa. [2] Paljon energiaa vaativa prosessi, jonka avulla voidaan muodostaa otsonia, voi myös tuhota sitä. Mitä korkeampia otsonikonsentraatiota havitellaan, sitä suurempi on myös otsonin hajoamisnopeus valmistusprosessissa. Toisin sanoen otsonikonsentraatiota voidaan kasvattaa siihen pisteeseen saakka, kunnes hajoamis- ja muodostumisnopeudet ovat yhtä suuret. [1] Suosituimpia menetelmiä radikaalien muodostukseen ja otsonin valmistukseen ovat UV- ja koronapurkausmenetelmä. [2]

Koronapurkausmenetelmä on teollisuudessa käytettävä pääasiallinen otsonin valmistusmenetelmä [21]. Kuvassa 3 on esitettyä tavanomainen koronapurkauslaitteisto, joka koostuu kahdesta lähellä olevasta elektrodista, joista toinen on päällystetty dielektrisellä materiaalilla. [22] Elektrodien välinen etäisyys määräytyy syötettävästä kaasusta, mikäli välitilaan syötetään puhdasta happea, etäisyys on pienempi verrattuna siihen, kun syöttökaasuna on ilma [23].



Kuva 3. Tyypillinen koronapurkauslaitteisto, jolla valmistetaan otsonia, mukailten [22]

Elektrodien välissä olevaan tilaan johdetaan joko happikaasua tai ilmaa, joka muunnetaan välitilassa tapahtuvien sähköpurkausten avulla otsoniksi. Reaktio alkaa, kun vapaat elektronit hajottavat happimolekyyliä koronassa



ja otsonia muodostuu, kun happiatomit reagoivat happimolekyylien kanssa mahdollisten muiden kaasujen (M) läsnäollessa



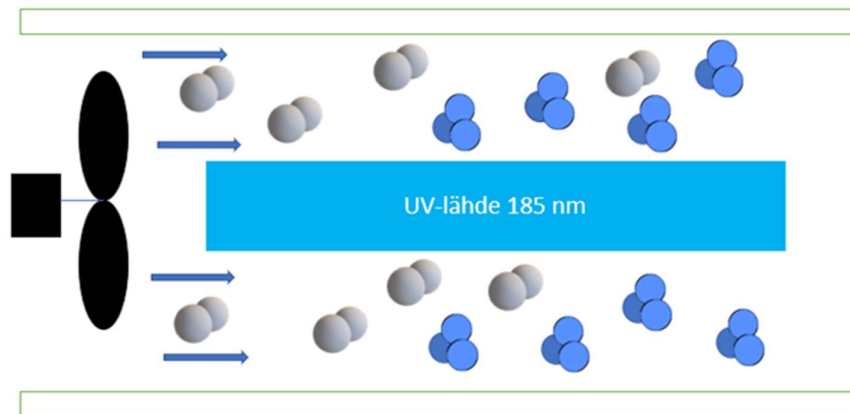
Otsonin valmistuksessa tulee ottaa huomioon, että niin atomaarinen happi (11) kuin elektronitkin (12) voivat reagoida otsonin kanssa hajottaen sitä takaisin happimolekyyliksi [22]



Sähköenergiasta osa kuluu valoksi, ääneksi ja kemiallisiin reaktioihin mutta suurin osa siitä haaskaantuu lämmöksi. Kennon ympärille on rakennettu jäähdytysjärjestelmä, jossa kylmä vesi kiertää purkausprosessin aikana ja pyrkii pitämään lämpötilan sellaisena, että otsonin hajoaminen minimoituu. [22] Lisäksi on tärkeää pitää huolta siitä, että kennon sisään virtaava ilma on kuivaa, sillä hyvän hyötysuhteen saavuttamiseksi, syötettävän ilman tai hapen kastepisteen tulee olla riittävän alhainen [13]. Otsonointiprosessissa tulee myös ottaa huomioon, että kennoon virtaavassa ilmassa on n. 78% typpeä, jonka vuoksi talteen otettavassa otsonissa saattaa olla jäämiä hapettuneista typpiyhdisteistä [22].

Lämpötila koronassa on melko korkea, joka edistää otsonin hajoamista. Otsonia valmistettaessa tuleekin ottaa huomioon kaikki sen valmistusta häiritsevät sekä sen hajoamista edistävät tekijät, sillä kokonaisotsonimäärä, joka koronapurkausmenetelmällä saadaan valmistettua, on kaikkien sitä tuottavien ja sitä hajottavien reaktioiden summa. Häiritseviä tekijöitä ovat esimerkiksi saasteet kaasuseoksessa, koronan tehotehoisuus ja jäähdytysjärjestelmän lämpötila. [22] Lisäksi otsonin konsentraatioon vaikuttavat dielektrinen materiaali, elektrodilevyjen etäisyys toisistaan [21] sekä se syötetäänkö generaattoriin puhdasta happea tai ilmaa. Puhdasta happea syötettäessä, otsonin konsentraatio on luonnollisesti korkeampi. [1]

Teollinen otsonin tuotto UV-menetelmällä perustuu lähes samankaltaiseen mekanismiin kuin luonnossa tapahtuva valokemiallinen otsonin muodostus [13], [23]. Siinä happimolekyyliä säteilytetään elohopealampuista saatavalla UV-säteilyllä, joka hajottaa happimolekyyliä happiatomeiksi. Syntyneet happiatomit reagoivat happimolekyylien kanssa muodostaen otsonia. [23] UV-menetelmällä tapahtuva otsonin valmistus on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Otsonin valmistus UV-valomenetelmällä, mukailen lähteestä [24]

Teollisesti käytettävillä UV-laitteilla otsonipitoisuus on selvästi alhaisempi kuin koronapurkausmenetelmällä saatu otsonipitoisuus, sillä elohopealampuista saatavan, happimolekyylejä hajottavan säteilyn (185 nm) lisäksi, syntyy myös otsonia hajottavaa säteilyä (254 nm). [23] Koska UV-menetelmällä tuotetut otsonipitoisuudet ovat pieniä, laitteiden käyttö teollisuudessa on melko vähäistä [25], [23].

3. OTSONOITU VESI KOVIEN PINTOJEN DESINFIOINNISSA JA PUHDISTUKSESSA

3.1. Desinfiointi

Desinfiointi on prosessi, jossa esimerkiksi desinfiointikemikaalien avulla eliminoidaan pinnoilta mikro-organismit, biofilmit sekä bakteerien itiöt [26]. Lisäksi sen avulla pyritään estämään pintojen mahdollinen vahingoittuminen ja ylläpitämään hygieniää [27]. Desinfioinnissa tulee ottaa huomioon oikeanlaisten desinfiointivälineiden, materiaalien sekä -aineiden valinta, sillä erilaiset mikrobi-pinta-yhdistelmät vaativat erilaiset desinfiointimenetelmät. [26] Desinfiointikemikaaleina käytetään esimerkiksi kloorin johdannaisia, jodia, ammoniumyhdisteitä sekä vetyperoksidia. [2]

Otsonoitua vettä ei kaikissa lähteissä määritellä desinfiointikemikaaliksi, vaan sitä pidetään enemmänkin prosessina. Prosessiksi otsonoitu vesi voidaan luokitella siksi, että otsoni hajoaa todella nopeasti ja sen hajoamistuotteena syntyvä molekulaarinen happi on ihmiselle täysin harmitonta. [21] Desinfiointi voidaan tehdä kemikaalien lisäksi myös esimerkiksi ultraäänillä. Ultraäänten desinfiokuva vaikutus perustuu niiden kykyyn luoda kavitaatiokuplia, jotka törmätessään aiheuttavat solujen irtoamisen. [26]

3.1.1. Otsoniveden toimintaperiaate kovien pintojen desinfiointinnissa

Otsoni tuhoaa mikro-organismit hapettamalla niille elintärkeitä soluelimiä. Bakteerien solukalvojen on esitetty olevan otsonin hapettamisen pääkohde. [2] Otsonimolekyyli hyökkää ensin bakteerin kalvolla oleviin glykoproteiineihin ja glykolipideihin sekä tiettyihin aminohappoihin, kuten tryptofaaniin [28]. Otsonin desinfiointiin liittyviä päämekanismeja on esitetty olevan kaksi. Ensimmäisessä niistä otsoni hapettaa sulfhydryyliryhmät ja entsyymien aminohapot, peptidit sekä proteiinit lyhyemmiksi peptideiksi. Toisessa mekanismissa otsoni hapettaa polytyydyttymättömät rasvahapot happoperoxideiksi. Otsonin aiheuttama degradaatio solun kalvon tyydyttymättömissä lipideissä saa aikaan solussa häiriötilan, jota seuraa solukalvon läpäisevyyden muutos ja soluelimien pääsy solun ulkopuolelle. [2] Solussa otsoni hyökkää nukleinihappojen puriini- ja pyrimidiiniemäksiin. Lisäksi otsoni pystyy tuhoamaan bakteerien itiöitä hajottamalla niiden suojakuorta samalla altistaen itiön ytimen ja ydinkuoren otsonille. Vaikka otsoni pääseekin itiön ytimeen, se ei hajota sen DNA:ta, vaan vaurioittaa vain sen itämismekanismia. [1] Otsonin on todettu olevan tehokas grampositiivisia sekä gramnegatiivisia bakteereja, viruksia ja ameboja vastaan [28].

Vaikka edellä mainituissa reaktioissa keskitytäänkin vain otsonin reaktioihin mikro-organismien kanssa, osallistuvat myös vapaat radikaalit hajotusmekanismeihin. Siitä, toimiiko otsoni mikro-organismien päähajottajana, on kiistanalaista tietoa. Osa tutkijoista on otsonin kannalla, osa vapaiden radikaalien. Tutkijat esittävät myös vaihtoehtoisesti, että hajotusmekanismi vaihtelee mikrobikohtaisesti eikä päähajottajaa tällöin voida edes määrittää. [1]

Veden lämpötilasta, silloin kun siihen vielä liukenee otsonia, ei ole löydetty suoraa vaikutusta otsonin reaktioihin. Otsonin reaktioista tiedetään kuitenkin se, että lämpötila vaikuttaa otsonin ja muiden yhdisteiden reaktionopeuksiin. [8] Otsonin tehokkuus mikro-organismeja vastaan ei riipu vain otsonin määrästä, vaan huomioon tulee ottaa myös jäljelle jäävän otsonin konsentraatio liuoksessa. Sekä otsonin epästabiilius että otsonia kuluttavat epäpuhtaudet vaikuttavat saatavilla olevan otsonin määrään desinfiointiprosessin aikana. Sen vuoksi on tärkeää erottaa vesiliuokseen lisätyn otsonin ja puhdistuksessa saatavilla olevan, desinfiointiin välttämättömän otsonikonsentraation määritelmät. Puhdistusprosessissa suositellaan, että otsonikonsentraatiota tarkkaillaan prosessin aikana, jotta desinfiointiteho voidaan varmistaa. [7]

3.1.2. Otsoniveden desinfiointikyvystä tehtyjen tutkimusten tuloksia

M. A. Khadren ja A. E. Yousefin tutkimuksessa [29] verrattiin otsoniveden ja vetyperoksidin kykyä eliminoida *Bacillus*-bakteerista syntyneitä, valikoituja itiöitä vesiliuoksessa. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, soveltuisivatko kyseiset kemikaalit itiöiden tuhoamiseen pakkausmateriaaleista ja ruuan kanssa kontaktissa olevilta pinnoilta. Lisäksi otsonoidun veden ja vetyperoksidin desinfiointitehokkuuksia verrattiin toisiinsa. Otsonin konsentraatio vesiliuoksessa oli 11 µg/l. Tulokset osoittivat, että otsonilla oli ylivoimaisesti parempi desinfiointikyky vetyperoksidiin verrattuna, minkä vuoksi tutkijat suosittelivat otsonoitua vettä käytettäväksi ruokateollisuuden pintojen desinfiointiin. Tutkimuksessa selvisi myös, että *B. stearothermophilus* oli bakteereista otsonivedelle vastustuskykyisin. Tutkijat suosittelivat otsoniveden desinfiointikyvyn tutkimista ruuan kanssa kontaktissa olevilta pinnoilta juuri tätä bakteeria vastaan. [29]

A. K. Greenen et al. tutkimus [28] käsitteli otsonoidun veden desinfiointiominaisuuksia maito- ja ruokateollisuudessa. Tutkimuksessa verrattiin otsonoidun ja klooratun veden desinfiointitehoa ruostumattomien teräslevyjen pinnalta, joiden oli tarkoitus simuloida ruokateollisuudessa käytettäviä pintamateriaaleja. Puhdistetut ja steriloidut, ruostumattomat teräslevyt asetettiin petrimaljoille ja peitettiin UHT-pastöroidulla maidolla, johon oli injektoitu joko *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 949) – tai *Alcaligenes faecalis* (ATCC 337)–bakteeria. [28] Tutkimuksessa käytetyistä teräslevyistä osa huuhdeltiin klooratulla desinfiointijalla (Antibac B[®]), jonka vaikuttavana aineena toimii dikloro-s-triatsiinitrioni. Desinfiointiliuoksen lämpötila oli 24 °C, ja sen kloorikonsentraatio liuoksessa oli 100 ppm. Levyjä käsiteltiin liuoksella kahden minuutin ajan valmistajan ohjeiden mukaan. Vastaavasti osaa teräslevyistä huuhdeltiin kymmenen

minuutin ajan otsonoidulla vedellä, jonka otsonipitoisuus oli 0,5 ppm. Puhdistuksen jälkeen sekä klooratulla desinfiointiliuoksella että otsonoidulla vedellä puhdistettuja teräslevyjä verrattiin teräslevyihin, joita ei ollut desinfioitu tutkimuksessa lainkaan. Tutkimus osoitti, että sekä klooripohjainen desinfiointiliuos että otsonivesi tuhosivat tai inhivoivat yli 99 % teräslevyillä olleista bakteereista. [28]

M. A. Khadren ja A. E. Yousefin tutkimuksessa [30] tutkittiin otsoniveden tehokkuutta poistaa luonnollisia epäpuhtauksia, bakteeria sisältäviä biofilmejä sekä *Bacillus subtilis*-bakteerin itiöitä ja *Pseudomonas fluorescens*-bakteerista muodostuneita kuivafilmejä ruostumattoman teräksen sekä elintarvikkeiden pakkausmateriaalien pinnoilta. Luonnollisia epäpuhtauksia poistettaessa otsonoidun veden pitoisuus oli 5,9 µg/ml, ja laminoitua pakkausmateriaalia pestiin minuutin ajan. Tutkimuspinoille asetettua kuivunutta bakteerifilmiä pestiin 5 µg/ml-pitoisella otsonivedellä, jonka lisäksi kuivuneita bakteerifilmejä puhdistettiin myös 3,5-13,3 µg/ml-pitoisella otsonivedellä. Lisäksi *P. fluorescens*-bakteeria sisältävää pakkausmateriaalia ja ruostumatonta teräspintaa pestiin 2,5-5,6 µg/ml-pitoisella otsonivedellä ja *Bacillus subtilis*-bakteerin itiöitä sisältävää 3,5-13,3 µg/ml-pitoisella otsonivedellä. Pakkausmateriaalien pinnoilta tehdyissä tutkimuksissa selvisi, että otsoniveden sterilointiteho 26 °C:n lämpötilassa oli erinomainen, kun taas 32 °C:n lämpötilassa osa itiöitä muodostavista bakteereista ei tuhoutunut. Lisäksi tehtiin huomio, että puhdistettavalla materiaalilla on merkitystä *B. subtilis*-bakteerin itiöiden poistossa. Tulokset osoittivat, että itiöiden sterilointi ruostumattomalta teräspinnalta onnistui alhaisemmilla konsentraatioilla verrattuna laminoituun pakkausmateriaaliin. [30]

Sekä M. A. Khadren ja A. E. Yousefin [30] että A. K. Greenen et al. [28] tutkimuksissa päädyttiin johtopäätökseen, että otsonoidulla vedellä tehtävä ruostumattomien teräspintojen sterilointi on tehokas ja ympäristöä säästävä tapa desinfioida teollisuuden pintoja. Lisäksi M. A. Khadren ja A. E. Yousefin tutkimus osoitti, että otsoniveden desinfiointitehokkuus on parempi ruostumattomalta teräspinnalta verrattuna monilaminoituun pakkausmateriaaliin. Syyksi tutkijat esittivät pakkausmateriaalin suuremman otsonin kulutuksen, sillä se on suurimmalta osin paperia. Vaikka desinfiointiteho oli huonompi, tutkijat olivat sitä mieltä, että otsoniveden desinfiointikyky on riittävä niin teräspintojen kuin pakkausmateriaalinkin puhdistukseen. M. A. Khadre ja A. E. Yousef esittivät otsonivedellä tehtävän pesun paranevan, kun toimenpiteeseen lisättiin sopiva sekoitus. Sekoitusominaisuutta voidaan soveltaa myös ruiskulla tehtävään ”pesuliikeeseen”, jolloin puhdistuspinnalle tuleva pesuliuos kohdistuu pintaan aina hieman eri kulmassa. [30]

Brian Hampson [31] tutki otsonoidun veden desinfiointitehokkuutta kiillotetulta ruostumattomalta teräspinnalta sekä epoksisipäällysteiseltä betonilattialta. Otsoniveden pitoisuus desinfiointiprosessin aikana oli 1,5 ppm ja puhdistus tehtiin suihkuttamalla desinfioitavia pintoja edestakaisella liikkeellä minuutin ajan. Puhdistettavien pintojen mikrobimäärä analysoitiin ennen ja jälkeen desinfioinnin ja tulokset osoittivat otsonin tehokkaan desinfiointikyvyn mikrobimäärien laskiessa dramaattisesti. [31]

Han S. Uhm et al. [32] tutkivat happaman otsoniveden vaikutuksia biologisessa sodankäynnissä käytettyihin bakteereihin. Tutkimuksessa käytettävät, otsonivedelle altistetut bakteerit olivat *Escherichia coli* (kolibakteeri) ja *Staphylococcus aureus* (MRSA) sekä *B. atrophaeus*-bakteerin itiöt. Näistä *Escherichia coli* ja *Staphylococcus aureus* ovat letaaleja bakteereja ja *B. atrophaeus* simuloi bioterrorismissä käytettyä *B. anthracis*-bakteeria. Otsoniveden desinfiointitehokkuutta tutkittiin kolmella eri pH-arvolla, jotka olivat 4, 5 ja 7, ja kolmella eri otsonikonsentraatiolla, jotka olivat 2, 5 ja 20 mg/l. Bakteereille altistetun pinnan materiaalia ei tutkimuksessa kerrottu.

Tutkimuksesta saadut tulokset osoittivat, että jo 2 mg/l-konsentraatioinen otsonivesi osoitti vaaditun tehokkuuden *Escherichia coli*- ja *Staphylococcus aureus*-bakteerien eliminoinnissa. Otsoniveden tehokkuus riitti myös *B. atrophaeus*-bakteerin itiöiden eliminointiin pH:n ollessa 4 ja otsonikonsentraation 20 mg/l. Eliminointi otsonivettä käyttäen oli todella nopeaa, sillä esimerkiksi lähes kaikki *B. atrophaeus*-bakteerin itiöt eliminoituivat jo kahdessa minuutissa. Lisäksi tulokset osoittivat, että otsoniveden tehokkuus bakteerien eliminoinnissa oli parhaimmillaan pH:n ollessa 4. Syynä happamien olosuhteiden paremmuuteen oli hydroksyyliiradikaalien väheneminen puhdistusliuoksessa. Hydroksyyliiradikaalien vähentyessä otsonin hajoamissykli hidastuu, jolloin otsonin elinaika kasvaa. Tutkijat olivat sitä mieltä, että hapan otsonivesi on nopea ja tehokas menetelmä vaarallisten bakteerien eliminointiin suuriltakin alueilta ja suosittelivat sen käyttöä esimerkiksi sairaaloissa. Lisäksi tutkijoiden mielestä otsonivettä voitiin pitää potentiaalisena vaihtoehtona bioterrorismissä käytettyjen bakteerien eliminointiin. [32] Tutkimuksessa tutkijana toiminut Han S. Uhm on patentoinut happaman otsoniveden käytön desinfiointissa [33].

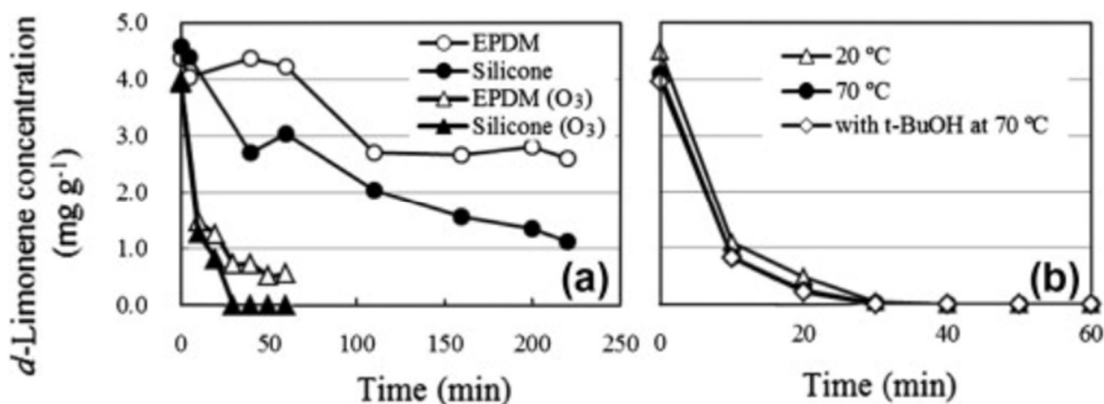
3.2. Puhdistus ja otsoniveden puhdistuskyvystä tehdyt tutkimukset

Puhdistuksella tarkoitetaan lian poistamista erilaisilta pinnoilta, siten että pinnat ovat puhdistuksen jälkeen puhtaita niin, ettei niiltä ole havaittavissa merkkejä hapettumisesta, ne eivät haise, eivätkä ne ole kosketettaessa likaisen tuntuisia [1]. Puhdistusaineiden puhdistustehokkuutta voidaan kuvata esimerkiksi CT-arvolla. CT-arvosta saatava tieto perustuu puhdistusaineliuoksen konsentraatioon (C) ja puhdistuksessa kuluneeseen aikaan (T). CT-arvo saadaan siis kertomalla puhdistusliuoksen konsentraatio puhdistukseen kuluneella ajalla. [5]

Otsoniveden käytöstä puhdistuskemikaalina on vielä melko vähän tutkimuksia. Lisäksi lähes kaikki tutkimukset, joita otsonoidun veden puhdistustehokkuudesta on tehty, liittyvät jollakin tapaa ruokateollisuuteen ja siellä ilmeneviin epäpuhtauksiin. Otsoniveden puhdistusmekanismi perustuu otsonin ja sen hajoamistuotteiden hapettamisreaktioihin, joista kerrottiin jo luvussa 2.2. Otsonoitu vesi voi siis reagoida pinnoilla olevien epäpuhtauksien kanssa joko suoralla mekanismilla, jolloin reagoivana

yhdisteenä on otsoni, tai epäsuoralla mekanismilla, jolloin reagoivina yhdisteinä toimivat otsonin hajoamissyklissä syntyneet radikaalit.

Kirjallisuudesta löytyy muutamia tutkimuksia otsoniveden puhdistusominaisuuksista ruokateollisuudessa. Wataru Nishijiman tekemässä tutkimuksessa [6] verrattiin perinteisten puhdistuskemikaalien ja otsoniveden puhdistustehokkuutta, puhdistettaessa voimakashajuista d-limoneenia tiivisteistä. Lisäksi tutkimuksen tavoitteena oli selvittää tiivistemateriaalin otsoniveden kesto ja selvittää mikä puhdistuskemikaali-tiivistemateriaali-yhdistelmä olisi paras. Tutkimuksessa sekä silikonista että EPDM:stä valmistettuja tiivisteitä uitettiin d-limoneenia sisältävässä vesiliuoksessa, jonka jälkeen osa tiivisteistä puhdistettiin tavanomaisella tavalla ja osa otsonoidulla vedellä. Otsoniveden konsentraatio oli puhdistuksen aikana 2,0 mg/l ja puhdistus kesti noin tunnin. Koska tutkimuksen tavoitteena oli saada selvyttä otsoniveden tehokkuudesta, osa tiivisteistä puhdistettiin otsonoidulla vedellä, johon oli lisätty 10-millimolaarista t-butanolia. T-butanolin tehtävänä oli reagoida liuoksessa olevien hydroksyyli-radikaalien kanssa, ja estää niiden hapetustoiminta. Tutkimuksesta saadut tulokset osoittivat, että esimerkiksi otsonivedellä tehty puhdistus 20 °C:n lämpötilassa oli selvästi tavanomaista puhdistustapaa tehokkaampi. Lisäksi huomattiin, että lämpötilan nostolla ja hydroksyyli-radikaalien läsnä- tai poissaololla ei ollut vaikutusta puhdistustehokkuuteen. Voitiin siis tehdä johtopäätös, että d-limoneenin puhdistaminen tiivisteestä perustui pääasiassa molekulaarisen otsonin reaktioihin. [6] Kuvassa 5 on esitettyä jäljellä olevan d-limoneenin pitoisuus (mg g^{-1}) ajan t (s) funktiona eri tiivistemateriaali-puhdistuskemikaali-variaatioilla.



Kuva 5. Jäljelle olevan d-limoneenin määrä tiivisteissä tavanomaisessa ja otsonivedellä suoritettavassa prosessissa (a) sekä otsonivedellä suoritettussa prosessissa eri veden lämpötiloissa t-butanolin läsnäollessa ja ilman (b) [6]

Kenichi Uemura et al. [34] tutkivat orgaanisten ja metallisten epäpuhtauksien poistoa piimetallilevyjen pinnoilta käyttämällä korkeakonsentraatioista otsonivettä. Lisäksi tutkimuksessa tutkittiin otsonin puhdistustehokkuuden riippuvuutta lämpötilasta sekä vetyperoksidista. Otsoniveden lämpötila puhdistuksen aikana oli noin 24 °C ja otsonin pitoisuudet puhdistusliuksissa olivat 2,6, 2,4, 1,6 ja 0,9 mol/l. Puhdistusaika vaihteli 5-120 sekuntiin ja otsoniveden ulostulopaine suihkusta oli 1/min. Otsonoitua vettä suihkutettiin piimetallilevyille, joihin oli kiinnitetty 2 µm:ä paksu suoja-pinnoite. Suoja-pinnoitteen paksuus mitattiin ennen ja jälkeen otsonivesipuhdistuksen. Tulosten mukaan suoja-aineen eliminointi piimetallin päältä kasvoi monotonisesti ajan funktiona ja eliminaationopeus kasvoi konsentraation kasvaessa. Tutkimus osoitti otsoniveden kyvyn poistaa myös paksuja kerroksia orgaanista ainetta, mikäli otsonikonsentraatio on riittävän korkea. Lisäksi tutkimus osoitti, että otsonikonsentraation ollessa korkea, vetyperoksidilla ei ollut vaikutusta puhdistustulokseen. Lämpötilan laskiessa otsoniveden reaktiot orgaanisten epäpuhtauksien kanssa laskivat.

Jurado Alamedan et al. [4] tekemä tutkimus käsitteli otsoniveden tehoa rasvatahrojen poistossa kovilta pinnoilta sekä otsonin käyttäytymistä yhdessä pinta-aktiivisten aineiden ja emästen kanssa. Tavoitteena oli tutkia, että olisiko mahdollista löytää otsonia sisältävä puhdistusaineeseos, jossa kemikaalien yhteisvaikutus olisi parempi kuin käytettäessä kemikaaleja yksinään. Otsoniveden tehokkuuteen perehdyttiin myös José M. Vicarian et al. [35] tutkimuksessa, jossa ruostumattomilta teräspinoilta pyrittiin poistamaan Maizena[®]-jauhoa, ja eritoten sen sisältämää rasvaa (0,29%) ja proteiinia (0,3%). Myös tämän tutkimuksen tavoitteena oli otsoniveden lisäksi analysoida otsonivesipuhdistuskemikaali-yhdistelmiä ja niiden tehokkuutta verrattuna perinteisiin puhdistuskemikaaliliuoksiin.

Jurado Alamedan et al. [4] tutkimuksessa pinta-aktiivisinä aineina käytettiin kahta ei-ionista kemikaalia, alkyylipolyglukosidia (glukopone[®]) ja etoksiloitua rasva-alkoholia (Findet[®]) sekä anionista, lineaarista alkyylibentseenisulfonaattia (LAS). Otsonin pitoisuus vedessä oli tutkimusten aikana 45 mg/l ja liuoksen lämpötila 45 °C. Lisäksi tutkimuksessa tutkittiin otsonoidun veden vaikutusta kaupallisesti käytettyyn Lipax[®]-puhdistusaineeseen. Tällöin otsonin pitoisuus liuoksessa oli 20 ppm ja lämpötila 30°C. Lipax[®]-puhdistusaineen pitoisuutta vaihdeltiin tutkimusta tehtäessä, sillä tavoitteena oli löytää alin konsentraatio, jolla 1 mooli entsyymiä deaktivoitui. José M. Vicarian et al. [35] tutkimuksessa otsonivettä analysoitiin niin yksinään kuin puhdistuskemikaalienkin kanssa. Puhdistuskemikaalit, joita käytettiin, olivat LAS, Findet (F23), Glucopone (G650) sekä amiinioksidi (Oxidet DM-20). Näistä kolme neljästä olivat samoja puhdistuskemikaaleja kuin Jurado Alamedan et al. [4] tutkimuksessa. Otsonin pitoisuus vedessä, puhdistuskemikaalien läsnä ollessa, oli puhdistusmittausten aikana 42,3 mg/l, puhdistusaika 45 minuuttia ja liuoksen lämpötila 25-45 °C. [35]

Tutkimukset osoittivat, että otsonin tuottama teho niin proteiinitahrojen [35] kuin rasvatahrojenkin [35], [4] poistossa ei yltänyt perinteisten puhdistuskemikaalien tasolle.

Jurado Alamedan et al. [4] tutkimuksessa otsonin ja pinta-aktiivisten aineiden yhteisvaikutus tahrojen poistossa osoitti, että otsoni joko lasi puhdistustehoa tai sen merkitys oli vähäinen, kun taas José M. Vicarian et al. [35] tutkimuksessa otsonin ei koettu parantavan puhdistustuloksia yksinään tai puhdistusseoksen komponenttina lainkaan. Jurado Alameda et al. olivat kuitenkin sitä mieltä, että otsonin käyttö pinta-aktiivisten aineiden, kuten F23 ja LAS kanssa on hyödyllistä, sillä se ylläpitää desinfiointiprosessia koko pesun ajan sekä helpottaa jäteveden biologista puhdistusta. Lipax-otsoni-seos ei tutkijoiden mukaan sovellu teolliseen käyttöön ollenkaan, sillä mooli entsyymiä deaktivoitui jo 0,3 ppm:n otsonipitoisuudella. [4]

Jose M. Vicaria et al. [3] tutkivat myös otsonin ja LAS-puhdistuskemikaalin käyttöä yhdessä, ja yrittivät tutkimuksessaan löytää oikeat olosuhteet parhaimman puhdistustuloksen saavuttamiseksi. LAS-otsoni-puhdistusseoksia tehtiin kolmea erilaista, joissa LAS:in konsentraatio oli joko 10, 15 tai 25 ppm. Jokaisella pitoisuudella tehtiin kolme samanlaista koetta, jotta mahdollisten virheiden määrä saatiin minimoitua. Tutkimukset tehtiin neljässä eri lämpötilassa, jotka olivat 25, 35, 45, 55 °C ja otsonin konsentraatiot olivat $1,83 \cdot 10^{-4}$, $1,15 \cdot 10^{-4}$, $8,0 \cdot 10^{-5}$, $3,67 \cdot 10^{-5}$ M edellä mainitussa, lämpötilojen mukaisessa järjestyksessä. Puhdistuspintana tutkimuksessa oli lasi, ja puhdistettavana likana värjätty rasva. Likainen lasi punnittiin ennen ja jälkeen puhdistuksen, jolloin massojen erotuksesta saatiin määritettyä puhdistetun lian määrää. Tutkimustulokset osoittivat, että otsonin osuus puhdistuksen lopputulokseen ei ollut kovinkaan suuri. Otsonin hyödyllisyys näkyi kuitenkin jätevedessä, joka oli myrkyttömämpää verrattuna puhdistusliuokseen, jossa ei ollut otsonia. Varsinkin alhaisimmassa lämpötilassa tehdyn jäteveden LAS-pitoisuus oli vähentynyt huomattavasti, joka johtui otsonin reaktioista puhdistuskemikaalin kanssa. Tutkijoiden mielestä LAS-otsoni -puhdistusliuoksen potentiaali olisikin nimenomaan sen ympäristöystävällisyydessä eikä niinkään otsonin antamassa lisätehossa puhdistusta varten. [3]

Marko Hyttinen et al. [36] tutkivat otsoniveden puhdistusominaisuuksia, käyttäjäystävällisyyttä, laatua sekä säilyvyyttä käytännön tutkimuksella hyödyntäen apuna tutkittavissa tiloissa työskenteleviä siistijöitä. Samaisessa tutkimuksessa tehtiin myös kyselytutkimus, jossa siistijät itse arvioivat otsonivedellä saavutettua puhdistusjälkeä ja sen tehokkuutta eri pintamateriaaleilla. Otsonipitoisuus puhdistustilanteissa oli 0,4-0,8 mg/l riippuen hanaveden laadusta. Otsoniveden puhdistustehokkuutta tutkittiin teatterin, koulun, päiväkodin sekä vanhustentalon pinnoilta, joita olivat muun muassa kokolattiamatot ja erilaiset puu- ja lasimateriaalit. Otsonivedellä tehtävä puhdistus suoritettiin joko kustuttamalla puhdistusliina otsonivettä sisältävässä ämpäriässä tai ruiskuttamalla otsonivettä suoraan puhdistettavalle pinnalle. Tulokset osoittivat otsonin konsentraation säilyvän puhdistukseen vaadittavalla tasolla noin tunnin riippuen hanavedessä olevista epäpuhtauksista. Aika koettiin siistijöiden keskuudessa liian lyhyeksi ja tehottomaksi. Otsoniveden havaittiin poistavan pinttynyttä likaa esimerkiksi pulpettien päältä, mikäli otsonivettä käytettiin tuoreeltaan. Myös lasin puhdistuksessa otsonivesi todettiin hyväksi puhdistuskemikaaliksi. Kokolattiamattojen

pinttynyttä likaa otsonivedellä ei kuitenkaan saatu poistettua. Lisäksi pidempiaikaisen käytön myötä esimerkiksi vanhustentalon hygienia-
tason huomattiin romahtavan, jonka vuoksi otsoniveden käyttö lopetettiin.

4. OTSONIVEDEN VAIKUTUKSET PINNOILLE JA KÄYTTÄJILLE

4.1. Otsoniveden reaktiot eri pintamateriaalien kanssa

Otsonivettä käytettäessä tulee puhdistuksen lisäksi ottaa huomioon myös pintamateriaalien sekä puhdistuslaitteiden käyttäytyminen otsonin kanssa. Yksi yleisimmistä ongelmista puhdistustilanteissa on otsonin korroosioikyky. [13] Korroosiovaikutus riippuu otsonikonsentraatiosta itse vesiliuoksessa. Korkeilla konsentraatioilla otsoni voi aiheuttaa korroosiota puhdistuslaitteisiin, mutta yleisesti ottaen tähän vaadittavia konsentraatioita esiintyy vain otsonaattorissa sekä systeemissä, joka injektioi otsonin veteen. Suurimman osan materiaaleista on todettu olevan vastustuskykyisiä otsonille, kun otsonin konsentraatio liuoksessa pysyy 1-3 ppm. Pitoisuus on puhdistuksen ja desinfioinnin kannalta hyvä, sillä yleisesti ottaen tällä välillä olevaa pitoisuutta vaaditaan hyvän puhdistus- ja desinfiointituloksen saavuttamiseksi. [7]

Otsonivedelle altistetuista kontaktipinnoista ainakin alumiinin, alumiiniseosten, sintratun ruostumattoman teräksen ja epoksidin on havaittu hajoavan nopeasti otsoniveden vaikutuksesta. [13] Matalia otsonikonsentraatioita kestäviä materiaaleja ovat PVC [31], [13], galvanoitu teräs, FPM, sekä polykloropreeni (neopreeni). Otsonin on todettu kiihdyttävän hiiliteräksen sekä kuparin ja sen seosten syöpymistä [13], [37]. Esimerkiksi puhtaassa ionivaihdetussa vedessä, jossa lämpötila on ollut 23 °C ja otsonipitoisuus 2 mg/l, kuparin ja kupariseosten korroosionopeudet ovat olleet viidestä kuuteen kertaan suurempia verrattuna otsonittomaan veteen. [13]

Koska otsoni reagoi erittäin voimakkaasti orgaanisten yhdisteiden kanssa, luonnonkumista valmistettujen tiivisteiden ja muiden komponenttien käyttö otsonin läheisyydessä ei ole suotavaa. Synteettisistä kumimateriaaleista otsonille vastustuskykyisiä ovat klorosulfonoitu polyeteeni (Hypalon) ja fluoroelastomeerit. [13], [7] Eteenipropeenikumista (EPDM) on ristiriitaista tutkimustietoa, sillä osassa sen väitetään olevan otsonille vastustuskykyinen [13], mutta aiheesta löytyy myös päinvastaista tutkimustietoa. Tutkimusten mukaan eteenipropeenikumin kaksoissidoshiilet 5-etylideeni-2-norborneeni yksiköissä hapettuvat ja propagaatioreaktio johtaa CH-sidosten muutokseen ketoni-, karboksyyli- ja hydroksyyliyhdyksi. EPDM:n hapetus on tutkimuksen mukaan uniikki reaktio. [6] Lisäksi AISI 316L – ja AISI 304L – tyyppisten ruostumattomien terästen on havaittu kestävän otsonia hyvin [13], [7], [37].

4.2. Otsoniveden vaikutukset käyttäjiin puhdistusprosessissa

Vaikka otsoniveden onkin tämän kirjallisuuskatsauksen aikana todettu olevan hyvä vaihtoehto haitallisempien kemikaalien syrjäyttämiseksi puhdistuksessa ja desinfioinnissa, tulee silti ottaa huomioon, että otsoni on myrkyllinen kaasu ja vaarallinen ihmisille jo pienilläkin konsentraatioilla. Esimerkiksi otsonivettä valmistettaessa kaikki otsoni ei liukene veteen, jolloin ylijäämä otsonikaasu tulee tuhota esimerkiksi katalyyteillä ennen sen päästämistä hengitysilmaan. [7] Myös otsonikaasukonsentraatioiden mittausta esimerkiksi UV- [7], [1] tai MOS-teknologiaan perustuvilla analyyseillä suositellaan valmistus- sekä puhdistuspaikoille. MOS-sensorin toiminta perustuu hapettavien tai pelkistävien kaasumaisten yhdisteiden adsorptioon kuumennetun metallioksidipuolijohteen (MOS) pinnalle. Adsorboituneen yhdisteen määrän avulla sensori pystyy arvioimaan yhdisteen konsentraation. [38] MOS-sensoreita ei ole tarkoitettu tarkkojen otsonipitoisuuksien määrittämiseen, vaan niillä voidaan valvoa ennalta määrätyn otsonipitoisuuden ylittymistä. UV-analyyseerit ovat MOS-analyyseerit tarkempia ($\pm 1\%$) ja myös kalliimpia. [1] Niiden toiminta perustuu elohopealamppujen lähettämään, aallonpituudeltaan 253,65 nm:ä olevaan UV-säteilyyn. Elohopealamppun lähettämä säteily absorboituu otsoniin, jolloin monitorin verrattuna absorboitunutta UV-säteilyn määrää otsonittomaan referenssi-ilmaan saadaan määritettyä ilmassa olevan otsonin pitoisuus. [39]

Kuten luvussa 2.3.1 kerrottiin, otsonin konsentraatio on suurempi, mikäli generaattoriin syötetään puhdasta happea ilman sijaan. Puhtaan hapen käyttö on taloudellisesti järkevämpää ja tehokkaampaa, mutta se lisää myös tulipaloriskiä, sillä hengitysilmassa olevan hapen konsentraation ylittäessä 21 %:n, paloherkkien materiaalien leimahdusriski kasvaa. [1] Ihmisen altistuessa otsonikaasulle, mahdollisia oireita ovat silmien ärsytys, pääkipu, yskä, kurkun kuivuus sekä hengen ahdistus. [40] Oireet vaihtelevat otsonipitoisuuden mukaan. Esimerkiksi lyhytaikainen altistus 0,1-1,0 ppm pitoisuuksille saattaa aiheuttaa altistuneelle pääkipua, verenvuotoa nenästä, silmien ärsytystä, kurkun kuivumista sekä hengitystieongelmia. Mikäli altistuminen tapahtuu 1-100 ppm:n pitoisuuksille, ilmenevät oireet ovat vakavampia ja sisältävät astman tyyliä oireita, kuten väsymystä ja ruokahaluttomuutta. [1] Otsoniveden aiheuttamia oireita ihmiselle on todettu olevan käsien nopeampi kuivuminen verrattuna muihin puhdistuskemikaaleihin [36].

5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Otsonin desinfiointiominaisuuksia on käytetty hyväksi veden puhdistuksessa jo 1900-luvun alusta lähtien. Viime vuosikymmenten aikana sen käyttö on yleistynyt niin kaasumaisessa kuin veteen liuenneessakin muodossa kovien pintojen puhdistuksessa ja desinfioinnissa. Otsoniveden puhdistusominaisuudet perustuvat suoraan ja epäsuoraan reaktioon, joista suorassa hapetusreaktiossa otsoni toimii itse hapettimena. Otsoni reagoi parhaiten tyydyttymättömien alifaattisten sekä esimerkiksi OH- ja NH₂-ryhmillä substituotuneiden aromaattisten yhdisteiden kanssa. Kaiken kaikkiaan otsonin reaktiot ovat melko selektiivisiä ja rajoittuvat tiettyihin kemiallisiin yhdisteisiin. Epäsuorassa reaktiossa hapettimena toimivat otsonin hajoamissyklissä syntyneet radikaaliyhdisteet, kuten HO·, HO₂· ja O₂·. Näistä hydroksyyli-radikaali toimii otsonin jälkeen päähapettimena, vaikka senkin elinaika vesiliuoksessa on vain mikrosekunteja. Otsonia valmistetaan teolliseen tarkoitukseen kahdella eri menetelmällä, jotka ovat UV-menetelmä ja koronapurkausmenetelmä. Näistä koronapurkausmenetelmä on taloudellisesti käytännöllisempi, koska sillä saadaan valmistettua korkeampikonsentraatioista otsonivettä.

Tutkimukset ovat osoittaneet, että otsoniveden puhdistustehokkuus riittää voimakashajuisen d-limoneenin poistoon tiivistemateriaalien, kuten silikonin ja EPDM:n pinnalta. Lisäksi sen on todettu pystyvän poistamaan epäorgaanisia ja metallisia epäpuhtauksia piimetallin pinnalta, mikäli otsoninkonsentraatio on tarpeeksi korkea. Otsoniveden puhdistusominaisuudet eivät ole osoittautuneet kuitenkaan perinteisiä puhdistuskemikaaleja paremmiksi poistettaessa proteiini- ja rasvatahroja esimerkiksi ruostumattoman teräksen tai lasin pinnalta. Esimerkiksi tutkittaessa otsoni-LAS -puhdistuskemikaaliseoksen puhdistustehokkuutta ja verrattaessa sitä pelkän LAS:n puhdistustehokkuuteen, otsonilla ei ole havaittu olevan kovinkaan merkittävää osuutta puhdistustulokseen. Otsonivesi-puhdistuskemikaali -seoksista LAS:n on kuitenkin todettu säilyttävän puhdistustehokkuutensa otsonia sisältävässä puhdistusliuoksessa. Otsoni tekee LAS:sta ympäristöystävällisemmän puhdistuskemikaalin, sillä se reagoi LAS:n kanssa muuttaen puhdistuksesta saadun jäteveden myrkyttömämmäksi. Käytännötutkimuksissa otsoniveden on todettu pystyvän puhdistamaan pinttynyttä likaa lasi- ja puupinnoilta, mutta ei kokolattiamatoista.

Tutkimusten perusteella otsonivesi ei takaa parasta puhdistusjälkeä varsinkaan, mikäli puhdistettavat epäpuhtaudet sisältävät rasva- tai proteiinijäämiä. Esimerkiksi perussiivoustarkoituksessa otsonivesi ei oletettavasti tule takaamaan hyviä puhdistustuloksia, sillä jo ihmisen sormenjäljistä jää pinnoille rasvatahroja, joiden täydellistä puhdistusta otsonivedellä ei pystytä lupaamaan. Sama pätee myös ruokateollisuuteen, jossa rasva- ja proteiinitahroilta ei todennäköisesti voida välttyä.

Lisäksi epäorgaanisten ja metallisten epäpuhtauksien poisto on taattu vain korkeilla otsonipitoisuuksilla (0,9-2,6 M), joihin markkinoilla saatavilla laitteilla ei yleisesti ottaen päästä.

Desinfiointikemikaalina otsonin on todettu olevan tehokas ja potentiaalinen vaihtoehto perinteisten desinfiointikemikaalien, kuten kloorin ja ammoniumjohdannaisten korvaajaksi. Otsoniveden desinfiointimekanismi perustuu sekä otsonin että sen hajoamistuotteiden hapetusmekanismeihin. Mikrobiein eliminoinnissa otsoni hapettaa bakteereille tärkeitä soluelimiä ja itiöiltä se tuhoaa niiden suojakuoren, jonka kautta se sekoittaa niiden itämismekanismiin. Otsoniveden desinfiointitehokkuutta on tutkittu muun muassa bakteerien, itiöiden ja biofilmien eliminoinnissa ruostumattomalta teräspinnalta, laminoidulta pakkausmateriaalilta, tiivisteiden ja epoksipäällysteisen lattian pinnalta. Tutkimukset ovat osoittaneet sen kykenevän eliminoimaan mikro-organismia kaikilta edellä mainituilta pinnoilta otsoniveden konsentraation ollessa korkeimmillaan 20 mg/l. Huomattavaa on, että happaman otsoniveden on todettu pystyvän eliminoimaan myös bioterrorismissä käytettyjä bakteereja. Tutkijat ovatkin sanoneet otsoniveden olevan yksi potentiaalinen vaihtoehto varoimenpidekemikaaliksi mahdollisissa bioterrorismitilanteissa. Otsoniveden julistamisella hätävaroimenpidekemikaaliksi on kuitenkin riskinsä, sillä otsoniveden valmistukseen vaaditaan aina sitä tuottava kone, jonka tulee toimia ja tuottaa tarpeeksi korkeakonsentraatioista otsonivettä.

Otsonivedellä on vaikutuksia myös itse puhdistettaviin pintamateriaaleihin. Esimerkiksi alumiinin ja sen seosten, sintratun ruostumattoman teräksen, kupariseosten sekä hiiliteräksen on havaittu hajoavan nopeasti altistettaessa ne otsonivedelle. Matalia, usein teollisuudessa käytettäviä konsentraatiota kestäviä esimerkiksi PVC, galvanoitu teräs, FPM sekä neopreeni. Hyvin otsonivettä kestäviä ruostumattomista teräksistä AISI 304L ja AISI 316L -tyypit, klorosulfooitu polyeteeni ja fluoroelastomeerit.

Otsoniveden ei ole todettu olevan vaarallista käyttäjille, joskin itse prosessissa on riskinsä. Otsonia valmistettaessa sitä saattaa päästä hengitysilmaan, joka aiheuttaa ihmisille oireita jo 0,1 ppm:n pitoisuuksilla. Lisäksi otsonin valmistukseen käytettävä puhdas happikaasu lisää matalan leimahduspisteen omaavien materiaalien tulipaloriskiä, mikäli sitä vapautuu liikaa hengitysilmaan.

Johtopäätelmä on, että tällä hetkellä otsonivesi puhdistuskemikaalina ei ole yhtä tehokas, eikä takaa yhtä hyviä puhdistustuloksia verrattuna perinteisiin puhdistuskemikaaleihin, kun taas desinfioinnissa otsonoitu vesi on osoittanut jo nyt olevansa muiden desinfiointikemikaalien veroinen sterilisaattori. Vaikka otsonivesi ei tällä hetkellä tarjoakaan yhtä hyviä puhdistustuloksia muihin puhdistuskemikaaleihin verrattuna, tarjoaa se mahdollisuuden vihreämpään puhdistuskemikaalivaihtoehtoon. Mikäli puhdistukselta ei vaadita 100 %:sta puhdistustulosta, voidaan sen käytöllä vähentää

varastointikustannuksia ja tehdä puhdistusprosessista ympäristöystävällisempi. Mikäli otsonin säilyvyyttä saadaan tulevaisuudessa parannettua sekä sen pitoisuutta vesiliuoksessa nostettua, otsonivesi tulee olemaan potentiaalinen vaihtoehto perinteisten puhdistuskemikaalien korvaajana.

6. LÄHTEET

- [1] C. O'Donnell, B.K. Tiwari, P.J. Cullen, B.K. Tiwari, *Ozone in Food Processing*, John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, 2012, 298 p.
- [2] Z. Guzel-Seydim, A.K. Greene, A.C. Seydim, Use of ozone in the food industry, *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 37, Iss. 4, 2004, pp. 453-460.
- [3] J.M. Vicaria, D. Altmajer-Vaz, G. Luzón, J.L. Jiménez-Pérez, I. Moya-Ramírez, E. Jurado, Experimental studies and modelling of a simplified CIP system using ozone and linear alkylbenzenesulfonate, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 287, 2016, pp. 130-138.
- [4] E. Jurado-Alameda, M. Garcia-Roman, D. Altmajer-Vaz, J.L. Jimenez-Perez, Assessment of the use of ozone for cleaning fatty soils in the food industry, *Journal of Food Engineering*, Vol. 110, Iss. 1, 2012, pp. 44-52.
- [5] J. Ruokolainen, Otsoniveden käyttö siivouksessa, *Itä-Suomen Yliopisto*, 2015, 68 s. Saatavissa: http://epublications.uef.fi/pub/urn_nbn_fi_uef-20151012/urn_nbn_fi_uef-20151012.pdf.
- [6] W. Nishijima, T. Okuda, S. Nakai, M. Okada, A green procedure using ozone for Cleaning-in-Place in the beverage industry, *Chemosphere*, Vol. 105, 2014, pp. 106-111.
- [7] A. Pascual, I. Llorca, A. Canut, Use of ozone in food industries for reducing the environmental impact of cleaning and disinfection activities, *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 18, 2007, pp. S35.
- [8] S. Korhonen, *Ozone-based Treatments of Process Waters and Effluents in the Pulp and Paper Industry*, Tampere University of Technology, 2001, 69 p. Available: [https://tutcris.tut.fi/portal/en/publications/ozonebased-treatments-of-process-waters-and-effluents-in-the-pulp-and-paper-industry\(5641e7ff-a81e-40dd-9788-610e4da82471\).html](https://tutcris.tut.fi/portal/en/publications/ozonebased-treatments-of-process-waters-and-effluents-in-the-pulp-and-paper-industry(5641e7ff-a81e-40dd-9788-610e4da82471).html).
- [9] S.T. OYAMA, *Chemical and Catalytic Properties of Ozone*, *Catalysis Reviews*, Vol. 42, Iss. 3, 2000, pp. 279-322.
- [10] *CRC Handbook of chemistry and physics*, 97th edition ed. CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, Boca Raton, Fla. [u.a.], 2016, 2670 p.
- [11] J. Castrén, Otsonointiprosessin desinfiointitehon optimointi talousveden valmistuksessa, *Tampereen teknillinen yliopisto*, 2013, 106 s. Saatavissa: <http://dspace.cc.tut.fi/dpub/handle/123456789/21378>.

- [12] N. Manivasakam, Treatment of Textile Processing effluents, in: Anonymous (ed.), Treatment of Textile Processing Effluents, Chemical Publishing Company Inc, United States of America, 2013, pp. 488.
- [13] Otsonin vaikutus materiaalien korroosionkestävyyteen, in: VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1805, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Suomi, 1996, pp. 54.
- [14] F.J. Beltran, Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, 1st ed. CRC Press Inc, Baton Rouge, 2003, 358 p.
- [15] M. Eriksson, Ozone chemistry in aqueous solution, Royal Institute of Technology, 2005, 47 p. Available: <http://libris.kb.se/resource/bib/9974620>.
- [16] K. Sehested, J. Holcman, E. Bjergbakke, E.J. Hart, Ozone decomposition in aqueous acetate solutions, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 91, Iss. 9, 1987, pp. 2359-2361.
- [17] W.H. Koppenol, The reduction potential of the couple $O_3/O^{\cdot-}_3$: Consequences for mechanisms of ozone toxicity, FEBS Letters, Vol. 140, Iss. 2, 1982, pp. 169-172.
- [18] M. Arranz, G. Schories, The use of aqueous ozone for cleaning operations in breweries Ozone clean in place in food industries - ozone as an alternative sanitising agent for cleaning operations in food industry, 29-31.10.2007, Technologie Transfer Zentrum Bremerhaven, Spain, pp. 7.
- [19] J. Staehelin, J. Hoigne, Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environmental Science and Technology, Vol. 19, Iss. 12, 1985, pp. 1206-1213.
- [20] Black & Veatch Corporation, White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants 5th ed. John Wiley & Sons, United States of America, 2010, 994 p.
- [21] M.E. Oner, A. Demirci, Chapter 33 - Ozone for Food Decontamination: Theory and Applications* A2 - Lelieveld, Huub, in: J. Holah, D. Gabrić (ed.), Handbook of Hygiene Control in the Food Industry (Second Edition), Woodhead Publishing, San Diego, 2016, pp. 491-501.
- [22] M.A.T. Alsheyab, A.H. Muñoz, Optimisation of ozone production for water and wastewater treatment, Desalination, Vol. 217, Iss. 1, 2007, pp. 1-7.
- [23] Van Nostrand's scientific encyclopedia, 10th ed. / Glenn D. Considine, editor-in-chief ; Peter H. Kulik, associate editor ed. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2007.
- [24] L. Oxidation Technologies Oxidation Technologies, Ozone Production From UV, saatavissa (viitattu 6.4.2018): <http://www.oxidationtech.com/ozone/ozone-production/uv-lamp.html>.

- [25] Malcolm J. Brandt, K. Michael Johnson, Andrew J. Elphinston, Don D. Ratnayaka, *Twort's Water Supply*, Seventh edition. ed. Elsevier Science & Technology, Woburn, 2016, 968 p.
- [26] A. Meireles, M. Simões, 5 - Sanitation of equipment, in: A.M. Grumezescu (ed.), *Food Preservation*, Academic Press, 2017, pp. 167-195.
- [27] H. Rouette, *Encyclopedia of Textile Finishing*, 4th ed. Woodhead Publishing, 2001, 2765 p.
- [28] A.K. Greene, B.K. Few, J.C. Serafini, A Comparison of Ozonation and Chlorination for the Disinfection of Stainless Steel Surfaces, *Journal of dairy science*, Vol. 76, Iss. 11, 1993, pp. 3617-3620.
- [29] M.A. Khadre, A.E. Yousef, Sporocidal action of ozone and hydrogen peroxide: a comparative study, *International journal of food microbiology*, Vol. 71, Iss. 2, 2001, pp. 131-138.
- [30] M.A. Khadre, A.E. Yousef, Decontamination of a multilaminated aseptic food packaging material and stainless steel by ozone, *Journal of Food Safety*, Vol. 21, Iss. 1, 2001, pp. 1-13.
- [31] B. Hampson, Use of ozone for winery and environmental sanitation, *Winegrowing*, California Polytechnic State University, San Luis Obispo, CA, 2000, 4 p. Available: https://www.oxyzone.com.au/_assets/research_Winegrowing.pdf.
- [32] H.S. Uhm, Y.F. Hong, H.Y. Lee, Y.H. Park, Increase in the ozone decay time in acidic ozone water and its effects on sterilization of biological warfare agents, *Journal of hazardous materials*, Vol. 168, Iss. 2, 2009, pp. 1595-1601.
- [33] UHM HAN SUP, Sterilization effects of acidic ozone water, 8574502, 13/507,649, 17.7.2012, (5.10.2013), 10 p.
- [34] K. Uemura, T. Haibara, T. Adachi, Elimination of organic contaminants from silicon wafers using high concentration ozonated-water, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, Iss. 1, 2007, pp. 16-19.
- [35] J.M. Vicaria, E. Jurado-Alameda, O. Herrera-Marquez, V. Olivares-Arias, A. Avila-Sierra, Analysis of different protocols for the cleaning of corn starch adhering to stainless steel, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 168, 2017, pp. 87-96.
- [36] M. Hyttinen, J. Ruokolainen, T. Suontamo, R. Halonen, E. Korhonen, M. Leppänen, P. Pasanen, Siivousalan työolosuhteet ja siivoustyöhön liittyvien riskien arviointi, Grano Oy, Itä-Suomen Yliopisto, 2015, 35 s. Saatavissa: https://www.tsr.fi/documents/20181/40645/113272-loppuraportti-LOPPURAPORTTI_SIIVOUSALAN+TY%C3%96LOSUHTEET+JA+SIIVOUSTY%C3%96H%C3%96N+LIITTYVIEN+RISKIEN+ARVIOINTI_300615.pdf/1cbb0eb8-573d-4631-aec6-a4c22fe91f35.

[37] A.K. GREENE, G.W. SMITH, C.S. KNIGHT, Ozone in dairy chilling water systems: effect on metal materials, *International Journal of Dairy Technology*, Vol. 52, Iss. 4, 1999, pp. 126-128.

[38] P. Peterson, A. Aujla, K.H. Grant, A.G. Brundle, M.R. Thompson, J. Vande Hey, R.J. Leigh, Practical Use of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Measuring Nitrogen Dioxide and Ozone in Urban Environments, *SENSORS*, Vol. 17, Iss. 7, 2017, pp. 1653.

[39] E.J. Dunlea, S.C. Herndon, D.D. Nelson, R.M. Volkamer, B.K. Lamb, E.J. Allwine, M. Grutter, C.R. Ramos Villegas, C. Marquez, S. Blanco, B. Cardenas, C.E. Kolb, L.T. Molina, M.J. Molina, Technical note: Evaluation of standard ultraviolet absorption ozone monitors in a polluted urban environment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 6, Iss. 10, 2006, pp. 3163-3180.

[40] T. McConnel, SAFETY DATA SHEET for OZONE, 2012, saatavissa (viitattu: 18.4.2018):
<http://www.ozoneapplications.com/info/Ozone%20Solutions%20MSDS%20Ozone.pdf>

